

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 45 . العدد 21

1445 هـ - 2023 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

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

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث
م. هلا معروف

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

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

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

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

. هاتف / فاكس : 963 31 2138071 ++

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

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

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

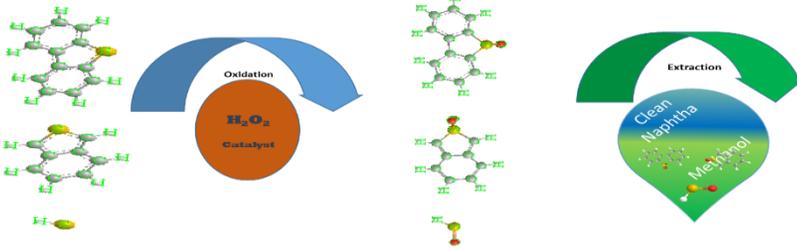
رسوم النشر في مجلة جامعة البعث

1. دفع رسم نشر (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
28-11	د. حسن أبو جرة	نزع الكبريت من النفط المنتجة في مصفاة حمص بطريقة الأكسدة
70-29	زهراء العبد د. محمد مضر الخضر د. عدنان كودلاً	اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق - 1,4 بنزن دي ألدهيد ومعداته المعدنية مع الأيونات [Co(II) , Cu(II) , Cd(II)]
88-71	سعاد السليمان د. رشدي مدور د. ثناء شريتح	اصطناع مشتق شيف جديد للبنزوين من خلال تفاعله مع 2-أمينو البيريدين
106-89	د. عادل المخلاتي	دراسة التأثيرات النسبوية على الثوابت الطيفية للحالة الأساسية لجزيء ThO
136-107	زينة جبر د. عصام ديبان	التموضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي التناظر الأربعة والمتقاطعة بأربعة مستقيمات مختلفة (III)
162-137	د. وسيم ميا	الطيف الغذائي للنوع القشري [Temora -discaudata [Giesbrecht, 1889 رتبة Copepoda: Calanoida في المياه الشاطئية لمدينة باتياس

نزع الكبريت من النفط المنتجة في مصفاة حمص بطريقة الأكسدة



*الباحث: د. حسن أبو جرة

ملخص البحث

درس في هذا البحث نزع الكبريت من النفط الناتجة من وحدات التقطير في الشركة العامة لمصفاة حمص باستخدام عمليات الامتزاز على بعض المواد المازة والاستخلاص سائل-سائل بالإضافة لعملية الأكسدة باستخدام الماء الأكسجيني كمادة مؤكسدة. كما درس تأثير العوامل الأخرى كدرجة الحرارة وسرعة التحريك ونسبة المؤكسد الى الكبريت. أظهرت نتائج الدراسة عدم فعالية الامتزاز والاستخلاص سائل-سائل في التخلص من الكبريت او تخفيضه الى تراكيز متدنية، حيث بلغت أكبر نسبة إزالة للكبريت في الامتزاز 6.2%، في حين بلغت نسبة الإزالة العظمى في الاستخلاص 15.6% عند استخدام الميثانول كطور استخلاص. أبدت عملية الأكسدة فعالية ضعيفة في حال عدم استخدام حفاز وذلك عند مختلف الشروط، لكن تغيرت هذه الفعالية بشكل ملحوظ عند استخدام حفاز من 5% mol:mol من أكسيد الفناديوم، حيث بلغت نسبة الإزالة 53.4% عند درجة الحرارة 50 °C ونسبة مولية مؤكسد:كبريت 1:20.

كلمات مفتاحية: نفثا، مصفاة حمص، إزالة الكبريت

*دكتوراه في الكيمياء العضوية- كلية العلوم- جامعة البعث

Oxidative Desulfurization of Naphtha Produced in Homs Refinery

Abstract

Desulfurization of naphtha produced from distillation units in the General Company of Homs Refinery was studied using liquid-liquid extraction processes and adsorption on some adsorbents, in addition to oxidation process using hydrogen peroxide as an oxidant. Furthermore, the effect of other factors such as temperature, stirring speed, and the ratio of oxidizer to sulfur also were studied. The results of the study showed the ineffectiveness of adsorption and liquid-liquid extraction technique in getting rid of sulfur or reducing it to low concentrations. The reduction percentage was 1.94 % when using clay as an adsorbent, while the percentage of reduction was 15.6 % using methanol as an extractor. The oxidation process showed weak effectiveness in the absence of catalyst at various conditions. Conversely, this effectiveness changed significantly using a 5% mol:mol of vanadium oxide as catalyst, where rapidly reduction ratio elevated to 53.4% at a temperature of 50 °C and the ratio of oxidizer to sulfur was 20:1.

Key words: Naphtha, Homs Refinery, Sulfur Elimination

(1) مقدمة:

يغطي الوقود الأحفوري كالنفط والفحم القسم الأعظم من الاحتياجات العالمية المتزايدة للطاقة [2, 1]، ويتألف النفط الخام من مزيج من الهيدروكربونات بالإضافة لمركبات أخرى تحوي ذرات غير متجانسة كالكبريت والنتروجين والأكسجين، حيث يشكل الكبريت أكثر هذه العناصر وفرة بنسبة تتراوح بين 1-5 % W [3]. تولد أكاسيد الكبريت والنتروجين الناتجة عن حرق الوقود آثار بيئية خطيرة، كتلوث الهواء وتشكيل الأجواء السديمية والأمطار الحامضية [4, 5]. وإضافة لأضرارها البيئية؛ تسبب أكاسيد الكبريت أضراراً صحية كبيرة، كما تسبب التآكل في محركات الاحتراق الداخلي وتسمم الحفازات [6]. وللحفاظ على البيئة والحد من تلوث الهواء، أصدرت العديد من الدول حول العالم تشريعات وضوابط صارمة لتخفيض محتوى الكبريت المسموح في الوقود إلى الحد الأدنى بحيث لا يتجاوز 10-15 ppm في وقود الديزل على سبيل المثال [7-9]. كما أصبح البحث عن تقنية استثنائية لاستئصال الكبريت أمراً ملحا على الباحثين [10].

تعد الهدرجة الطريقة التقليدية المستخدمة لإزالة الكبريت أو تخفيض تركيزه إلى الحد الأدنى [11]. ولكون هذه الطريقة تملك العديد من القصور والعيوب، تبدأ بالاستهلاك الكبير للهيدروجين والكلفة الاقتصادية العالية بالإضافة للشروط القاسية المطبقة من ضغط ودرجة حرارة ولا تنتهي بمحدودية هذه الطريقة في التخلص من مركبات الكبريت العنيدة كمشتقات الثيوفن والبنزوثيوفن وثنائي بنزوثيوفن التي تشكل معظم مركبات الكبريت المتواجد في وقود الديزل [12-14]. وباعتبارها تقنية اقتصادية واعدة، بُحِثت عملية نزع الكبريت بالأكسدة (Oxidative desulfurization (ODS) بشكل معمق [15]. حيث تعتمد هذه الطريقة على أكسدة المركبات الكبريتية إلى السلفونات الموافقة التي يمكن امتزازها أو استخلاصها بسهولة لاختلاف قطبيتها [12].

(2) **هدف البحث:** تشكل الغزارة المتواجدة في الغلاف الجوي من غاز ثنائي أكسيد الكربون بالإضافة لأكاسيد الكبريت السبب الرئيسي للاحتباس الحراري والتغيرات المناخية والكوارث البيئية [16]. لذلك عمدت الحكومات لتخفيض تركيز الكبريت في الوقود. ونظرا للكلفة الاقتصادية العالية والمخاطر المحتملة نتيجة الشروط القاسية المطبقة في الطريقة التقليدية (HDS)، يجري البحث عن طريقة بديلة توافق المعايير البيئية الصارمة المعتمدة في معظم البلدان المتحضرة.

تعد عملية نزع الكبريت بالأكسدة من أكثر الطرق الواعدة كبديل للهدرجة لكونها الأكثر فعالية واقتصادية. ومن هنا كان هدف البحث في ايجاد طريقة اقتصادية وفعالة لنزع الكبريت بشروط تشغيلية لطيفة وامنة.

(3) الأجهزة والمواد المستخدمة:

استخدم لتعين نسبة الكبريت في النفط جهاز الأشعة السينية ياباني الصنع نوع Tanaka Scientific RX-360SH والذي يحدد النسبة المئوية الوزنية للكبريت في العينة المدروسة بدقة قياس قدرها 0.0005 ضمن المجال % [0.0150- 5]. كما استخدمت سخانة كهربائية مزودة بمحرك مغناطيسي نوع Velp Scientific، وميزان حساس نوع Eltra، بالإضافة لاستخدام قمع فصل وزجاجيات مختلفة. كما استخدمت مواد كيميائية مخبرية نقية منتجة من قبل شركات عالمية مرموقة مثل Merck وBDH.

(4) **طريقة العمل:** تم ملئ عينة نفثا حجمها 2.5 ليتر من خط التغذية لوحدة هدرجة النفط في الشركة العامة لمصفاة حمص (U-400) كثافتها 0.720 g/cm^3 ونسبة الكبريت فيها % 0.1081. تم تقطير العينة والاحتفاظ بها لإجراء التجارب اللاحقة عليها ومقارنة التغيرات التي يمكن أن تحدث على العينة بعد عملية نزع الكبريت. اختبرت عمليتي الاستخلاص سائل-سائل والامتزاز باستخدام مذيبات ومواد مازة

مختلفة حيث أبدت هاتين الطريقتين فعالية ضعيفة، في حين أبدت عملية الأكسدة فعالية جيدة ضمن الشروط المدروسة.

أجريت في البداية عملية استخلاص سائل-سائل للنفثا باستخدام مذيبات قطبية غير متمازجة مع النفثا وهي الميثانول والإيثيلين غليكول وثنائي ميثيل سلفوأكسيد والأستونتريل. مُزج 50 mL من العينة مع 20 mL من المذيب المُستخلص مع التحريك بسرعة 1000 rpm لمدة 30 min، سكب المزيج بعد ذلك في قمع الفصل حتى انفصال الطورين بشكل كامل، حيث تم التخلص من الطور السفلي (المذيب القطبي مع مركبات الكبريت المفترض استخلاصها) والاحتفاظ بالطور العلوي (النفثا المعالجة) لتحديد نسبة الكبريت فيها بعد الاستخلاص.

كما أجريت عملية امتزاز المركبات الكبريتية على ثلاث مواد مازة هي الغضار والسيليكاجيل والفحم الفعال. حيث أضيف 0.5 g من المادة المازة إلى 50 mL من العينة عند درجة حرارة الغرفة وسرعة 1000 rpm لمدة 30 min، بعد ذلك تم ترشيح المزيج للتخلص من المادة المازة والمركبات الممتزة عليها، ثم حُللت الرشاحة باستخدام جهاز تحديد نسبة الكبريت.

استخدم 50 mL من العينة لإجراء التجارب في عملية الأكسدة وذلك باستخدام الماء الأكسجيني بتركيز 35% كمادة مؤكسدة و 20 mL من الميثانول كمذيب لاستخلاص نواتج أكسدة المركبات الكبريتية. درس تأثير جميع العوامل المؤثرة في التفاعل (زمن التفاعل وسرعة التحريك ودرجة الحرارة والحفاز) وذلك بتغيير عامل واحد فقط من هذه العوامل وتثبيت العوامل الأخرى. من الجدير ذكره أن نسبة الكبريت حُددت باستخدام جهاز Tanaka Scientific RX-360SH والذي يعمل على مبدأ تفلور الأشعة السينية التشتتية

(Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry) وفق الطريقة

القياسية ASTM D-4294.

5) النتائج والمناقشة:

1-5) نزع الكبريت بالاستخلاص سائل-سائل:

حُدثت في البداية النسبة المئوية الحجمية لامتزاج كل مذيب من المذيبات المستخدمة مع عينة النفط المعدة للدراسة، ثم أضيف 20 mL من مذيب الاستخلاص إلى 50 mL من النفط مع التحريك لمدة 30 min. سكب المزيج في قمع الفصل وترك حتى انفصال الطورين بشكل كامل. بعد ذلك طُرح الطور السفلي وحددت النسبة المئوية للكبريت في الطور العلوي ومن ثم نسبة إزالة الكبريت بالاستخلاص (&) لكل مذيب من العلاقة (1) وسجلت النتائج في الجدول (1).

$$(\&) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \% \quad \text{معادلة (1)}$$

جدول (1): نسبة إزالة الكبريت بالاستخلاص (&) للمذيبات المدروسة.

مذيب الاستخلاص	نسبة التمازج مذيب/ نفثا %V/V	تركيز الكبريت الأولي	تركيز الكبريت بعد الاستخلاص	نسبة إزالة الكبريت بالاستخلاص % &
Methanol	4	0.1081	0.0912	15.6
DMSO	3.2	0.1081	0.4064	- 275.9
Ethylene glycol	4.2	0.1081	0.1028	4.9
Acetonitrile	3.4	0.1081	0.1010	6.6

يظهر الجدول أن الميثانول أفضل المذيبات المدروسة لنزع الكبريت من النفط ولكن الاستخلاص باستخدام هذه المذيبات طريقة ضعيفة الفعالية بشكل عام لنزع الكبريت من النفط.

2-5) نزع الكبريت بالامتزاز: دُرست فعالية امتزاز المركبات الكبريتية على ثلاثة مواد مازة هي الفحم الفعال والسيليكا جل والغضار حيث أبدت هذه المواد فعالية

ضعيفة في امتزاز ونزع مركبات الكبريت من النفط، ويلخص الجدول (2) نتائج عملية الامتزاز للمواد المدروسة والمردود (β) الذي يحسب من المعادلة (2).

$$\text{معادلة (2)} \quad (\beta) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \%$$

حيث (β) نسبة إزالة الكبريت بالامتزاز، C_0 ، C_1 تركيز الكبريت قبل وبعد الامتزاز على الترتيب.

جدول (2): نسبة إزالة الكبريت بالامتزاز (β) للمواد المدروسة.

المادة المازة	تركيز الكبريت الأولي	تركيز الكبريت بعد الامتزاز	نسبة إزالة الكبريت بالامتزاز % β
Silica	0.1081	0.1069	1.1
Clay	0.1081	0.106	1.94
Active carbon	0.1081	0.1014	6.2

يبين الجدول (2) أن نسبة إزالة الكبريت بالامتزاز ضعيفة بالنسبة للمواد المدروسة وأن أعلى مردود ينجزه الفحم الفعال قدره % 6.2.

3-5) نزع الكبريت بالأكسدة: درس في البداية تأثير الزمن ودرجة الحرارة وسرعة التحريك ومذيب الاستخلاص عند عدم وجود حفاز ونسبة 1:1 كبريت:مؤكسد ($H_2O_2:S$) وذلك بتغيير العامل المدروس وتثبيت العوامل الأخرى :

1-3-5) دراسة تأثير زمن التفاعل: أجري التفاعل بإضافة الماء الأكسجيني إلى 50 mL من العينة بنسبة مولية ($H_2O_2:S$) 1:1 عند أزمنة تفاعل 30, 40, 50, 60 m دقيقة دون استخدام حفاز وبسرعة تحريك 500 rpm عند درجة حرارة الغرفة وباستخدام 20 mL من الميثانول كمذيب استخلاص. فحصلنا على الجدول (3) الذي يبين نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة (%Y) عند الشروط المدروسة والتي تعكس مردود التفاعل وتحسب من المعادلة (3).

$$(Y\%) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \% \quad (3) \text{ معادلة}$$

حيث (Y%) نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة، C_0 , C_1 تركيز الكبريت قبل وبعد الأكسدة على الترتيب.

جدول (3): نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة عند أزمنة التفاعل المدروسة.

زمن التفاعل min	تركيز الكبريت الأولي	تركيز الكبريت بعد الاستخلاص	نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة Y %
30	0.1081	0.105	2.9
40	0.1081	0.103	4.7
50	0.1081	0.1031	4.6
60	0.1081	0.104	3.8

يبين الجدول أن نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة (مردود التفاعل) ضعيفة عند هذه الشروط وأن تأثير زيادة زمن التفاعل عن 30 min ليس لها تأثير على مردود تفاعل الأكسدة ولذلك اعتمد الزمن 30 min كزمن كاف لإجراء التفاعل في المراحل اللاحقة.

5-3-2) دراسة تأثير سرعة التحريك: درس تأثير سرعة التحريك على مردود تفاعل الأكسدة بتطبيق الشروط السابقة ذاتها من نسبة المؤكسد ودرجة الحرارة ومذيب الاستخلاص وزمن 30 min دون استخدام وسيط. بعد استخلاص نواتج الأكسدة وتحليل العينات حصلنا على الجدول (4) الذي يبين نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة (Y%) عند سرعات التحريك المدروسة.

جدول (4): نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة عند سرعات التحريك المدروسة.

سرعة التحريك rpm	تركيز الكبريت الأولي	تركيز الكبريت بعد الاستخلاص	نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة % Y
500	0.1081	0.104	3.8
700	0.1081	0.1031	4.6
800	0.1081	0.103	4.7
900	0.1081	0.0989	7.7
1000	0.1081	0.0975	9.8

يعكس الجدول بوضوح التناسب الطردي بين سرعة التحريك ومردود التفاعل حيث تصل ذروة مردود التفاعل عند سرعة التحريك 1000 rpm، لذلك اعتمدت سرعة التحريك هذه كسرعة مثالية عند إجراء تفاعلات الأكسدة اللاحقة.

3-3-5) دراسة تأثير نسبة المؤكسد إلى الكبريت: تم إجراء التفاعل بتثبيت زمن التفاعل 30 min وسرعة التحريك 1000 rpm ودرجة حرارة الغرفة باستخدام الميثانول كمذيب استخلاص دون استخدام وسيط وذلك بنسب تتراوح بين [1-5] mol: mol من المؤكسد H_2O_2 إلى الكبريت. بعد انتهاء التفاعل واستخلاص مركبات الكبريت حُددت نسبة الكبريت في عينات النفط المعالجة وضمنت في الجدول (5) الذي يبين نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة (%Y) عند النسب المدروسة من المؤكسد.

جدول (5): نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة عند نسب مختلفة من H_2O_2 .

نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة % Y	تركيز الكبريت بعد الاستخلاص	تركيز الكبريت الأولي	نسبة المؤكسد إلى الكبريت mol: mol
16.3	0.0905	0.1081	1;1
14.9	0.092	0.1081	2;1
15.8	0.091	0.1081	3;1
16.7	0.0901	0.1081	4;1
17.3	0.0894	0.1081	5;1

يزداد مردود التفاعل ومعه نسبة إزالة الكبريت بزيادة نسبة المادة المؤكسدة إلى الكبريت في العينة ويكون المردود التفاعل أكبر ما يمكن عند النسبة المولية $H_2O_2:S$ 5:1.

5-3-4) دراسة تأثير الحفاز: درس تأثير الحفاز على نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة باستخدام أربعة حفازات هي أكسيد الألمنيوم وأكسيد الفناديوم وأكسيد التيتانيوم بالإضافة لأكسيد الحديد المحمل على الغضار. أضيف الحفاز بنسبة مئوية مولية قدرها 5 % من التركيز المولي للكبريت في عينة النفط كما أضيف الماء الأكسجيني بنسبة مولية قدرها $H_2O_2:S$ 5:1، في حين بقيت شروط التفاعل الأخرى ذاتها. بعد انقضاء زمن التفاعل استخلصت مركبات الكبريت المؤكسدة وحُدِدت نسبة الكبريت في عينات النفط المعالجة وأدرجت في الجدول (6) الذي يبين نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة (%Y) باستخدام الحفازات المدروسة.

جدول (6): نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة تبعاً لتأثير الحفاز المستخدم.

الحفاز المستخدم	تركيز الكبريت الأولي	تركيز الكبريت بعد الاستخلاص	نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة % Y
nil	0.1081	0.0894	17.3
Al ₂ O ₃	0.1081	0.087	19.5
V ₂ O ₅	0.1081	0.0673	37.7
TiO ₂	0.1081	0.0805	25.5
Fe ₂ O ₃ /Z	0.1081	0.0997	7.8

يبين الجدول (6) التأثير الكبير لاستخدام الحفاز على مردود تفاعل الأكسدة وخاصة باستخدام أكسيد الفناديوم حيث يصل مردود تفاعل الأكسدة إلى 37.7%.

5-3-5) دراسة تأثير درجة الحرارة: أجري التفاعل عند درجات الحرارة 25, 30, 40, 50 °C مع تثبيت زمن التفاعل 30 min وسرعة التحريك 1000 rpm دون استخدام وسيط باستخدام مذيب الاستخلاص ذاته ونسبة المؤكسد ذاتها. استُخلصت نواتج الأكسدة باستخدام 20 mL من الميثانول وحُدِدت نسبة الكبريت في العينات حيث لخصت النتائج في الجدول (7) الذي يبين نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة (Y%) عند درجات الحرارة المدروسة.

جدول (7): نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة عند درجات الحرارة المدروسة.

درجة الحرارة °C	تركيز الكبريت الأولي	تركيز الكبريت بعد الاستخلاص	نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة % Y
25	0.1081	0.0975	9.8
30	0.1081	0.0922	14.7
40	0.1081	0.091	15.8
50	0.1081	0.0905	16.3

يتضح من الجدول أن ومردود التفاعل وكذلك نسبة إزالة الكبريت يتناسبان طردياً مع درجة الحرارة ويكون مردود التفاعل أكبر ما يمكن عند الدرجة 50 °C. وقد تم تثبيت درجة الحرارة هذه كدرجة مثالية عند إجراء تفاعلت الأكسدة اللاحقة.

5-3-6) دراسة تأثير نسبة المادة المؤكسدة عند العوامل المؤثرة المثلى: درس تأثير نسبة المادة المؤكسدة على مردود تفاعل الأكسدة عند الشروط المثلى للعوامل المؤثرة الأخرى. حيث أضيف حفاز أكسيد الفناديوم بنسبة مئوية مولية قدرها 5 % من التركيز المولي للكبريت المتواجد في عينة النفط، عند درجة حرارة 50 °C وسرعة تحريك 1000 rpm وزمن تفاعل 30 min باستخدام 20 mL من الميثانول كمذيب استخلاص. بعد استخلاص نواتج أكسدة مركبات الكبريت حُددت نسبة الكبريت المتبقي في عينات النفط المعالجة ودونت في الجدول (8) الذي يبين نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة (Y%) باستخدام نسب مختلفة من المؤكسد عند الشروط المثلى.

جدول (8): نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة عند الشروط المثلى

نسبة إزالة الكبريت بالأكسدة % Y	تركيز الكبريت بعد الاستخلاص	تركيز الكبريت الأولي	نسبة المؤكسد إلى الكبريت mol:mol
51	0.053	0.1081	5;1
51.4	0.0525	0.1081	10;1
53.4	0.0504	0.1081	20;1
52.8	0.051	0.1081	30;1

يظهر الجدول (8) أن مردود تفاعل الأكسدة ومعه نسبة إزالة الكبريت تصل إلى قيمة عظيمة عند نسبة $H_2O_2:S$ 20:1 عند الشروط الفضلى للعوامل المؤثرة الأخرى.

4-5) تغير الخصائص الفيزيائية: حُدثت الكثافة والتقطير للعينة المدروسة في البداية قبل إجراء التجارب عليها كما أعيد تحديد هاتين الخاصيتين بعد التجربة عند الشروط المثلى التي حققت أعلى مردود لأكسدة المركبات الكبريتية وهي: زمن التفاعل 30 min وسرعة التحريك 1000rpm ودرجة الحرارة $50\text{ }^\circ\text{C}$ باستخدام 20 mL ميثانول كمذيب الاستخلاص ونسبة المؤكسد المولية إلى الكبريت $H_2O_2:S$ 20:1. يبين الجدول (9) كثافة وتقطير العينة قبل بعد إجراء التجربة عند الشروط المثلى.

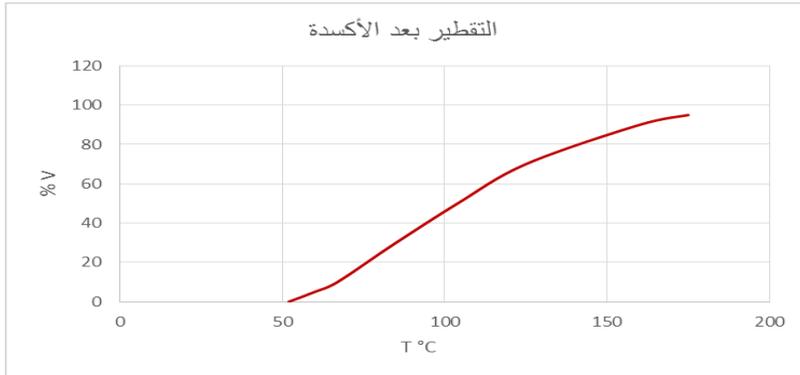
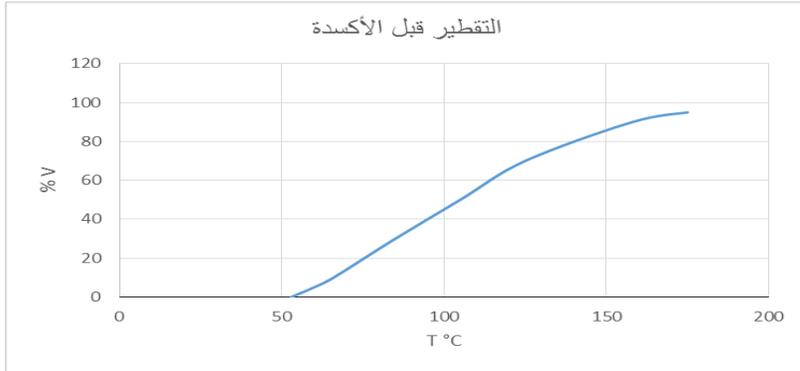
جدول (9): كثافة وتقطير العينة قبل وبعد إجراء التجربة عند الشروط المثلى.

التقطير ASTM D-86				الكثافة ASTM D-1298	
بعد إجراء التجربة		قبل إجراء التجربة		بعد إجراء التجربة	قبل إجراء التجربة
T °C	% v	T °C	% v	g/cm ³	g/cm ³
I	52	I	53	0.720	0.716
5	60	5	60		
10	67	10	66		
30	85	30	85		
50	104	50	105		
70	125	70	125		
90	160	90	158		
95	175	95	175		
F	185	F	185		

يظهر تقطير العينة وفق الجدول (9) شبه تطابق قبل وبعد عملية الأكسدة الأمر الذي يمكن إرجاعه إلى عدم حدوث تغيير في بنية المركبات الهيدروكربونية، في حين تكون كثافة العينة أكبر قليلاً بعد عملية الأكسدة ما يمكن تفسيره بتبخر المركبات الخفيفة.

ويرسم منحني التقطير للعينة قبل وبعد عملية الأكسدة ومقارنة المنحنيين يتبين التطابق الكبير بينهما كما يبين الشكل (1).

الشكل (1): منحنى التقطير للعينة قبل وبعد عملية الأكسدة



6) الخلاصة والاستنتاجات:

- 1- تم في هذا البحث دراسة نزع الكبريت من النفط المنتجة من وحدات التقطير في مصفاة حمص باستخدام طرائق الاستخلاص سائل-سائل والامتزاز والأكسدة باستخدام الماء الأكسجيني.
- 2- أظهرت طريقة الأكسدة باستخدام الماء الأكسجيني فعالية جيدة بوجود الحفاز المناسب وفعالية ضعيفة بغياب الحفاز.
- 3- يزداد مردود تفاعل الأكسدة ونسبة إزالة الكبريت بزيادة درجة الحرارة وسرعة التحريك ونسبة المادة المؤكسدة.
- 4- بلغت نسبة إزالة الكبريت ذروتها (53.4 %) باستخدام 0.05 مول من حفاز أكسيد الفناديوم عند الشروط المثلى الأخرى.
- 5- يمكن اعتبار طريقة الاستخلاص سائل-سائل طريقة مكملة وضرورية لعملية الأكسدة، لكنها ليست كافية بمفردها لتخفيض تركيز الكبريت إلى الحد المطلوب.
- 6- تعتبر طريقة الامتزاز باستخدام الغضار والسيليكا والفحم الفعال طريقة غير كفؤة للتخلص من الكبريت أو تخفيض تركيزه إلى الحد المطلوب.
- 7- يُلاحظ تغير زهيد في كثافة وتقطير العينة قبل وبعد عملية الأكسدة، الأمر الذي يمكن إرجاعه لعدم حدوث تغيير في بنية المركبات الهيدروكربونية كما هو الحال عند استخدام تقنية الهدرجة.
- 8- يمكن أن تكون عملية الأكسدة البديل المستقبلي للهدرجة والأكثر أمانا واقتصادية، ولكن لابد من متابعة البحث في هذا المجال للوصول إلى الهدف المنشود.

- [1] Guo K, et al 2018 Monodispersed nickel and cobalt nanoparticles in desulfurization of thiophene for in-situ upgrading of heavy crude oil, **Fuel**, vol. 211, 697–703.
- [2] Chen L, et al 2021 Efficient oxidative desulfurization over highly dispersed molybdenum oxides supported on mesoporous titanium phosphonates, **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 315, 110921.
- [3] Morales M D, Jensen C 2007 the Chemistry of Pincer Compounds, Elsevier, Netherlands, pp 467.
- [4] Abd Al-Khodor Y. A, Albayati T. M 2020 Employing sodium hydroxide in desulfurization of the actual heavycrude oil: Theoretical optimization and experimental evaluation, **Process Safety and Environmental Protection**, vol. 136, 334–342.
- [5] Wang L et al, 2021 Deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel over Ir/ Pr–N–CQDs–TiO₂ under ultraviolet radiation, **Separation and Purification Technology**, vol. 272, 118861.
- [6] Abdulhadi S A, Alwan H H, 2023 Oxidative desulfurization of model fuel using a NiO–MoO₃ catalyst supported by activated carbon: Optimization study, **South African Journal of Chemical Engineering**, vol. 43, 190–196.
- [7] Zhang P, et al, 2020 An ionic liquid supported on zirconia–modified silica as a catalyst for oxidative desulfurization, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, vol. 193, 107386.
- [8] Zhang Y, et al 2023 Polyoxometalate catalyzed oxidative desulfurization of diesel range distillates from waste tire pyrolysis oil, **Journal of Cleaner Production**, vol. 389, 136038.
- [9] de Luna M D G, et al 2018 Kinetics of sulfur removal in high shear mixing–assisted oxidativeadsorptive desulfurization of diesel, **Journal of Cleaner Production**, vol. 178, 468–475.

- [10] Cui J, et al, 2021 Synthesis BiVO₄ modified by CuO supported onto bentonite for molecular oxygen photocatalytic oxidative desulfurization of fuel under visible light, **Fuel**, vol. 290, 120066.
- [11] Al-Bidry M A, Azeez R A 2020 Removal sulfur components from heavy crude oil by natural clay, *Ain Shams Engineering Journal*, vol. 11, 1265–1273.
- [12] Deng C, et al, 2020 High-entropy oxide stabilized molybdenum oxide via high temperature for deep oxidative desulfurization, **Applied Materials Today**, vol. 20,100680.
- [13] Ghahremani H, et al, 2021 Ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) of Iranian heavy crude oil: Investigation of process variables, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, vol. 204, 108709.
- [14] Sy Choi A E, et al, 2023 A comprehensive process optimization study of the mixing assisted oxidative desulfurization of diesel oil, **Environmental Technology & Innovation**, vol. 31, 103144.
- [15] Li S W, et al, 2020 Magnetic-heteropolyacid mesoporous catalysts for deep oxidative desulfurization of fuel: The influence on the amount of APES used, **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 571, 337–347.
- [16] Zaidi Z, et al, 2021 Manganese modified multifunctional carbon material for desulfurization of transportation fuel and CO₂ sequestration, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 9,105378.

اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق -

1,4-بنزن دي ألدهيد ومعقداته المعدنية مع

الأيونات [Co(II), Cu(II), Cd(II)]

زهراء العبد*، د. محمد مضر الخضر**، د. عدنان كودلاً***

ملخص البحث

دُرِس تفاعل تشكل المرتبطة (PDBFE) كوانتياً باستخدام طريقة تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن [(DFT) b3lyp/6-311+g(d,p)] والمتعلقة بالزمن [(TD-DFT)] وذلك من خلال إيجاد البنى الهندسية الفراغية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة عن التفاعل وحساب بعض الخصائص البنوية والإلكترونية والطيفية كمطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) ومطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis). كما وحُضرت المرتبطة (PDBFE) على مرحلتين، ولتوصيف الناتج النهائي تم تسجيل أطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) و الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) ومقارنتها مع النتائج الكوانتية حيث أظهرت النتائج توافق بين الطريقتين التجريبية والكوانتية، وبعد التوصيف حضر ثلاثة معقدات من خلال التفاعل مع MCl_2 حيث $M = Co, Cu, Cd$ وتم دراسة البنى باستخدام طرائق التحليل الطيفي (UV-Vis) و (IR).

الكلمات المفتاحية: نظرية تابعة الكثافة، الحلقات غير متجانسة، أسس شيف، فورفورال.

* طالبة دكتوراه، كلية العلوم، جامعة البعث، حمص، سوريا.

** أستاذ دكتور في الكيمياء اللاعضوية، جامعة البعث، حمص، سوريا.

*** أستاذ دكتور في الكيمياء الفيزيائية الكوانتية، جامعة البعث، حمص، سوريا.

Synthesis and quantum-chemical and spectroscopic study of 1,4- Benzenedialdehyde derivative and its metal complexes with ions [Co(II), Cu(II), Cd(II)].

Zahraa Al-Abd¹ M.Moudar Al-Khuder² Adnan Kodlaa

Research Summary

The reaction of the formation of the ligand (PDBFE) was quantum-chemically studied using the time independent density functional method [(DFT) b3lyp/6-311+g(d,p)] and time dependent [(TD-DFT)] by finding the optimized geometrical structures of the reactants and results from the reaction and the calculation of some structural, electronic and spectral properties such as infrared (IR) and UV-Vis spectroscopy.

Then the ligand (PDBFE) was prepared in two stages, and to characterize the final product, the spectra of infrared (IR), visible and ultraviolet (UV-Vis) were recorded and compared with the quantum results, where the results showed agreement between the experimental and quantum-chemical method. Through the reaction with MCl_2 where ($M = Co, Cu, Cd$) and their structure was studied using UV-Vis and (IR) spectroscopy methods.

Keywords: density functional theory, Heterocyclic compound, Schiff Bases, furfural

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

** Prof .Dr. in inorganic chemistry in Al-Baath University, Homs, Syria

*** Prof. Dr. in Physical -Quantum Chemistry in Al-Baath University, Homs, Syria

1 - مقدمة (Introduction):

في ظل التطور العلمي والتقدم والحرص الشديد لتوفير الوقت والجهد اتجهت الأنظار نحو استخدام الطرائق النظرية لدراسة التفاعلات الكيميائية، ومن خلال دراسات عديدة أثبت أن نظرية تابعية الكثافة DFT تعطي نتائج عالية الدقة وتسمح بحساب الخصائص البنيوية والإلكترونية و الترموديناميكية والطيفية للجمل المدروسة في الحالة الأساسية لذلك تم استخدامها لدراسة أحد مركبات اسس شيف الحاوي على حلقة غير متجانسة. تعد أسس شيف من أبرز المرتبطات المستخدمة في الكيمياء التساندية اذ تدخل في تحضير عدد كبير من المعقدات مع أيونات المعادن بصورة عامة وأيونات المعادن الانتقالية على وجه الخصوص وذلك بسبب قدرتها على التساند وتكوين معقدات ذات بنى مختلفة واستخداماتها المتعددة [1,2].

المركبات الحلقية غير المتجانسة هي عبارة عن مركبات عضوية تتكون من بناء حلقي كالموجود في البنزين والمركبات العطرية، ولكن يدخل في تركيبها ذرة مغايرة، مثل الكبريت، الأكسجين، أو النيتروجين و تتصف بخصائص بيولوجية متعددة حيث احتلت هذه المركبات مكاناً مرموقاً في بنية العديد من المركبات الكيميائية التي تم استخدامها كمضادات للميكروبات والفيروسات والسرطان [3,4].

2 - أهداف البحث (Amis Of The Research):

- دراسة تفاعل تشكل المرتبطة (PDBFE):

(Phenylene 1,4-Diazometin Base (Furanylazometin ethyl))

(فينيلين 1,4-ثنائي آزومتين بيس (فورانيل آزومتين ايتيل))

بدءاً من 1,4-Benzenedialdehyde و ethane-1,2-diamine كمرحلة أولى ثم مع furfural كمرحلة ثانية كوانتياً.

- اصطناع المرتبطة (PDBFE) مخبرياً.

- توصيف نواتج التفاعلات من خلال مقارنة النتائج التجريبية والنتائج الكوانتية.
- دراسة تشكل معقداتها المعدنية مع بعض كلوريدات المعادن الانتقالية مع MCl_2 (M= Co ,Cu ,Cd).

3- الدراسة الكوانتية (Quantum-Chemical Study):

❖ الطريقة الكوانتية والحسابات:

استخدامت طريقة DFT/B3LYP [5,6] في هذا العمل ؛ حيث تمكن كل من بيكي (A.D. Becke) [5] و لي و يانغ و بار (C. Lee , W. Yang and R.G. Parr) [6] من إدخال تعديلات على نظرية تابعة الكثافة (Density Functional Theory) DFT ، التي سمحت بحل معادلات شرودينغر وتطبيقها على الذرات والجزيئات والمركبات المختلفة من خلال استخدام المجموعة القاعدية المناسبة، والمجموعة القاعدية هي مجموعة من التوابع الرياضية التي تُستخدم للمساعدة في حل معادلات شرودينغر من أجل الجمل التي تملك أكثر من إلكترون، إن المجموعة القاعدية المناسبة هنا هي (6-311+g(d,p)).

باستخدام برنامجي Gaussian03 [7] و Gaussian09 [9,8] نفذت حسابات DFT/B3LYP/6-311+g(d,p) على الذرات (الهيدروجين والكربون والنتروجين والأكسجين) وعلى الجزيئات المكونة من بعض أو كل الذرات السابقة . من أجل ذلك كان لابد من إدخال المعاملات الخاصة بالذرة أو المركب المدروس عبر واجهات بيانية صُممت لعمل برامج غاوسيان (Gaussian 03W , Gaussian 09W ... الخ) مثل (GaussView5.0 [10] ، GaussView6.0 [11] ... الخ) وهي عبارة عن برامج مستقلة. الأمر الذي سهل العمل كثيراً وجعله أكثر متعة وقلل من الأخطاء المحتملة في

أثناء إدخال المعاملات وخاصة تلك المتعلقة بمعاملات الهندسة الفراغية (إحداثيات الذرات داخل المركب بتابعية المسافات والزوايا بالنسبة لجملة إحداثيات فراغية). يتم حساب طاقة الارتباط ΔE_c (cohesion energy) للجزيئة M كما يأتي:

(1)

$$\Delta E_c (M) = E_i (\text{optimized Molecule}) - \sum_{A=1}^N E_i (\text{optimized Atom})$$

حيث :

. E_i : الطاقة الإلكترونية الكلية (total electronic energy).ويُحسب عرض المجال المحظور E_{gap} (energy gap) كما يأتي :

$$E_{\text{gap}} = |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}| \quad (2)$$

حيث :

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

(energy of highest occupied molecular orbital)

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

(energy of lowest unoccupied molecular orbital)

يتم تحديد طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis spectrum) كوانتياً من خلال حساب تغيرات شدة الهزاز (الامتصاصية) بدلالة تغير طول الموجة وفق العلاقة الآتية :

$$f = \text{const}_1 \times \int_{\text{band}} \epsilon(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

حيث $\epsilon(\lambda)$ معامل الامتصاص الجزيئي وادته $(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ ويرتبط بمعامل التخماد الجزيئي بالعلاقة الآتية :

$$\alpha(\lambda) = 2.303 \times C \times \epsilon(\lambda) \quad (4)$$

حيث C التركيز المولي وادته $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$.

علماً أن: $\ln 10 = 2.303$

$$\text{const}_1 = \frac{2303 m_e c^2}{\pi e^2 N_A} = 4.319 \times 10^{-9}$$

كما يتم تحديد طيف الأشعة تحت الحمراء (IR spectrum) كوانتياً من خلال حساب تغيرات مربع عزم ثنائي الأقطاب بدلالة تغيّر العدد الموجي وفق العلاقة الآتية:

$$D = \mu_p^2 = \text{const}_2 \times \frac{f}{\nu} \quad (5)$$

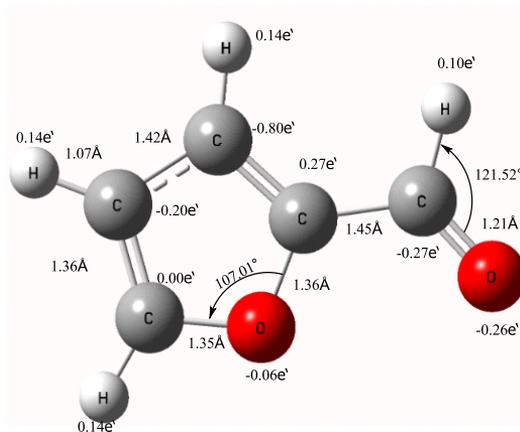
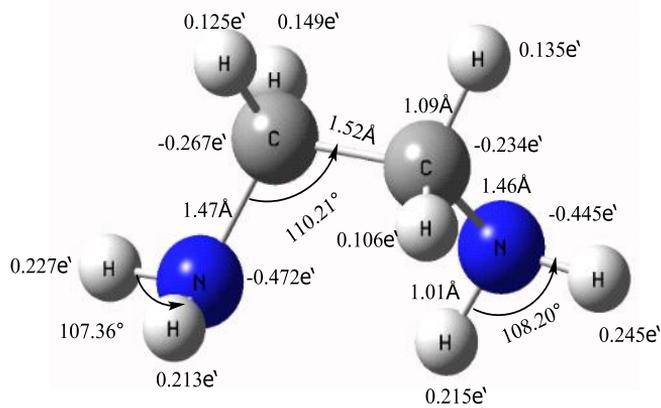
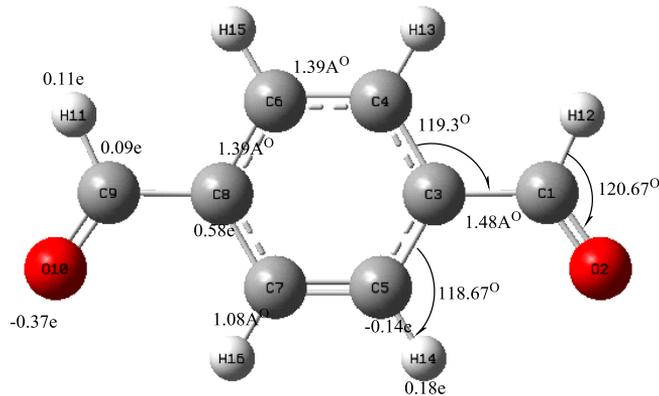
حيث D مربع عزم ثنائي الأقطاب واحده (esu². cm²) وعزم ثنائي الأقطاب واحده (C. m) أو (Debye) علماً أن:

$$\text{const}_2 = \frac{3 \hbar e^2}{4 \pi m_e c} = 0.213 \times 10^{-29} \text{ cm} \cdot \text{esu}^2$$

❖ نتائج الدراسة الكوانتية:

المواد الداخلة في التفاعل:

كخطوة أولى تم إيجاد البنى الهندسية الفضلى لكل من مركب 1,4-بنزن دي ألدهيد (C₄H₄O) ، ومركب إيتلين دي أمين (C₂H₈N₂) ومركب الفورفورال (C₄H₄O) ، وحساب أطوال الروابط وقيم بعض الزوايا بين الذرات و توزيع الشحنات الجزيئية كما هو موضح على التوالي في الشكل (1).



الشكل (1): البنى الهندسية الفضلى للمركبات (1,4- بنزن دي ألدهيد و إيتلين دي أمين و الفورفورال) مع أطوال الروابط مقدره بالأنغستروم والزوايا بالدرجات والشحنات الجزئية مقدره بالإلكترون.

اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق 1,4-بنزن دي ألدهيد ومعقداته المعدنية مع الأيونات
[Co(II), Cu(II), Cd(II)]

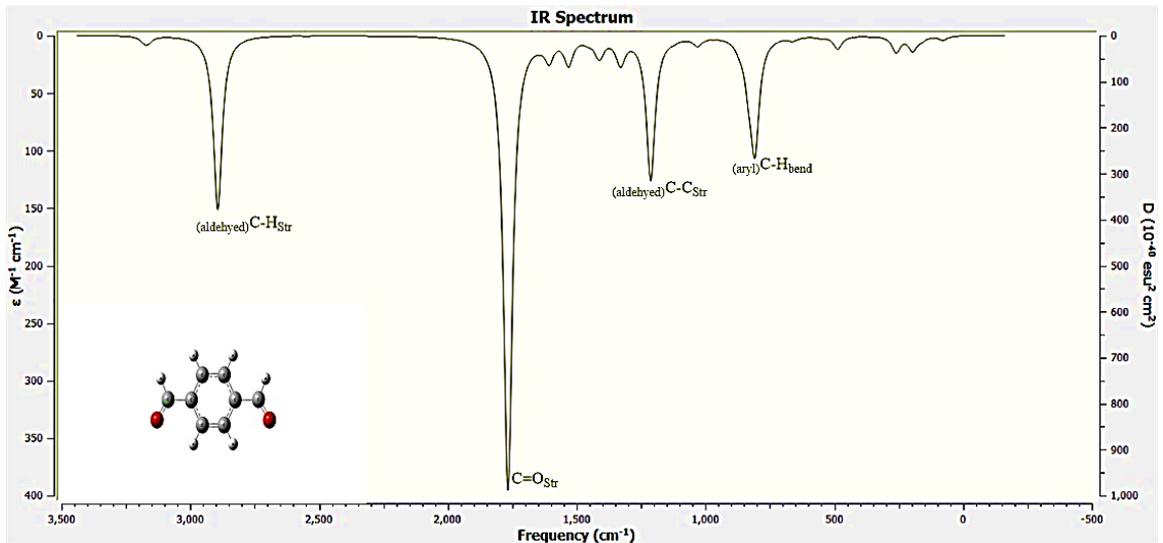
ثم تم حساب بعض الطاقات كطاقات المدارات الجزيئية (ϵ_{HOMO} و ϵ_{LUMO}) وعرض المجال المحظور (ϵ_{gap}) و الطاقة الإلكترونية E_i وطاقة الارتباط ΔE_c بالإضافة الى عزوم ثنائيات الأقطاب (dipole moment) لهذه المواد وفق الجدول (1).

الجدول (1): عزوم ثنائيات الأقطاب وطاقات المدارات الجزيئية و الطاقة الإلكترونية للمواد المتفاعلة.

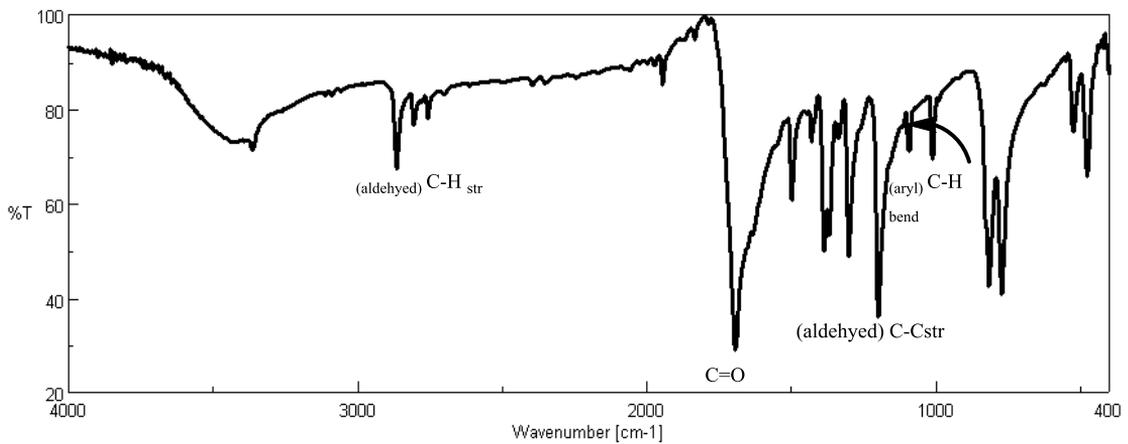
Compound		Dipole moment (Debye)	Energies (eV)				
Name	Formula		E_i	ΔE_c	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{gap}
1,4 Benzenedialdehyde	$C_8H_6O_2$	4.83	-12486.0664	-80.6348	-7.6706	-2.9860	4.6846
ethane-1,2-diamine	$C_2H_8N_2$	1.95	-5186.0605	-44.9671	-6.3287	-0.0490	6.2797
furfural	C_4H_4O	3.83	-9345.5681	-53.6551	-7.1497	-2.1891	4.9606

نلاحظ من قيم الجدول (1) أن طاقات HOMO و LUMO سالبة ومنخفضة ، الأمر الذي يُشير إلى أن المواد المتفاعلة لها الخصائص العامة للمواد المرجعة ، كما أنه من خلال قيم عزم ثنائي القطب نجد بأن الجزيئات قطبية وأن الجزيئة الأقل قطبية هي ايتلين دي أمين وتُظهر قيم عرض المجال المحظور ϵ_{gap} أن المركب 1,4- البنزن دي ألدهيد أكثر ثباتاً وأقل تفاعلية .

دُرست امتصاصية المركبات للأشعة تحت الحمراء (Infra-Red) كوانتياً وتجريبياً، حيث تُظهر الأشكال (2,3,4,5,6,7) أطياف الامتصاص 1,4- البنزن دي ألدهيد و ايتلين دي أمين و فورفورال ، ويظهر الجدول (2,3,4) قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية.

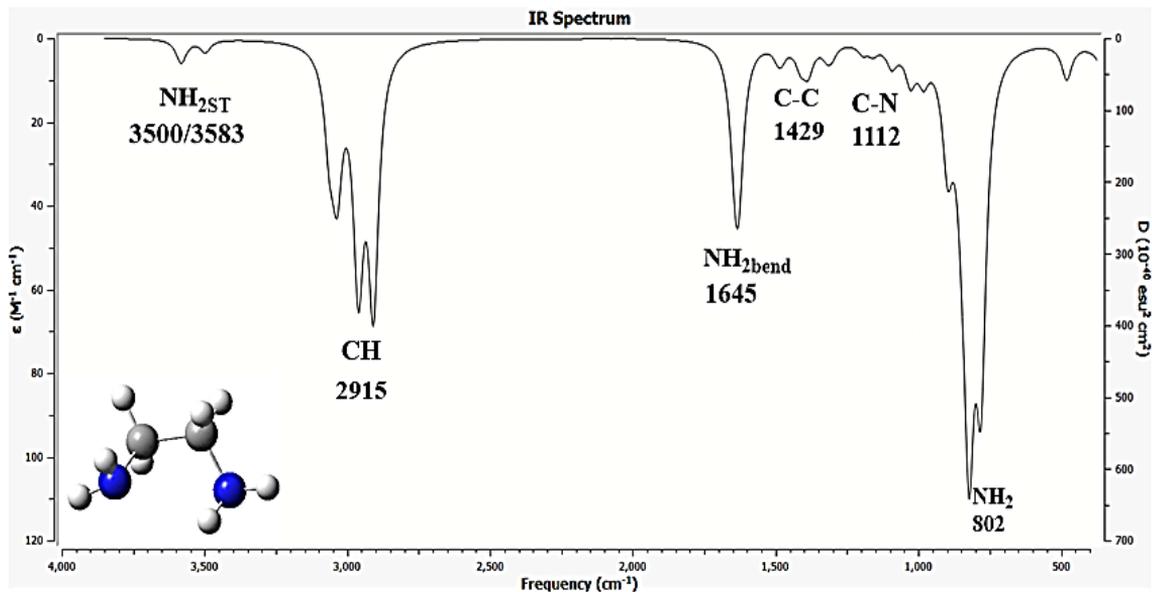


الشكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب 4,1- بنزن دي ألدهيد ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$)
المحسوب كوانتياً.

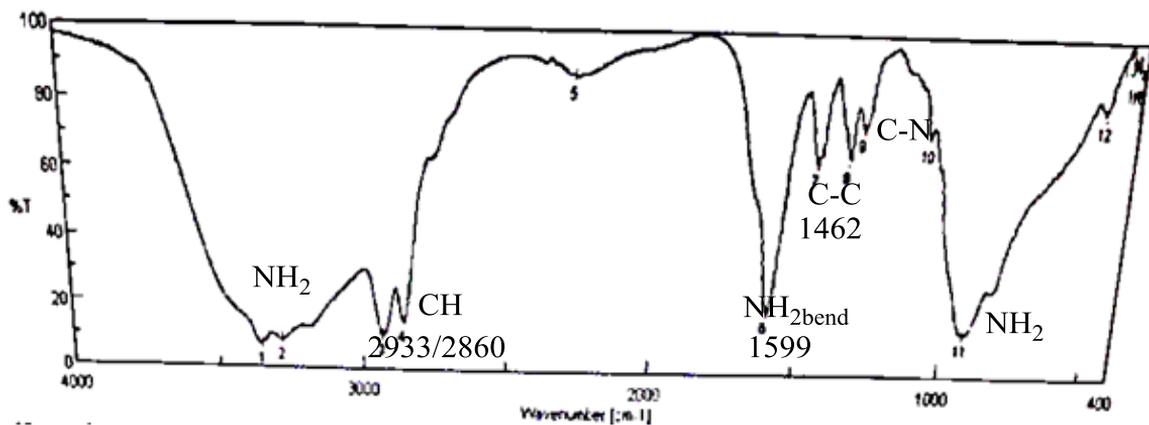


الشكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب 4,1- بنزن دي ألدهيد ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$)
المحسوب تجريبياً.

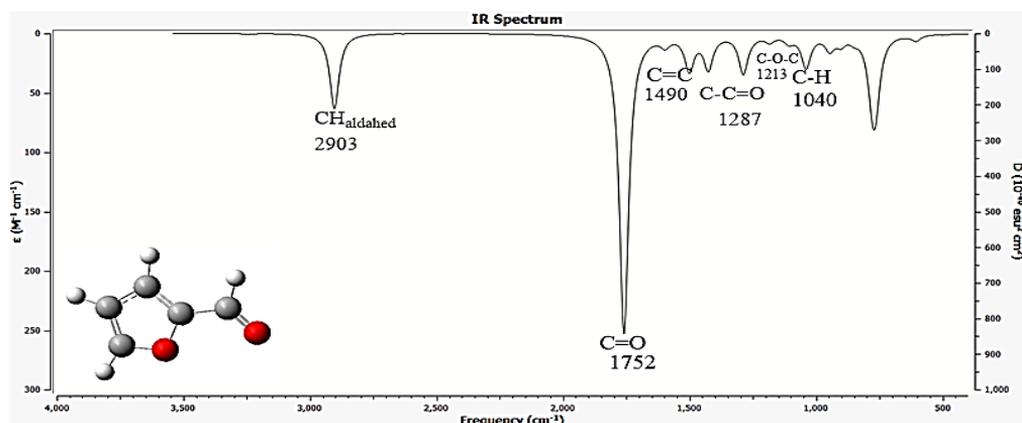
اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق 1,4-بنزن دي ألدهيد ومعقداته المعدنية مع الأيونات
[Co(II), Cu(II), Cd(II)]



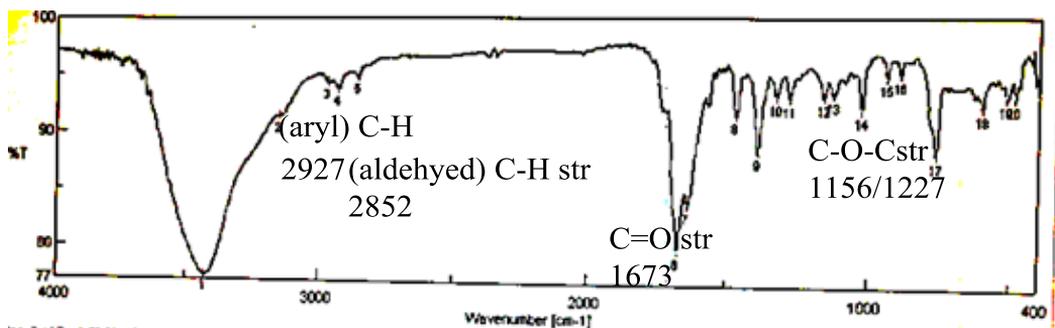
الشكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب إيثيلين دي أمين (C₂H₈N₂) المحسوب كوانتياً.



الشكل (5): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب إيثيلين دي أمين (C₂H₈N₂) المحسوب تجريبياً.



الشكل (6): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب فورفورال ($C_5H_5O_2$) المحسوب كوانتياً.



الشكل (7): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب فورفورال ($C_5H_5O_2$) المحسوب تجريبياً.

الجدول (2) : قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمركب 1،4- البنزن دي الدهيد كوانتياً وتجريبياً .

$C_8H_6O_2$	Quantum Value cm^{-1}	Experimental value cm^{-1}
(aldehyd) C-H str	2892	2865
C=O str	1765	1693
(aryl) C-H bend	1181	1198
(aldehyd) C-C _{str}	1212	1301

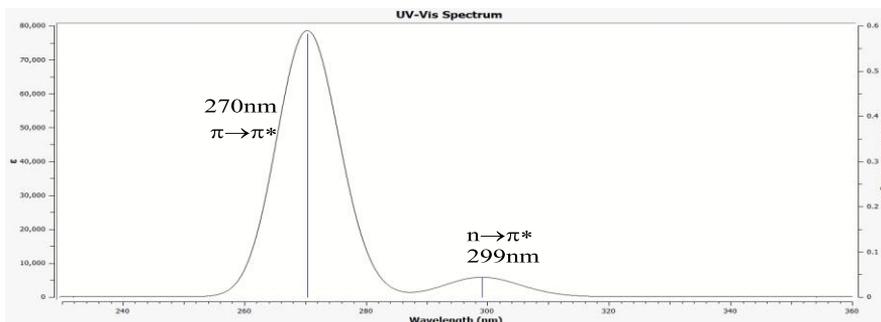
الجدول (3): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمركب ايتلين دي أمين كوانتياً وتجريبياً .

C ₂ H ₈ N ₂	Quantum Value cm ⁻¹	Experimental value cm ⁻¹
C-H str	2968/2915	2933/2860
N-H₂ bend	1645	1599
C-C str	1429	1462

الجدول (4): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمركب فورفورال كوانتياً وتجريبياً .

C ₅ H ₅ O ₂	Quantum Value cm ⁻¹	Experimental value cm ⁻¹
(aldehyd) C-H str	2925	2852
C=O str	1752	1673
(aryl) C-H	2903	2927
C-O-C_{str}	1174/1213	1156/1227
C=C	1604/1490	1567/1470

وباستخدام طريقة تابعة الكثافة (TD-DFT) B3LYP/6-311+G(d,p) المتعلقة بالزمن درست امتصاصية مركب 4,1- البنزن دي ألدهيد المتفاعل للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) وسجلت عصابات الامتصاص في الشكل (8)، ويظهر الجدول (5) قيم اهم عصابات الامتصاص، فيظهر في الطيف عصابتي امتصاص عند القيمة (299nm) و (270 nm) ويمكن أن يعزى امتصاص العصابة الأولى عند القيمة (270 nm) إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية مثل زمرة الكربونيل (C=O) و ($n \rightarrow \pi^*$) العائدة للحلقة العطرية، أما عصابة الامتصاص الثانية عند (299 nm) تعود الى الانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج إلكترونات غير مشاركة على ذرة الأوكسجين .



الشكل (8) : طيف الأشعة فوق البنفسجية الكوانتي لمركب 4،1- البنزن دي الدهيد)
($C_8H_6O_2$)

الجدول (5) : قيم عصابات الامتصاص للمركب 1،4- البنزن دي الدهيد كوانتياً وتجريبياً.

$C_5H_5O_2$	Quantum Value nm	Experimental value nm
$\pi-\pi^*$	270	265
$n-\pi^*$	299	300

وبالمقارنة بين الأطياف نلاحظ توافق بين القيم التجريبية والكوانتية وبذلك يمكننا اعتماد طريقة تابعة الكثافة (DFT) B3LYP/6-311+G(d,p) المستقلة عن الزمن لدراسة تفاعل المواد الأولية وتشكيل المرتبطة (PDBFE).

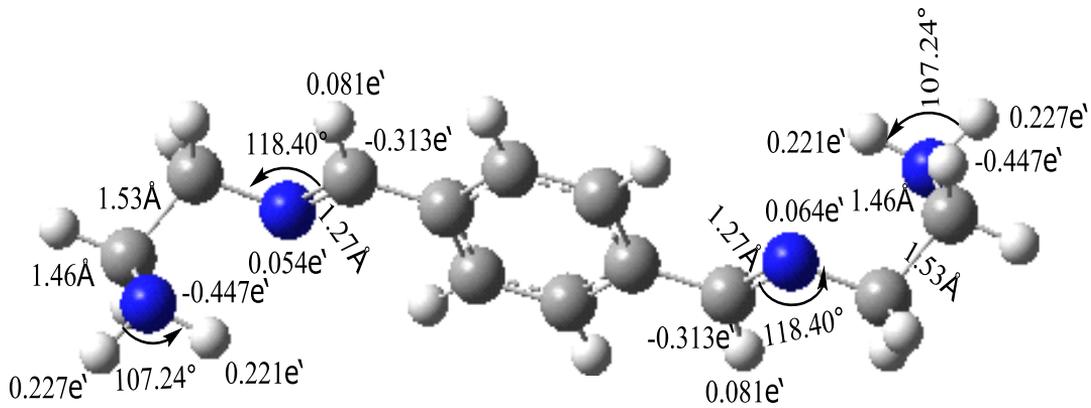
المواد الناتجة عن التفاعل :

باستخدام ذات الطريقة تم دراسة نواتج تفاعل تشكل المرتبطة (PDBFE) على مرحلتين حيث تم إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذه النواتج بالشكل المقرون والشكل المفروق وحساب بعض الخصائص الإلكترونية لها (الطاقات الإلكترونية، طاقات الارتباط ، طاقات المدارات الجزيئية وعرض المجال المحظور إضافة إلى عزوم ثنائيات الأقطاب وعُرضت في الجدول (6)

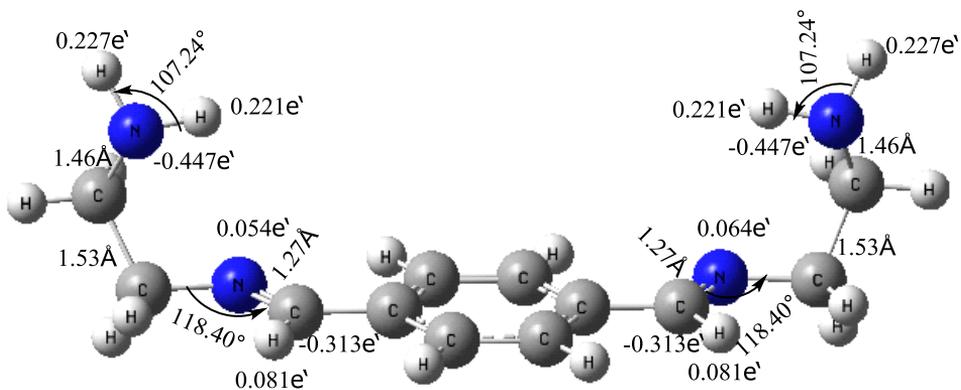
الجدول (6): عزوم ثنائيات الأقطاب وطاقات المدارات الجزيئية و الطاقة الإلكترونية لنواتج التفاعل .

Compound		Dipole moment (Debye)	Energies (eV)				
Name	Formula		E_i	ΔE_c	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{gap}
Water	H ₂ O	2.08	-2079.7007	-9.0912	-8.7723	-0.6166	8.154
IM (cis)	C ₁₂ H ₁₈ N ₄	3.35	-18701.6118	-141.0235	-6.3959	-1.9289	4.4670
IM (trans)	C ₁₂ H ₁₈ N ₄	0.001	-18701.7266	-141.1459	-6.5379	-2.0977	4.4402
PDBFE (cis)	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₂	2.11	-33231.5089	-484.2758	-6.2795	-1.9491	4.3304
PDBFE (trans)	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₂	3.98	-33231.5097	-484.2767	-6.2795	-1.9738	4.3057

وتُظهر قيم عرض المجال المحظور ϵ_{gap} في الجدول (6) أن ناتج التفاعل في المرحلة الأولى أي (IM) أعلى أي أن الناتج أكثر ثباتاً وأقل تفاعلية من ناتج المرحلة الثانية أي (PDBFE)، أيضاً نلاحظ بأن عرض المجال المحظور ϵ_{gap} للناتج (PDBFE) (trans) أقل أي أن المركب في الموضع المفروق أكثر استقرار أيضاً نلاحظ من مقارنة عزم ثنائي القطب بأن الناتج (PDBFE) (trans) أعلى أي أن حلقة الفورفورال زاد من استقرار وقطبية المركب، ويظهر الشكل (9,10,11,12) البنية الهندسية الفضلى للنواتج (IM , PDBFE) بالموضع المفروق والمقرون.

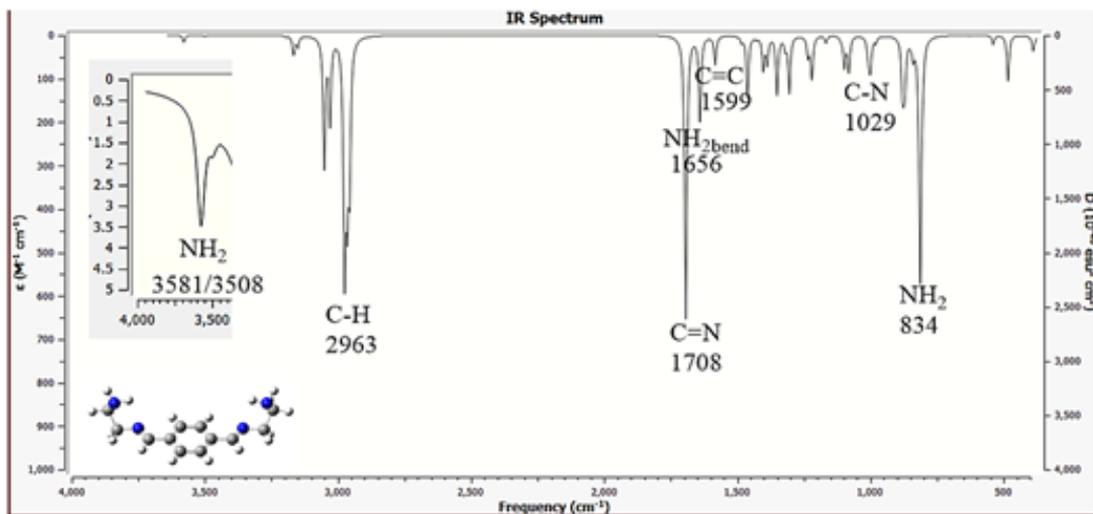


الشكل (9): البنية الهندسية المستقرة للمركب (IM) بالموضع المفروق مع أطوال الروابط مقدرة بالأنغستروم والزوايا بالدرجات والشحنات الجزئية مقدرة بالإلكترون.

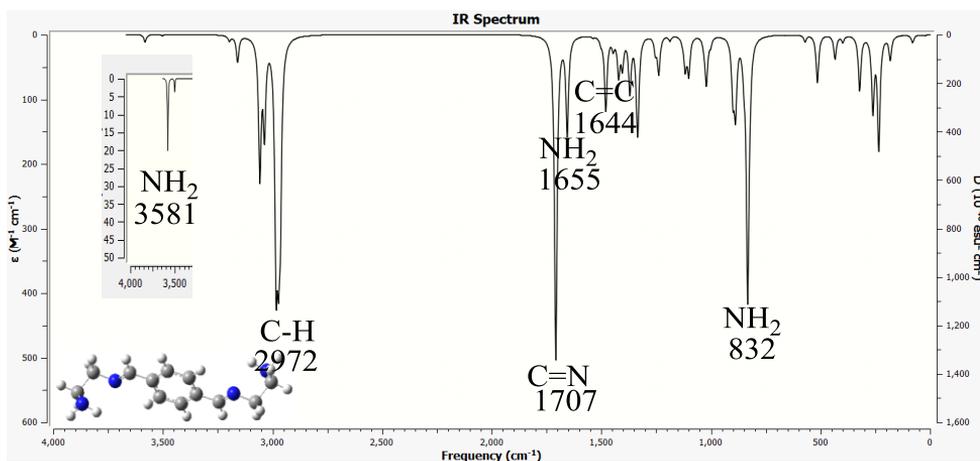


الشكل (10): البنية الهندسية المستقرة للمركب (IM) بالموضع المقرون مع أطوال الروابط مقدرة بالأنغستروم والزوايا بالدرجات والشحنات الجزئية مقدرة بالإلكترون.

نلاحظ تساوي أطوال الروابط المتماثلة والمتناظرة وتساوي قياسات الزوايا المتماثلة والمتناظرة، ايضاً تساوي أطوال الرابطة (C=N) الناتجة عن حلقة البنزن وحلقة الفورفورال في المرتبطة أي أننا سنحصل على قمة وحيدة عائدة لاهتزاز مجموعة الاميد. لتوصيف النواتج تم دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) كوانتياً كما في الشكل (13,14,15,16) وسجلت عصابات الامتصاص له، ويبين الجدول (7,8) أدناه قيم تواترات الاهتزاز للمجموعات الوظيفية الأساسية كوانتياً [12].

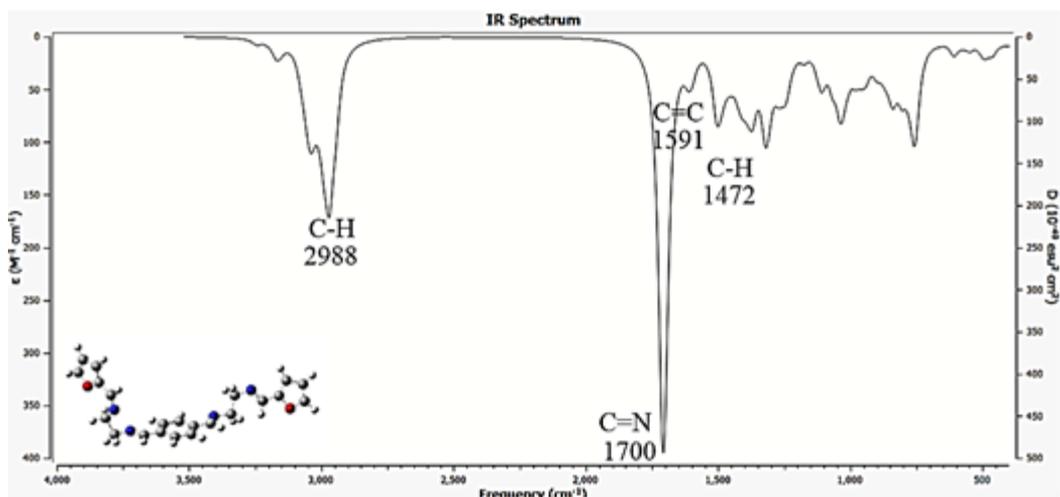


الشكل (13): طيف IR للمركب (IM) بالموضع المقرون المحسوب كوانتياً.

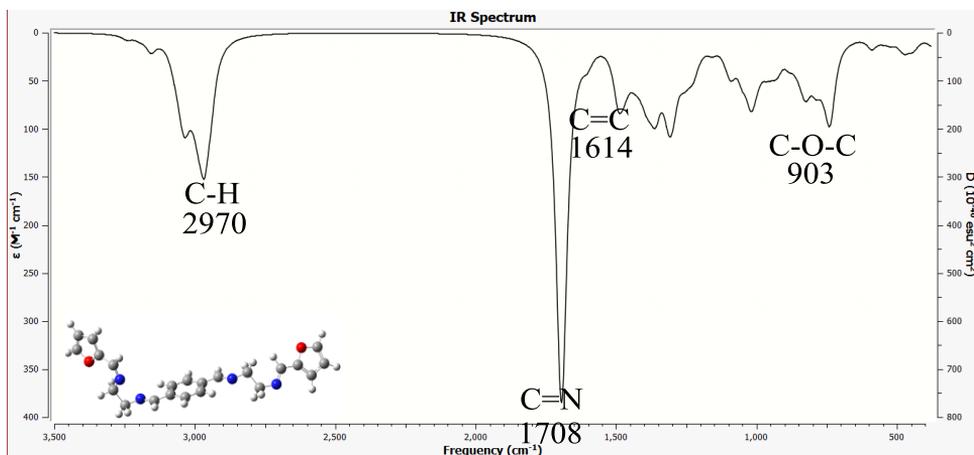


الشكل (14): طيف IR للمركب (IM) بالموضع المفروق المحسوب كوانتياً.

اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق 1,4-بنزن دي ألدهيد ومعقداته المعدنية مع الأيونات
[Co(II), Cu(II), Cd(II)]



الشكل (15): طيف IR للمرتبطة (PDBFE) بالموضع المقرون المحسوب كوانتياً.



الشكل (16): طيف IR للمرتبطة (PDBFE) بالموضع المفروق المحسوب كوانتياً.

الجدول (7): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمرتبطة IM.

IM	Quantum Value cm^{-1}	
	(Cis)	(Trans)
C-H	2963	2972
C=N _{st.}	1708	1707
NH ₂ bend	1656	1655
C=C _{st.}	1599	1644
C-N	1029	1020
NH ₂	834	832

الجدول (8): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمرتبطة PDBFE.

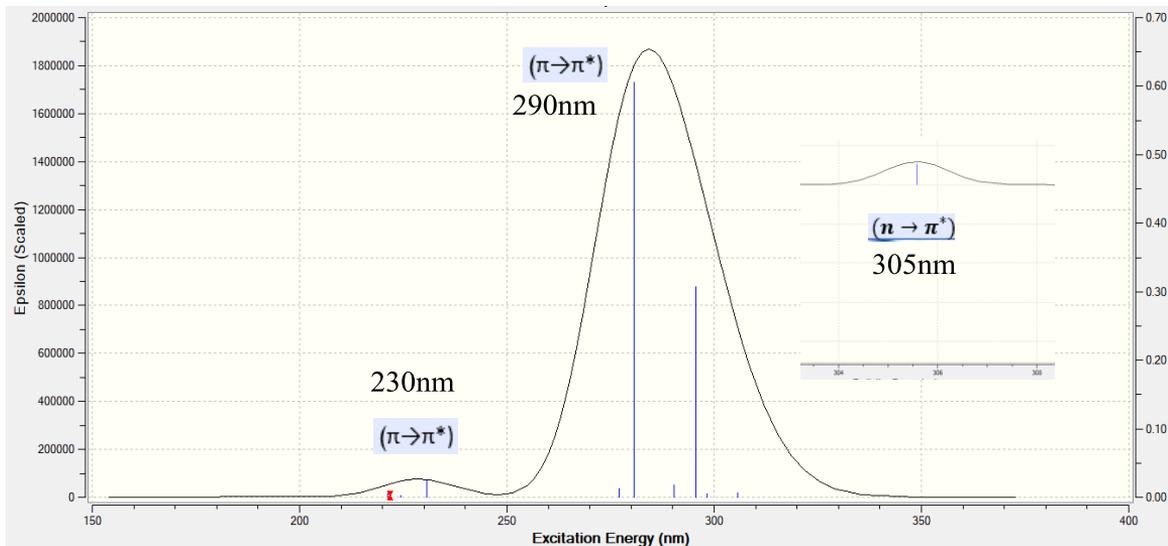
PDBFE	Quantum Value cm^{-1} (Cis)	Quantum Value cm^{-1} (Trans)
C-H _{st.}	2988	2970
C=N _{st.}	1700	1708
C=C _{st}	1591	1614
C-O-C	1214/903	1214/903

كما دُرست امتصاصية المركبان IM و PDBFE للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS) وسجلت عصابات الامتصاص، ففي الطيف الكوانتي للمركب IM تظهر عصابات امتصاص عند القيمة (230/290 nm) وعند (305nm) ويمكن أن تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية (C=N)

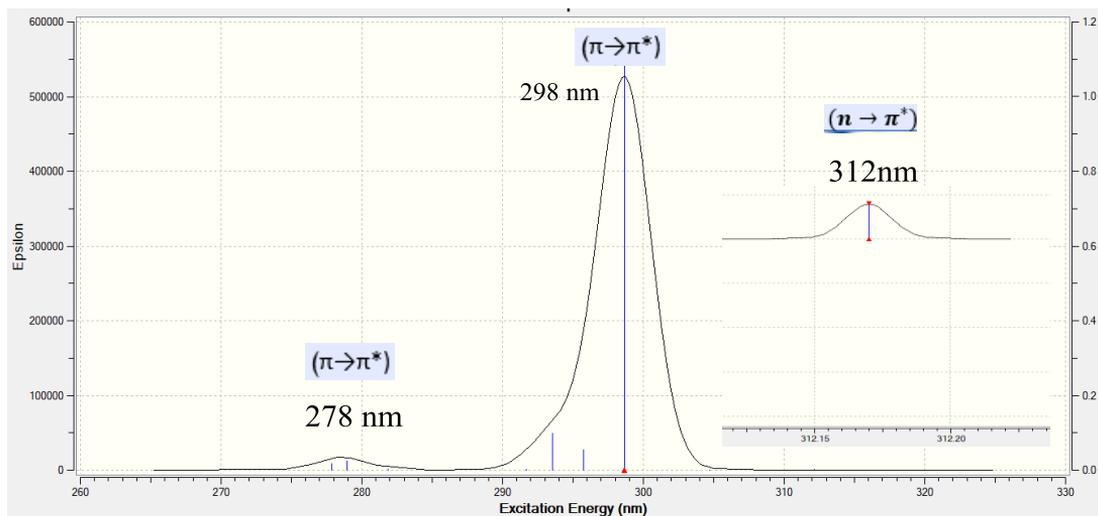
و (C=C) العائدة للحلقة العطرية و ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة وجود أزواج إلكترونات حرة على نتروجين مجموعة الازوميثين على التوالي، أما في طيف المركب PDBFE تظهر عصابات امتصاص عند القيمة (278/298 nm) وعند (312nm) ويمكن أن تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية (C=N)

و (C=C) العائدة للحلقة العطرية و ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة وجود أزواج إلكترونات حرة على نتروجين مجموعة الازوميثين و أكسجين فورفورال على التوالي، كما هو موضح بالشكل (17,18) و الجدول (9) يبين أهم قيم عصابات الامتصاص للمرتبطة PDBFE كوانتياً.

اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق 1,4-بنزن دي ألدهيد ومعقداته المعدنية مع الأيونات
[Co(II), Cu(II), Cd(II)]



الشكل (17): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركب IM المحسوب كوانتياً.



الشكل (18): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمرتبطة PDBFE المحسوب كوانتياً.

الجدول (9) : قيم عصابات الامتصاص للمرتبطة PDBFE كوانتياً.

PDBFE	Quantum Value (IM) nm	Quantum Value (PDBFE) nm
$\pi-\pi^*$	230/290	278/298
$n-\pi^*$	305	312

وبناءً على ماسبق ومن خلال المقارنة تم اعتماد المرتبطة PDBFE بالموضع المفروق أساس لبناء الدراسة التجريبية.

4- الدراسة التجريبية (Experimental Study):

❖ اصطناع المرتبطة (PDBFE) ومعداتها:

اصطناع المرتبطة (PDBFE) :

PDBFE= (Phenylene 1,4-Diazometin Base (Furanylazometin ethyl))

المرحلة الأولى:

- وُضع في دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (250 ml) مزود بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس (0.134 gr ,1mmol) من 4،1- البنزن دي الدهيد المذاب في (15 ml) ميثانول مطلق وتم التحريك مع التسخين حتى تمام الانحلال.
- حُضر محلول (0.13 ml ,2mmol) من الايتلين دي أمين في (5 ml) ميثانول مطلق، ثم تمّت اضافة هذا المحلول ببطء إلى محلول 4،1- البنزن دي الدهيد مع التسخين للدرجة (65 °C) والتحريك لمدة 6 ساعات.
- تُرك المزيج لمدة ساعة في درجة حرارة الغرفة ثم رُشح وغُسل بالماء المقطر والميثانول المطلق الساخن ومن ثم بالايتر الجاف (2 x 3ml).
- جُفف الناتج وحُسب المردود (99%).

المركب (IM) عبارة عن راسب أصفر، قمنا بقياس درجة الانصهار وكانت 230 (°C) وهذه الدرجة تختلف عن درجات انصهار المواد الأولية التي تبلغ بالنسبة

اصطناع ودراسة كوانتية وظيفية لمشتق 1,4-بنزن دي الدهيد ومعقداته المعدنية مع الأيونات
[Co(II), Cu(II), Cd(II)]

لمركب 1,4- البنزن دي الدهيد (115°C) مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد.

المرحلة الثانية:

➤ وُضع في دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (250 ml) مزود بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس (0.218 gr, 1mmol) من مركب (IM) في (20 ml) ميثانول مطلق وتم التحريك مع التسخين لمدة ساعة حتى تمام الانحلال.

➤ حُضر محلول (0.17 ml, 2mmol) من الفورفورال في (5 ml) ميثانول مطلق، ثم تمت اضافة هذا المحلول ببطء إلى محلول مركب (IM) مع التسخين للدرجة (65°C) والتحريك لمدة 24 ساعة.

➤ تُرُك المزيج لمدة ساعة في درجة حرارة الغرفة ثم رُشح وُغسل بالماء المقطر والميثانول المطلق الساخن ومن ثم بالايتر الجاف (2 x 3ml).

➤ جُفف الناتج وحُسب المردود (97.8%).

المرتبطة عبارة عن بودة بنية اللون، جيدة الانحلال في الإيثانول. قمنا بقياس درجة الانصهار للمرتبطة ولو حظ أنه حتى الدرجة (360°C) لم يحدث للمادة أي انصهار وهذه الدرجة تختلف عن درجة انصهار المركب (IM) مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد، كما تم التأكد من نقاوة المرتبطة الناتجة L باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) وذلك في جملة دي كلورو الإيثان و ميثانول (25:75).

تحضير المعقدات المعدنية باستخدام المرتبطة (PDBFE) مع أيونات [Co(II), Cu(II), Cd(II)] :

تم تحضير المعقدات وفق الطريقة الآتية:

➤ وُضع في دورق كروي ذو فتحة واحدة سعة (250 ml) مزود بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس (0.374 gr, 1mmol) من المرتبطة (PDBFE) في (20 ml) ايثانول مطلق وتم التحريك لمدة ساعة.

- لتحضير محلول كلوريد الملح ، وُضع (2mmol) من كلوريد المعدن اللامائي في أربينة مع (25 ml) ايثانول مطلق ثم تمّ التسخين لدرجة (70 °C) مع التحريك لمدة نصف ساعة.
- أُضيف محلول ملح المعدن ببطء إلى محلول (PDBFE) وتم التحريك مع التسخين (70 °C) لمدة 4 ساعات ، ثمّ تُرك المحلول ليرقد إلى اليوم التالي.
- رُشح مزيج التفاعل وُغسل بالماء المقطر ثم بالإيثانول المطلق الساخن (3ml x 2) ثم بالإيتر الجاف (2x 3ml).
- جُفف الناتج وهو عبارة عن راسب وحُسب المردود .

الجدول(10): يبين المردود واللون للمرتبطة ومعداتها.

Comp.	Formulas (MW)	Color	Yield (%)
IM	$C_{12}H_{18}N_4$ (218 g.mol ⁻¹)	Yellow أصفر	99
PDBFE	$C_{22}H_{22}N_4O_2$ (374g.mol ⁻¹)	Brown بني	97.8
$[Co_2(L)Cl_2]Cl_2$	$C_{22}H_{22}N_4O_2Cl_4Co_2$ (633.86g.mol ⁻¹)	orange برتقالي	85
$[Cu_2LCl_4]$	$C_{22}H_{22}N_4O_2Cl_4Cu_2$ (647.1g.mol ⁻¹)	Green أخضر	82
$[Cd_2LCl_4]$	$C_{22}H_{22}N_4O_2Cl_4Cd_2$ (740.82g.mol ⁻¹)	Brown بني	87

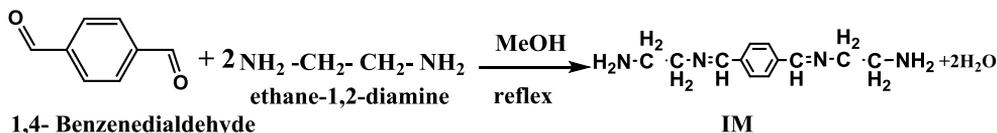
❖ النتائج والمناقشة (Results and Discussion)

■ توصيف المرتبطة (PDBFE) ومعقداتها المعدنية:

تمت دراسة بنية المرتبطة والمعقدات المحضرة بوساطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ضمن المجال، ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) وباستخدام بروميد البوتاسيوم KBr وأيضاً مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) حيث تم تسجيل الأطياف للمركبات المدروسة باستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض (1cm) [13,14].

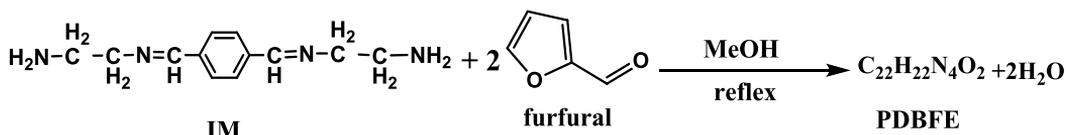
توصيف المرتبطة (PDBFE) :

حُضرت المرتبطة (PDBFE) على مرحلتين، المرحلة الأولى: من تفاعل تكاثف اتيلين دي أمين مع 1,4- البنزن دي ألدهيد وبوجود الميثانول كمذيب، وفق التفاعل الآتي:



المرحلة الثانية : تكاثف ناتج المرحلة الأولى مع الفورفورال بوحود الميثانول كمذيب،

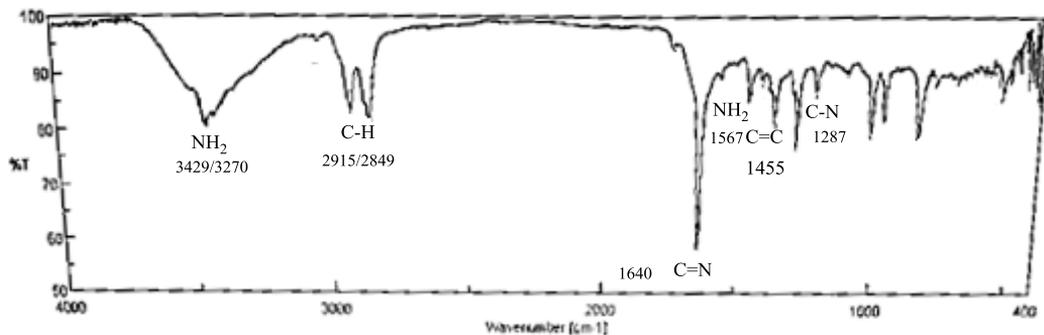
وفق التفاعل الآتي:



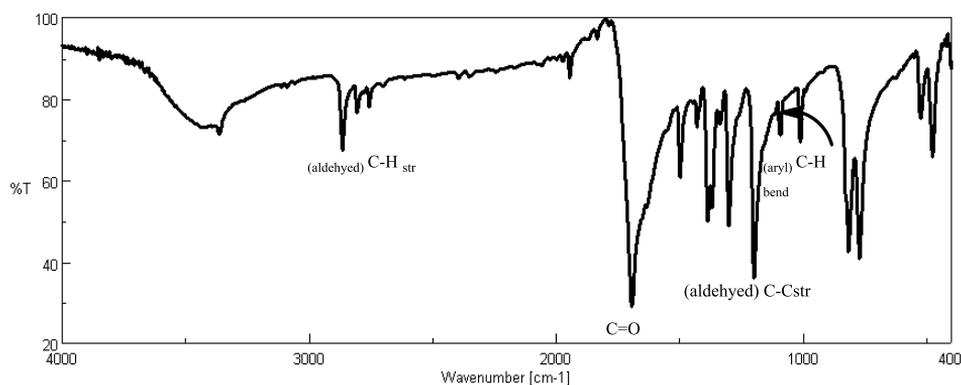
أولاً: باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة (PDBFE):

تبيّن من خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة IM ومقارنته مع طيف المادة الأولية ل 1,4- البنزن دي ألدهيد الشكل (19) نلاحظ اختفاء إشارة زمرة (C=O) وظهور عصابة امتصاص عند (1640 cm^{-1}) عائدة لامتطاط زمرة (C=N)

(وعصابتى امتصاص عند $(3429/3270 \text{ cm}^{-1})$ عائدة لامتطاط NH_2 وعصاية امتصاص عند (1567 cm^{-1}) عائدة لحنى NH_2 .



الشكل (19) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (IM)

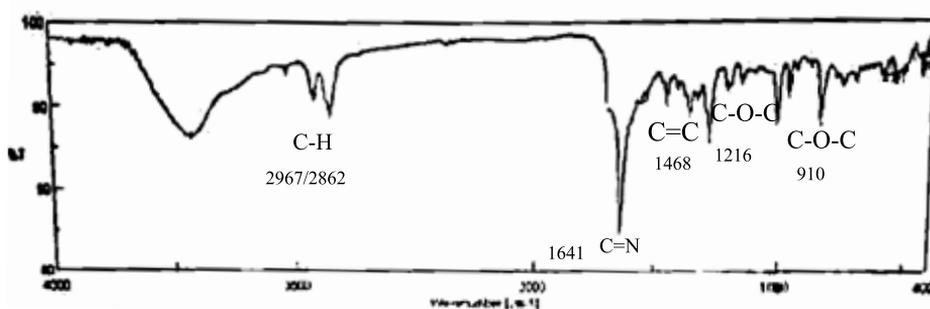


الشكل (20) : طيف الأشعة تحت الحمراء التجريبي لمركب 4،1- البنزن دي الدهيد $(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2)$

الجدول (11): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمرتبطة IM.

IM	Quantum Value cm^{-1}	Experimental value cm^{-1}
C-H	2963	2915
C=N _{st.}	1708	1640
NH ₂ bend	1656	1567
C=C _{st}	1446	1455
C-N	1029	1014
NH ₂	834	754

تبين من خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء المرتبطة PDBFE الشكل (21) ومقارنته مع طيف المادة الأولية للفورفورال نلاحظ اختفاء إشارة زمرة (C=O) وظهور عصابة امتصاص عند (1641 cm⁻¹) عائدة لامتطاط زمرة (C=N) واختفاء عصابات امتصاص (NH₂) وعصابة امتصاص عائدة لحنى (NH₂) وظهور إشارة الفورفورال (C-O-C) عند (910 / 1216 cm⁻¹) مما يؤكد تشكل المرتبطة PDBFE.



الشكل (21) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (PDBFE)

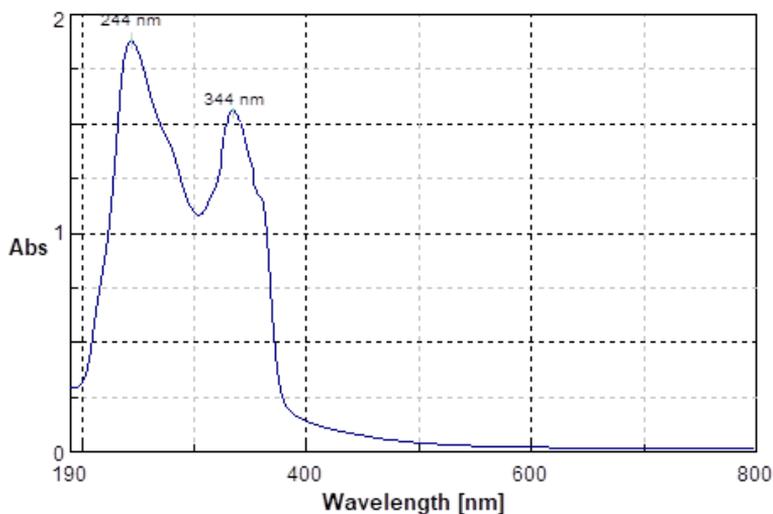
الجدول (12): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمرتبطة PDBFE كوانتياً وتجريبياً .

PDBFE	Quantum Value cm ⁻¹	Experimental value cm ⁻¹
C-H _{st.}	2988	2967
C=N _{st.}	1700	1641
C=C _{st}	1446	1468
C-O-C	1214/903	1216/910

بمقارنة القيم التجريبية مع القيم الكوانتية لأهم المجموعات الوظيفية، نلاحظ تقارب بين القيم التجريبية والقيم المحسوبة كوانتياً بحيث الفرق في القيم أقل من 100 درجة وفق الجدول (12).

ثانياً: باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis)**للمرتبطة (PDBFE):**

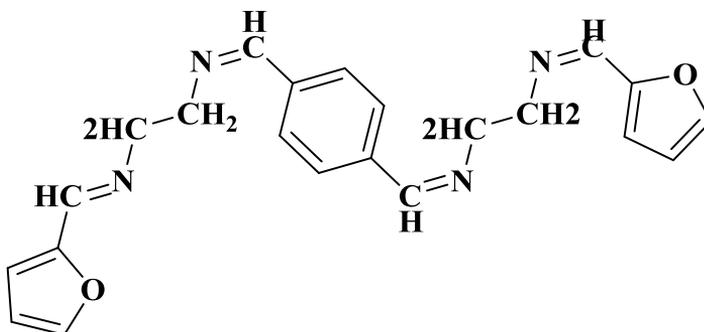
سجلت عصابات الامتصاص في الطيف التجريبي المدروس في مذيب الإيثانول وباستخدام خلية كوارتز ذات عرض (1cm) وعند درجة حرارة الغرفة الموضح في الشكل (22) نلاحظ ظهور عصابة عند (344 nm) ناتجة عن الانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة وجود أزواج إلكترونات حرة على نتروجين مجموعة الازوميثين وعند (244 nm) ناتجة عن الانتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية (C=N) و (C=C) العائدة للحلقة العطرية على التوالي.

**الشكل (22) : طيف (UV-Vis) للمرتبطة (PDBFE):**

الجدول (12) : قيم عصابات الامتصاص المرتبطة PDBFE كوانتياً وتجريبياً .

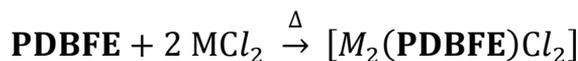
PDBFE	Quantum Value nm	Experimental value nm
$\pi-\pi^*$	278/298	244
$n-\pi^*$	312	344

اعتماداً على الدراسة الطيفية للمرتبطة المحضرة (PDBFE)، نقتح البنية الهندسية على الشكل الآتي:



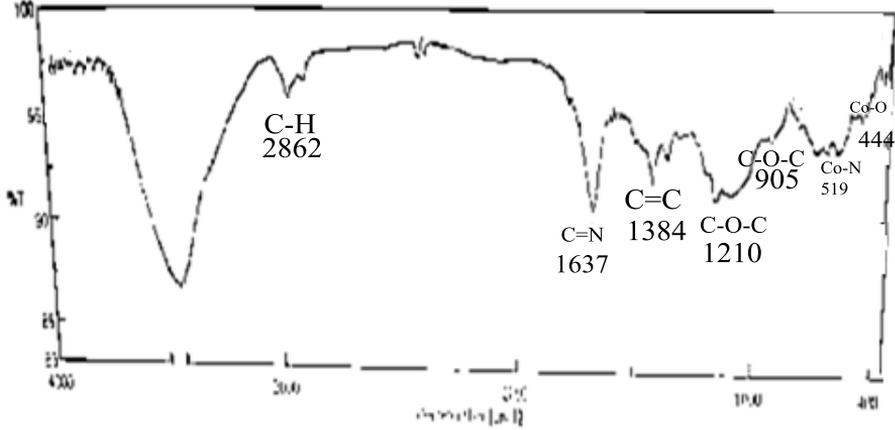
الشكل (23): البنية الهندسية المقترحة للمرتبطة (PDBFE).

توصيف المعقدات المعدنية ذات الصيغة العامة $[M_2(PDBFE)Cl_4]$ باستخدام المرتبطة المحضرة (PDBFE) و أملاح كلوريدات المعادن اللامائية ذات الصيغة العامة $[MCl_2]$ حيث $M = Co(II), Cu(II), Cd(II)$ ، تمّ الحصول على معقدات معدنية بنسبة $(MCl_2 : PDBFE) (2:1)$ على التوالي ، وفق التفاعل الآتي:



دراسة بنية معقد الكوبالت Co(II) مع المرتبطة PDBFE :

أولاً: باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد

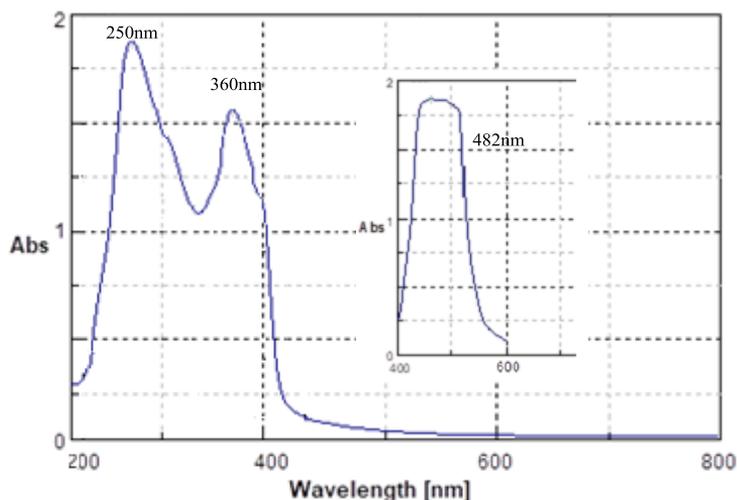


الشكل (24): طيف IR للمعقد $[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

في طيف (FT-IR) نلاحظ انزياح عصابة امتصاص الرابطة (C=N) من القيمة (1641 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (1637 cm^{-1}) في المعقد ، وهذا دليل على تساند ذرتي النتروجين في المرتبطة مع أيون الكوبالت ، أما عصابة الامتصاص التابعة للرابطة (C-O-C) انزاحت من القيمة $(1216/910 \text{ cm}^{-1})$ إلى القيمة

$(1210/905 \text{ cm}^{-1})$ في المعقد أي أن ذرة الأكسجين شارك في التساند مع المعدن ، مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون المعدني Co^{2+} مع المرتبطة (PDBFE) يتم من خلال ذرات النتروجين و الأكسجين وذلك إثر انزياح العصابة العائدة لكل منهما نحو الأعداد الموجية الأقل مقارنة مع طيف المرتبطة الحرة.

ثانياً: باستخدام مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية
للمعقد $[Co_2(L)Cl_2]Cl_2$:

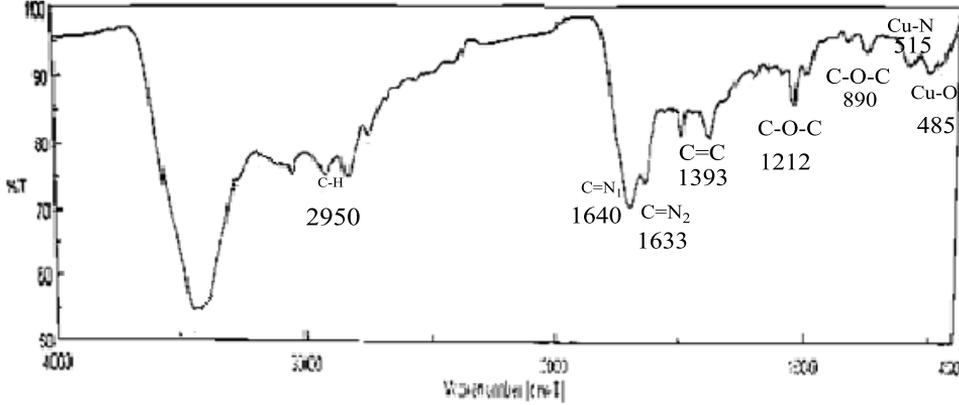


الشكل (25): طيف (UV-Vis) للمعقد $[Co_2(L)Cl_2]Cl_2$.

عند تسجيل طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) للمعقد $[Co_2(L)Cl_2]Cl_2$ الشكل (25) نلاحظ قمتين عائدتان للمرتبطة عند (360 nm) ناتجة عن الانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) ، و عند (250 nm) ناتجة عن الانتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) حيث تم انزياح الأطوال الموجية مقارنة عما هو عليه في حالة المرتبطة وذلك نتيجة التساند مع الأيون المعدني ، وظهرت قمة جديدة عند (482 nm) تعود لانتقالات (d-d).

دراسة بنية معقد النحاس (II) مع المرتبطة PDBFE :

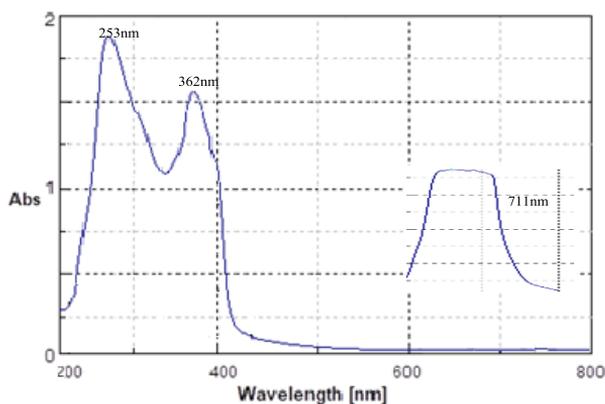
أولاً: باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد

: $[\text{Cu}_2(\text{PDBFE})\text{Cl}_4]$ الشكل (26): طيف IR للمعقد $[\text{Cu}_2(\text{PDBFE})\text{Cl}_4]$.

في طيف (FT-IR) للمعقد نلاحظ انزياح عصابة امتصاص الرابطة (C=N) من القيمة (1641 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة ($1640/1633 \text{ cm}^{-1}$) في المعقد أي أنه لدينا عصابتين ، حيث أن تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون النحاس من خلال الزوج الالكتروني الحر يؤدي إلى اضعاف الرابطة وتناقص الطاقة اللازمة لاهتزازها وبالتالي انزياح امتصاص الرابطة بين الكربون والنتروجين نحو الأعداد الموجية الأقل ، وهذا دليل على تساند ذرة نتروجين في المرتبطة مع أيون النحاس ، أما عصابة الثانية فهي لامتناص الرابطة (C=N) غير مشاركة في التساند، وانزياح عصابة الامتناص التابعة للرابطة (C-O-C) من القيمة ($1216/910 \text{ cm}^{-1}$) إلى القيمة ($1212/890 \text{ cm}^{-1}$) في المعقد وهذا دليل على تساند ذرة النتروجين وذرة الأكسجين مع أيون المعدن ، مما سبق يمكن القول بأن

تساند الأيون المعدني Cu^{2+} مع المرتبطة (PDBFE) يتم من خلال ذرة نتروجين وذرة الأكسجين وذلك إثر انزياح العصابة العائدة لكل منهما نحو الأعداد الموجية الأقل مقارنة مع طيف المرتبطة الحرة.

ثانياً: باستخدام مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$:

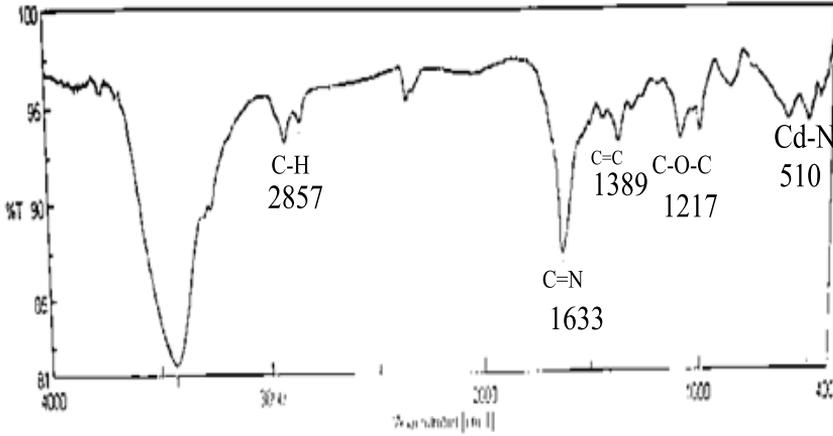


الشكل (27): طيف (UV-Vis) للمعقد $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$.

عند تسجيل طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) للمعقد $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$ الشكل (27) نلاحظ قمتين عائدتان للمرتبطة عند (362 nm) ناتجة عن الانتقالات $(n \rightarrow \pi^*)$ ، و عند (253 nm) ناتجة عن الانتقالات $(\pi \rightarrow \pi^*)$ حيث تم انزياح الأطوال الموجية مقارنة عما هو عليه في حالة المرتبطة وذلك نتيجة التساند مع الأيون المعدني ، وظهرت قمة جديدة عند (711 nm) تعود لانتقالات (d-d).

دراسة بنية معقد الكوبالت Cd(II) مع المرتبطة PDBFE :

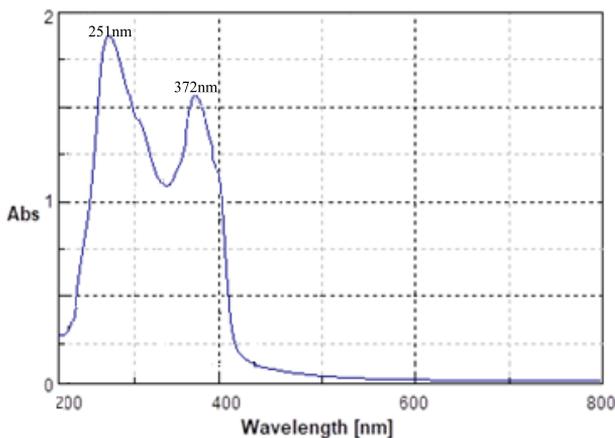
أولاً: باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد [Cd₂(L)Cl₂]Cl₂



الشكل (28): طيف IR للمعقد [Cd₂(L)Cl₂]Cl₂.

في طيف (FT-IR) للمعقد نلاحظ انزياح عصابة امتصاص الرابطة (C=N) من القيمة (1641 cm⁻¹) في المرتبطة إلى القيمة (1633 cm⁻¹) في المعقد ، وهذا دليل على تساند ذرة نتروجين في المرتبطة مع أيون الكاديوم ، أما عصابة الامتصاص التابعة للرابطة (C-O-C) من القيمة (1216 cm⁻¹) إلى القيمة (1217 cm⁻¹) في المعقد أي أن ذرة الأكسجين لم تشارك في التساند مع المعدن ، مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون المعدني Cd²⁺ مع المرتبطة (PDBFE) يتم من خلال ذرات نتروجين وذلك إثر انزياح العصابة العائدة لكل منهما نحو الأعداد الموجبة الأقل مقارنة مع طيف المرتبطة .

ثانياً: باستخدام مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[Cd_2(L)Cl_2]Cl_2$:



الشكل (29): طيف (UV-Vis) للمعقد $[Cd_2(L)Cl_2]Cl_2$.

عند تسجيل طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis) للمعقد $[Cd_2(L)Cl_2]Cl_2$ (الشكل 29) نلاحظ قمتين عائدتان للمرتبطة عند (372 nm) ناتجة عن الانتقالات $(n \rightarrow \pi^*)$ ، و عند (251 nm) ناتجة عن الانتقالات $(\pi \rightarrow \pi^*)$ حيث تم انزياح الأطوال الموجية مقارنة عما هو عليه في حالة المرتبطة وذلك نتيجة التساند مع الأيون المعدني .

يبين الجدول (13) مقارنة الخصائص الطيفية للمرتبطة (PDBFE) ومعقداتها مع الكوبالت والنحاس والكاديوم باستخدام الأشعة تحت الحمراء، والجدول (14) مقارنة الخصائص الطيفية للمرتبطة (PDBFE) ومعقداتها المعدنية باستخدام الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

الجدول (13): الخصائص الطيفية للمرتبطة (PDBFE) ومعقداتها مع الكوبالت والنحاس والكاديوم باستخدام الأشعة تحت الحمراء.

Comp	$\nu(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$
L	2967/2862	1641	1284	1216/910	-	-
$[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	2923/2862	1637	1272	1210/905	519	444
$[\text{Cu}_2\text{LCl}_4]$	3038/2950	1640/1633	1290	1212/890	515	485
$[\text{Cd}_2(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	2924/2857	1633	1274	900/1217	510	-

الجدول (14): الخصائص الطيفية للمرتبطة (PDBFE) ومعقداتها المعدنية باستخدام الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

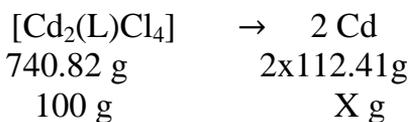
Comp	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$d \rightarrow d$
L	244 nm	344 nm	-----
$[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	250 nm	360 nm	482 nm
$[\text{Cu}_2\text{LCl}_4]$	253 nm	362 nm	711 nm
$[\text{Cd}_2(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	251 nm	372 nm	-----

• الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية:

تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية المحضرة وفق الطريقة الآتية:
يحل (0.01g) من المعقد المعدني المحضر مع كمية مناسبة من الميثانول، و يضاف كمية من محلول نترات الفضة الممددة بالماء المقطر $AgNO_3$ مع التحريك ، فتشكل راسب في معقدي الكوبالت والكاميوم مما دل على وجود الكلور في الكرة الخارجية، وعدم تشكله في معقد النحاس مما يدل على عدم وجود الكلور في الكرة الخارجية ، تم ترشيح المحلول للتخلص من راسب $AgCl$ ثم خربت المعقدات السابقة بإضافة (0.5 ml) من حمض الأزوت مع التسخين ثم يضاف عدة قطرات من محلول نترات الفضة، فنلاحظ تشكل راسب من كلوريد الفضة في معقدات الكوبالت والنحاس والكاميوم مما يدل على وجود الكلور في الكرة الداخلية لهذه المعقدات.

• تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

لقد تمت دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية من خلال طريقة الترميد حيث يتم ترميد المعقد عند درجة عالية من الحرارة $800^\circ C$ كما يأتي:
تم أخذ 0.0112 g من معقد الكادميوم وأضيف إليه 1.5ml من حمض الأزوت المركز ثم الترميد حتى الدرجة $800^\circ C$ ولمدة ساعة ونصف ، فيتشكل لدينا أوكسيد الكادميوم CdO وكان وزنه 0.0037 g



$$X = 30.34\%$$

$$Cd\% = \frac{m(CdO) \cdot M(Cd)}{m \cdot M(CdO)} \times 100$$

$$Cd\% = \frac{0.0037 \cdot 112.41}{0.0112 \cdot 128.41} \times 100 = 28.92\%$$

وهذا يؤكد أن معقد الكادميوم هو معقد ثنائي النوى ويملك الصيغة $[Cd_2(L)Cl_2]Cl_2$.

الجدول (15) : نسبة المعدن في المعقدات

Comp	Metal ratio	
	Calculated%	(Found)%
[Co ₂ (L)Cl ₂]Cl ₂	19.08	18.59
[Cu ₂ (L)Cl ₄]	19.7	16.7
[Cd ₂ (L)Cl ₂]Cl ₂	30.34	28.92

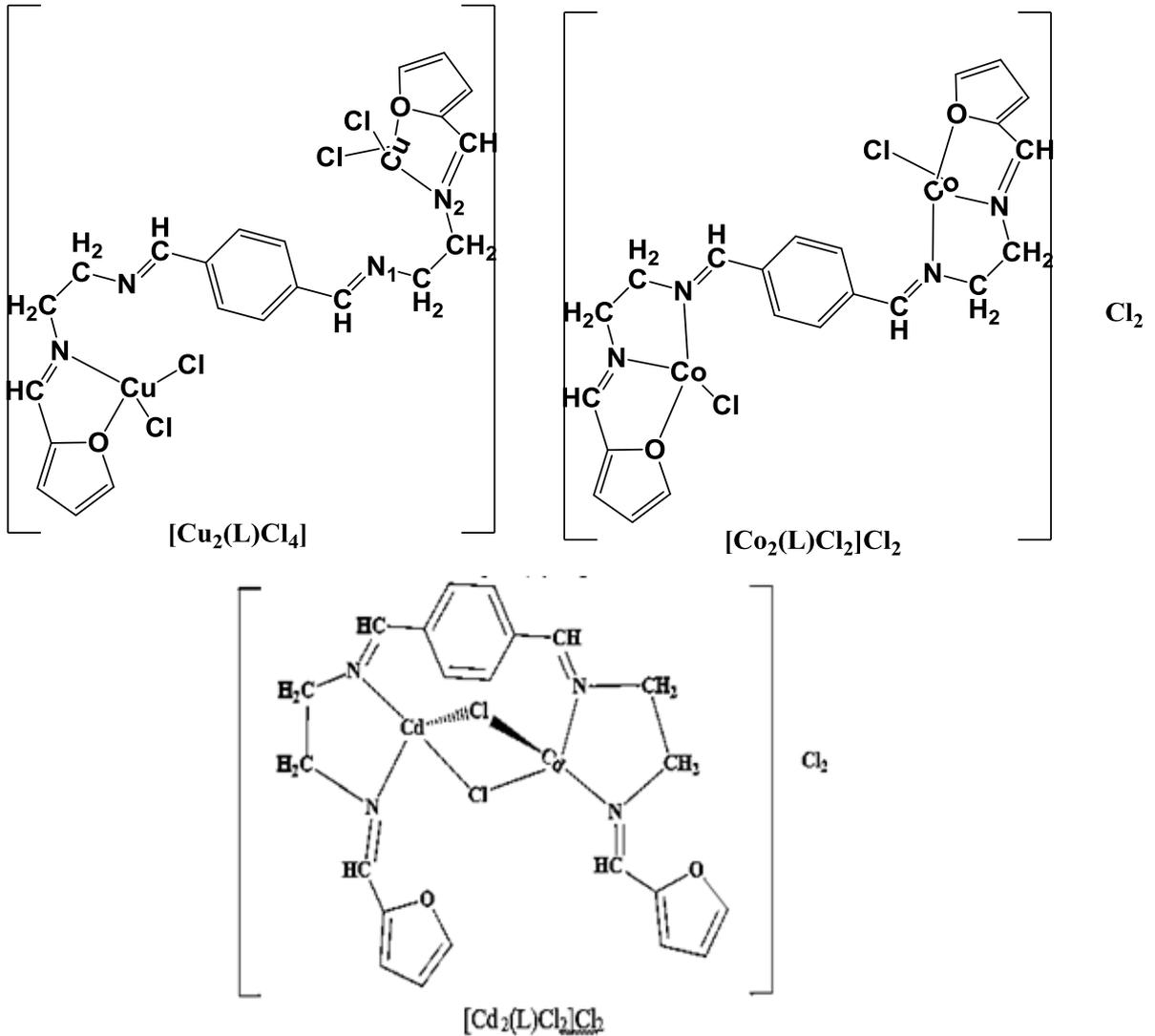
كما تم قياس الناقلية الكهربائية عند التركيز ($10^{-3}M$) حيث تبين بأن بعضها يملك خصائص كهربيية أي انها تتأين في المحلول وبعضها لاهربيية، كما يبين الجدول(16).

الجدول (16) : قيم الناقلية الكهربائية للمعقدات

Comp	electrical conductivity (μs)
L	0
[Co ₂ (L)Cl ₂]Cl ₂	250
[Cu ₂ (L)Cl ₄]	27
[Cd ₂ (L)Cl ₂]Cl ₂	242

نتيجة لما سبق واعتماداً على الدراسة الطيفية للمعقدات المحضرة ، نقتح الصيغة الجزيئية العامة لهذه المعقدات على الشكل الآتي $[M_2(PDBFE)Cl_2] Cl_2$ حيث ($M= Co(II), Cd(II)$) و $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$ وجميعها مستقرة وثابتة في الهواء الجوي وعددها التساندي (4) ، وهذا يتوافق مع الصيغة الكيميائية المنشورة المقترحة الشكل (30).

اصطناع ودراسة كوانتية وظيفية لمشتق 1,4-بنزن دي ألدهيد ومعقداته المعدنية مع الأيونات
[Co(II) ,Cu(II) ,Cd(II)]



الشكل (30): الصيغة الكيميائية المنشورة المقترحة للمعقدات المحضرة.

5- النتائج:

1. درس تفاعل تشكل المرتبطة (PDBFE) كوانتياً.
2. حُسبت أطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) والأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) كوانتياً.
3. اصطنعت مرتبطة جديدة لمشتق 4,1-بنزن دي ألدهيد وسجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) والأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) وتم مقارنتها مع الأطياف الكوانتية حيث أظهرت النتائج توافق بين الطريقتين التجريبية والكوانتية.
4. تم اصطناع معقداتها مع كل من أيونات الكوبالت النحاس والكادميوم.
5. أظهرت الناقلية الكهربائية للمعقدات أن معقد كوبالت وكادميوم كهربيين بينما معقد نحاس غير كهربيين.
6. دُرست المعقدات المحضرة من خلال مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (IR) ومطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-VIS) و أظهرت نتائج الدراسة توافقاً مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة .

6- المراجع:

1. G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. Mc Cleverty, **"Comperhensive Coordination Chemistry"**, 1st ed., Pergamon Press, Oxford England, Vol. II, pp. 715–735(**1987**).
2. Nataliya E. Borisova, Marina D. Reshetova, and Yuri A. Ustynyuk, **'Metal-Free Methods in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Bases'** Received June 7, (**2006**).
3. Mojumdar SC, Melnik M, Jona E." **Thermal and spectral properties of Mg (II) and Cu (II) complexes with heterocyclic N-donor ligands"**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.(**2000**) Feb 1;53(2):149–60.
4. Mu JX, Shi YX, Yang MY, Sun ZH, Liu XH, Li BJ, Sun NB. Design, **synthesis, DFT study and antifungal activity of pyrazolecarboxamide derivatives.** Molecules. (**2016**) Jan 8;21(1):68.
5. Becke A.D. , **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,** Phys. Rev. A38 (**1988**) p.3098.

6. Le C. , Yang W. , Parr R.G., *Development of the Colle–Salvetti correlation–energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B37 (1988) p.785.
7. Frisch M.J. , et. al: *GAUSSIAN 03, Revision B.05*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).
8. Frisch M. J. , et.al : *GAUSSIAN 09, Revision A.02* Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
9. Frisch M. J. , et.al : *GAUSSIAN 09, Revision D.01*Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2013).
10. Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, *GaussView 5.0.8*, Semichem, Inc.(2000–2008)
11. Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, *GaussView 6.0.16*, Semichem, Inc. (2000–2016)
12. Konakanchi R, Haribabu J, Prashanth J, Nishtala VB, Mallela R, Manchala S, Gandamalla D, Karvembu R, Reddy BV, Yellu NR, Kotha LR. *Synthesis, structural, biological evaluation, molecular docking and DFT studies of Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) complexes bearing heterocyclic thiosemicarbazone ligand*. Applied Organometallic Chemistry. (2018) Aug;32(8):e4415.

13. Rogojerov M, Jordanov B, Keresztury G. **Vibrational analysis of terephthalaldehyde from its IR and Ramanspectra in isotropic and anisotropic solutions.** Journal of Molecular Structure. (2000) Sep 5; 550:455–465.
14. Islam MS. **Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of complexes of Cu (II), Ni (II), Zn (II), Pb (II), Co (II), Mn (II), and U (VI) containing bidentate Schiff base of [S-Methyl-3-(4-methoxybenzylidene) dithiocarbazate].** Russian Journal of General Chemistry. (2015) Apr;85(4):979–83.

اصطناع مشتق شيف جديد للبنزويين من خلال تفاعله مع 2-أمينو البيريدين

¹سعاد السليمان، ²د. رشدي مدور، ³د. ثناء شريطح

ملخص البحث

أدى تفاعل البنزويين مع 2-أمينو البيريدين بدرجة غليان المذيب (التولوين) لمدة 13 ساعة غير متواصلة إلى تشكل مشتق شيف جديد للبنزويين، و تمت تنقية الناتج بإعادة البلورة بالميتانول والحصول ع مردود جيد. وحددت بنيته الجزيئية باستخدام مطيافية الطنين النووي المغناطيسي (FT-IR، ¹H-NMR، ¹³C-NMR). ودرست الفعالية البيولوجية للناتج على نوعين من الجراثيم الشائعة والممرضة سريرياً E.Col، و *Steaphylococcus*؛ حيث تبين للناتج قدرة تثبيطية كبيرة تجاه نمو جرثومة E.Col، وقدرة تثبيطية لا بأس بها اتجاه *Steaphylococcus* مقارنة بالمادة المرجعية الجنتاميسين.

الكلمات المفتاحية: بنزويين، 2-أمينو البيريدين، أزو متين بنزويين، قطر التثبيط .

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

² أستاذ مساعد- قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة البعث

³ أستاذ مساعد- قسم الكيمياء- كلية العلوم الثانية - جامعة البعث

Synthesis of a new benzoin Schiff derivative by its Reaction with 2-aminopyridine

¹Suaad Al Sluiman , ²Rushdi Madwar , ³Thanaa shriteh

Abstract

The reaction of benzoin with 2-aminopyridine at the boiling point of the solvent (toluene) for 13 non-continuous hours led to the formation of a new Schiff derivative of benzoin, and the product was purified by recrystallization with methanol and a good yield was obtained. Its molecular structure was determined using nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR, ¹³C-NMR), and FT-IR spectroscopy).

The biological activity of the product was studied on two types of common and clinically pathogenic bacteria, E.Col and Steaphylococcus; Where the product showed a significant inhibitory ability towards the growth of E.Col, and a significant inhibitory ability towards Steaphylococcus compared to the reference substance gentamicin.

Keywords: Benzoine, 2-aminopyridine, azo methyl benzoine, inhibition diameter.

¹ Organic Chemistry Master Student, Chemistry Department, Faculty of Science, Al Baath University

² Associate Professor, Chemistry Department, Faculty of Science, AL Baath University

³ Associate Professor, Chemistry Department, Faculty of Science, AL Baath University

1- مقدمة:

تعد مشتقات البنزويين من المركبات الهامة في المجالات الصناعية والدوائية، حيث اصطناع مثل هذه المشتقات من المواضيع المهمة التي يتوجب التوسع بدراستها، وخاصة مشتقات شيف، نظراً لأهميتها الدوائية والبيولوجية.

ينتج البنزويين من تكاثف البنز ألدهيد، وهو مركب فعال ضوئياً ويتواجد على شكل زوجين متخاليفين، (R بنزويين)، (S بنزويين).

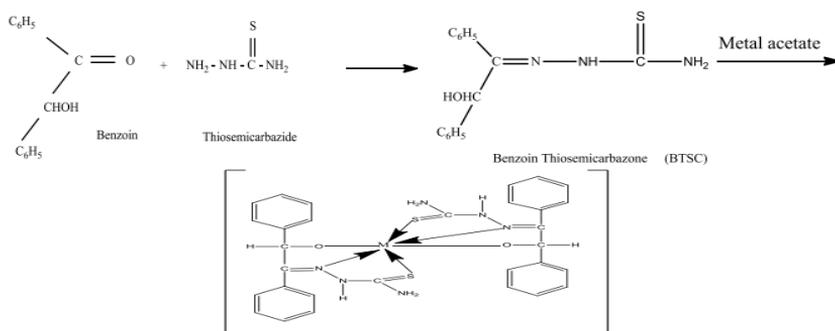
ولا يدخل البنزويين في تكوين الراتينج بنزوييني المستخرج من الأشجار البنزوينية (الأصطركيات) حيث أن المادة المكونة لها هي حمض البنزويك.

و ورد ذكر البنزويين لأول مرة عام 1832 من خلال أبحاث يوستوس فون ليبينغ وزملائه المتعلقة بزيت اللوز المر، وهو بنز ألدهيد مع كمية قليلة من حمض الهيدروسيانيك [1-2].

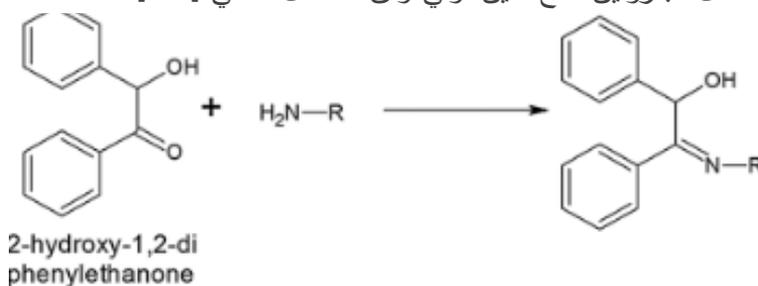
يستخدم البنزويين بشكل اساسي كمادة بادئة لإنتاج البنزل وهو بادئ ضوئي، وتسير عملية التحول عن طريق التأكسد العضوي باستخدام أيون النحاس الثنائي، أو حمض النتريك [3].

وفي عام 2016 قام العالم Hossain Mohammad Zakir ومجموعة من زملائه بتحضير أساس شيف للبنزويين وفق التفاعل التالي [4,5] :

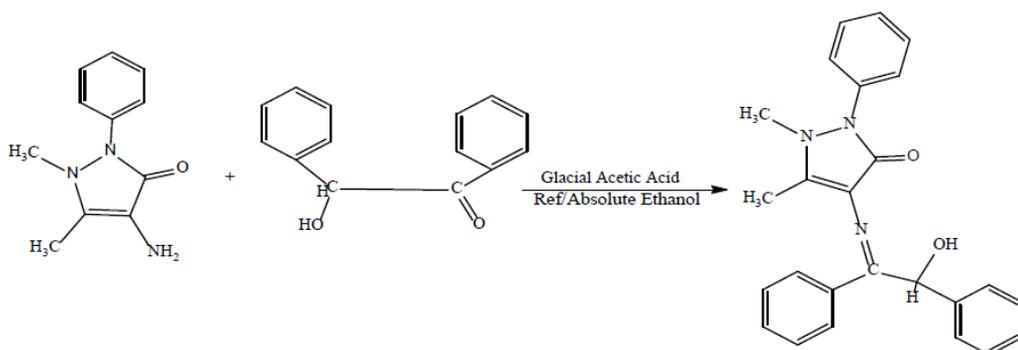
اصطناع مشتق شيف جديد للبنزوينين من خلال تفاعله مع 2-أمينو البيريدين



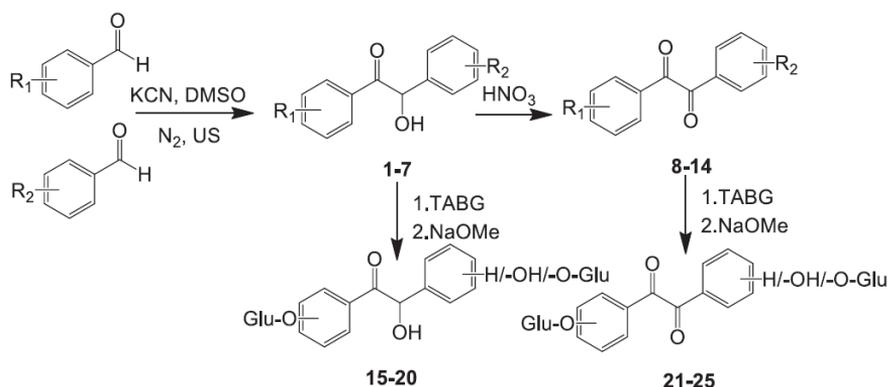
تم في عام 2018 من قبل الباحث Prasanth اصطناع بعض مشتقات البنزوينين من خلال تفاعل البنزوينين مع أمين أولي وفق التفاعل التالي [6,7]:



وفي عام 2019 تم من قبل مجموعة من الباحثين تحضير أساس شيف للبنزوينين وفق التفاعل التالي [8,9]:



وفي عام 2021 تم اصطناع مشتقات غلايكوزيدية لكل من البنزيل والبنزوينين ذات فعالية بيولوجية [10]:



2- الهدف من البحث:

تعتبر مشتقات البنزوين نوعاً هاماً من المركبات الكيميائية، مما جعل اصطناعها محط اهتمام العلماء، نظراً لما تشغله من أهمية في المجال الطبي حيث تلعب مثبثاً لفعالية الجراثيم ومضادات للسرطان لذا يهدف هذا البحث إلى:

1- تحضير مشتق جديد للبنزوين انطلاقاً من تفاعله مع 2-أمينو البيريدين مخبرياً وفصل الناتج وتنقيته .

2 - التأكد من هوية الناتج من خلال تحديد بنيته الجزيئية باستخدام أطياف ¹³C-NMR

¹H-NMR، وظيف الأشعة تحت الحمراء (IR)

3-دراسة الفعالية البيولوجية للناتج اتجاه نوعين من الجراثيم (*E.Coli*) (*Staphylococcus Aureus*)

3- مواد وطرائق البحث:

3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

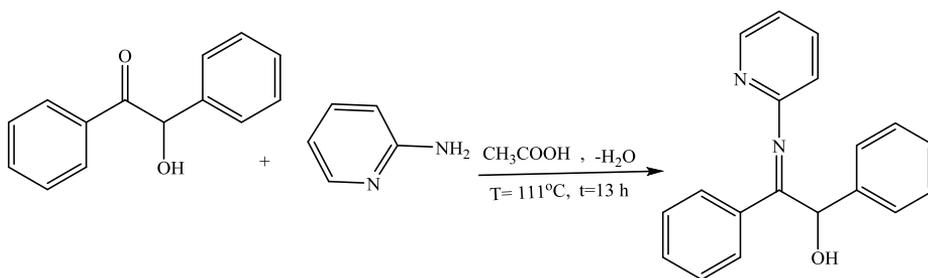
- قيست درجات الانصهار للمشتق الجديد بطريقة الأنبوب الشعري من خلال جهاز Electrothermal Melting Point Apparatus الموجود في المخبر المركزي.
- كما سجلت أطياف $(^1\text{H}, ^{13}\text{C})\text{NMR}$ (المشتق الجديد على جهاز طيف الطنين المغناطيسي النووي (400MHz) (الموجود في إيران) .
- سجلت أطياف IR على جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR-410) حيث يمكن استخدامه لإجراء عمليات المسح الطيفي في المجال $(400-4000\text{ cm}^{-1})$ باستخدام KBr.
- صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F_{254} قياس 20×20 من شركة Merck الألمانية.
- جهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus .
- ميزان حساس من النوع Sartorius BL-210S .
- سخان مزود بمحرك 254nm,366nm مغناطيسي Agimatic P-Selecta .243
- مصباح UV مزود بلمبتين 254nm,366nm من شركة DESAGA الألمانية.

3-2-المواد الكيميائية المستخدمة:

بنزوين ، 2-أمينو البيريدين، ايتانول مطلق، أسيتو نتريل، دي ميتيل سلفوكسيد
DMSO ، حمض الخل الثلجي، ميتانول، N-هكسان، خلات الإيتيل .

3-3- تحضير مشتق جديد للبنزوين (أزو متين بنزوين بيريدين):

يضاف إلى حوجلة مصنفة ثنائية الفتحة سعة (100 ml) مزودة بحمام زيتي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (0.44gr،0.5mmol) بنزوين منحل بـ (24ml تولوين و 6 ml أسيتو نتريل) ، وبضع قطرات من حمض الخل الثلجي، و بعد مرور ربع ساعة تحريك يضاف (0.188gr ، 0.5mmol) 2-أمينو البيريدين منحل بـ (10ml) ايتانول. يُسخن مزيج التفاعل مع التحريك حتى تمام الانحلال وذلك عند درجة الحرارة (111°C)، ثم غليان مرتد لمدة 13 ساعة غير متواصلة، حيث تم مراقبة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) باستخدام جملة جرف (هكسان : خلات الإيتيل) (80% : 20%) ونقي الناتج بإعادة البلورة بالميتانول وجفف بديسكيتر لمدة 5 ساعات، فتم الحصول على راسب بني وزنه 0.35 gr درجة انصهاره C° (241 – 240) بمردود (58.63%).



3-4 دراسة الفعالية البيولوجية:

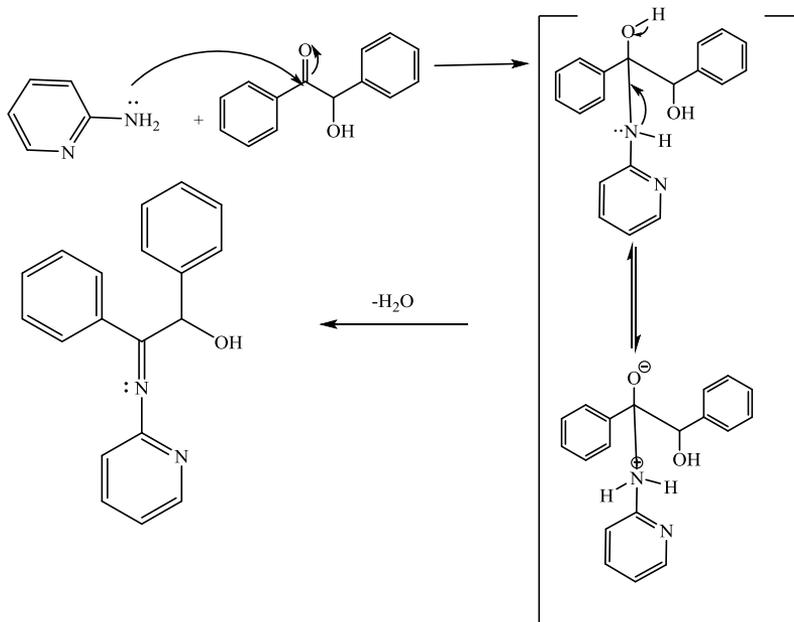
تمت دراسة النشاط البيولوجي للمركب المصنع في مخبر الجراثيم في معمل ميديكو على نوعين من البكتريا الممرضة سريريا: جرثومة إيجابية الغرام (*Staphylococcus Aureus S. T*)، وجرثومة سلبية الغرام (*E.Coli*) مزروعتان داخل طبقين من أطباق بتري (Petri) حاويتان على وسط مغذي نوع (agar medium 11).

وحضرت عينات من المركب المصنع بتركيزين ($50,100\mu\text{gr/l}$) باستخدام مذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، وعينة من المادة المرجعية (جنتاميسين) (GE) أيضاً بتركيز ($100\mu\text{gr/l}$) باستخدام المذيب نفسه، ووضعت العينات في كل طبق Petri التي تم إعدادها مسبقاً باستخدام أسطوانات من الفولاذ المقاوم للصدأ (stainless steel)، ثم وضعت الأطباق داخل حاضنة مدة (36) ساعة بدرجة حرارة الوسط الخلوي ($36.5-37^\circ\text{C}$).

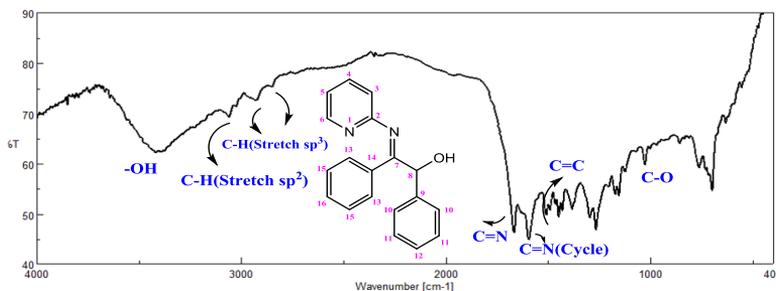
4- النتائج والمناقشة:

4-1- دراسة بنية الناتج أزو متين بنزوين بيريدين:

تم اصطناع مركب أزو متين بنزوين بيريدين من تكاثف البنزوين مع 2-أمينو البيريدين باستخدام مذيب التولوين عند الدرجة (111°C) وبوجود حمض الخل الثلجي، وفق الآلية التالية:



وحددت هوية الناتج باستخدام الطرائق الطيفية $^1\text{H-NMR}$ و (FT-IR) ، حيث أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (الشكل (1)) للمركب وجود عصابات امتصاص رئيسية عند الأعداد الموجية 1667Cm^{-1} عائدة لامتصاص مجموعة (C=N) ، وعند 3421Cm^{-1} تعود لـ (O-H) هيدروكسيلية وامتصاصات أخرى موضحة في الجدول (1).

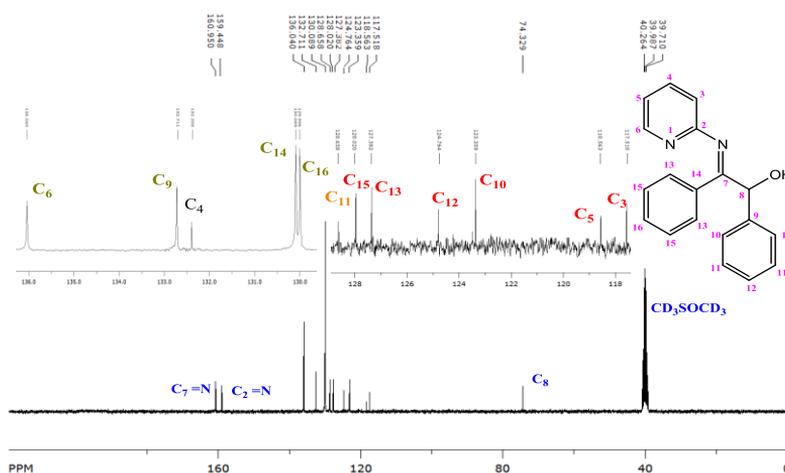


الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء للناتج

الجدول(1): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للنتاج

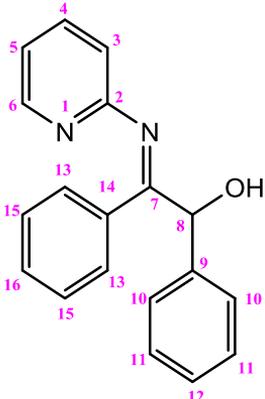
العدد الموجي $\nu(\text{Cm}^{-1})$	الزمرة الوظيفية
3421	O-H(Stretch Hydroxyl)
3060	C-H(Sp^2 Stretch)
2929-2840	C-H(Sp^3 Stretch)
1667	C=N
1511-1449	C=C
1028	C-O

كما سجل طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني الشكل (2) للمنتج في ثنائي ميثيل سيلفوكسيد المديتر (DMSO)، ويبين طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني- ^{13}C NMR باستخدام d6-DMSO للمركب الناتج عدة انزياحات تعود إلى ذرات كربون مختلفة في المركب الناتج، حيث ظهر انزياح عند (160.95 ppm) عائدة لمجموعة الأروميتين ($\text{C}_7=\text{N}$) وانزياحات عند(136.04, 132.71, 117.52ppm) تعود لذرات الكربون: ($\text{C}_6, \text{C}_9, \text{C}_3$) على الترتيب، بالإضافة لإنزياحات أخرى موضحة في الجدول (2).



الشكل(2): طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C -NMR للمنتج

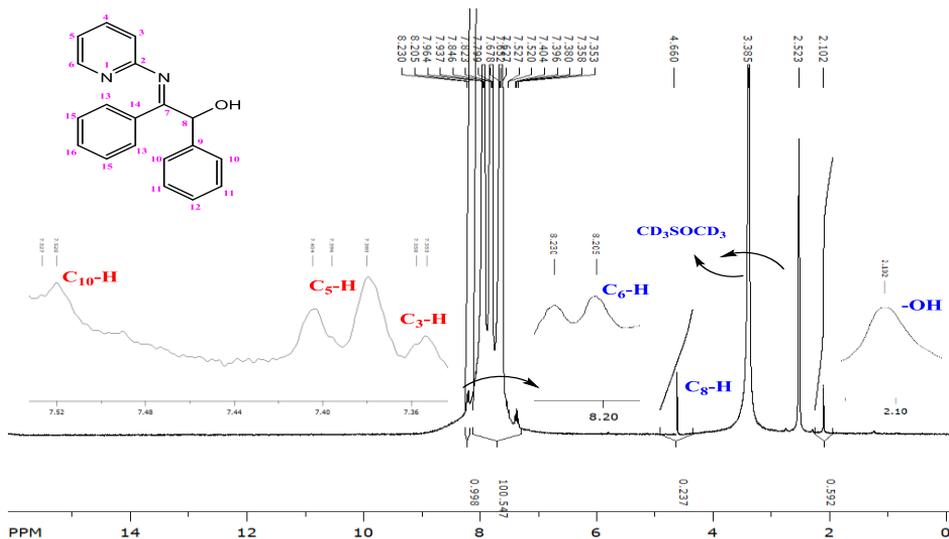
الجدول(2): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C :NMR للمنتج



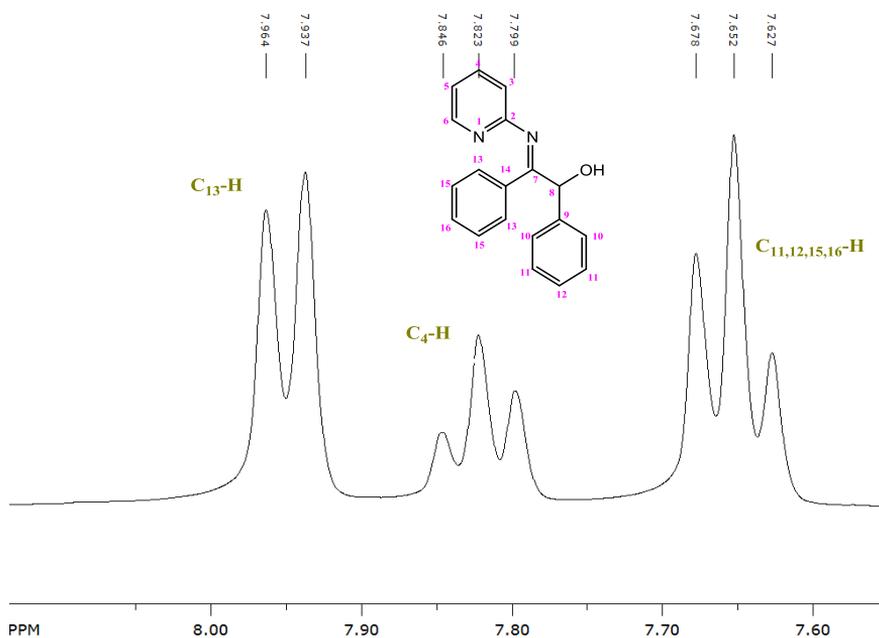
الانزياح الكيميائي ppm	No	الانزياح الكيميائي ppm	No
132.71	C9	159.45	C2=N
123.36	C10	117.52	C3
128.66	C11	132.36	C4
124.76	C12	118.56	C5
127.38	C13	136.04	C6
130.09	C14	160.95	C7=N
128	C15	74.33	C8
129.99	C16		

ويوضح الشكل (3) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للنتاج باستخدام مذيب ثنائي ميثيل سيلفوكسيد المديتر (DMSO)، إذ يظهر أربع اشارات ثنائية: عند (7.36 ppm, d,1H) تعود للبروتون المرتبط بالكربون (3)، و (8.23ppm, d,1H) لبروتون الكربون (6)، و (7.53ppm,d,2H) لبروتون الكربون (10)، و

(7.96ppm,d,2H) لبروتون ذرة الكربون (13)، بالإضافة لإتزياحات أخرى موضحة في الجدول (3).



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



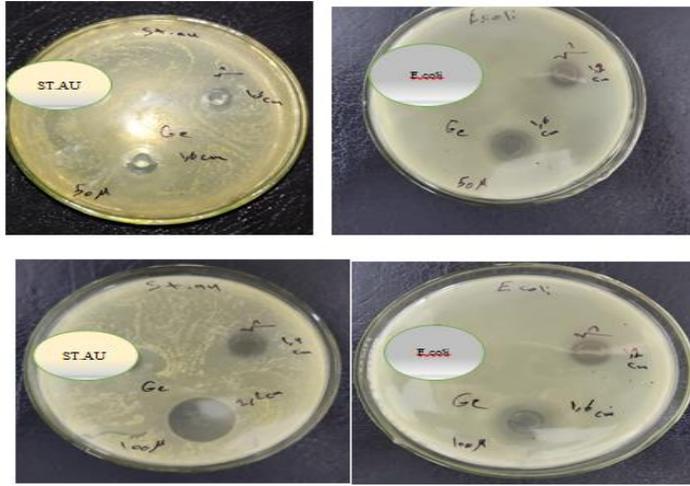
الشكل(4): توسيع طيف $^1\text{H-NMR}$

الجدول(3): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للنواتج

$^1\text{H-NMR}(\delta, \text{ppm})$	الرقم
7.36-7.35ppm (1H,d,J=4Hz)	C ₃ -H
7.85-8.82-7.80 ppm (1H, t, J=12Hz)	C ₄ -H
7.40-7.39-7.38 ppm (1H, t, J=4Hz)	C ₅ -H
8.23-8.21ppm (1H,d,J=4Hz)	C ₆ -H
4.66ppm (1H,S)	C ₈ -H
7.53-7.52 ppm(2H,d,J=4Hz)	C ₁₀ -H
7.68-7.66-7.63 ppm(6H, t,J=12Hz)	C _{11,12,15,16} -H
7.96-7.94ppm(2H,d,J=8Hz)	C ₁₃ -H
2.10(1H,S)	-OH

2-4- دراسة الفعالية البيولوجية للنتائج:

تمت دراسة النشاط البيولوجي للمركب المصنع على نوعين من البكتريا *E.Coli* و *Staphylococcus Aureus*.
حُضرت عينتان من المركب بتركيزين (100µg/ml) و (50µg/ml) وعينة من المادة المرجعية (جنتاميسين) (GE) بالتركيز (100µg/ml) باستخدام مذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، ووضعت العينات داخل الأطباق بواسطة أسطوانات من الستانلس ستيل قطرها حوالي (8mm)، تحوي جرثومة إيجابية الغرام (*Staphylococcus Aureus*) و جرثومة سلبية الغرام *E.Coli* وتم الحضان لمدة 36 ساعة عند درجة حرارة الوسط الخلوي 36.5-37°C.



الشكل (5): مناطق التنشيط للمنتج تجاه الجرثومتين

الجدول (4): أقطار مناطق التثبيط للمركبين اتجاه الجرثومتين

نوع الجرثومة	العينة	تركيز العينة	قطر منطقة التثبيط (mm)
Staphylococcus Aureus(S.T) إيجابية الغرام	النتائج	50 µgr/ml	13
		100 µgr/ml	14
	جنتاميسين	1 µgr/ml	22
E.COLI سلبية الغرام	النتائج	50 µgr/ml	12
		100 µgr/ml	12
	جنتاميسين	1 µgr/ml	16

لوحظ من الشكل السابق: من أجل الجرثومتين إيجابية الغرام (*Staphylococcus Aureus*) و سلبية الغرام (*E.Coli*) وجود مناطق تثبيط (هالة عدم نمو) للمنتج كما هو موضح بالجدول (4)، أي أن للمركب قدرة تثبيطية كبيرة اتجاه الجرثومة سلبية الغرام *E.Coli* أما بالنسبة للجرثومة إيجابية الغرام *Staphylococcus* أبدى فعالية لآبأس بها مقارنة بالمادة المرجعية الجنتاميسين.

5- الاستنتاجات والمقترحات:

1. أدى تفاعل البنزوين مع 2-أمينو البيريدين إلى تشكل مشتق شيف جديد.
2. حددت هوية المركب بالاعتماد على الطرائق المطيافية مثل طيف أشعة تحت الحمراء وطيفي الطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني .
3. درست الفعالية البيولوجية للمركب على نوعين من الجراثيم إيجابية الغرام (*Staphylococcus Aureus*) و سلبية الغرام (*E.Coli*) ووجد أن للمركب قدرة تثبيطية كبيرة اتجاه الجرثومة سلبية الغرام (*E.Coli*) إذ بلغ قطر هالة عدم النمو 12mm، أما بالنسبة للجرثومة إيجابية الغرام *Steaphylococcus* أبدى فعالية لأبأس بها مقارنة بالمادة المرجعية الجنتاميسين .
4. نقترح اصطناع المزيد من مشتقات شيف للبنزوين نظراً لفعاليتها البيولوجية العالية تجاه البكتريا الممرضة سريراً.

شكر وتقدير:

يتقدم المؤلفون بخالص الشكر والعرفان للدكتور نبيل القصير في معمل مديكو على ما قدمه من مساعدة في إنجاز هذا البحث.

6- المراجع:

- [1]. Wöhler, Liebig; Liebig (1832). "Untersuchungen über das Radikal der Benzoessäure". *Annalen der Pharmacie*. 3 (3): 249–282.
- [2]. Hardo Siegel, Manfred Eggersdorfer "Ketones" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Wiley-VCH, 2002* by Wiley-VCH, Weinheim.
- [3]. larke, H. T.; Dreger.E. E.(1941)."Benzil". *Org. Synth.; Coll. Vol. 1*: 87.
- [4]. Zakir HM, Jesmin M, Ali SM. Antibacterial activities of benzoin thiosemicarbazone and its complexes with Co (II) and Ni (II). *Asian J. Med. Pharm. Res.* 2016 Dec 25;6(4):32-40.
- [5]. Al-Shemary RK, Tawfiq MT. Synthesis And Characterization Of Metal Complexes Of Schiff Base Ligands Derived From 4-Aminoantipyrine With 4-Aminobenzoic Acid and Benzoin. *European Chemical Bulletin*. 2017;5(11):470-6.
- [6]. Prasanth, K. N., & Vijayalakshmi, A. (2018). Synthesis, characterization, and evaluation of some novel derivatives of Benzoin. *Drug Invention Today*, 10(3).
- [7]. Sabbah, D. A., Al-Tarawneh, F., Talib, W. H., Sweidan, K., Bardaweel, S. K., Al-Shalabi, E., ... & Mubarak, M. S. (2018). Benzoin schiff bases: Design, synthesis, and biological evaluation as potential antitumor agents. *Medicinal Chemistry*, 14(7), 695-708.
- [8]. Tymonko, S. A., Nattier, B. A., & Mohan, R. S. (1999). Oxidation of benzoin to benzil using bismuth (III) nitrate-copper (II) acetate. *Tetrahedron Letters*, 40(43), 7657-7659.

- [9]. Kareem, I. K., Waddai, F. Y., & Abbas, G. J. (2019). Synthesis, Characterization and biological activity of Some Transition Metal Complexes with New Schiff Base Ligand Type (NNO) Derivative from Benzoin. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 11(1), 119-124.
- [10]. Yayli N, KILIÇ G, Celik G, Kahrıman N, Kanbolat Ş, Bozdeveci A, Karaoğlu ŞA İYAZICIOĞLU R, Sellitepe HE, DOĞAN İS, Aydın A. Synthesis of hydroxy benzoin/benzil analogs and investigation of their antioxidant, antimicrobial, enzyme inhibition, and cytotoxic activities. *Turkish Journal of Chemistry*. 2021;45(3):788-804.

دراسة التأثيرات النسبوية على الثوابت

الطيفية للحالة الأساسية لجزيء ThO

د. عادل المخلاتي¹

الملخص

في هذا البحث، تم دراسة جزيء أكسيد الثوريوم ThO باستخدام برنامج ديرك 22 ($DIRAC22$)، حيث تم التركيز على استخدام هاملتوني ديرك-كولوم ذو الأربع مركبات والذي يشمل التأثيرات النسبوية والتأثيرات السبينية-المدارية بشكلها الاضطرابي، كما تم أيضاً استخدام نظرية تابعة الكثافة (DFT) لأجل تابعيات مختلفة، إضافة إلى اختيار مجموعة $dyall.cv2z$ كمجموعة قاعدة نسبوية.

بالاعتماد على برنامج ديرك 22 ($DIRAC22$)، وبمساعدة برنامج إضافي ($TWOFIT$) الذي أستخدم لاستقراء قيم الثوابت الطيفية بالاعتماد على قيم الطاقة الناتجة، تم إجراء الحسابات الكوانتية النسبوية المتعلقة بالثوابت الطيفية، وهي طول رابطة التوازن r_e والتواتر التوافقي ω_e والتواتر اللاتوافقي $\omega_e x_e$ لجزيء أكسيد الثوريوم ThO ، ولقد وجدنا أن التابعة $BLYP$ تُشكل طريقة جيدة لوصف التواتر اللاتوافقي $\omega_e x_e$ بنسبة خطأ نسبي 0.042، بينما قدمت التابعة PBE أفضل قيمة من أجل حساب كل من طول رابطة التوازن r_e والتواتر التوافقي ω_e وبنسبة خطأ نسبي 0.001، 0.002 على الترتيب.

الكلمات المفتاحية: جزيء أكسيد الثوريوم، ميكانيك الكم النسبوي، المطيافية الجزيئية، الثوابت الطيفية، نظرية تابعة الكثافة.

¹ مدرس في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

Study of relativistic effects on the ground-state spectroscopic constants of ThO molecule

Dr. Adel Almoukhalalati²

Abstract

In this paper, we study thorium monoxide molecule (ThO) using *DIRAC22* program. We focus on using the 4-component Dirac-Coulomb Hamiltonian which includes relativistic effects and the spin-orbit effects in its perturbative form. We also use density functional theory (*DFT*) for a different functionals, in addition to the selection of the *dyall.cv2z* as relativistic basis set. By using *DIRAC22* program and aiding of another program *TWOFIT*, which is used to extract of spectroscopic constants depending on the resulting energies, the relativistic quantum calculations of the spectroscopic constants (equilibrium bond length r_e , harmonic frequency ω_e and anharmonic frequency $\omega_e x_e$) of the ThO molecule were carried out. We find that the functional *BLYP* make a good way to describe the anharmonic frequency $\omega_e x_e$ with a relative error 0.042 whereas the functional *PBE* provide the best value for both the equilibrium bond length r_e and the harmonic frequency ω_e with relative errors 0.001 and 0.002, respectively.

Keywords: Thorium monoxide molecule, Relativistic quantum mechanics, Molecular spectroscopy, Spectroscopic constants, Density functional theory.

² Assistant professor at Department of Physics - Faculty of Science - Al-Baath University.

1. مقدمة

تنتج التأثيرات النسبوية في الفيزياء نتيجةً للسرعة العالية للإلكترونات عندما تتحرك بالقرب من النوى الثقيلة، ويُمكن وصف هذه التأثيرات عن طريق معادلة ديراك [1,2]. تُسبب الزيادة في الكتلة الناشئة عن الحركة النسبوية استقراراً طاقياً وانكماشاً قطرياً، وتكون هذه التأثيرات جليّة لأجل المدارات s و p ، حيث يؤدي هذا الانكماش إلى حجب أقوى للجذب النووي، وبالتالي إلى عدم استقرار وتوسيع للمدارات d و [3]. فإنّ من أهمّ الأمثلة على أهميّة التأثيرات النسبوية هو البنية العصابية لمعدن الذهب، حيث تقود الحسابات اللانسبوية إلى المبالغة في تقدير الفجوة ما بين $5d$ و $6p$ مع توقّع عصابة امتصاص فوق بنفسجية والتي تتوافق مع معدن يشبه الفضة، في حين لن يكون هذا الحال عند ادخال التأثيرات النسبوية، فالانكماش النسبوي للطبقة $6s$ يفسّر قصر وقوة الرابطة التساهمية، بالإضافة لكبر كمون التآين والألفة الإلكترونية للذهب [4]. ينتج اللون الأصفر للذهب عن التأثيرات النسبوية، حيث يُعزى للانتقالات من $5d$ إلى مستوى فيرمي التي تحدث لأجل 2.3 eV تقريباً [5].

من المعلوم أنّ تغيّر طول رابطة التوازن يُؤثر على قيمة الثوابت الطيفية، وبما أنّ طول رابطة التوازن يتبع للتأثيرات النسبوية فإنّ الثوابت الطيفية تتبع للتأثيرات النسبوية. لقد وُجد في معظم الحالات أنّ التأثيرات النسبوية على طول الرابطة الكيميائية يكون ذو تأثير انكماش [6]، مع العلم أنّ انكماش طول الرابطة لا يستدعي دائماً انكماش المدارات [7].

2. هدف البحث

إنّ الهدف من هذا البحث هو معرفة مدى أهمية التأثيرات النسبوية في إيجاد الثوابت الطيفية (طول رابطة التوازن r_e ، التواتر التوافقي ω_e والتواتر اللاتوافقي $\omega_e x_e$) للجزيئات الثقيلة على سبيل المثال جزيء أكسيد الثوريوم ThO وذلك عن طريق

استخدام هاملتوني ديراك-كولوم ذو الأربع مركبات والذي يحتوي على التأثيرات النسبوية والتأثيرات السبينية-المدارية، وكذلك استخدام أيضاً نظرية تابعة الكثافة (DFT) النسبوية وبالاعتماد على برنامج ديراك 22 ($DIRAC22$) [8].

3. الدراسة النظرية:

1.3. نظرية تابعة الكثافة (DFT):

يعود أصل نظرية (DFT) إلى نموذج طوره كل من توماس للويلين ($Llewellyn Thomas$) [9] وانريكو فيرمي ($Enrico Fermi$) [10] في نهاية عشرينات القرن الماضي، وبسبب تطور البرامج الحاسوبية وتطور سرعة وقدرة التطبيقات للمعالجة الرياضية، فإنّ النتائج النظرية لنظرية (DFT) ظهرت بشكل مرضٍ مع البيانات التجريبية وكانت كلفة استخدام هذه الطريقة أقل نسبياً بالمقارنة مع الطرق التقليدية.

توصّل كلاً من كوهن وشام ($Kohn - Sham$) [11] في عام 1965 إلى فكرة ذكية، وهي استخدام نظام من الإلكترونات الوهمية الغير متفاعلة، بحيث تكون كثافة الحالة الأرضية لهذا النظام مشابهة للنظام الحقيقي للإلكترونات المتفاعلة، عندها قدّم كل من كوهن وشام معادلة تفاضلية عُرفت باسمهم:

$$h^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

حيث h^{KS} هو مؤثر كوهن-شام للإلكترون الواحد والمعرّف بالشكل التالي:

$$h^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\mathbf{r}) \quad (1)$$

حيث φ_i هو التابع الموجي للإلكترون الواحد و $V_S(\mathbf{r})$ هو الكمون الفعال للنظام المرجعي الغير متفاعل ويُدعى كمون كوهن-شام.

إنّ النقطة المشتركة ما بين هذا النظام الافتراضي (الغير متفاعل) والنظام الحقيقي (المتفاعل) هي باختيار الكمون الفعال الذي ينتج عنه كثافة مساوية تماماً لكثافة الحالة الأرضية للنظام الحقيقي. لكن، وحتى إذا اشتركا النظامين بذات الكثافة، لن تتساوى الطاقة الحركية للنظام غير المتفاعل مع تلك للنظام الحقيقي، أي المتفاعل، أي $T_S \neq T$. تُعطى الطاقة الكلية للنظام المتفاعل كما يلي:

$$E_0[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ne}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho]$$

حيث $\rho(\mathbf{r})$ هي كثافة الإلكترون و $V_{ne}(\mathbf{r})$ هو كمون التأثير المتبادل بين الإلكترون والنواة.

اقترح كوهن وشام [11] تقريب لـ $F[\rho]$ يقودهم لشكل مشابه لطريقة هارترى-فوك لكن يحوي على القدر الأكبر من تأثيرات الارتباط والتبادل. حيث عرّفوا $F[\rho]$ بالشكل:

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho]$$

حيث $T_S[\rho]$ هي الطاقة الحركية للإلكترونات الغير المتفاعلة، $J[\rho]$ طاقة التأثير المتبادل الكولومي، $E_{XC}[\rho]$ هي طاقة التبادل-الارتباط والمعروفة بالشكل:

$$\begin{aligned} E_{XC}[\rho] &\equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \\ &= T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \end{aligned}$$

حيث $E_{ee}[\rho]$ هي طاقة التأثير المتبادل بين الالكترونات.

من الواضح أن $E_{XC}[\rho]$ لا تحوي فقط على التأثيرات غير الكلاسيكية لتصحيح التأثير الذاتي، وتأثيرات التبادل والارتباط، بل أيضاً على تأثيرات جزء من الطاقة الحركية.

باستخدام مبدأ التغيرات، تم التوصل إلى معادلات كوهن شام التالية: [11]

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left\{ \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \right] \varphi_i \quad (2)$$

$$= \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

حيث $V_{XC}(\mathbf{r}_1)$ هو كمون التبادل-الارتباط و $V_{eff}(\mathbf{r}_1)$ الذي يُعرّف بالشكل التالي

$$V_{eff}(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

هو عبارة عن الكمون الفعال، وبمقارنة المعادلة (2) مع المعادلة الحاوية على الكمون الفعال للنظام المرجعي غير المتفاعل أيّ المعادلة (1)، نحصل على:

$$V_S(\mathbf{r}) \equiv V_{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

نرى من المعادلة السابقة أنّ كمون التبادل - الارتباط، V_{XC} ، الذي ينتج عن طاقة التبادل - الارتباط، E_{XC} ، هو الحد الوحيد المجهول. نعبر عن V_{XC} كتابية مشتقة لـ E_{XC} بالنسبة للكثافة الإلكترونية ρ بالشكل:

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$$

طالما أنّ V_{XC} غير محدّد، لذلك تمّ إيجاد تقريبات تسمح بحساب بعض المقادير الفيزيائية منها تقريب الكثافة المحليّة [14,13,12,10] (LDA)، تقريب النشر المتدرّج (GGA) [12]، تقريب التدرّج المعمّم [19,18,17,16,15] (GGA)، وتقريب ميتا التدرج المعمّم ($Meta - GGA$) [19].

2.3. هاملتوني ديراك-كولوم النسبوي:

لقد فرض ديراك [1] أنّ العلاقة التي تربط الطاقة E بكمية الحركة \mathbf{p} والطاقة السكونية m_0c^2 يجب أن تكون علاقة خطية من الشكل:

$$E = c \hat{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \hat{\beta} m_0 c^2 = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4}$$

حيث أنّ $\hat{\alpha}$ و $\hat{\beta}$ هي مؤثرات لا تتبادل فيما بينها.

بتربيع العلاقة السابقة نجد:

$$E^2 = c^2 \sum_i \sum_j \alpha_i \alpha_j p_i p_j + m_0 c^3 \sum_i (\hat{\alpha}_i \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_i) p \quad (3)$$

$$+ \hat{\beta}^2 m_0^2 c^4 = c^2 (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + m_0^2 c^4$$

من البديهي أن تتساوى أمثال الحدود في طرفي العلاقة (3) وبالتالي:

$$\alpha_i^2 = \beta^2 = 1 \quad (4)$$

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 2\delta_{ij} \quad (5)$$

$$\alpha_i \hat{\beta} + \hat{\beta} \alpha_i = 0 \quad (6)$$

لقد لاحظ ديراك أنه حتى يكون هاملتوني ديراك \hat{H}_D هرميتياً فإنه يجب أن تكون المصفوفات $\hat{\alpha}_i$ و $\hat{\beta}$ هرميتية وهذا يقتضي تحقق ما يلي:

$$\hat{\alpha}_i = \hat{\alpha}_i^\dagger \quad ; (i = x, y, z)$$

$$\hat{\beta} = \hat{\beta}^\dagger$$

وبالتالي يُمكن كتابة:

$$\alpha_i \alpha_i^\dagger = 1$$

$$\hat{\beta} \hat{\beta}^\dagger = 1$$

هذا يعني أن المصفوفات $\hat{\alpha}_i$ و $\hat{\beta}$ هي مصفوفات واحدة.

كما لاحظ ديراك [1] أيضاً من العلاقة (6) أن:

$$\hat{\alpha}_i = -\hat{\beta} \hat{\alpha}_i \hat{\beta}^\dagger$$

$$\hat{\beta} = -\hat{\alpha}_i \hat{\beta} \hat{\alpha}_i^\dagger$$

هذا يقتضي بأن أثر المصفوفات $\hat{\alpha}_i$ و $\hat{\beta}$ معدوم، وهذا يعني بأن تكون مصفوفات ذات أبعاد زوجية وأبسط شكل لها يحقق العلاقات السابقة (4)، (5)، (6) هو أن تُمثل بمصفوفات من المرتبة 4×4 .

لقد أدرك ديراك أن التمثيل الرياضي للمصفوفات $\hat{\alpha}_i$ و β يتبع لجبر باولي، بحيث استطاع ديراك التوصل إلى التمثيل التالي للمصفوفات [1]:

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0_2 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0_2 \end{pmatrix} ; (i = x, y, z)$$

$$\beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0_2 \\ 0_2 & -I_2 \end{pmatrix}$$

حيث I_2 و 0_2 هي المصفوفة الواحدية (2×2) والمصفوفة الصفرية قياس (2×2) على الترتيب، و α_i هي مصفوفات باولي.

بسبب ظهور مصفوفات ذات أبعاد 4×4 في معادلات ديراك، فإن الدالة الموجية يجب أن تكون متجه يملك أربعة مركبات [1]:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}$$

أو يُمكن كتابة دالة ديراك الموجية بدلالة المركبتين العلويتين والسفليتين كسبينور ذو مركبتين (سبينورات باولي) ($Pauli spinor$):

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi^L(\mathbf{r}, t) \\ \Psi^S(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}$$

حيث تُدعى المركبات Ψ^L و Ψ^S بالمركبات الكبرى والصغرى للتابع الموجي Ψ ، على الترتيب. إذا يُمكن كتابة معادلة ديراك الإلكترونية المستقلة عن الزمن بالشكل:

$$[c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) + (\beta mc^2 + V)]\Psi = E\Psi$$

حيث الحدّ (V) المستخدم في هذا البحث هو عبارة عن كمون كولوم.

3.3. التوازن الحركي:

كان جوهر المشكلة هو أنه يُمكن تغيير المركبات الأربعة للسبينور في الطرق النسبوية بشكل مستقل عن بعضها البعض. تمّ حلّ هذه المشكلة في النهاية من خلال الحدّ اللانسبوي للطاقة الحركية، مع ملاحظة أنّ المركبات الكبرى والصغرى للسبينور الرباعي ليست مستقلة عن بعضها. ندعو هذا الاقتران بين المركبات الكبرى والصغرى للسبينور باسم التوازن الحركي ($kinetic balance$) [20] ويُمكن التعبير عن شرط التوازن الحركي بالعلاقة التالية:

$$\Psi^S = \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})}{2mc} \Psi^L$$

4. النتائج والمناقشة:

تمت جميع الحسابات في هذا البحث باستخدام برنامج ديراك22 [8] (DIRAC22) وبالاعتماد على هاملتوني ديراك-كولوم النسبوي ذو الأربع مركبات [21].

لوصف توزع الشحنة النووية لنوى الثوريوم (Th) والأوكسجين (O)، تمّ استخدام مجموعات القاعدة من النوع الغاوصي [23,22] (GTO) وبشكل خاص مجموعة القاعدة [24] ($dyall.cv2z$)، وهي مجموعة تحتوي على توابع الارتباط للإلكترونات التكافؤية والليبية، أمّا توابع القاعدة للمركبة الصغيرة فقد تمّ توليدها من توابع القاعدة للمركبة الكبيرة عن طريق تطبيق شرط التوازن الحركي [25,20].

من المعلوم أنّ تضمين حسابات تكاملات الإلكترونين الحاوية على توابع القاعدة للمركبة الصغيرة فقط يُعطي نتائج أدق، ولكن يتطلب تكلفة حسابية أعلى بشكل ملحوظ، وبالتالي من أجل تخفيض التكلفة الحسابية والحصول على نتائج جيّدة الدقة تمّ استخدام التعليمية ($DOSSSS$) [8] الموجودة في برنامج ديراك22 والتي تلعب دوراً هاماً في الحصول على التصحيح في الطاقة الناتج عن تجنّب الحسابات الصريحة لتكاملات الإلكترونين للمركبة الصغيرة فقط.

تمّ القيام بتنفيذ حسابات نظرية تابعة الكثافة (DFT) باستخدام تابعيات مختلفة: LDA [12]، PBE [17]، $PBE0$ [18]، $BLYP$ [19]، $B3LYP$ [19]،

$CAMB3LYP$ [26]. لقد تمّ إجراء جميع حسابات DFT باستخدام شبكة ($grid$) فوق دقيقة [8] ($ultrafine$) لأجل التكاملات العددية وذلك لضمان تقارب نتائج حسابات تابعة التبادل-الارتباط، وبالتالي تمّ استخدام تعليمية ($ULTRAFINE$). في برنامج ديراك22 بهدف إجراء التكاملات القطرية باستخدام مخطط أدخله لينداه [27] ($Lindh$) بعتبة تقارب مساوية لـ 2×10^{-15} ، والحصول أيضاً على التكاملات

الزاوية باستخدام مخطط ليبيديف ($Lebedev$) [27] بحيث أنّ $L_{max} = 64$.

باستدعاء برنامج (TWOFIT) [28] المُضمّن في برنامج ديراك22، تمّ حساب الثوابت الطيفية ($\omega_e x_e$ و ω_e ، r_e) باستخدام كثيرات حدود من المرتبة السادسة لأجل سبع نقاط للطاقة الكلية.

يوضّح الجدول (1) الثوابت الطيفية (طول رابطة التوازن r_e ، التواتر التوافقي ω_e ، التواتر اللاتوافقي $\omega_e x_e$) لجزيء ThO والتي تمّ الحصول عليها وفق نظرية تابعة الكثافة DFT لأجل تابعيات مختلفة وباستخدام هاملتوني ديراك-كولوم النسبوي ذو الأربع مركبات، وباستخدام أيضاً مجموعة القاعدة الكبيرة $dyall.cv2z$. كما بيّن الجدول (1) القيم التجريبية [29] الموافقة للثوابت الطيفية ($\omega_e x_e$ ، ω_e ، r_e).

الجدول (1): الثوابت الطيفية (طول رابطة التوازن r_e ، التواتر التوافقي ω_e ، التواتر اللاتوافقي $\omega_e x_e$) لجزيء ThO والتي تمّ الحصول عليها لأجل تابعيات مختلفة باستخدام مجموعة القاعدة الكبيرة $dyall.cv2z$. تمّ الحصول على القيم التجريبية (r_e ، ω_e ، $\omega_e x_e$) من موقع [29].

.NIST

التابعة	مجموعة القاعدة	r_e [Å°]	ω_e [cm ⁻¹]	$\omega_e x_e$ [cm ⁻¹]
LDA	dyall.cv2z	1.8262	917.45	-6.73
PBE	dyall.cv2z	1.8427	893.55	0.96
PBE0	dyall.cv2z	1.8271	925.66	0.51
BLYP	dyall.cv2z	1.8593	873.61	2.29
B3LYP	dyall.cv2z	1.8433	902.04	1.02
CAMB3LYP	dyall.cv2z	1.8338	922.08	-2.61
Exp. [29]	-	1.8403	895.77	2.39

تُبين الجداول (2)، (3)، (4) الأخطاء النسبية في كل من طول رابطة التوازن r_e ، التواتر التوافقي ω_e ، التواتر اللاتوافقي $\omega_e x_e$ بالنسبة للقيم التجريبية الموافقة لكل منها لأجل الجزيء ThO وذلك من أجل جميع التابعيات المستخدمة في هذا البحث.

الجدول (2): الخطأ النسبي (Δr_e) في طول رابطة التوازن r_e بالنسبة للقيمة التجريبية [29] لأجل الجزيء ThO وذلك من أجل جميع التابعيات المستخدمة في هذا البحث.

الطريقة	LDA	PBE	PBE0	BLYP	B3LYP	CAMB3LYP
Δr_e	0.008	0.001	0.007	0.010	0.002	0.004

الجدول (3): الخطأ النسبي ($\Delta \omega_e$) في التواتر التوافقي ω_e بالنسبة للقيمة التجريبية [29] لأجل الجزيء ThO وذلك من أجل جميع التابعيات المستخدمة في هذا البحث.

الطريقة	LDA	PBE	PBE0	BLYP	B3LYP	CAMB3LYP
$\Delta \omega_e$	0.024	0.002	0.037	0.025	0.007	0.029

الجدول (4): الخطأ النسبي ($\Delta \omega_e x_e$) في التواتر اللاتوافقي $\omega_e x_e$ بالنسبة للقيمة التجريبية [29] لأجل الجزيء ThO وذلك من أجل جميع التابعيات المستخدمة في هذا البحث.

الطريقة	LDA	PBE	PBE0	BLYP	B3LYP	CAMB3LYP
$\Delta \omega_e x_e$	3.816	0.598	0.787	0.042	0.573	2.092

لأجل الجزيء المدروس ThO ، أعطت التابعة PBE أفضل قيمة نظرية لطول رابطة التوازن r_e وذلك بخطأ نسبي قدره 0.001، بينما بلغت التابعة $BLYP$ في تقدير قيمة طول رابطة التوازن، حيث وصل الخطأ النسبي إلى قيمة 0.01.

لأجل الثابت التوافقي ω_e ، فقد استطعنا التنبؤ بأفضل قيمة له من خلال التابعية PBE وبخطاً نسبي قدره 0.002، في حين بالغت التابعية $PBE0$ في تقدير قيمة الثابت التوافقي ω_e وبخطاً نسبي قدره 0.037.

من جهة أخرى، فإنّ التابعية $BLYP$ كانت الأفضل في تقدير قيمة الثابت اللاتوافقي $\omega_e x_e$ ، حيث بلغ الخطأ النسبي قيمة 0.042، بينما كانت التابعية LDA هي الأسوأ في تقدير قيمة الثابت اللاتوافقي $\omega_e x_e$ وبخطاً نسبي قدره 3.816.

من المعلوم أنّ التابعيات PBE و $BLYP$ تقوم بزيادة عدم التمركز (*delocalize*) لكثافة الإلكترون [30]، وهذا ما قد يؤثر على زيادة أطوال الروابط للأيونات الجزيئية بحالتها الطبيعية، ولكن هنا نلاحظ أنّ التابعية PBE أعطت نتائج قريبة لأجل طول رابطة التوازن بالمقارنة مع القيمة التجريبية، حيث كان الخطأ النسبي مساوياً إلى 0.001، ويعود سبب الانخفاض في الخطأ النسبي لهذه التابعية في هذا البحث إلى استخدام مجموعة القاعدة النسبوية $[dyall.cv2z]$ ، والتي تتضمن التأثيرات النسبوية بعد تحسينها عن طريق هاملتوني ديراك-كولوم [24]، بالإضافة للتعبير عن الطاقة بدلالة هاملتوني ديراك-كولوم، بحيث أدى هذا إلى تخفيض الزيادة في طول الرابطة بسبب ادخال التأثيرات النسبوية الانكماشية للمدارات.

من الممكن تفسير الإشارة السالبة التي ظهرت في حساب الثابت اللاتوافقي $\omega_e x_e$ وذلك من أجل التابعيات LDA و $CAMB3LYP$ إلى الطبيعة غير الموضوعية التي تتصف فيها هذه التابعيات [31]، حيث يُمكن أن تزيد مجموعة القاعدة $dyall.cv2z$ المستخدمة في هذا البحث أيضاً من اللاموضوعية لهذه التابعيات لأجل الحسابات النسبوية للجزيء ThO .

المراجع

- [1] Dirac, P. A. M. (1928). The quantum theory of the electron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 117(778), 610-624.
- [2] Dirac, P. A. M. (1931). Quantised singularities in the electromagnetic field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 133(821), 60-72.
- [3] Pyykko, P. (1988). Relativistic effects in structural chemistry. *Chemical Reviews*, 88(3), 563-594.
- [4] Pyykkö, P. (2004). Theoretical chemistry of gold. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(34), 4412-4456.
- [5] Pyykko, P., & Desclaux, J. P. (1979). Relativity and the periodic system of elements. *Accounts of Chemical Research*, 12(8), 276-281.
- [6] Pyykkö, P. (2012). Relativistic effects in chemistry: more common than you thought. *Annual review of physical chemistry*, 63, 45-64.
- [7] Ziegler, T., Snijders, J. G., & Baerends, E. J. (1980). On the origin of relativistic bond contraction. *Chemical Physics Letters*, 75(1), 1-4.
- [8] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, *Release DIRAC22* (2022), written by T. Saue, et al.
- [9] Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *In Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, 23(5), 542-548.

- [10] Fermi, E. (1927) Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo. *Endiconti: Accademia Nazionale dei Lincei*, 6, 602-607.
- [11] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [12] Dirac, P. A. (1930, July). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *In Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 26, No. 3, pp. 376-385).
- [13] Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8), 1200-1211.
- [14] Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048.
- [15] Perdew, J. P., Burke, K., & Wang, Y. (1996). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical review B*, 54(23), 16533.
- [16] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785-789
- [17] Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., & Scuseria, G. E. (2003). Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical review letters*, 91(14), 146401.
- [18] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.-3868.

- [19] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.-3100.
- [20] Stanton, R. E., & Havriliak, S. (1984). Kinetic balance: A partial solution to the problem of variational safety in Dirac calculations. *The Journal of chemical physics*, 81(4), 1910-1918.
- [21] Saue, T. (2011). Relativistic Hamiltonians for chemistry: A primer. *ChemPhysChem*, 12(17), 3077-3094.
- [22] Visscher, L., Dyllal, K. G. (1997). Dirac–Fock atomic electronic structure calculations using different nuclear charge distributions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 67(2),207-224.
- [23] Ishikawa, Y., Quiney, H. M. (1987). On the use of an extended nucleus in Dirac–Fock Gaussian basis set calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 32(S21), 523-532.
- [24] Dyllal, K. G., Tecmer, P., & Sunaga, A. (2022). Diffuse Basis Functions for Relativistic s and d Block Gaussian Basis Sets. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 19 (1), 198–210.
- [25] Visscher, L., Aerts, P. J. C., Visser, O., & Nieuwpoort, W. C. (1991). Kinetic balance in contracted basis sets for relativistic calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 40(S25), 131-139.
- [26] Yanai, T., Tew, D. P., & Handy, N. C. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical physics letters*, 393(1-3), 51-57.

- [27] Lindh, R., Malmqvist, P. Å., & Gagliardi, L. (2001). Molecular integrals by numerical quadrature. I. Radial integration. *Theoretical Chemistry Accounts*, 106, 178-187.
- [28] TWOFIT — DIRAC 21.1 documentation, <http://www.diracprogram.org/doc/release-21/tutorials/utlils/twofit.html> (accessed June 22, 2022).
- [29] NIST Chemistry WebBook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed July 7, 2022).
- [30] Wilson, D. J., Sokol, A. A., French, S. A., & Catlow, C. R. A. (2008). Defect structures in the silver halides. *Physical Review B*, 77(6), 064115.
- [31] Neese F. (2005). Efficient and accurate approximations to the molecular spin-orbit coupling operator and their use in molecular g-tensor calculations. *The Journal of chemical physics*, 122(3), 34107.

التموضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي التناظر الأربعة والمتقاطعة بأربعة مستقيمات

مختلفة (III)

طالبة الدكتوراه زينة جبر قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة البعث

الدكتور المشرف عصام ديبان بمشاركة الاستاذ الدكتور ياسين خلوف

ملخص البحث

نقوم في هذا البحث بدراسة تناظر السطوح الجبرية F_n ، اللامتغيرة بالنسبة لزمرة التناظرات التامة غير المنتهية G في الفضاء الإقليدي E^m ، عندما يكون لمناحي تناظر هذه السطوح أربعة مدارات وتتقاطع أغلفتها الخطية بأربعة مستقيمات مختلفة. بالتحديد، عندما يتقاطع الغلافان الأول والثاني، والأول والثالث، والأول والرابع ، والثالث والرابع. حيث نسعى إلى الحصول على المتراحة الهندسية، التي تعين الشرط النهائي للتموضع المتبادل لتلك الأغلفة الخطية. ويتم في هذا السياق إيجاد المعادلة القانونية للسطوح الجبرية الخاصة F_n ، اللامتغيرة بالنسبة للزمر التامة G ، وإيجاد معادلات مستويات التناظر لهذه السطوح.

كلمات مفتاحية: تناظر السطوح الجبرية، مدارات مناحي التناظر، الأغلفة الخطية، زمرة التناظرات التامة، مستويات تناظر السطوح.

Mutual arrangement of linear envelopes of four orbits of directions of symmetry, that intersecting by four different lines

(III)

Abstract

In this paper, we study the symmetry of algebraic surfaces, which are immutable with respect to the group of infinite perfect symmetries in Euclidean space, when the symmetry areas of these surfaces have four orbits and their linear envelopes intersect with four different straight lines.

Specifically, When covers 1 and 2, 1 and 3, 1 and 4, and 3 and 4 intersect, we seek to obtain the geometric inequality, which defines the final condition for the mutual positioning of these linear shells.

In this context, the legal equation for special algebraic surfaces, which is not changing for perfect groups, and the equations for the levels of symmetry for these surfaces are found.

Keywords: Symmetry of algebraic surface, orbits of directions of symmetry, linear envelopes, symmetry planes of surfaces, complete groups of symmetry.

مقدمة:

ليكن F_n سطحاً جبرياً من الدرجة n والبعد $(m-1)$ معيناً في الفضاء E^m بالمعادلة [2]:

$$R(y_1^2 + \sum_{i=1}^{\lambda} \xi_i Z_i) + S(y_2^2 + \sum_{j=1}^{\mu-\varepsilon} \zeta_j Z_{\lambda+j}) + T(y_3^2 + \sum_{r_1=1}^g \chi_{r_1} Z_{r_1} + \sum_{k=1}^p \chi_{r_{1+k}} Z_{r_{1+k}}) + P(y_4^2 + \sum_{l=1}^{v-1} g_{r+l} Z_{r+l}) = c$$

حيث $\varepsilon = \dim(\Pi^\lambda \cap \Pi^\mu)$ وتساوي إما (0) أو (1)، وكثيرات الحدود R, S, T, P والدوال الخطية $\xi_i, \zeta_j, \chi_{r_{1+k}}$ تتعلق فقط بالمتحولات $(\tau = \overline{1, s} > 2)$. ولتكن G زمرة مولدة بالانعكاسات المائلة (القائمة بحالة خاصة) بالنسبة للمستويات ذات البعد $(m-1)$. لنفرض أن المتجه الذي يعين منحنى التناظر \bar{u} فتكون مداراته $G_\mu(\bar{u})$ وأغلفتها الخطية هي المستويات Π^{μ_j} .

إن مسألة التموضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي تناظر السطوح الجبرية من أهم القضايا التي ترتبط بالنظرية الهندسية للامتغيرات الزمر، وهذه مسألة متشعبة لها حالات خاصة كثيرة.

فقد عين إيغناطينغو المعادلات العامة للسطوح الجبرية بالنسبة للأشكال الرئيسية لزمرة التناظر G ، ودرس هذه المسألة بالكامل عندما يكون لمناحي تناظر السطوح الجبرية ثلاثة مدارات [2],[3]، وحلّها من أجل أربعة مدارات في الحالات الآتية: لا يوجد مستقيمتان تقاطع، و تتقاطع الأغلفة الخطية بمستقيم واحد [1],[4]، منطلقاً من المبرهنة والتي قام بإثباتها: " لا يمكن أن يتقاطع غلافان خطيان لأي مدارين لمناحي تناظر السطح إلا بنقطة أو مستقيم". وتابع الدكتور عصام ديبان دراسة هذه المسألة في

التموضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي التناظر الأربعة والمتقاطعة بأربعة

مستقيمات مختلفة (III)

حال تقاطعت الأغلفة الخطية بمستقيمين مختلفين، وفي حال تقاطعت الأغلفة الخطية بثلاثية مستقيمات اثنان منها منطبقان [9],[10],[11].
ثم قام محمد البردوني بدراسة هذه المسألة عندما تتقاطع الأغلفة الخطية بثلاثية مستقيمات مختلفة [14],[13],[12]، وذلك في أطروحة دكتوراه بإشراف الدكتور عصام ديبان، وتتابع الزميلة حنان ابراهيم دراسة تقاطع الأغلفة الخطية الأربعة عندما تتقاطع بأربعة مستقيمات اثنان منها منطبقان وتم نشر بحثين في مجلة جامعة البعث في هذا الخصوص [15],[16]، أما عندما تتقاطع الأغلفة الخطية بأربعة مستقيمات مختلفة فهذه مسألة لم يتم حلها بعد.

لتكن المستويات $\Pi^{d_j} = \Pi^{d_j} \oplus \Pi^{\gamma_j}$ حيث أن مستويات تناظر السطح F_n المرافقة لمتجهات المستويات Π^{d_j} توازي المستويات Π^{γ_j} لذا فإن التموضع المتبادل للمستويات Π^{d_j} يتحدد بالتموضع المتبادل للمستويات Π^{γ_j} والذي يمكن أن يكون عشوائياً ويمكن اعتبار $d_j = 1$ (و هذا لا يؤثر على عمومية الدراسة). [2],[3]

لندخل الرموز:

$$\gamma_0 = \lambda \quad \gamma_1 = \mu \quad \gamma_2 = \nu \quad \gamma_3 = \sigma \quad (\lambda \geq \mu \geq \nu \geq \sigma)$$

$$\Pi^{\eta_1} = \Pi^{\lambda} + \Pi^{\mu}, \quad \Pi^{\eta_2} = \Pi^{\lambda} + \Pi^{\nu}, \quad \Pi^{\eta_3} = \Pi^{\mu} + \Pi^{\nu}$$

$$\Pi^r = \Pi^{\eta_1} + \Pi^{\nu}, \quad \Pi^{\nu_t} = \Pi^{\sigma} \cap \Pi^{\eta_t} \quad (t=1,2,3)$$

$$\Pi^{\nu} = \Pi^{\sigma} \cap \Pi^r, \quad \Pi^g = \Pi^{\nu} \cap \Pi^{\eta_1}$$

Π^{λ} الغلاف الأول، Π^{μ} الغلاف الثاني، Π^{ν} الغلاف الثالث، Π^{σ} الغلاف الرابع

ونقصد بالاصطلاح $\Pi^{\nu} = F\Pi^{\nu}$ ، أن توضع المستوي Π^{ν} يمكن أن يكون عشوائياً.

للسهولة نفرض $\nu = \sigma$ ، وهذا لا يؤثر على عمومية الدراسة، حيث $\rho = \nu - g$.

هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى دراسة حالة من حالات تقاطع الأغلفة الخطية لمدارات مناحي تناظر السطح الجبري F_n بأربعة مستقيمتان مختلفة، وذلك للحصول على المتراحة الهندسية، التي تعين الشرط النهائي للتموضع المتبادل لتلك الأغلفة الخطية. ويتم في هذا السياق إيجاد المعادلة القانونية للسطح الجبري الخاص F_n ، اللامتغير بالنسبة للزمرة التامة G .

المناقشة والنتائج:

لتكن:

$$\Pi^\lambda \cap \Pi^\mu = p_1 , \Pi^\lambda \cap \Pi^\nu = p_2 , \Pi^\lambda \cap \Pi^\nu = p_3 , \Pi^\nu \cap \Pi^\nu = p_4$$

حيث مستقيمتان التقاطع هي:

$$OZ_\lambda = P_1 , OZ_{\lambda-1} = P_2 , OZ_{\lambda-2} = P_3 , OZ_{r_1+1} = P_4$$

يعطى السطح الجبري F_n ذو زمرة التناظر التامة G في الفضاء الإقليدي E^m بالمعادلة:

$$R(y_1^2 + \sum_{i=1}^{\lambda} \xi_i Z_i) + S(y_2^2 + \sum_{j=1}^{\mu-1} \zeta_j Z_{\lambda+j}) + T(y_3^2 + \sum_{r_1=1}^g \chi_{r_1} Z_{r_1} + \sum_{k=1}^{\rho} \chi_{r_{1+k}} Z_{r_{1+k}}) + P(y_4^2 + \sum_{l=1}^{v-1} \vartheta_{r+l} Z_{r+l}) = c \quad (1)$$

إن كثيرات الحدود R, S, T, P و الدوال الخطية $\xi_i, \zeta_j, \chi_{r_{1+k}}$ التي تتعلق فقط

بالمحولات $\chi_\tau (\tau = \overline{1, s} > 2)$ تحقق العلاقات:

التموضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي التناظر الأربعة والمتقاطعة بأربعة

(III) مستقيمات مختلفة

$$\left. \begin{aligned} R &= R_0 \zeta_\lambda & , & & S &= R_0 \xi_\lambda \\ R &= T_0 \chi_{\lambda-1} & , & & T &= T_0 \xi_{\lambda-1} \\ R &= P_0 \varrho_{\lambda-2} & , & & P &= P_0 \xi_{\lambda-2} \\ T &= P_0 \varrho_{r_1+1} & , & & P &= P_0 \chi_{r_1+1} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

حيث

$$\zeta_\lambda \neq c \xi_\lambda \quad , \quad \chi_{\lambda-1} \neq c \xi_{\lambda-1} \quad , \quad \varrho_{\lambda-2} \neq c \xi_{\lambda-2} \quad , \quad \varrho_{r_1+1} \neq c \chi_{r_1+1}$$

من العلاقات (2) نجد:

$$\begin{aligned} \frac{R_0}{T_0} &= \frac{\chi_{\lambda-1}}{\zeta_\lambda} \Rightarrow R_0 = \frac{T_0}{\zeta_\lambda} \chi_{\lambda-1} = T_1 \chi_{\lambda-1} \quad , \quad T_0 = T_1 \zeta_\lambda \\ \frac{R_0}{P_0} &= \frac{\varrho_{\lambda-2}}{\zeta_\lambda} \Rightarrow P_0 = \frac{R_0}{\varrho_{\lambda-2}} \zeta_\lambda = R_1 \zeta_\lambda \quad , \quad R_0 = R_1 \varrho_{\lambda-2} \\ \frac{T_0}{P_0} &= \frac{\varrho_{r_1+1}}{\xi_{\lambda-1}} \Rightarrow T_0 = \frac{P_0}{\xi_{\lambda-1}} \varrho_{r_1+1} = P_1 \varrho_{r_1+1} \quad , \quad P_0 = P_1 \xi_{\lambda-1} \end{aligned}$$

$$R_0 = T_1 \chi_{\lambda-1} \quad , \quad P_0 = R_1 \zeta_\lambda \quad , \quad T_0 = P_1 \varrho_{r_1+1} \quad \text{ومنه نجد ان:}$$

$$\begin{aligned} R &= R_0 \zeta_\lambda = T_1 \chi_{\lambda-1} \zeta_\lambda \\ S &= R_0 \xi_\lambda = T_1 \chi_{\lambda-1} \xi_\lambda \\ T &= T_0 \xi_{\lambda-1} = P_1 \varrho_{r_1+1} \xi_{\lambda-1} \\ P &= P_0 \xi_{\lambda-2} = R_1 \zeta_\lambda \xi_{\lambda-2} \end{aligned}$$

بالتالي وبالتعويض في العلاقات (2) نجد:

$$P = P_0 \chi_{r_1+1} = R_1 \zeta_\lambda \chi_{r_1+1} \quad \text{و} \quad T = P_0 \varrho_{r_1+1} = R_1 \zeta_\lambda \varrho_{r_1+1}$$

وباعتبار $T_1 \equiv 1, R_1 \equiv 1, P_1 \equiv 1$ فإن كثيرات الحدود تعطى بالعلاقات:

$$\left. \begin{aligned} R &= \chi_{\lambda-1} \zeta_{\lambda} \\ S &= \chi_{\lambda-1} \xi_{\lambda} \\ T &= \varrho_{r_1+1} \xi_{\lambda-1} = \zeta_{\lambda} \varrho_{r_1+1} \\ P &= \zeta_{\lambda} \xi_{\lambda-2} = \zeta_{\lambda} \chi_{r_1+1} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

بالعودة للعلاقات (2):

$$\left. \begin{aligned} \frac{R}{S} &= \frac{\zeta_{\lambda}}{\xi_{\lambda}} = \frac{P_0 \varrho_{\lambda-2}}{R_0 \xi_{\lambda}} \Rightarrow P_0 = c_1 R_0 \Rightarrow \zeta_{\lambda} = c_1 \varrho_{\lambda-2} \\ \frac{R}{T} &= \frac{\chi_{\lambda-1}}{\xi_{\lambda-1}} = \frac{R_0 \zeta_{\lambda}}{T_0 \xi_{\lambda-1}} \Rightarrow R_0 = c_2 T_0 \Rightarrow \chi_{\lambda-1} = c_2 \zeta_{\lambda} \\ \frac{R}{P} &= \frac{\varrho_{\lambda-2}}{\xi_{\lambda-2}} = \frac{R_0 \zeta_{\lambda}}{P_0 \xi_{\lambda-2}} \Rightarrow R_0 = c_3 P_0 \Rightarrow \varrho_{\lambda-2} = c_3 \zeta_{\lambda} \\ \frac{T}{P} &= \frac{\varrho_{r_1+1}}{\chi_{r_1+1}} = \frac{T_0 \xi_{\lambda-1}}{P_0 \chi_{r_1+1}} \Rightarrow T_0 = k P_0 \Rightarrow \varrho_{r_1+1} = k \xi_{\lambda-1} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ومنه نتوصل إلى المبرهنة المساعدة:

مبرهنة مساعدة (1): إذا كانت مستقيمتا التقاطع $OZ_{\lambda}, OZ_{\lambda-1}, OZ_{\lambda-2}, OZ_{r_1+1}$

فإن الدوال $\zeta_{\lambda}, \chi_{\lambda-1}, \varrho_{\lambda-2}, \varrho_{r_1+1}$ تحقق العلاقات (4)، و تعطى كثيرات الحدود

R, S, T, P بالعلاقات (3).

إذا اعتبرنا أن: $\Pi^g = \Pi^h \oplus \Pi^2(OZ_{\lambda-1}, OZ_{r_1+1})$

يمكن أن يعطى المستوي Π^h في المستوي Π^g بالمعادلات:

التموضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي التناظر الأربعة والمتقاطعة بأربعة

مستقيمات مختلفة (III)

$$Z_{h+\varepsilon} = \sum_{p=1}^h a_{\varepsilon p} Z_p \quad \varepsilon = \overline{1, \lambda-h}$$

$$Z_{\lambda+j} = \sum_{p=1}^h b_{jp} Z_p \quad j = \overline{1, \mu-1}$$

لنأخذ في المستوي Π^h محاور جديدة OZ'_p بحيث نتحقق دساتير التحويل:

$$Z_p = Z'_p \quad p = \overline{1, h}$$

$$Z_{h+\varepsilon} = Z'_{h+\varepsilon} + \sum_{p=1}^h a_{\varepsilon p} Z'_p \quad \varepsilon = \overline{1, \lambda-h}$$

$$Z_{\lambda+j} = Z'_{h+\varepsilon} + \sum_{p=1}^h b_{jp} Z'_p \quad j = \overline{1, \mu-1}$$

تأخذ معادلة السطح (1) تحت تأثير هذه التحويلات الشكل الآتي:

$$\begin{aligned} R (y_1^2 + \sum_{i=1}^{\lambda-h} \xi_{h+\varepsilon} Z'_{h+\varepsilon}) + \\ S (y_2^2 + \sum_{j=1}^{\mu-1} \zeta_j Z'_{\lambda+j}) + \\ T (y_3^2 + \sum_{p=1}^h \chi_p Z_p + \sum_{k=1}^{\rho} \chi_{r_{1+k}} Z_{r_{1+k}}) + \\ P (y_4^2 + \sum_{l=1}^{v-1} \varrho_{r+l} Z_{r+l}) = c \end{aligned} \quad (5)$$

حيث أن الدوال $\chi_p, \chi_{r_{1+k}}$ مستقلة خطياً كون السطح غير أسطواني.

تعطى الدوال χ_p بالعلاقة:

$$\chi_p = \lambda_0^{-1} (\xi_p + \sum_{\varepsilon=1}^{\lambda-h} a_{\varepsilon p} \xi_{h+\varepsilon}) = \lambda_1^{-1} (\sum_{j=1}^{\mu-1} b_{jp} \zeta_j) \quad (p = \overline{1, h}) \quad (6)$$

بالتالي كثيرة الحدود T تعطى بالعلاقة :

$$T = \lambda_0 R + \lambda_1 S \quad (7)$$

من العلاقات (2) و (7) نجد:

$$T_0 \xi_{\lambda-1} = \lambda_0 (R_0 \zeta_\lambda) + \lambda_1 (R_0 \xi_\lambda) = R_0 (\lambda_0 \zeta_\lambda + \lambda_1 \xi_\lambda)$$

$$\xi_{\lambda-1} = \frac{R_0}{T_0} (\lambda_0 \zeta_\lambda + \lambda_1 \xi_\lambda) = C_0 (\lambda_0 \zeta_\lambda + \lambda_1 \xi_\lambda)$$

من جهة أخرى:

$$T_0 \xi_{\lambda-1} = \lambda_0 T_0 \chi_{\lambda-1} + \lambda_1 (R_0 \xi_\lambda)$$

$$T_0 (\xi_{\lambda-1} - \lambda_0 \chi_{\lambda-1}) = R_0 \lambda_1 \xi_\lambda$$

أي أن الدالة ξ_λ ترتبط خطياً مع الدالتين $\chi_{\lambda-1}, \xi_{\lambda-1}$.

من العلاقات (2) و (7) نجد أيضاً:

$$P_0 \mathcal{G}_{r+1} = \lambda_0 (R_0 \zeta_\lambda) + \lambda_1 (R_0 \xi_\lambda) = R_0 (\lambda_0 \zeta_\lambda + \lambda_1 \xi_\lambda)$$

$$\mathcal{G}_{r+1} = \frac{R_0}{P_0} (\lambda_0 \zeta_\lambda + \lambda_1 \xi_\lambda) = C_1 (\lambda_0 \zeta_\lambda + \lambda_1 \xi_\lambda)$$

ومن جهة أخرى:

$$P_0 \mathcal{G}_{r+1} = \lambda_0 P_0 \mathcal{G}_{\lambda-2} + \lambda_1 (R_0 \xi_\lambda)$$

$$P_0 (\mathcal{G}_{r+1} - \lambda_0 \mathcal{G}_{\lambda-2}) = R_0 (\lambda_1 \xi_\lambda)$$

أي أن الدالة ξ_λ ترتبط خطياً مع الدالتين $\mathcal{G}_{\lambda-2}, \mathcal{G}_{r+1}$.

يتأثر التموضع المتبادل للأغلفة الخطية بتقاطع المستوي Π^σ (والذي اعتبرناه Π^v) مع

المستويات Π^t ($t=1,2,3$)، وبالتالي، لإيجاد الشروط العامة لهذا التموضع لابد من

دراسة ثلاث حالات أساسية مختلفة:

التموضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي التناظر الأربعة والمتقاطعة بأربعة

مستقيمات مختلفة (III)

$$(1) \quad \nu \geq \nu_1 > 0 \quad : \text{ذا تقاطع } \Pi^\sigma \text{ مع } \Pi^{\eta_1} \text{ أي أن:}$$

$$(2) \quad \nu \geq \nu_2 > 0 \quad : \text{إذا تقاطع } \Pi^\sigma \text{ مع } \Pi^{\eta_2} \text{ أي أن:}$$

$$(3) \quad \nu \geq \nu_3 > 0 \quad : \text{إذا تقاطع } \Pi^\sigma \text{ مع } \Pi^\sigma \text{ أي أن:}$$

في حالة تقاطع الغلاف الرابع Π^σ مع Π^{η_1} ، أي في حالة $\nu \geq \nu_1 > 0$

لا بد من دراسة هذه الحالة بشيء من التفصيل:

عندما: $\nu = \nu_1$ ، وهنا نميز الحالات:

$$(1): \quad h + \nu \leq \lambda - 1$$

نكتب المستوي Π^ν بالشكل:

$$\Pi^\nu = \Pi^{\nu-2} \oplus \Pi^1(OZ_{\lambda-2}, OZ_{\eta_1+1})$$

يمكن تعيين المستوي $\Pi^{\nu-2}$ في Π^{η_1} بالمعادلات:

$$\begin{aligned} Z_p &= 0 & p &= \overline{1, h} \\ Z_{h+\nu-2+\delta} &= \sum_{q=1}^{\nu-2} a_{\delta q} Z_{h+q} & \delta &= \overline{1, \lambda - (h + \nu - 2)} \\ Z_{\lambda+j} &= \sum_{q=1}^{\nu-2} b_{jq} Z_{h+q} & j &= \overline{1, \mu - 1} \end{aligned}$$

نختار محاور إحداثية جديدة OZ'_{h+q} في $\Pi^{\nu-2}$ فتكون دساتير التحويل هي:

$$Z'_p = 0$$

$$p = \overline{1, h}$$

$$Z_{h+q} = Z'_{h+q}$$

$$Z_{h+v-1+\delta} = Z'_{h+v-1+\delta} + \sum_{q=1}^{v-2} a_{\delta q} Z'_{h+q}$$

$$\delta = \overline{1, \lambda - (h + v - 2)}$$

$$Z_{\lambda+j} = Z'_{\lambda+j} + \sum_{q=1}^{v-2} b_{jq} Z'_{h+q}$$

$$j = \overline{1, \mu - 1}$$

ومنه تأخذ معادلة السطح (5) تحت تأثير هذه التحويلات الشكل الآتي:

$$\begin{aligned} R (y_1^2 + \sum_{i=1}^{\lambda-(h+v-2)} \xi_{h+v-2+\delta} Z'_{h+v-2+\delta}) \\ S (y_2^2 + \sum_{j=1}^{\mu-1} \zeta_j Z'_{\lambda+j}) + \\ T (y_3^2 + \sum_{p=1}^h \chi_p Z'_p + \sum_{k=1}^{\rho} \chi_{r_1+k} Z'_{r_1+k}) + \\ P (y_4^2 + \sum_{q=1}^{v-2} \vartheta_q Z'_{h+q}) = c \end{aligned} \quad (8)$$

لنضع:

$$\vartheta_q = h_0^{-1} (\xi_{h+q} + \sum_{\delta=1}^{\lambda-(h+v-2)} a_{\delta q} \xi_{h+v-1+\delta}) \quad (q = \overline{1, v-2}) \quad (9)$$

حيث h_0 وسيط، و منه:

$$P = a_0 R + a_1 S \quad (10)$$

ولكن نعلم أن $\mu \leq \lambda$ لذلك فإن إيجاد الدوال ϑ_q يفرض إضافة شرط إضافي على

$$\mu - 1 \leq \lambda - 1 \quad \text{هو } h + v$$

مستقيمات مختلفة (III)

مما سبق نخلص إلى النتيجة الآتية:

مبرهنة (1): إذا كان $h+v \leq \lambda-1$ ، $v = v_1$ ، وحققت الدوال $\chi_p(p=1, \overline{h})$ ،
العلاقات $g_q(q=1, \overline{v-1})$ (6)، (9) فإن $\Pi^{v-1} = F\Pi^{v-1}$ إذا تحققت المتراجحة:
 $h+v \leq \mu+1$

2: $h+v > 2$ وليكن $\mu < h$

نفرض أن $d = h+v-\mu$ ، عندها تأخذ معادلة المستوي Π^{v-1} الشكل:

$$\Pi^{v-1} = \Pi^d \oplus \Pi^{\mu-1-h}$$

$$\text{حيث } (\Pi^g \cap \Pi^{\mu-1-h}) = \overline{0} \text{ , } (h = g - 2)$$

يعطى المستوي $\Pi^{\mu-1-h}$ بالمعادلات:

$$\begin{aligned} Z_p &= 0 & p &= \overline{1, h} \\ Z_{\mu-1+\beta} &= \sum_{q=1}^{\mu-1-h} a_{\beta q} Z_{h+q} & \beta &= \overline{1, \lambda - (\mu-1)} \\ Z_{\lambda+j} &= \sum_{q=1}^{\mu-1-h} b_{jq} Z_{h+q} & j &= \overline{1, \mu-1} \end{aligned}$$

نختار في المستوي $\Pi^{\mu-1-h}$ محاور إحداثية جديدة OZ'_{h+q} ونكتب دساتير

التحويل:

$$\begin{aligned} Z_{h+q} &= Z'_{h+q} & q &= \overline{1, (\mu-1)-h} \\ Z_{\mu-1+\beta} &= Z'_{\mu-1+\beta} + \sum_{q=1}^{\mu-1-h} a_{\beta q} Z'_{h+q} & \beta &= \overline{1, \lambda - (\mu-1)} \\ Z_{\lambda+j} &= Z'_{\lambda+j} + \sum_{q=1}^{\mu-1-h} b_{jq} Z'_{h+q} & j &= \overline{1, \mu-1} \end{aligned}$$

ومنه تأخذ معادلة السطح (5) تحت تأثير هذه التحويلات الشكل الآتي:

$$\begin{aligned}
 R (y_1^2 + \sum_{\beta=1}^{\mu-1-h} \xi_{\mu-1+\beta} Z'_{\mu-1+\beta}) + \\
 S (y_2^2 + \sum_{j=1}^{\mu-1} \zeta_j Z'_{\lambda+j}) + \\
 T (y_3^2 + \sum_{p=1}^h \chi_p Z'_p + \sum_{k=1}^{\rho} \chi_{r_{1+k}} Z'_{r_{1+k}}) + \\
 P (y_4^2 + \sum_{q_2=1}^{\mu-1-h} \mathcal{G}_q Z'_{h+q}) = c \quad (17)
 \end{aligned}$$

تعطى الدالة \mathcal{G}_q بالعلاقة:

$$\mathcal{G}_q = \rho_0^{-1} (\xi_{h+q} + \sum_{\beta=1}^{\lambda-(\mu-1)} a_{\beta q} \xi_{\mu-1+\beta}) = \rho_1^{-1} (\sum_{j=1}^{\mu-1} b_{jq} \zeta_j) \quad (q = \overline{1, (\mu-1)-h}) \quad (18)$$

$$P = \rho_0 R + \rho_1 S \quad (19) \quad \text{بالتالي:}$$

سنعرّف المستوي Π^d بالمعادلات:

$$\begin{aligned}
 Z_p = 0 & \quad p = \overline{1, h} \\
 Z_{h+d+\gamma} = \sum_{\alpha=1}^d a'_{\gamma\alpha} Z_{h+\alpha} & \quad \gamma = \overline{1, \lambda - (h+d)} \\
 Z_{\lambda+j} = \sum_{\alpha=1}^d b'_{jq} Z_{h+\alpha} & \quad j = \overline{1, \mu-1}
 \end{aligned}$$

وباختيار مناسب لجملة محاور إحداثية جديدة نكتب دساتير التحويل الآتية:

$$\begin{aligned}
 Z_{h+\alpha} = Z'_{h+\alpha} & \quad \alpha = \overline{1, d} \\
 Z_{h+d+\gamma} = Z'_{h+d+\gamma} + \sum_{\alpha=1}^d a'_{\gamma\alpha} Z'_{h+\alpha} & \quad \gamma = \overline{1, \lambda - (h+d)} \\
 Z_{\lambda+j} = Z'_{\lambda+j} + \sum_{\alpha=1}^d b'_{jq} Z'_{h+\alpha} & \quad j = \overline{1, \mu-1}
 \end{aligned}$$

مستقيمات مختلفة (III)

ومنه تأخذ معادلة السطح (5) تحت تأثير هذه التحويلات الشكل الآتي:

$$\begin{aligned}
 R (y_1^2 + \sum_{\gamma=1}^{\lambda-(h+d)} \xi_{h+d+\gamma} Z'_{h+d+\gamma}) + \\
 S (y_2^2 + \sum_{j=1}^{\mu-1} \zeta_j Z'_{\lambda+j}) + \\
 T (y_3^2 + \sum_{p=1}^h \chi_p Z'_p + \sum_{k=1}^{\rho} \chi_{\tau+k} Z'_{\tau+k}) + \\
 P (y_4^2 + \sum_{\alpha=1}^d C_{\alpha} Z'_{h+\alpha}) = c \quad (20)
 \end{aligned}$$

حيث C_{α} دوال خطية بالمتحولات χ_{ω} وتحقق:

$$PC_{\alpha} = R (\xi_{h+\alpha} + \sum_{\gamma=1}^{\lambda-(h+d)} a'_{\gamma\alpha} \xi_{h+d+\gamma}) + S (\sum_{j=1}^{\mu-1} b_{j\alpha} \zeta_j)$$

ومنه نجد:

$$P = h_0 R + h_1 S$$

بالاستفادة من العلاقة (19) نجد:

$$\begin{aligned}
 \rho_0 R + \rho_1 S &= h_0 R + h_1 S \\
 (\rho_0 - h_0) R &= (h_1 - \rho_1) S \\
 (\rho_0 - h_0) R_0 \zeta_{\lambda} &= (h_1 - \rho_1) R_0 \xi_{\lambda} \\
 \zeta_{\lambda} &= \frac{(h_1 - \rho_1)}{(\rho_0 - h_0)} \xi_{\lambda}
 \end{aligned}$$

نلاحظ أنه يوجد علاقة ارتباط خطي بين ξ_{λ} و ζ_{λ} وهذا غير ممكن، بالتالي الحالة

$h+v > \lambda$ غير ممكنة.

عندما: $v > v_1 > 0$

$$\Pi^{v-2} = \Pi^\omega \oplus \Pi^{v_1} \text{ ليكن}$$

يعطى Π^w في Π^r بالمعادلات:

$$\begin{aligned} Z_p = 0 & \quad p = \overline{1, h + v_1} \\ Z_{h+v_1+\omega+\delta} = \sum_{q_2=1}^w A_{\delta q_2} Z_{h+v_1+q_2} & \quad \delta = \overline{1, \lambda - (h + v_1 + \omega)} \\ Z_{\lambda+j} = \sum_{q_2=1}^w B_{j q_2} Z_{h+v_1+q_2} & \quad j = \overline{1, \mu - 1} \\ Z_{r_1+k} = \sum_{q_2=1}^w C_{k q_2} Z_{h+v_1+q_2} & \quad k = \overline{1, \rho} \quad (\rho = v - g) \end{aligned}$$

بأخذ محاور جديدة $OZ'_{h+v_1+q_2}$ في المستوى Π^w بحيث تتحقق دساتير التحويل الآتية:

$$\begin{aligned} Z_{h+v_1+q_2} = Z'_{h+v_1+q_2} & \quad q_2 = \overline{1, w} \\ Z_{h+v_1+\omega+\delta} = Z'_{h+v_1+\omega+\delta} + \sum_{q_2=1}^w A_{\delta q_2} Z'_{h+v_1+q_2} & \quad \delta = \overline{1, \lambda - (h + v_1 + \omega)} \\ Z_{\lambda+j} = Z'_{\lambda+j} + \sum_{q_2=1}^w B_{j q_2} Z'_{h+v_1+q_2} & \quad j = \overline{1, \mu - 1} \\ Z_{r_1+k} = Z'_{r_1+k} + \sum_{q_2=1}^w C_{k q_2} Z'_{h+v_1+q_2} & \quad k = \overline{1, \rho} \end{aligned}$$

تأخذ معادلة السطح (5) تحت تأثير هذه التحويلات الشكل الآتي:

التموضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي التناظر الأربعة والمتقاطعة بأربعة

(III) مستقيمات مختلفة

$$\begin{aligned}
 R (y_1^2 + \sum_{\delta=1}^{\lambda-(h+v_1+\omega)} \xi_{h+v_1+\omega+\delta} Z'_{h+v_1+\omega+\delta}) + \\
 S (y_2^2 + \sum_{j=1}^{\mu-1} \zeta_j Z'_{\lambda+j}) + \\
 T (y_3^2 + \sum_{p=1}^h \chi_p Z'_p + \sum_{k=1}^{\rho} \chi_{\bar{r}_1+k} Z'_{\bar{r}_1+k}) + \\
 P (y_4^2 + \sum_{\alpha=1}^{v_1} \mathcal{G}_\alpha Z'_{h+\alpha} + \sum_{\alpha=1}^w \mathcal{G}_{v_1+q_2} Z'_{h+v_1+q_2}) = c \quad (21)
 \end{aligned}$$

حيث $\mathcal{G}_{v_1+q_2}$ دالة خطية تعطى بالعلاقة:

$$\left. \begin{aligned}
 \mathcal{G}_{v_1+q_2} &= t_0^{-1} \left(\xi_{h+v_1+q_2} + \sum_{\delta=1}^{\lambda-(h+v_1+\omega)} A_{\delta q_2} \xi_{h+v_1+\omega+\delta} \right) \\
 &= t_1^{-1} \left(\sum_{q_2=1}^w B_{j q_2} \zeta_{h+v_1+q_2} \right) \\
 &= t_2^{-1} \left(\sum_{k=1}^{\rho} C_{k q_2} \chi_{\bar{r}_1+k} \right)
 \end{aligned} \right\} (q_2 = \overline{1, w}) \quad (22)$$

وبذلك يتعين كثير الحدود P بالعلاقة الآتية:

$$P = t_0 R + t_1 S + t_2 T \quad (23)$$

بالاستفادة من العلاقات (2)، (10) نجد:

$$\begin{aligned}
 a_0 R + a_1 S &= t_0 R + t_1 S + t_2 T \\
 a_0 R_0 \zeta_\lambda + a_1 R_0 \xi_\lambda &= t_0 R_0 \zeta_\lambda + t_1 R_0 \xi_\lambda + t_2 T_0 \xi_{\lambda-1}
 \end{aligned}$$

$$R_0 [(a_0 - t_0) \zeta_\lambda + (a_1 - t_1) \xi_\lambda] = t_2 T_0 \xi_{\lambda-1}$$

$$\xi_{\lambda-1} = \frac{R_0}{T_0} t_2^{-1} [(a_0 - t_0) \zeta_\lambda + (a_1 - t_1) \xi_\lambda] \quad \text{ومنه:}$$

وبوضع $\frac{R_0}{T_0} = c$ نجد:

$$\xi_{\lambda-1} = c t_2^{-1} [(a_0 - t_0) \zeta_\lambda + (a_1 - t_1) \xi_\lambda] \quad (24)$$

أي أن الدالة $\xi_{\lambda-1}$ ترتبط خطياً بالدالتين ξ_{λ} , ζ_{λ} .

$$a_0 R_0 \zeta_{\lambda} + a_1 R_0 \xi_{\lambda} = t_0 R_0 \zeta_{\lambda} + t_1 R_0 \xi_{\lambda} + t_2 P_0 \mathcal{G}_{\lambda-2}$$

$$R_0 [(a_0 - t_0) \zeta_{\lambda} + (a_1 - t_1) \xi_{\lambda}] = t_2 P_0 \mathcal{G}_{\lambda-2} \quad \text{من جهة أخرى:}$$

$$\mathcal{G}_{\lambda-2} = \frac{R_0}{P_0} t_2^{-1} [(a_0 - t_0) \zeta_{\lambda} + (a_1 - t_1) \xi_{\lambda}]$$

وبوضع $\frac{R_0}{P_0} = c'$ نجد:

$$\mathcal{G}_{\lambda-2} = c' t_2^{-1} [(a_0 - t_0) \zeta_{\lambda} + (a_1 - t_1) \xi_{\lambda}] \quad (25)$$

أي أن الدالة $\mathcal{G}_{\lambda-2}$ ترتبط خطياً بالدالتين ξ_{λ} , ζ_{λ} .

أيضاً بالاستفادة من العلاقات (2) و (23) نجد:

$$P_0 \chi_{r+1} = t_0 P_0 \mathcal{G}_{\lambda-2} + t_1 R_0 \xi_{\lambda} + t_2 P_0 \mathcal{G}_{r+1}$$

$$P_0 (\chi_{r+1} - t_0 \mathcal{G}_{\lambda-2} - t_2 \mathcal{G}_{r+1}) = t_1 R_0 \xi_{\lambda}$$

$$\xi_{\lambda} = t_1^{-1} \frac{P_0}{R_0} (\chi_{r+1} - t_0 \mathcal{G}_{\lambda-2} - t_2 \mathcal{G}_{r+1})$$

وبوضع $\frac{P_0}{R_0} = c_0$ نجد:

$$\xi_{\lambda} = t_1^{-1} c_0 (\chi_{r+1} - t_0 \mathcal{G}_{\lambda-2} - t_2 \mathcal{G}_{r+1}) \quad (26)$$

أي أن الدالة ξ_{λ} ترتبط خطياً بالدوال χ_{r+1} , $\mathcal{G}_{\lambda-2}$, \mathcal{G}_{r+1}

مما سبق نحصل على النتيجة الآتية:

مبرهنة مساعدة (4): ليكن $v > v_1 > 0$

وليكن $h + v \leq \mu + 1 < \lambda - 1$ عندها يتحقق $\Pi^{v-1} = F \Pi^{v-1}$ ، ويتحقق

العلاقتين (22)، (23) يوجد السطح F_n نو زمرة التناظر التامة G ويتعين بالمعادلة

(21)، وترتبط الدالتان $\xi_{\lambda-1}$ ، $\mathcal{G}_{\lambda-2}$ خطياً بالدالتين ξ_{λ} ، ζ_{λ} وفق العلاقتين (24)،

تموضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي التناظر الأربعة والمتقاطعة بأربعة

مستقيمات مختلفة (III)

(25) على الترتيب، وترتبط الدالة ζ_λ خطياً بالدوال $\mathcal{G}_{\lambda-2}, \mathcal{G}_{\lambda-1}, \mathcal{G}_{\lambda+1}$ وفق العلاقة

(26).

مما سبق نخلص إلى النتيجة الآتية:

مبرهنة (2):

لتكن

$$\Pi^\lambda \cap \Pi^\mu = p_1, \quad \Pi^\lambda \cap \Pi^\nu = p_2, \quad \Pi^\lambda \cap \Pi^\nu = p_3, \quad \Pi^\nu \cap \Pi^\nu = p_4$$

حيث مستقيمات التقاطع هي:

$$v \geq v_1 > 0 \quad \text{و} \quad o\zeta_\lambda = p_1, \quad o\zeta_{\lambda-1} = p_2, \quad o\zeta_{\lambda-2} = p_3, \quad o\zeta_{\lambda+1} = p_4$$

عندئذ من أجل أي تموضع للأغلفة الخطية Π^{j_i} ($j=1,2,3$)، يمكن تعيين السطح

F_n ذي زمرة التناظر التامة G ، بالمعادلة (21) إذا تحقق الشرط: $h + v \leq \mu + 1$

وتحقق كثيرات الحدود R, S, T, P العلاقات :

$$R = \chi_{\lambda-1} \zeta_\lambda, \quad S = \chi_{\lambda-1} \zeta_\lambda$$

$$T = \mathcal{G}_{\lambda+1} \zeta_{\lambda-1} = \zeta_\lambda \mathcal{G}_{\lambda+1}$$

$$P = \zeta_\lambda \zeta_{\lambda-2} = \zeta_\lambda \chi_{\lambda+1}$$

ثانياً: إذا كان $v \geq v_2 > 0$.

إذا كان $v = v_2$ ، فإن تموضع المستوي Π^{v-1} يكون عشوائياً .

لنعتبر أن $v > v_2$ ، عندها يعطى المستوي $\Pi^{v_2} = \Pi^{v-2} \cap (\Pi^\lambda \oplus \Pi^\rho)$ في

المستوي $\Pi^\lambda \oplus \Pi^\rho$ بالمعادلات:

$$\left. \begin{aligned} Z_p &= 0 & p &= \overline{1, h} \\ Z_{v_2+h+\varepsilon} &= \sum_{p_1=1}^{v_2'} a_{\varepsilon p_1} Z_{p_1} & \varepsilon &= \overline{1, \lambda - (h + v_2')} \\ Z_{r_1+k} &= \sum_{p_1=1}^{v_2'} b_{k p_1} Z_{p_1} & \varepsilon &= \overline{1, \rho} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

لنأخذ في المستوي Π^{v_2} محاور جديدة OZ'_{p_1} بحيث تتحقق دساتير التحويل:

$$OZ_{p_1} = OZ'_{p_1}$$

$$Z_p = 0 \quad p = \overline{1, h}$$

$$Z_{v_2+h+\varepsilon} = Z'_{v_2+h+\varepsilon} + \sum_{p_1=1}^{v_2'} a_{\varepsilon p_1} Z_{p_1} \quad \varepsilon = \overline{1, \lambda - (h + v_2')}$$

$$Z_{r_1+k} = Z'_{r_1+k} + \sum_{p_1=1}^{v_2'} b_{k p_1} Z_{p_1} \quad k = \overline{1, \rho}$$

تأخذ معادلة السطح (1) تحت تأثير هذه التحويلات الشكل الآتي:

$$\begin{aligned} R (y_1^2 + \sum_{i=1}^{\lambda - (h + v_2')} \xi_{v_2+h+\varepsilon} Z'_{v_2+h+\varepsilon}) + S (y_2^2 + \sum_{j=1}^{\mu-1} \zeta_j Z'_{\lambda+j}) + \\ T (y_3^2 + \sum_{k=1}^{\rho} \chi_{r_1+k} Z'_{r_1+k}) + P (y_4^2 + \sum_{l=1}^{v_2'} \vartheta_{p_1} Z'_{p_1}) = c \end{aligned} \quad (28)$$

حيث ϑ_{p_1} دوال خطية بـ x_τ ، تحقق العلاقات :

التموضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي التناظر الأربعة والمتقاطعة بأربعة

مستقيمات مختلفة (III)

$$p \mathcal{G}_{p_1} = R \left(\xi_{p_1} + \sum_{i=1}^{\lambda-(h+v'_2)} a_{\varepsilon p_1} \xi_{v'_2+h+\varepsilon} \right) + T \left(\sum_{k=1}^{\rho} b_{k p_1} \chi_{r_{1+k}} \right) \quad p_1 = \overline{1, v'_2}$$

ويفرض λ_0, λ_1 وسيطان حقيقيان مختلفان عن الصفر نجد أن:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{p_1} &= \lambda_0^{-1} \left(\xi_{p_1} + \sum_{i=1}^{\lambda-(h+v'_2)} a_{\varepsilon p_1} \xi_{v'_2+h+\varepsilon} \right) \\ &= \lambda_1^{-1} \left(\sum_{k=1}^{\rho} b_{k p_1} \chi_{r_{1+k}} \right) \quad p_1 = \overline{1, v'_2} \end{aligned} \quad (29)$$

$$p = \lambda_0 R + \lambda_1 T \quad (30) \quad \text{ومنه:}$$

وبالاستفادة من العلاقات (2) نجد أن:

$$\begin{aligned} P_0 \xi_{\lambda-2} &= \lambda_0 R_0 \zeta_{\lambda} + \lambda_1 P_0 \mathcal{G}_{r_{1+1}} \\ \lambda_0 R_0 \zeta_{\lambda} &= P_0 (\xi_{\lambda-2} - \lambda_1 \mathcal{G}_{r_{1+1}}) \end{aligned}$$

$$\zeta_{\lambda} = \lambda_0^{-1} c_1 (\xi_{\lambda-2} - \lambda_1 \mathcal{G}_{r_{1+1}}) \quad (31) \quad \text{ومنه:}$$

أي أن الدالة ζ_{λ} ترتبط خطياً مع الدالتين $\xi_{\lambda-2}, \mathcal{G}_{r_{1+1}}$.

نعرف الآن المستوي Π^w ، حيث $(\Pi^{v-1} = \Pi^w \oplus \Pi^{v_2})$ ، في المستوي $\Pi^{r-v'_2}$

بالمعادلات:

$$\left. \begin{aligned} Z_{v'_2+\omega+\delta} &= \sum_{q=1}^{\omega} A_{\delta q} Z_{v'_2+q} & \delta &= \overline{1, \lambda-(v'_2+\omega)} \\ Z_{\lambda+j} &= \sum_{q=1}^{\omega} B_{\delta q} Z_{v'_2+q} & j &= \overline{1, \mu-1} \\ Z_{r_{1+k}} &= \sum_{q=1}^{\omega} C_{k q} Z_{v'_2+q} & k &= \overline{1, \rho} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

حيث إن $\text{rang} \|B_{jq}\| = \text{rang} \|C_{kq}\| = w$

لنأخذ في المستوى Π^ω محاور جديدة OZ'_q بحيث تتحقق دساتير التحويل:

$$OZ_q = OZ'_q$$

$$Z_{v_2+\omega+\delta} = Z'_{v_2+\omega+\delta} + \sum_{q=1}^{\omega} A_{\delta q} Z'_{v_2+q} \quad \delta = \overline{1, \lambda - (v_2 + \omega)}$$

$$Z_{\lambda+j} = Z'_{\lambda+j} + \sum_{q=1}^{\omega} B_{\delta q} Z'_{v_2+q} \quad j = \overline{1, \mu - 1}$$

$$Z_{r_1+k} = Z'_{r_1+k} + \sum_{q=1}^{\omega} C_{kq} Z'_{v_2+q} \quad k = \overline{1, \rho}$$

تأخذ معادلة السطح (1) تحت تأثير هذه التحويلات الشكل الآتي:

$$R(y_1^2 + \sum_{\delta=1}^{\lambda-(v_2+\omega)} \xi_{v_2+\omega+\delta} Z'_{v_2+\omega+\delta}) + S(y_2^2 + \sum_{j=1}^{\mu-1} \zeta_j Z'_{\lambda+j}) + T(y_3^2 + \sum_{k=1}^{\rho} \chi_{r_1+k} Z'_{r_1+k}) + P(y_4^2 + \sum_{p_1=1}^{v_2} \vartheta_{p_1} Z'_{p_1} + \sum_{q=1}^{\omega} \vartheta_{v_2+q} Z'_{v_2+q}) = c \quad (33)$$

حيث تحقق الدوال الخطية ϑ_{v_2+q} العلاقات الآتية:

$$\begin{aligned} \vartheta_{v_2+q} &= \rho_0^{-1} \left(\xi_{v_2+q} + \sum_{\delta=1}^{\lambda-(v_2+\omega)} A_{\delta q} \xi_{v_2+\omega+\delta} \right) \\ &= \rho_1^{-1} \left(\sum_{k=1}^{\rho} C_{kq} \chi_{r_1+k} \right) \quad q = \overline{1, \omega} \end{aligned} \quad (34)$$

حيث ρ_1, ρ_0 وسيطان حقيقيان مختلفان عن الصفر، ومنه نجد:

$$P = \rho_0 R + \rho_1 T \quad (35)$$

وبالاستفادة من العلاقات (2) نجد: $P_0 \chi_{r_1} = \rho_0 P_0 \vartheta_{\lambda-2} + \rho_1 T_0 \xi_{\lambda-1}$

التموضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي التناظر الأربعة والمتقاطعة بأربعة

مستقيمات مختلفة (III)

$$\begin{aligned} \rho_1 T_0 \xi_{\lambda-1} &= P_0 (\chi_{r_{+1}} - \rho_0 \mathcal{G}_{\lambda-2}) \\ \xi_{\lambda-1} &= \rho_1^{-1} c' (\chi_{r_{+1}} - \rho_0 \mathcal{G}_{\lambda-2}) \end{aligned} \quad (36) \quad \text{بالتالي:}$$

مما سبق نخلص إلى النتيجة الآتية:

مبرهنة (3):

لتكن

$$\Pi^\lambda \cap \Pi^\mu = p_1, \quad \Pi^\lambda \cap \Pi^\nu = p_2, \quad \Pi^\lambda \cap \Pi^\rho = p_3, \quad \Pi^\nu \cap \Pi^\rho = p_4$$

حيث مستقيمات التقاطع هي:

$$v \geq v_2 > 0 \quad \text{و} \quad oz_\lambda = p_1, \quad oz_{\lambda-1} = p_2, \quad oz_{\lambda-2} = p_3, \quad oz_{r_{+1}} = p_4$$

عندئذ من أجل أي تموضع للأغلفة الخطية $\Pi^{j'}$ ($j=1,2,3$)، يمكن تعيين السطح F_n ذي زمرة التناظر التامة G ، بالمعادلة (33) إذا تحقق الشرط: $h + v \leq \mu + 1$ وتتعين الدوال الخطية الجديدة \mathcal{G}_{v_2+q} ، \mathcal{G}_{p_1} بالعلاقات (29)، (34) على الترتيب، كما ترتبط الدالة ξ_λ خطياً بالدالتين $\mathcal{G}_{r_{+1}}$ ، $\xi_{\lambda-2}$ وفق العلاقة (31)، وترتبط الدالة $\xi_{\lambda-1}$ خطياً بالدالتين $\mathcal{G}_{r_{+1}}$ ، $\xi_{\lambda-2}$ وفق العلاقة (36).

من معادلة السطح F_n (33)، نجد أن مستويات تناظر هذا السطح والمرافقة لمتجهات المستويات Π^{μ_j} ، هي المستويات القطرية للسطح التربيبي ذي المعادلة:

$$y_4^2 + \sum_{p_1=1}^{v_2'} \mathcal{G}_{p_1} Z'_{p_1} + \sum_{q=1}^{\omega} \mathcal{G}_{v_2'+q} Z'_{v_2'+q} = c$$

ثالثاً: $v \geq v_3 > 0$

إذا كان $v = v_3$ ، فإن تموضع المستوي Π^{v-1} يكون عشوائياً.

لنعتبر أن $v > v_3$ ، عندها يعطى المستوي $\Pi^{v_3} = \Pi^{v-1} \cap (\Pi^\mu \oplus \Pi^\rho)$ في

المستوي $\Pi^\mu \oplus \Pi^\rho$ بالمعادلات:

$$\left. \begin{aligned} Z_p &= 0 & p &= \overline{1, h} \\ Z_{\lambda+j} &= \sum_{q_1=1}^{v_3} a_{jq_1} Z_{q_1} & j &= \overline{1, \mu-1} \\ Z_{r_1+k} &= \sum_{q_1=1}^{v_3} b_{kq_1} Z_{q_1} & k &= \overline{1, \rho} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

لنأخذ في المستوي Π^{v_3} محاور جديدة OZ'_q بحيث تتحقق دساتير التحويل:

$$\begin{aligned} OZ_{q_1} &= OZ'_{q_1} \\ Z_{\lambda+j} &= Z'_{\lambda+j} + \sum_{q_1=1}^{v_3} a_{jq_1} Z'_{q_1} & j &= \overline{1, \mu-1} \\ Z_{r_1+k} &= Z'_{r_1+k} + \sum_{q_1=1}^{v_3} b_{kq_1} Z'_{q_1} & k &= \overline{1, \rho} \end{aligned}$$

تأخذ معادلة السطح (1) تحت تأثير هذه التحويلات الشكل الآتي:

$$\begin{aligned} R (y_1^2 + \sum_{i=1}^{\lambda} \xi_i Z'_i) + S (y_2^2 + \sum_{j=1}^{\mu-1} \zeta_{\lambda+j} Z'_{\lambda+j}) + \\ T (y_3^2 + \sum_{k=1}^{\rho} \chi_{r_1+k} Z'_{r_1+k}) + P (y_4^2 + \sum_{l=1}^{v_3} \vartheta_{q_1} Z'_{q_1}) = c \end{aligned} \quad (38)$$

حيث ϑ_{q_1} دوال خطية بـ x_r ، تحقق العلاقات :

$$\vartheta_q = k_0^{-1} \left(\sum_{j=1}^{\mu-1} a_{jq_1} \zeta_{\lambda+j} \right) = k_1^{-1} \left(\sum_{k=1}^{\rho} b_{kq_1} \chi_{r_1+k} \right) \quad q_1 = \overline{1, v_3} \quad (39)$$

وبفرض k_0 وسيط حقيقي مختلف عن الصفر نجد أن:

التموضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي التناظر الأربعة والمتقاطعة بأربعة

مستقيمات مختلفة (III)

$$P = k_0 S + k_1 T \quad (40)$$

نعرف الآن المستوي Π^w ، حيث $(\Pi^{v-1} = \Pi^w \oplus \Pi^{v_3})$ ، في المستوي $\Pi^{r-v'_3}$

بالمعادلات:

$$\left. \begin{aligned} Z_{q_1} &= 0 & q_1 &= \overline{1, v'_3} \\ Z_{\omega+\delta} &= \sum_{q_2=1}^{\omega} A_{\delta q_2} Z_{q_2} & \delta &= \overline{1, \lambda - \omega} \\ Z_{\lambda+j} &= \sum_{q_2=1}^{\omega} B_{\varepsilon q_2} Z_{\lambda+j} & j &= \overline{1, \mu - 1} \\ Z_{r_1+k} &= \sum_{q_2=1}^{\omega} C_{k q_2} Z_{r_1+k} & k &= \overline{1, \rho} \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

حيث إن $\text{rang} \| A_{\delta q_2} \| = \text{rang} \| B_{j q_2} \| = \text{rang} \| C_{k q_2} \| = \omega$

لنأخذ في المستوي Π^{ω} محاور جديدة OZ'_{q_2} بحيث تتحقق دساتير التحويل:

$$OZ_{q_2} = OZ'_{q_2}$$

$$\left. \begin{aligned} Z_{q_1} &= 0 & q_1 &= \overline{1, v'_3} \\ Z_{\omega+\delta} &= Z'_{\omega+\delta} + \sum_{q_2=1}^{\omega} A_{\delta q_2} Z'_{v'_3+q_2} & \delta &= \overline{1, \lambda - \omega} \\ Z_{\lambda+j} &= Z'_{\lambda+j} + \sum_{q_2=1}^{\omega} B_{j q_2} Z'_{\lambda+j} & j &= \overline{1, \mu - 1} \\ Z_{r_1+k} &= Z'_{r_1+k} + \sum_{q_2=1}^{\omega} C_{k q_2} Z'_{r_1+k} & k &= \overline{1, \rho} \end{aligned} \right\}$$

تأخذ معادلة السطح (1) تحت تأثير هذه التحويلات الشكل الآتي:

$$R(y_1^2 + \sum_{\delta=1}^{\lambda-\omega} \xi_{\omega+\delta} Z'_{\omega+\delta}) + S(y_2^2 + \sum_{j=1}^{\mu-1} \zeta_{\lambda+j} Z'_{\lambda+j}) + T(y_3^2 + \sum_{k=1}^{\rho} \chi_{\eta+k} Z'_{\eta+k}) + P(y_4^2 + \sum_{q_1=1}^{v_1} \vartheta_{q_1} Z'_{q_1} + \sum_{q_2=1}^{\omega} \vartheta_{v_3+q_2} Z'_{v_3+q_2}) = c \quad (42)$$

حيث تحقق الدوال الخطية $\vartheta_{v_3+q_2}$ العلاقات الآتية:

$$\begin{aligned} \vartheta_{v_3+q_2} &= \rho_0^{-1} \left(\sum_{\delta=1}^{\lambda-\omega} A_{\delta q_2} \xi_{\omega+\delta} \right) = \rho_1^{-1} \left(\sum_{j=1}^{\mu-1} a_{j q_1} \zeta_{\lambda+j} \right) \\ &= \rho_2^{-1} \left(\sum_{k=1}^{\rho} B_{k q_2} \chi_{\eta+k} \right) \quad q_2 = \overline{1, \omega} \end{aligned} \quad (43)$$

حيث ρ_2, ρ_1, ρ_0 وسطاء حقيقية مختلفة عن الصفر، ومنه نجد:

$$P = \rho_0 R + \rho_1 S + \rho_2 T \quad (44)$$

بالاستفادة من العلاقات (2) نجد:

$$\begin{aligned} P &= \rho_0 R + \rho_1 S + \rho_2 T \\ P_0 \xi_{\lambda-2} &= \rho_0 P_0 \vartheta_{\lambda-2} + \rho_1 R_0 \xi_{\lambda} + \rho_2 P_0 \vartheta_{\eta+1} \end{aligned}$$

ومنه:

$$\rho_1 R_0 \xi_{\lambda} = P_0 (\xi_{\lambda-2} - \rho_0 \vartheta_{\lambda-2} - \rho_2 \vartheta_{\eta+1}) \Rightarrow \xi_{\lambda} = \rho_1^{-1} \frac{P_0}{R_0} (\xi_{\lambda-2} - \rho_0 \vartheta_{\lambda-2} - \rho_2 \vartheta_{\eta+1})$$

وبوضع $\frac{P_0}{R_0} = c$ نجد:

$$\xi_{\lambda} = \rho_1^{-1} c (\xi_{\lambda-2} - \rho_0 \vartheta_{\lambda-2} - \rho_2 \vartheta_{\eta+1}) \quad (45)$$

مما سبق نخلص إلى النتيجة الآتية:

مبرهنة (4):

لتكن

$$\Pi^\lambda \cap \Pi^\mu = p_1 , \quad \Pi^\lambda \cap \Pi^g = p_2 , \quad \Pi^\lambda \cap \Pi^v = p_3 , \quad \Pi^g \cap \Pi^v = p_4$$

حيث مستقيمات التقاطع هي:

$$v \geq v_3 > 0 \quad \text{و} \quad oz_\lambda = p_1 , \quad oz_{\lambda-1} = p_2 , \quad oz_{\lambda-2} = p_3 , \quad oz_{\tau_1+1} = p_4$$

عندئذ من أجل أي تموضع للأغلفة الخطية $\Pi^{j'} (j=1,2,3)$ ، يمكن تعيين السطح F_n ذي زمرة التناظر التامة G ، بالمعادلة (42) إذا تحقق الشرط: $h + v \leq \mu + 1$ وتتعين الدوال الخطية الجديدة \mathcal{G}_{q_1} ، $\mathcal{G}_{v'_3+q_2}$ بالعلاقات (39)، (43) على الترتيب، وترتبط الدالة ξ_λ خطياً بالدوال \mathcal{G}_{τ_1+1} ، $\mathcal{G}_{\lambda-2}$ ، $\xi_{\lambda-2}$ وفق العلاقة (45).

من معادلة السطح F_n (42)، نجد أن مستويات تناظر هذا السطح والمراقبة لمتجهات المستويات Π^{μ_j} ، هي المستويات القطرية للسطح التربيعي ذي المعادلة:

$$y_4^2 + \sum_{q_1=1}^{v'_3} \mathcal{G}_{q_1} Z'_{q_1} + \sum_{q_2=1}^{\omega} \mathcal{G}_{v'_3+q_2} Z'_{v'_3+q_2} = c$$

المراجع

1. Игнатенко В.Ф.,1989– Бесконечные группы, порождённых косыми отражениями. Взаимное расположение линейных оболочек четырех орбит направлений симметрии. | // Симфероп.ун-т; Симферополь,32с.–Библ.4 назв.– Рус.– Деп. в УкрНИИТИ 31.10.89.№ 2373 –Ук.89.
2. ИгнатенкоВ.Ф.,1980–геометрия алгебраических поверхностей с симметриями. // Проблемы геометрии / Итоги науки и техники.–М.: Наука,Т.11,с.203–240
3. ИгнатенкоВ.Ф.,1984–Некоторые вопросы геометрический теории инвариантовгрупп, порожденныхотражениями (ортогональными и косыми)// Проблемы геометрии / Итоги науки и техники.,–М.: Наука,Т.16.– с.915–229.

-
4. Игнатенко В.Ф.,1989– Бесконечные группы, порождённых косыми отражениями. Взаимное расположение линейных оболочек четырех орбит направлений симметрии.II// Симфероп. ун-т; Симферополь,34с.–Библ.5 назв.– Рус.– Деп. в УкрНИИНТИ 19.02.90.№ 224 –Ук.90.
5. Дибан Иссам, 1991– Бесконечные группы, порождённых косыми отражениями. Взаимное расположение линейных оболочек четырех орбит направлений симметрии.IV// Симфероп. ун-т; Симферополь,22с.–Библ.3 назв.– Рус.– Деп. в УкрНИИНТИ 17.02.92.№ 192 –Ук.92.
6. Дибан Иссам, 1992–Бесконечные группы, порождённых косыми отражениями. Взаимное расположение линейных оболочек четырех орбит направлений симметрии.V// Симфероп. ун-т; Симферополь, 66с.– Библ.4 назв.– Рус.– Деп. в УкрИНТЭИ 17.09.92.№224–Ук.92.

7. Дибан Иссам. Бесконечные группы, порождённых косыми отражениями. Взаимное расположение линейных оболочек четырех орбит направлений симметрии. // Международная научная конференция "Лобачевский и современная геометрия"; Казань, август, 1992. -С.35.
8. Дибан Иссам. Бесконечные группы, порождённых косыми отражениями. Взаимное расположение линейных оболочек четырех орбит направлений симметрии. // Динам. Системы.-1993. Вып. 12.
9. د. عصام ديبان - التوضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي التناظر الأربعة، 1999، مجلة جامعة البعث، المجلد (21) العدد (3).
10. د. عصام ديبان - تناظر السطوح الجبرية ذات مدارات مناحي التناظر الأربعة في الفضاء الإقليدي $E^m(I)$ ، 2007 ، مجلة جامعة البعث، المجلد (29) العدد (9).
11. د. عصام ديبان - تناظر السطوح الجبرية ذات مدارات مناحي التناظر الأربعة في الفضاء الإقليدي $E^m(II)$ ، 2011 ، مجلة جامعة البعث ، المجلد (33).

12. محمد البردوني - الأغلفة الخطية الأربعة لمدارات مناحي تناظر السطوح

الجبرية في الفضاء E^m ، 2013، مجلة جامعة البعث، المجلد (35).

13. محمد البردوني - الأغلفة الخطية الأربعة لمدارات مناحي تناظر السطوح

الجبرية في الفضاء E^m (I) مجلة جامعة البعث، المجلد (35).

14. محمد البردوني - الأغلفة الخطية الأربعة لمدارات مناحي تناظر السطوح

الجبرية في الفضاء E^m (II)، 2013، منشورات مركز الدراسات والبحوث

اليمني.

15. حنان ابراهيم - التموضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي التناظر

الأربعة، والمتقاطعة بأربعة مستقيمات شكلت مستقيمين مضاعفين (I)، 2023،

مجلة جامعة البعث المجلد 45 العدد (1).

16. حنان ابراهيم - التموضع المتبادل للأغلفة الخطية لمدارات مناحي التناظر

الأربعة، والمتقاطعة بأربعة مستقيمات شكلت مستقيمين مضاعفين (II)

، 2023، مجلة جامعة البعث المجلد 45 العدد (9).

الطيف الغذائي للنوع القشري

Temora discaudata [Giesbrecht, 1889]

– رتبة Copepoda: Calanoida في المياه

الشاطئية لمدينة بانباس

الدكتور: وسيم محمود ميا – كلية العلوم – قسم البيولوجيا الحيوانية – جامعة دمشق

ملخص:

تضمن البحث الحالي دراسة الطيف الغذائي لنوع من العوالق الحيوانية القشرية من رتبة **Calanoidales** وهو النوع *Temora discaudata* [Dana, 1848]، إضافة إلى التحري عن البنية المجهرية للفقيم وتحديد الغذاء المفضل للنوع. ثم فحص 73 عينة، جمعت عمودياً بشكل مستمر ومتدرج في الفترة الممتدة بين آذار و تموز 2023 ، كما ترافق جمع العينات بأخذ قياسات هيدروفيزيائية وهيدروكيميائية من ثلاث مناطق مختلفة عن بعضها البعض بخصائصها البيئية. بلغ عدد أفراد *T. discaudata* المدروسة [52] فرداً، منها [31] إناث و [21] ذكور. إن دراسة شكل وبنية الفقيم ومعرفة محتوى المعى عند النوع المذكور أعطى معطيات جديدة عن ظروف وسلوك التغذية تحت تأثير العوامل البيئية المختلفة، بلغ عدد أنواع العوالق النباتية **Phytoplankton** التي ظهرت في معى *T. discaudata* [10] أنواع، منها [7] تنتمي إلى السوطيات النباتية ونوعان من المشطورات ونوع واحد من مجموعة **Cryptophyceae**. أما متوسط تعداد الأفراد فقد سجل [1048] فرداً من السوطيات **Dinophyceae**، تلتها المشطورات **Bacillariophyceae** [402] فرداً، ثم مجموعة الـ **Cryptophyceae** [184] فرداً.

الكلمات المفتاحية: الطيف الغذائي، الفقيم، محتوى المعى ، العوامل البيئية، مجذافيات

الأرجل، *Temora discaudata*.

Feeding of the crustacean species *Temora discaudata* [Giesbrecht,1889]- Order Calanoida :Copepoda in the coastal waters of Baniyas City

ABSTRACT:

The current research included a study of the feeding habits of a species of crustacean zooplankton of the order Calanoidales, *Temora discaudata* [Giesbrecht,1889], in addition to investigating the microstructure of the mandible and determining the preferred food for the species. In March and July 2023, the collection of samples was accompanied by taking hydrophysical and hydrochemical measurements from three different areas from each other with their environmental characteristics. The number of *T. discaudata* studied was [52] individual, of which [31] females and [21] males. The study of the shape and structure of the mandible and the gut content of the aforementioned species gave new data on the conditions and behavior of its feeding under the influence of various environmental factors. The number of phytoplankton species that appeared in gut of *T. discaudata* are [10] species, of which [7] belong to the phytoplankton flagellates, two species of **Bacillariophyceae** and one species from the group Cryptophyceae. As for the average population, it was recorded [1048] individual from **Dinophyceae**, followed by **Bacillariophyceae** [402] individual, then the group of Cryptophyceae [184] individual.

Keywords:

The Feeding habits, Mandible, Gut Content, Environmental factors, Copepoda, *Temora discaudata*.

1-مقدمة:

تشكل الأعداد الهائلة من العوالق الحيوانية القشرية تركيباً حيوياً فريداً تتنوع فيه طرائق التغذية بشكل كبير [Aleya et al. 2006]، وتشكل عنصراً هاماً في النظم البيئية البحرية من خلال الدور الرئيس الذي تلعبه في الشبكة الغذائية [Al- 2007;2017]. إذ يضم هذا التركيب أنماط مختلفة من العوالق، مفترسة Predacious ورمية Saproplankton [Al-Hanoun and Zeini,2020]، ومفلترة Filter feeding [Avery et al.2008]، إضافة العاشبة التي تعتمد في غذائها على العوالق النباتية Herbivorous [Bottger,2011].

تعد مجذافيات الأرجل كائنات مسيطرة ضمن العوالق البحرية [Al- , 2017]، كما أنها ذات أهمية بيئية كبيرة في السلاسل الغذائية البحرية [Ricardo and Gonzales,2004]، كونها تشكل المصادر الغذائية الأساسية لمعظم أنواع الأسماك المهمة تجارياً [Sahar et al.,2020]. ومن ناحية أخرى ترتبط المجذافيات بعلاقات غذائية معقدة مع بقية الأنواع، إذ تحكم هذه العلاقات قواعد الشبكة الغذائية من جهة، وتكيفها مع الظروف البيئية المختلفة من جهة أخرى [Kim et al.,2012].

إن استمرارية بقاء أنواع مجذافيات الأرجل على مدى السنوات الطويلة يعزى لقدرتها على التغذية المتنوعة في بيئتها الطبيعية وخاصة في الطبقات قليلة العمق [0-50]م [Maps et al.,2014]، وانتخاب الغذاء المفضل والأكثر توفراً في الوسط المحيط [Kim et al.,2012]، ومن الجدير بالذكر، قدرة العديد من أنواع مجذافيات الأرجل للتحويل من نمط التغذية النباتية في حال عدم توفرها في الوسط إلى التغذية على الحيوانات الصغيرة [Valeria et al.,2020].

يوجد عاملان أساسيان يؤثران على استراتيجيات التغذية عند العوالق الحيوانية عموماً ومجذافيات الأرجل بشكل خاص [Siokou et al.,2002]، وهما: معدل ابتلاع الفريسة)

الذي يعتمد على عدد الفرائس وحجمها)، وزمن بقائها في أمعاء المفترس [Brosse et al.,2019]، ويرتبط ذلك عادة بالحالة الفيزيولوجية للفريسة سواء أكانت على سبيل المثال: مشطورات، سوطيات، يرقات، ... الخ [Phleger et al.,2000]، حيث نلاحظ أنه حدث تطور كبير في شكل وبنية اللواحق الفموية عند مجدافيات الأرجل و خصوصاً الفقيم بما يتلاءم مع طبيعة ونوع الغذاء في الوسط المحيط [Tomonari et al.,2019]، وبالتالي يختلف تركيب وشكل أسنان الفقيم بحسب الأنواع، وقد كشفت الدراسات باستخدام المجهر الإلكتروني التراكيب المجهرية المعقدة لهذه الأسنان وتركيبها واحتوائها على السيليكا وهذا ما يفسر قدرتها على تحطيم هياكل المشطورات [Kang et al.,2002][Abigail et al.,2020].

تدخل المشطورات كعناصر غذائية هامة في غذاء مجدافيات الأرجل رغم امتلاكها على هياكل سيليسية لحمايتها، إذ تستطيع المجدافيات تحطيم هذه الهياكل وبكفاءة عالية [Jan and Stanislav, 2016] وبالمقابل فإن حركة الأرجل الفكية لديها تسبب تشكيل تيار مائي يعمل على رفع الضغط داخل الفم، مما يؤدي إلى دخول الماء مع الغذاء [Lukasz,2020]، بينما يزود بعضها الآخر مزود بنظام فلترة خاص يقوم من خلاله بتصفية جزئيات الغذاء الداخلة مع تيار الماء [Mageed,2006].

تلجأ مجدافيات الأرجل إلى التكيف مع قلة الغذاء وذلك من خلال إبقائه في قنواتها الهضمية لفترة زمنية طويلة [Mianrun et al.,2018]، أو من خلال افتراسها عدد أكبر من الفرائس [Besiktepe and Dam,2002]، كما تؤثر العوامل البيئية المختلفة مثل درجة الحرارة، الملوحة، الأوكسجين المنحل، درجة الحموضة pH، والشفافية على النشاط والغذاء لمجدافيات الأرجل البحرية [Lukasz,2020]، وعلى كثافة الغذاء وتوزعه في الوسط المحيط بها [Brosset,2019].

لقد ساهمت مجدافيات الأرجل في الحفاظ على الحيوي البحري من خلال تغذيتها على الكائنات الحية الأخرى إضافة إلى كونها هي نفسها تمثل غذاء هاماً لبقية الكائنات الحية البحرية [Kitajima et al.,2015].

2- أهمية البحث وأهدافه:

يهدف البحث إلى دراسة الطيف الغذائي للنوع *T. discaudata* وتحديد محتوى المعى من الغذاء ودراسة شكل وتركيب الفقيم وذلك تحت تأثير بعض العوامل البيئية.

تكمن أهمية البحث من خلال إلقاء الضوء على المتطلبات البيئية والغذائية للنوع المذكور وخاصة أنه ذو درجة وجود [ثبات] عالية، مما يقدم معطيات علمية تسهم في التنبؤ بالإنتاجية الحية لهذه الكائنات فهي حلقة أساسية في سلسلة الغذاء للأسماك والقشريات العليا والعديد من الكائنات البحرية الأخرى، كما يمكن استزراع هذا النوع كغذاء حي ليرقات الأسماك.

3- مواد البحث وطرقه:

جمعت عينات النوع *T. discaudata* من ثلاث مناطق مختلفة بخصائصها البيئية تم اختيارها في المياه الشاطئية لمدينة بانياس والتي تختلف عن بعضها البعض من الناحية البيئية كما يظهر في الشكل [1] وهي:

1- منطقة الصرف الصحي: رمزها [A] :

35°12'09"N 35°57'08"E

تقع مقابل مستشفى بانياس الوطني، حيث تصب مجاري الصرف الصحي التابعة للمستشفى ولأحياء المروج في خط إسالة موحد [خط صرف صحي رئيس]، إذ ينتهي مصبه في المياه الشاطئية للمدينة، ويبعد هذا الشاطئ عن المنطقة الثانية [منطقة المحطة الحرارية] مسافة 7 كم.

2- منطقة المحطة الحرارية: [مصب مياه تبريد المحطة]: رمزها [B].

35°10'13"N 35°55'21"E

تقع هذه المنطقة مقابل المحطة الحرارية لتوليد الطاقة الكهربائية في بانياس وهي إحدى محطات الطاقة الخمس المسؤولة عن تزويد البلاد بالطاقة الكهربائية، وتبعد

-*Temora discaudata* [Giesbrecht,1889] الطيف الغذائي للنوع القشري
رتبة Copepoda: Calanoida في المياه الشاطئية لمدينة بانياس

المحطة الحرارية مسافة 5 كم عن المنطقة الثالثة النظيفة نسبياً، وتصب المياه الحرارية الناتجة عن تبريد المحطة وبخار المراجل الذي يتحد معها في المياه البحرية.

3- منطقة شاليهات شاطئ الأمير: رمزها [C].

35°09'02"N 35°55'20"E

تعرف هذه المنطقة باسم شاطئ شاليهات الأمير، و يبعد 1 كم عن موقع برج الصبي الأثري، وهذا الشاطئ منطقة نظيفة نسبياً وغير معرضة للتلوث، ولذلك فهو مقصد للسباحة والاصطياف.



الشكل [1]: مناطق الدراسة في المياه الشاطئية لمدينة بانياس.

- قسمت كل منطقة إلى ثلاثة مواقع [محطات]:
 - المنطقة A: المحطات: A3-A2-A1.
 - المنطقة B: المحطات: B3-B2-B1.
 - المنطقة C: المحطات: C3-C2-C1.
- تمت عملية جمع عينات العوالق في كل موقع على الشكل التالي :
 1. الموقع الأول: [0-50]م، [25-50]م، [0-25]م.
 2. الموقع الثاني: [0-100]م، [50-100]م، [25-50]م، [0-25]م.
 3. الموقع الثالث: [0-200]م، [100-200]م، [50-100]م، [25-50]م، [0-25]م.
- تم إجراء قياسات العوامل البيئية الرئيسية مثل: (درجة الحرارة [t]، الملوحة [s]، تركيز الأوكسجين المنحل، درجة الحموضة pH، والشفافية) وذلك عن طريق استخدام أجهزة حديثة متطورة ذات مساري وقابلة للمعايرة و منها الجهاز Hanna Instruments HI9812-5 لقياس الملوحة ودرجة الحموضة، والجهاز AZ Instrument AZ- Dissolved Oxygen - DO Meter 8403 لقياس تركيز الأوكسجين المنحل ودرجة الحرارة، في حين استخدم قرص سيكي لقياس الشفافية، وتم استخدام شبكة جمع العوالق الحيوانية العالمية ذات جهاز الإغلاق، وذات ثقوب 200 μ ومن النمط WP2 Closing Net من أجل الحصول على العينات المطلوبة.
- استخدمت العدسة الغاطسة ذات التكبير x100 في دراسة النوع من حيث التعرف على محتوى المعى وتركيب الفقيم، كما استخدمت كاميرا ديجتال حديثة HD نوع Olympus بدقة 14 ميغابيكسل في عملية التصوير.
- تم الاعتماد على المراجع التالية في تحديد العوالق النباتية التي وجدت في المعى الجدول [1]:

الطيف الغذائي للنوع القشري [Giesbrecht,1889]-**Temora discaudata**
رتبة Copepoda: Calanoida في المياه الشاطئية لمدينة بانياس

[William et al.,2010]، [Alexandra et al.,2010]، [Mona et al.,2009]

[Castellani and Edwards,2017]، [Anora and Carotenuto]، [2011].

4- النتائج والمناقشة:

1- الوضع التصنيفي والوصف العام:

1-1. الوضع التصنيفي والوصف العام للنوع *T. discaudata* [Giesbrecht,1889] (حسب Huys, 2003).

1-1-2. الوضع التصنيفي:

Phylum: **Arthropoda**

شعبة: مفصليات الأرجل

Subphylum: **Crustacea**

تحت شعبة: القشريات

صف: القشريات الدنيا

Class: **Entomostraca**

SubClass: **Copepoda**

تحت

صف: مجذافيات الأرجل

Order:

Calanoida

الرتبة:

Family:

Temoridae

الفصيلة:

Genus:

Temora

الجنس:

Species: ***T. discaudata*** [

Giesbrecht,1889]

النوع:

1-1-3. الوصف العام:

1-1-3-1. الذكر:

طول الذكر [1.4-1.5م]، البطن خماسي القطع، الشفع الخامس من الأرجل غير متناظر حيث تكون اليمنى وحيدة الفرع كلابية الشكل منحنية [AI- 2007,2017, Hanoun and Zeini الشكل[2].

1-1-3-2: الأنثى:

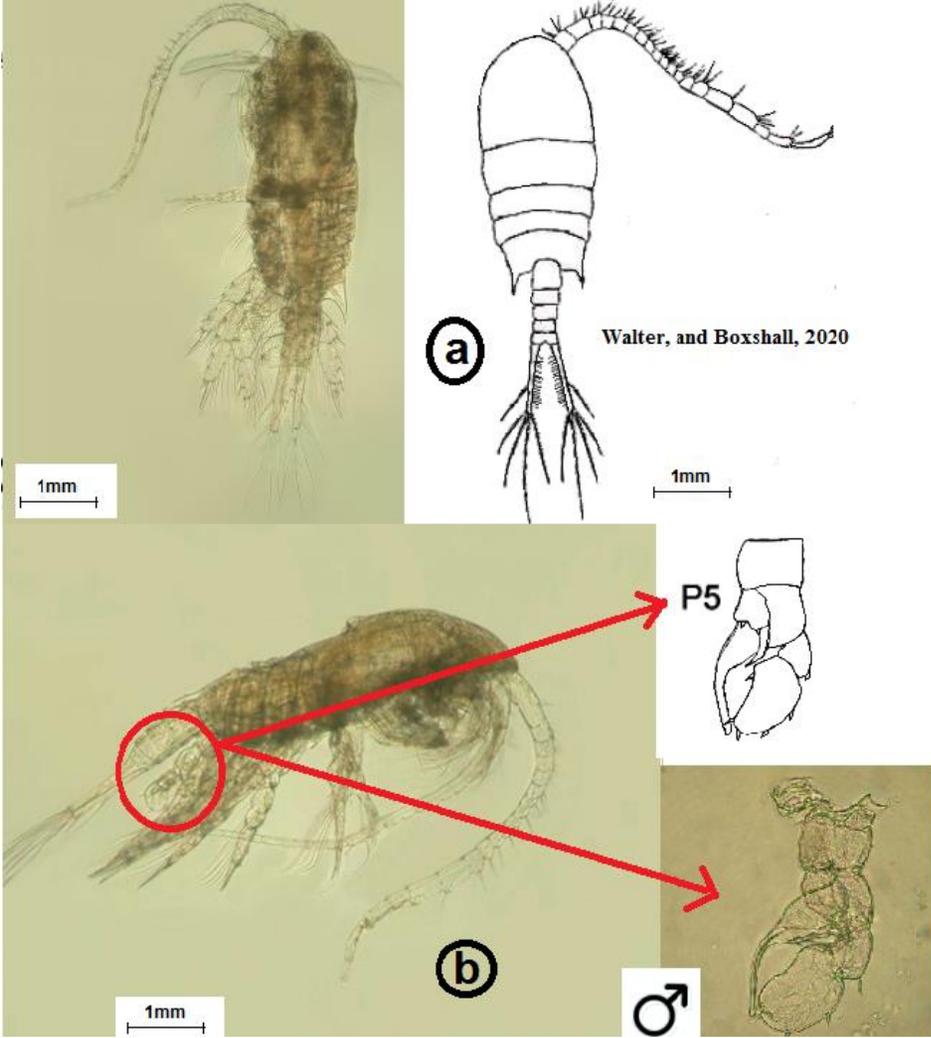
طول الأنثى [1.5-1.9م] ، البطن خماسي القطع، المفرق الذيلي مساوي لطول الحلقات البطنية الثلاث معاً، الشفع الخامس من الأرجل متناظر [AI- 2007,2020, Hanoun and Zeini الشكل[3].

2- الطيف الغذائي للنوع *T. discaudata* تحت تأثير العوامل البيئية المختلفة:

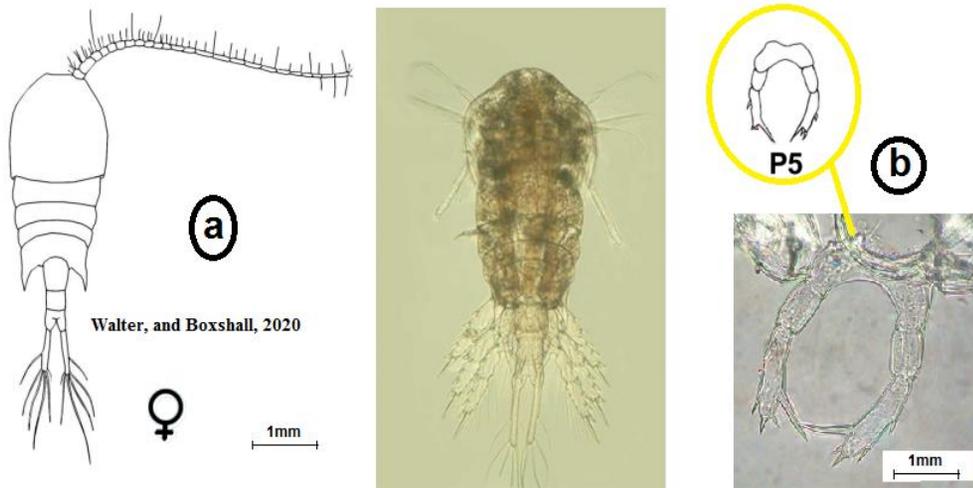
ظهر النوع *T. discaudata* في جميع مناطق الدراسة ومحطاتها وعلى الأعماق المختلفة مما يدل على تكيفه البيئي الواسع [Todd et al.;2020] Eurybiont الشكل[4]، إذ تراوحت القيم المتوسطة لدرجة الحرارة ما بين [7،8-09،30]م، في حين كانت القيم المتوسطة للملوحة ما بين [36،14-52،38]‰، أما الشفافية فقد سجلت أدنى قيمة متوسطة لها [7،01]م في المحطات الشاطئية ويعود السبب إلى غزارة العوالق النباتية [Cornils,2014]، ولهذا كان الوجود الأكبر لهذا النوع في الطبقات ذات العمق [0-50]م و [25-50]م ولذلك فإن *T. discaudata* تغذى على [10] أنواع فيها مقارنة مع المحطات ذات الأعماق الكبيرة والتي بلغت القيمة المتوسطة للشفافية فيها [27،62]م، بسبب قلة العوالق النباتية مما جعل النوع السابق يتغذى على نوعين فقط [Sota and Susma,2020]، وبلغ عدد الأفراد التي تمت دراستها من حيث بنية الفقيم ومحتوى المعى [31] فرداً من الإناث و [21] فرداً من الذكور، باستثناء المحطة B1 لكونها مصب المياه الحارة للمحطة الحرارية، حيث تزيد درجة حرارة المياه الناتجة عن تبريد العنقات عن [150]م، وهي درجة مميتة للقشري [Tomonari et al.,2019]، ولابد من الإشارة إلى التغذية الراشحة عند هذا النوع من خلال تيار التغذية بفعل الدوامات التي تنتج عن حركات السباحة، حيث تسهم

الطفيف الغذائي للنوع القشري [Giesbrecht, 1889] -
رتبة Copepoda: Calanoida في المياه الشاطئية لمدينة بانياس

اللواحق الأمامية وهي الفكوك السفلية والعلوية والأرجل الفكية المزودة بشعيرات قاسية وطويلة بإحداث حالة اهتزاز سريع ومستمر وتشكل تلك الحركات أساس التغذية الراضحة [Al-Hanoun and Zeini, 2017].

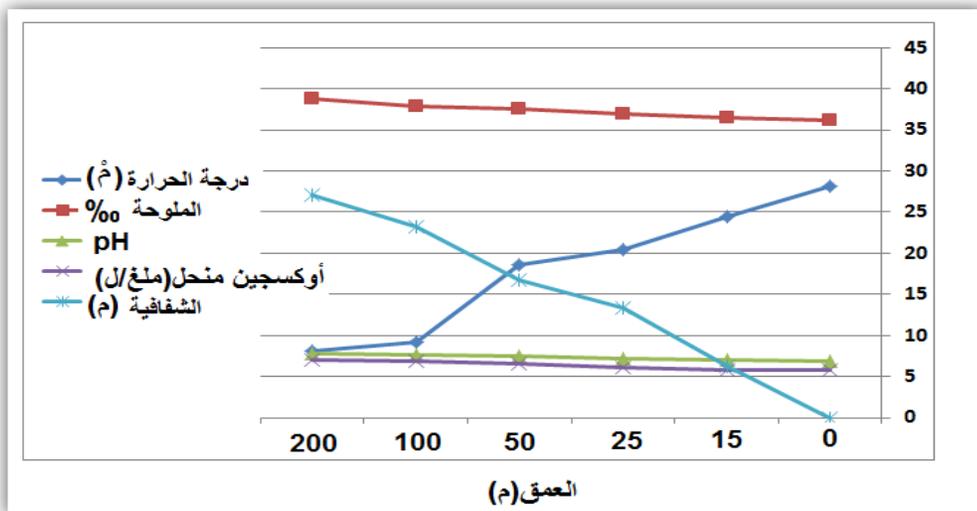


الشكل [2]: [a] شكل عام للذكر، [b] الشفع الخامس من الأرجل عند الذكر.



الشكل [3]: [a] شكل عام، [b] الشفع الخامس من الأرجل عند الأنثى.

لوحظ بأن التغيرات الواضحة في قيم العوامل البيئية الشكل [4]، وبالأخص درجة الحرارة والملوحة إضافة إلى حركة الأمواج والتيارات البحرية الصاعدة والتي تشهدها الطبقات [0-50]م و[25-50]م، كان لها الدور الكبير في غنى الطبقات السابقة بالمغذيات، مما ساهم في ازدهار العوالق النباتية والذي انعكس بشكل ايجابي على وجود النوع *T. discaudata* [Al Arraj,2017].



الشكل [4] تغيرات متوسطات قيم العوامل البيئية خلال فترة ظهور النوع *T. discaudata* .

اعتمد *T. discaudata* في تغذيته على [10] أنواع رئيسة من العوالق النباتية، مفضلاً بذلك السوطيات [Dinophyceae] الجدول [1][Jahn and berit, 1993]، [Paffenho, 2004]، وهذا ما أظهرته دراسة محتوى المعى فقد تغذى على الأنواع الـ [10] الرئيسية التالية في الطبقات [0-50]م و [25-50]م وبالتالي كان غذاءه متنوعاً ووجبهته الغذائية شاملة لجميع الأنواع التالية [Sota and Susma,2020]:

Ceratium horridum ، *Ceratium lunula*، *Ceratium palmatus*،
Ceratium vulture
Prorocentrum micans ، *Prorocentrum minimum* ، *Conscinodiscos granii*،
Gymnodinium nelsonii، *Bacteriastrum furcatum*، *Rhodomonas salina*.

بينما وجد أنه اعتمد في الطبقة [0-100]م على [5]أنواع [Ibrahim,2014] وهي:
Ceratium vulture، *Prorocentrum micans* ، *Prorocentrum minimum*
، *Conscinodiscos granii*، *Gymnodinium nelsonii*.

وأما في الطبقة [0-200]م كان الغذاء متضمناً [5] أنواع [Cornils,2014] وهي:
Conscinodiscos granii، *Gymnodinium nelsonii*، *Rhodomonas salina*
، *Bacteriastrum furcatum*، *Prorocentrum micans* .

في حين نجد أنه في الطبقة [25-100]م اعتمد على [4] أنواع [Todd et al.,2020]:

Ceratium horridum، *Ceratium vulture*، *Gymnodinium nelsonii*،
Conscinodiscos granii.

وفي الطبقة [50-100]م تغذى على [3]أنواع [Jan and Stanislav,2015]:

Conscinodiscos granii, *Gymnodinium nelsonii*, *Bacteriastrium furcatum*.

وأخيراً في الطبقة [100-200]م اعتمد في غذائه أيضاً على نوعين فقط [Tomonari et al.,2019]:

Prorocentrum minimum ، *Conscinodiscos granii*.

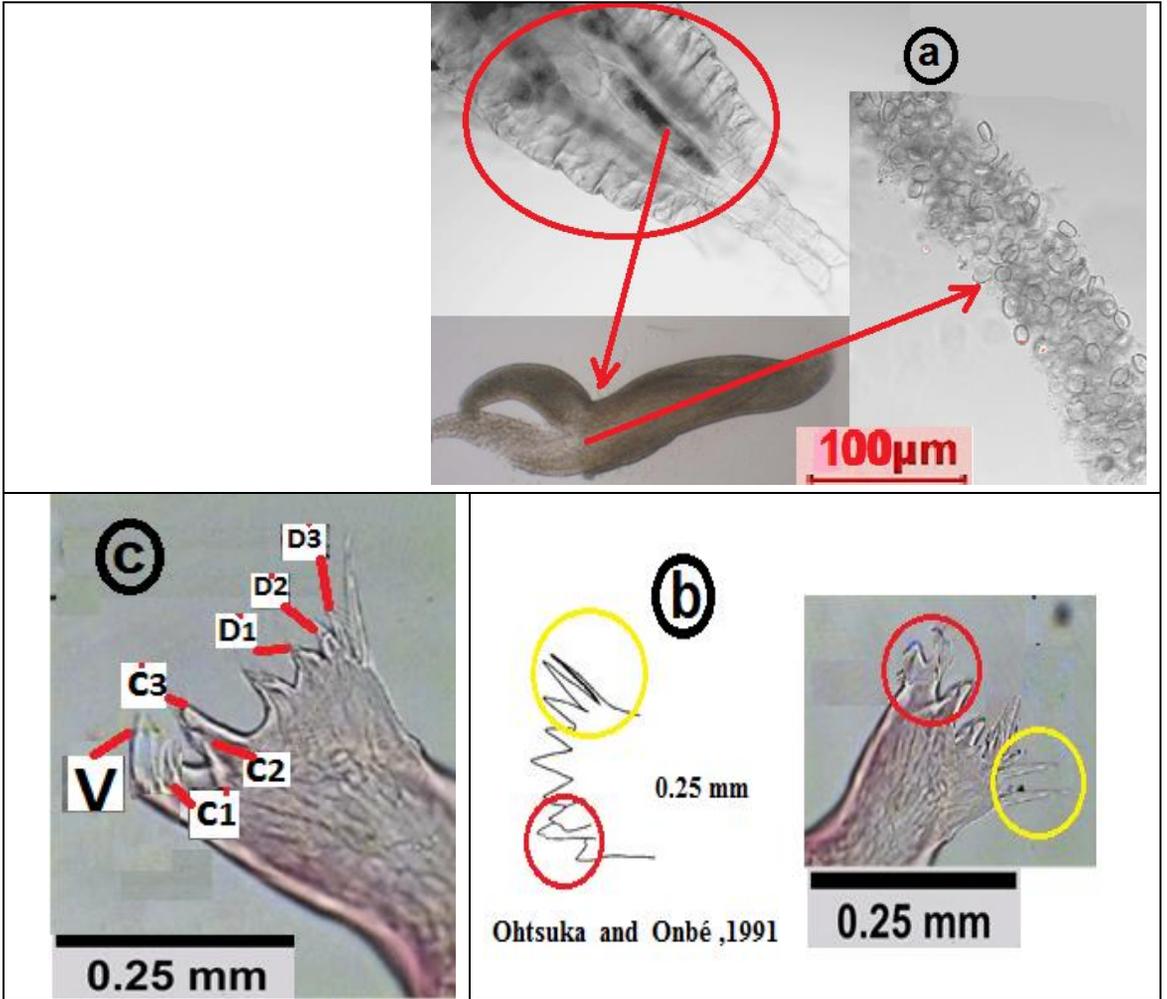
بالتالي كلما ازداد العمق كلما أصبحت الوجبة الغذائية للنوع المذكور قليلة واعتمدت على عدد قليل من الأنواع، ويعود السبب في ذلك إلى أن العوالق النباتية والتي هي غذاء النوع السابق تتركز وتزدهر في طبقات الإنتاجية الأولية وهي [0-50]م و[50-25]م [Peter et al.,2013]، حيث يكون الضوء مناسباً لقيامها بعملية التركيب الضوئي [Walter and Boxshall,2020]، كذلك درجة الحرارة المرتفعة والملوحة المنخفضة مقارنة مع الأعماق، وبالتالي لجأ النوع المذكور إلى اعتماد استراتيجية الغذاء المتنوع [Lukasz,2020]، أما في الطبقات العميقة [100-200]م تجلّت استراتيجيته الغذائية من خلال التغذية على أكبر قدر ممكن من أفراد النوع الواحد من العوالق النباتية لتعويض النقص في عدد الأنواع مقارنة مع الطبقات السطحية [Bode et al.,2015].

بينت الدراسة المجهرية لبنية الفقيم وجود سن بطني وأسنان مركزية وأخرى ظهرية الشكل [3]، وتميزت هذه الأسنان بحواف قصيرة وحادة مما مكّنها من تحطيم الغذاء بسهولة [Masayoshi et al.,2013]، وقد أكدت الدراسات الحديثة هذا التركيب المعقد للفقيم [Abigail et al., 2020]، ولعل الأمر الأكثر أهمية احتواء هذه الأسنان على السيليكا مما يفسر قدرتها على تحطيم هياكل المشطورات [Lena et al.,2018]، كما أن لها قواعد قوية وثابتة حيث تساهم الأسنان المركزية في تثبيت عناصر الغذاء [Jahn and, Berit1993]، بينما تؤدي الأسنان الظهرية مع السن البطني [Cornils,2014].

لقد أوضحت دراسة بنية الفقيم ومحتوى المعى عند النوع *T. discaudata* بأنه نوع عاشب مثالي يتغذى فقط على العوالق النباتية [Maps,2014]، ولعل تلك البنية الصلبة

الطيف الغذائي للنوع القشري [Giesbrecht,1889]-*Temora discaudata*
رتبة Copepoda: Calanoida في المياه الشاطئية لمدينة بانياس

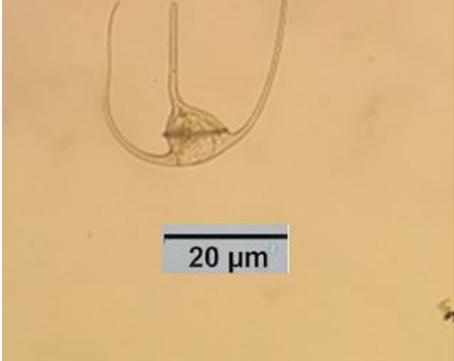
للأسنان وقواعدها عند الفقيم قد زادت من أداء الأسنان السيليسية ومقاومتها للضرر الميكانيكي الحاصل أثناء عملية التغذية ، ومن المؤكد تطورها بشكل مستمر عند هذا النوع وغيره من الأنواع العاشبة الأخرى وذلك بفضل سيطرة مجذافيات الأرجل على بقية العوالق الحيوانية البحرية الأخرى [Battuello et al.,2017].



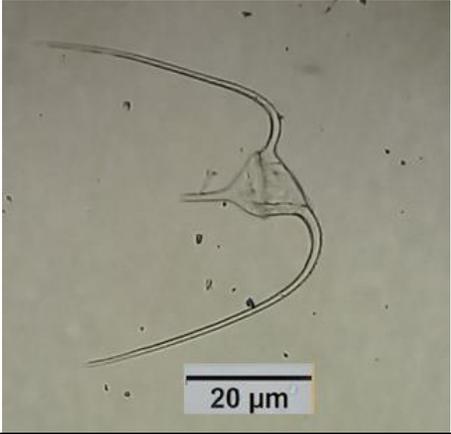
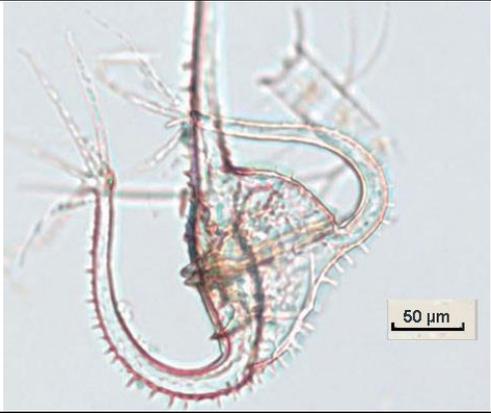
الشكل [3]: [a] منظر عام لشكل المعى، [b] بنية الفقيم، [c] V: السن البطني، C1-C2-C3: الأسنان المركزية، D1-D2- D3: الأسنان الظهرية عند النوع *T. discaudata*. قوة تكبير عدسة المجهر الغاطسة 100×.

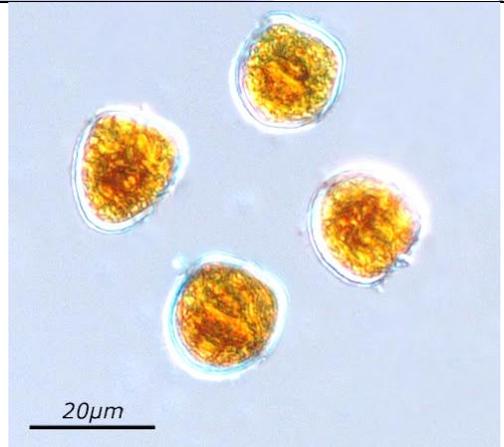
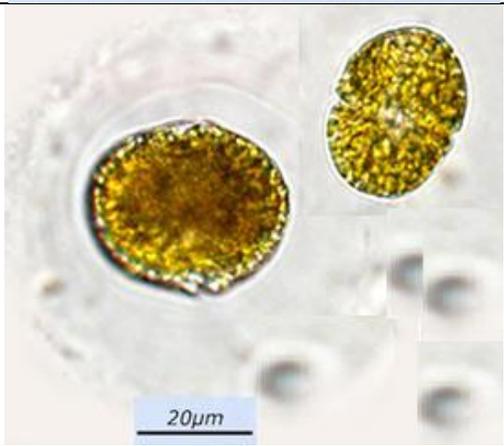
تميّزت السوطيات **Dinophyceae** بأنها كانت بأنواعها المختلفة هي الغذاء المفضل من قبل النوع *T. discaudata* في مختلف مناطق الدراسة وفي جميع الطبقات [Guisande et al., 2002] الجدول [1]، وقد تبين ذلك من خلال فحص المعى، حيث بلغ متوسط العدد [1048] فرداً [Valeria et al., 2020]، في حين جاءت أنواع المشطورات **Bacillariophyceae** بالمرتبة الثانية كغذاء مفضل، حيث بلغ متوسط العدد [402] فرداً [Lukasz, 2020]، في حين تلتها **Cryptophyceae** بنوع واحد فقط، مع متوسط تعداد [184] فرداً. وسجل النوع *Ceratium horridum* من السوطيات الغذاء المفضل، والأكثر وجوداً في المعى، حيث بلغ متوسط العدد [214] فرداً [Battuello et al., 2017]، وبالنسبة للمشطورات فقد سجلت أفراد النوع *coscinodiscus granii* المتوسط الأكبر لعدد الأفراد في المعى [206] فرداً [Cornils, 2014] ، [Tomonari et al., 2019].

الجدول [1]: أنواع العوالق النباتية التي شكلت الطيف الغذائي للنوع *T. discaudata* خلال فترة الدراسة.

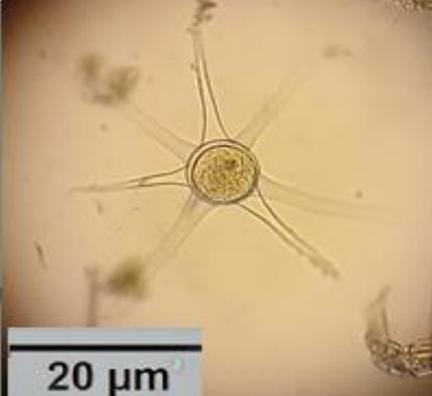
متوسط عدد الأفراد في المعى	الصورة	الصف	النوع
214		<u>Dinophyceae</u>	<i>Ceratium horridum</i>

-*Temora discaudata* [Giesbrecht,1889] الطيف الغداني للنوع القشري
رتبة Copepoda: Calanoida في المياه الشاطئية لمدينة بانياس

201		<u>Dinophyceae</u>	<i>Ceratium lunula</i>
187		<u>Dinophyceae</u>	<i>Ceratium palmatus</i>
179		<u>Dinophyceae</u>	<i>Ceratium vultur</i>

107		<u>Dinophyceae</u>	<i>Prorocentrum micans</i>
76		<u>Dinophyceae</u>	<i>prorocentrum minimum</i>
84		<u>Dinophyceae</u>	<i>Gymnodinium nelsonii</i>

-*Temora discaudata* [Giesbrecht,1889] الطيف الغذائي للنوع القشري
رتبة Copepoda: Calanoida في المياه الشاطئية لمدينة بانياس

206		<u>Bacillariophyceae</u>	<i>coscinodiscus granii</i>
196		<u>Bacillariophyceae</u>	<i>Bacteriastrum furcatum</i>
184		<u>Cryptophyceae</u>	<i>Rhodomonas salina</i>

5- الاستنتاجات والتوصيات:

5-1. الاستنتاجات:

- 1- انخفاض تعداد أنواع العوالق النباتية الداخلة في غذاء *Timora discaudata* مع زيادة العمق، مرتبطاً بتباين العوامل البيئية.
- 2- أسنان الفقيم ذات حواف قصيرة وحادة وذات تراكيب معقدة ثلاثية الأبعاد قادرة على تحطيم عناصر الغذاء الأكثر قساوة .
- 3- إن النوع *Timora discaudata* من الأنواع العاشبة المثالية، إذ تغذى على العوالق النباتية فقط.

5-2. التوصيات:

- الاستمرار في مثل هذا النوع من الأبحاث والدراسات بشكل دوري وذلك بهدف تحديد المتطلبات الغذائية لأنواع ذات الأهمية الاقتصادية كونها تشكل الغذاء الرئيس للأسماك والقشريات العليا والعديد من الكائنات البحرية الأخرى.

References:

1. AL ARRAJ. L.2017. "Diversity and Copepods' composition of Moroccan Atlantic Coast [Northwest Africa]"، European Scientific Journal، Vol.13، No.18 ، ،pp.272-293.
2. ABIGAIL S.، TYRELL HOUSHUO.، JIANG NICHOLAS.، S. FISHER. 2020."Copepod feeding strategy determines response to seawater viscosity: videography study of two calanoid copepod species". Journal of Experimental Biology-، pp. 20-33.
3. ALEXANDRA KRABERG.، MARCUS BAUMANN.، CLAUS-DIETER DÜRSELEN.، 2010،" Coastal Phytoplankton: Photo Guide for Northern European Seas"، June p165.
4. ALEYA. L.، M. MICHARD.، H. KHATTABI، J. DEVAUX،2006 " Coupling of the Biochemical Composition and Calorific Content of Zooplankters with the *Microcystis aeruginosa* Proliferation in a Highly Eutrophic Reservoir". Published in: Environmental Technology، 27 [11] ، ،pp. 1181 – 1190.
5. AL-HANOUN. K.S.، ZEINI.A.H. 2007، "Practical zooplankton، First Edition، Directorate of University Books and Publications"، Tishreen University publications، ،pp.25-138.
6. AL-HANOUN. K.S.، ZEINI.A.H. 2017،" Zooplankton، Directorate of University Books and Publications"، Tishreen University publications، ،pp. 17-295.
7. AL-HANOUN .K.S.،ZEINI.A.H. 2020، "Practical Zooplankton -Second Edition، Directorate of University Books and Publications"، Tishreen University publications ،،276 p.

8. AND G. A.، PAFFENHOFFER، 2004 "Relation of behavior of copepod juveniles to potential predation by omnivorous copepods: An empirical-modeling study". Mar. Ecol. Prog. Ser. 278: ، 225–239.
9. ANORA. A.، ROMANO. G.، CAROTENUTO. Y. ET AL. 2011، "Impact Of The diatom Oxylinin 15S-HEPE On The Reproductive Success Of The copepod. *Temora Discudata*". Hydrobiologia، 666، ، 265 – 275.
10. AVERY. D.E.، ALTLAND. K.K.، DAM. H.G.، 2008 " Sex-related differential mortality of a marine copepod exposed to a toxic dinoflagellate". Limnol Oceanogr 53، ، pp. 2627–2635.
11. BATTUELLO.M. R.، MUSSAT SARTOR. P.، BRIZIO. N.، NURRA.D ؛PESSANI. M.C.، ABETE. S. SQUADRONE، 2017 "The influence of feeding strategies on trace element bioaccumulation in copepods [Calanoida]". Ecological Indicators، 74، ، pp:311-320.
12. BESIKTEPE. S. ، DAM. H.G. 2002، " Coupling of ingestion and defecation as a function of diet in the calanoid copepod *Acartia tonsa*". Mar. Ecol. Prog. Ser.، 229، ، pp.151–164.
13. BODE. M; HAGEN. W.، SCHUKAT. A; TEUBER. L; FONSEC.A; BATISTA .D; DEHAIRS .F; AUDEL .H. 2015، " Feeding strategies of tropical and subtropical calanoid copepods throughout the eastern Atlantic Ocean" – Latitudinal and bathymetric aspects. Prog. in Oceanogr. 138: ، 268-282.
14. BOTTFGER-SCHNACK. R 2011، "Taxonomic re-examination and distribution of copepods reported as *Oncaea notopus* Giesbrecht، 1891 [Copepoda، Oncaeidae] in

- the Mediterranean Sea". Marine Biodiversity 41، ،pp. 325–341.
15. BROSSET. P.، LLORET. J.، MU~NOZ. M.، FAUVEL. C.، VAN BEVEREN.E;MARQUES. V.، SARAUX. C.، 2019 " Body reserves mediate trade-offs between life-history traits: New insights from small pelagic fish reproduction".Royal Society Open Science،Vol.21 ،pp.214-236.
16. CASTELLANI.، CLAUDIA AND EDWARDS.، MARTIN [EDS.] 2017، " Guide to Marine Plankton: A Practical Guide to Ecology، Methodology، and Taxonomy". Oxford University Press، Oxford، 704 p.
17. Cornils. A، Held. C. 2014، " Evidence of cryptic and pseudocryptic speciation in the *Paracalanus parvus* species complex [Crustacea، Copepoda، Calanoida]". Front Zool
18. GUISANDE. C.،MANEIRO. I.،RIVEIRO. I.،BARREIRO. O.، PAZOS. Y. 2002 ، " Estimation of copepod trophic nichen in the field using amino acids and marker pigments". Mar Ecol Prog Ser.Vol. ،pp.147-156.
19. Huys، R.. 2003، "An updated classification of the recent Crustacea". Journal of Crustacean Biology، 23 [2] ،PP: 495–497.
20. IBRAHIM. A.M. 2014،"Marine Plankton And Genus *Ceratum* In West Coast Of The Red Sea."Blue Biotechnal.J.3[3]، ،295-341.
21. JAHN THRONDSSEN، BERIT .R.،HEIMDAL1993، " Marine Phytoplankton: A Guide To Naked Flagellates And Coccolithophorids"،1- " Coccolithophores"،263 p.

22. JAN MICHELS AND STANISLAV N. GORB, 2015 "Mandibular gnathobases of marine planktonic copepods – feeding tools with complex micro- and nanoscale composite architectures", *Beilstein Journal Of Nanotechnology*, 6, 674–685.
23. JAN MICHELS AND STANISLAV N. GORB, 2016 "Mandibular Gnathobases of Marine Planktonic Copepods—Structural and Mechanical Challenges for Diatom Frustules", *Evolution of Lightweight Structures*, pp 59-73, Part of the Biologically-Inspired Systems.
24. KANG. Y. S., KIM. J. Y., KIM.H. G., AND PARK. J. H., 2002 "Long-term changes in zooplankton and its relationship with squid, *Todarodes pacificus*, catch in Japan". *East Sea, Fish. Oceanogr.* Vol. 11, pp. 337– 346.
25. KIM. Y. O., SHIN. K., JANG.P., CHOI. H. W., NOH. J. H., YANG.E. J., KIM. E., AND JEON. D., 2012, "Tintinnid species as biological indicators for monitoring intrusion of the warm oceanic waters into Korean coastal waters" *Ocean Sci. J.*, 47, pp.161–172, <https://doi.org/10.1007/s12601-012-0016-4>.
26. KITAJIMA. S., IGUCHI. N., HONDA. N., WATANABE.T., AND KATOH. O., 2015 "Distribution of *Nemopilema nomurai* in the southwestern Sea of Japan related to meandering of the Tsushima Warm Current", *J. Oceanogr.*, Vol.71, pp. 287–296.
27. LENA TEUBER., ANNA SCHUKAT., WILHELM HAGEN AND HOLGER AUDEL. 2018, "Trophic interactions and life strategies of epi- to bathypelagic calanoid copepods in the tropical Atlantic Ocean", *Journal of Plankton Research*, 36[4]: pp.1109–1123.

28. LUKASZ ŚLUGOCKI, 2020, " Variability Of Mandible Shape In The Marine Glacial Relict Eurytemora Lacustris [Poppe, 1887] [Copepoda, Calanoida, Temoridae]" V. 93: Issue 3-5, pp.337–353.
29. MAGEED . A.A, 2006, " Spatial-Temporal variation of zooplankton community in the hypersaline lagoon of Bardawil , north Sina-Egypt". Egyptian Journal of aquatic research ,32 [1] ,pp.186-193.
30. MAPS. F, RECORD. N. R, PERSHING. A . J. 2014, " A metabolic approach to dormancy in pelagic copepods helps explaining inter- and intra- specific variability in life -history strategies". Journal of Plankton Research ,vol.36, ,pp. 18–30.
31. MASAYOSHI SANOA, KOH MAKIB, YUICHIRO NISHIBEA, TOSHI NAGATAA AND SHUHEI NISHIDA.A. 2013, " Feeding habits of mesopelagic copepods in Sagami Bay". Progress in Oceanography, Volume 110, March, ,pp. 11-26.
32. MIANRUN CHEN, DONGYOUNG KIM, HONGBIN LIU, AND CHANG, KEUN KANG, 2018 "Variability in copepod trophic levels and feeding selectivity based on stable isotope analysis in Gwangyang Bay of the southern coast of the Korean Peninsula". Biogeosciences, 15, pp. 2055–2073.
33. MONA HOPPENRATH; MALTE ELBRÄCHTER; GERHARD DREBES, 2009 " Marine Phytoplankton Selected microphytoplankton species from the North Sea around Helgoland and Sylt", ISBN 978-3-510-61392-2, paperback, 264 p. 87 figures.

34. PETER TISELIUS; ENRIC SAIZ; AND THOMAS KIØRBOE , 2013-" Sensory capabilities and food capture of two small copepods, *Paracalanus parvus* and *Pseudocalanus* sp". *Sciences of Limnology and Oceanography*. 58[5], 1657–1666.
35. PHLEGER.C., NELSON. M., MOONEY. B., NICHOLS. P. 2000, " Lipids of Antarctic salps and their commensal hyperiid amphipods". *Polar Biology*, Vol. 22, ,pp. 329-337.
36. RICARDO GIESECKE; H.E. GONZÁLEZ, 2004" Mandible characteristics and allometric relations in copepods: A reliable method to estimate prey size and composition from mandible occurrence in predator guts". *Revista Chilena De Historia Natural*, 77 ,pp. 607-616.
37. SAHAR KHODAMI ., NANCY. F., MERCADO-SALAS AND PEDRO MARTÍNEZ ARBIZU, " Genus level molecular phylogeny of Aegisthidae Gisbrecht, 1893. [Copepoda: Harpacticoida] reveals morphological adaptations to deep-sea and plagic habitats". *BMC Evolutionary Biology*. <https://doi.org/10.1186/s12862-2020,594-x>.
38. SIOKOU-FRANGOU. I., BIANCHI. M., CHRISTAKI. U., CHRISTOU. E. D., GIANNAKOUREU. A., GOTSIS.O., IGNATIADES. L., PAGOU. K., PITTA. P; PSARRA. S., SOUVERMEZOGLOU. E., AND VAN WAMBEKE. F. 2002, "Carbon Flow In The Planktonic Food Web Along A Gradient Of Oligotrophy In The Aegean Sea [Mediterranean Sea]", *J. Mar. Syst*, Vol. 33, No-34, ,pp. 335–353.
39. SOTA KOMEDA; SUSUMU OHTSUKA, 2020" New genus and species of calanoid copepods [Crustacea] belonging to the group of Bradfordian families collected

-*Temora discaudata* [Giesbrecht,1889] الطيف الغداني للنوع القشري
رتبة Copepoda: Calanoida في المياه الشاطئية لمدينة بانياس

- from the hyperbenthic layers off Japan", ZooKeys. 951: pp.21–35. <https://zookeys.pensoft.net>.
40. TODD.A;EGERTON; SARA. M. HANDY;WHITNEY L. STUTTS;JULIETTE L. SMITH; EDWARD B. WHEREAT; TSVETAN. R. BACHVAROFF, DARREN W. HENRICHS, LISA CAMPBELL, JONATHAN R. DEEDS, 2020 "Characterization of *Dinophysis* spp. [Dinophyceae, Dinophysiales] from the mid- Atlantic region of the United States", 10.1186/1742-9994-pp.11-19.
41. TOMONARI KAJI, CHIHONG SONG; KAZUYOSHI MURATA; SHIGENORI NONAKA; KOTA. OGAWA; YUSUKE. KONDO;SUSUMU OHTSUKA AND A. RICHARD PALMER, 2019 " Evolutionary transformation of mouthparts from particle-feeding to piercing carnivory in Viper copepods: Review and 3D analyses of a key innovation using advanced imaging techniques", Frontiers in Zoology. , <https://doi.org/10.1186/s12983-019-0308-y>.
42. VALERIA .C.D ;AGOSTINO. MÓNICA .S;HOFFMEYER;MARIANA DEGRATIA,2020," Morphology of the mandibular gnathobases of the copepods *Calanus australis* and *Calanoides carinatus*: Evidence of omnivory", Zoologischer Anzeiger, Volume 286, May, , pp. 64-71.
43. WALTER. T.C.; BOXSHALL. G., 2020 ". World of Copepods database. *Temora discaudata* [Dana, 1849]". Accessed through: World Register of Marine Species at: <http://marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=104879> on 12-01.
44. WILLIAM .T ;KERSEY AND SAMUEL. P; MUNGER,2010," Guide of Marine Phytoplankton". 382 pages. Col & b/w figs. tabs. Nova Science Publishers. ISBN: 9781607410874,, Hardback.