

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 42 . العدد 22

1442 هـ - 2021 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

رئيس هيئة التحرير	أ. د. ناصر سعد الدين
رئيس التحرير	أ. د. درغام سلوم

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث

بشرى مصطفى

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

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

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

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

. هاتف / فاكس : ++ 963 31 2138071

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

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

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث:

1. دفع رسم نشر (20000) ل.س عشرون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (50000) ل.س خمسون ألف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .
3. دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .
4. دفع مبلغ (3000) ل.س ثلاثة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

الصفحة		
42-11	أ.د. محمد أنور بطل وفاء حاج اسماعيل وداد خطيب	تصميم وتنفيذ دارتين باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر <i>Atmega32</i> وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم
76- 43	مدلين أبو مدين أ.م. د. إبراهيم الغريبي د. مدين عامر	دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وحمض الازوت على خصائص الأغشية الرقيقة من أوكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول - جل.
98-77	سهى سلامه أ. د. ابراهيم ابراهيم أ. د. ياسين خلوف	التقديرات الطيفية لموثر لابلاس هايذرنبرغ
122-99	ساره الطويل مظهر عبد الواحد فرانسوا قره بت	تعيين الفورم الدهيد في مزائج تصنيعه بالطرائق اللونية لحمض الكروموتروبيك والتريبتوفان ومقارنة دقة النتائج لكلتا الطريقتين
138-123	هيثم تدمري أ.د. جمعة مرزا د. رنا غنيم	اصطناع وتوصيف أحد املاح ستينهاوس انطلاقاً من الفورفورال

تصميم وتنفيذ دارتين باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم

ودرجة حرارة الجسم

طالبة الدراسات العليا : وداد مصطفى خطيب

الكلية: العلوم - جامعة: حلب.

الشهادة التي تحملها: إجازة في الفيزياء - القسم: الفيزياء/الالكترونيات.

بإشراف الأستاذ الدكتور: محمد أنور بطل

ومشاركة الدكتورة: وفاء حاج اسماعيل.

الملخص

تم في هذا البحث دراسة آلية كشف الأشعة تحت الحمراء لمعدل ضربات القلب ونسبة التأكسج وذلك بتصميم وتنفيذ منظومتين مختلفتين: الأولى باستخدام معالج مصغر Arduino، حيث يعتمد المبدأ العام على حساس مستقبل كاشف IR لقياس معدل ضربات القلب. يرسل ضوء الأشعة تحت الحمراء إلى طرف الإصبع ويتم التقاط الضوء الناتج عن موجات الضغط التي سببها توسع الشعيرات الدموية وتقلصها نتيجة تغير امتصاص الأشعة تحت الحمراء المرسله، عولجت البيانات عن طريق المعالج الذي يقوم بتحليل الاشارة وتضخيمها. حيث تم كتابة الكود بلغة ال C ضمن بيئة العمل الخاصة بالاردوينو. أما الطريقة الثانية تمت باستخدام Atmega32 ومرسلين للأشعة الحمراء والأشعة تحت الحمراء وكاشف لهذه الإشعاعات على الجانب المقابل من الاصبع للحصول على إشارات PPG (photoplethysmography) الموافقة التي يتم استخدامها لتقدير SPO_2 والتي تمثل نسبة تشبع الدم بالأكسجين من خلال مقارنة

تصميم وتنفيذ دارتتين باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم

خصائص الامتصاص للضوئيين المختلفين (الأحمر والأشعة تحت الحمراء القريبة) وقياس معدل ضربات القلب وقياس درجة الحرارة. حيث تم كتابة برنامج التحكم بلغة ال C ضمن بيئة ال CodeVisionAVR . وتم في كلا المنظومتين عرض القيم الناتجة على الشاشة المحرفية LCD والتحكم بالتنبيه الصوتي والضوئي.

الكلمات المفتاحية: معدلات نبض القلب، نسبة إشباع الدم بالأوكسجين، الأشعة تحت الحمراء.

Design and Implementation of Two Circuits Using Arduino Microprocessor and Atmega32 Microprocessor and Infrared and Infrared Sensors to Measure Heart Rate, Blood Oxygen Saturation and Body Temperature

Abstract

In this paper, an infrared detection mechanism of heart rate and oxygenation rate was investigated by designing and implementing two different systems, the first one depends on the IR receiver sensor to measure the heart rate using an Arduino microprocessor, the infrared light is sent to the fingertip and resulting wave-throughout expansion and contraction of the capillaries- is picked while these waves are corresponding to changing the absorption rates of the transmitted infrared radiation, and the resulting data were processed by Arduino which analyzes the signal and amplificates it. As soon as the code has been written within the Arduino environment. The second system has been done using Atmega32, two infrared and red transmitters and a detector for these radiations were set up on the opposite side of the finger to obtain the corresponding PPG (photoplethysmography) signals that are used to estimate blood oxygen saturation (SPO₂) by comparing the absorption properties of the two different lights (red and near infrared) and measuring heart rate and temperature, the control software was written in C language through Code Vision AVR environment.

In both systems, the resulting values were displayed on the LCD character and the sound and light alarm were involved.

Key words: Heart rate, blood oxygen saturation, and infrared radiation.

1- المقدمة:

نبض القلب هو الموجة المتولدة في الجهاز الوعائي الدموي نتيجة انقباض القلب واسترخاءه. يتفاوت معدل نبضات قلب الإنسان بحسب المرحلة العمرية والحالة الصحية والجسدية التي يكون عليها، ففي مرحلة الطفولة يكون معدل النبض عالياً ويقل مع تقدم العمر كما يختلف معدل النبض بحسب حالة الجسم والحالة النفسية حيث أنه في ساعات الحركة والنشاط يزيد نبض الإنسان بينما ينخفض في فترات الراحة وتمتاز دقات القلب بثلاث خصائص رئيسية وهي سرعتها وانتظامها وقوتها. [1]

وإن حدوث اختلال في أي خاصية يؤثر على عمل القلب وبالتالي يؤدي إلى اختلال في معدل ضربات القلب والدورة الدموية وهذا ما يدعى باضطراب النظم القلبي.

هناك عدة طرائق مختلفة لقياس ضربات القلب منها:

- 1 - المعصم الكهربائي.
- 2 - وضع الاصبع على الساعد.
- 3 - أجهزة تخطيط كهربائية القلب ECG. وتم سابقاً حساب معدل ضربات القلب HR باستخدام معادلات تم استنتاجها بصورة تجريبية.

2- تشبع الدم بالأوكسجين:

تمثل درجة إشباع الدم بالأوكسجين نسبة الهيموغلوبين المرتبط بالأوكسجين من مجمل الهيموغلوبين الموجود بالدم. في الوضع الطبيعي تكون نسبة 95 % - 100 % من الهيموغلوبين مرتبطة بالأوكسجين أما في الحالات المختلفة التي من الممكن أن تسهم بنقل الأوكسجين إلى الرئتين أو من الرئتين إلى الأوعية الدموية (مثل التهاب الرئتين أو نوبات الربو) فإنها تؤدي إلى انخفاض كمية الأوكسجين في الدم الشرياني ونتيجة لذلك تقل كمية الهيموغلوبين القادرة على الارتباط بالأوكسجين مما يعني انخفاض درجة الإشباع [2].

تصميم وتنفيذ دارتتين باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم

2-1 أهمية قياس نسبة التأكسج في الدم:

يتم قياس نسبة الأوكسجين بالدم للتأكد من وصول الدم المؤكسج بشكل كاف إلى الأعضاء الحيوية لكي تقوم بوظائفها بالشكل المطلوب .
وتم اكتشاف أن جهاز Pulse oximetry له دور مهم جداً في تشخيص مرض Covid-19، حيث أنه قادر على كشف نقص الأكسجة الذي يحدث في مراحل أولية وسريعة من الإصابة بفيروس كورونا قبل ظهور الأعراض السريرية للإصابة الرئوية .
حيث تم التأكد لفاعلية القياس من خلال احصائيات أجريت على مجموعة مصابة بالفيروس حيث وجد في هذه المجموعة المصابة انخفاضاً خطيراً في تشبع الأوكسجين دون مشاكل واضحة في التنفس ، ولكن من خلال مقياس الأكسجة المنزلي دفع المرضى لطلب المساعدة في وقت أبكر .وعندما يصبح لديهم ضيق في النفس ظاهراً يمكن أن يكون لديهم التهاب رئوي متقدم جداً. [3]

2-2 تأثيرات نقص الأكسجة على الجسم:

يمكن لنقص التأكسج إذا كان شديداً بما فيه الكفاية أن يؤدي إلى موت الخلايا، ولكنه يتجلى بشكل رئيسي في الدرجات الأقل شدة بـ:

1- خمود الفعالية العقلية التي تنتهي أحياناً بسبات.

2- نقص قدرة العضلات على العمل.

إن نسبة إشباع الدم بالأوكسجين تتأثر بعوامل مختلفة هي:

1- ارتفاع الضغط الجزئي لغاز ثاني أكسيد الكربون (PCO_2) .

2- ارتفاع تركيز شوارد الهيدروجين في الدم انخفاض درجة الحموضة (PH) .

3- تخفض درجة حرارة الدم أيضاً من نسبة إشباع الخصاب بالأوكسجين. [1]

3- الدراسة المرجعية:

❖ في عام 2001 نشر الباحثون [4] H.Tanak,D.Monahan et la معادلة لحساب معدل ضربات القلب ودراسة تأثير التوتر عليه، حيث تحفز كل من المفاجأة والتوتر استجابة الجسم الفيزيولوجية وترفع معدل ضربات القلب بشكل كبير. يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية:

$$HR = (Age \times 0.7) - 209 \quad (1)$$

❖ وفي عام 2002 قام الباحثان [5] Robegrs and Landwehr بدراسة أجريت لـ 43 صيغة مختلفة لتقدير الحد الأقصى لمعدل ضربات القلب HR_{max} ، ثم توصلوا إلى ما يلي: "لا توجد صيغة مقبولة في الوقت الحالي للتنبؤ بحجم الأوكسجين المستهلك ووصف نطاقات معدل ضربات القلب خلال تدريبات التمارين الرياضية ". وكانت الصيغة الأقل اعتراضاً هي:

$$HR_{max} = 205.8 - (0.685 \times Age) \quad (2)$$

ولكن تم انتقاد هذه الصيغ التنبؤية بأنها غير دقيقة فهي غير شاملة لجميع الفئات العمرية.

لذلك تم تطوير حساب معدل ضربات القلب باستخدام منظومات تعتمد على المتحركات الدقيقة وحساسات الاصبع .

❖ وفي عام 2014 قام الباحثون [6] A.Mamun، M.Rahman et la بتصميم نظام حساب معدل ضربات القلب يعتمد على متحكم دقيق لقياس معدل نبضات القلب. تم جمع إشارات معدل ضربات القلب من الإصبع باستخدام وحدة IR TX-RX (زوج جهاز الإرسال والاستقبال بالأشعة تحت الحمراء) والتي تم تضخيمها وكتابة برنامج التحكم بلغة البرمجة الأساسية و تجميعه بواسطة برنامج BASCOM-AVR.

تصميم وتنفيذ دارتتين باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم تم التقاط هذه الإشارات بواسطة وحدة تحكم دقيقة (ATmega8L) وعرضت على لوحة LCD.

❖ وفي عام 2017 قام الباحثون [7] M.Sujatha et la بتقنية لقياس معدل ضربات القلب من خلال طرف الإصبع و Arduino. تعتمد على مبدأ التصوير الضوئي (PPG) وهي طريقة غير جراحية لقياس التباين في حجم الدم في الأنسجة باستخدام مصدر ضوئي وكاشف، ليتم تضخيم الإشارة وإرسالها إلى اردوينو بمساعدة اتصال المنفذ التسلسلي.

4- الهدف الرئيسي للبحث:

- 1- تصميم وتنفيذ نظامين باستخدام معالج مصغر سريع وخوارزمية جديدة تعمل على تحسين نظام قياس معدل ضربات القلب المذكور سابقاً الأول يستخدم معالج دقيق Arduino، والثاني يستخدم Atmega32 ، وتم إضافة قياسات جديدة (درجة الحرارة، نسبة تشبع الدم في الأوكسجين SPO_2).
- 2- المقارنة بين النظامين لمعرفة النظام ذي الأداء الأفضل.

5- أهمية البحث:

يعتبر البحث مساهمة إضافية لما ورد من أبحاث سابقة حول إيجاد نظام بسيط يقوم بقياس معدل نبضات القلب بأداء ومواصفات مقبولة باستخدام المعالجات المصغرة ودارات غير معقدة.

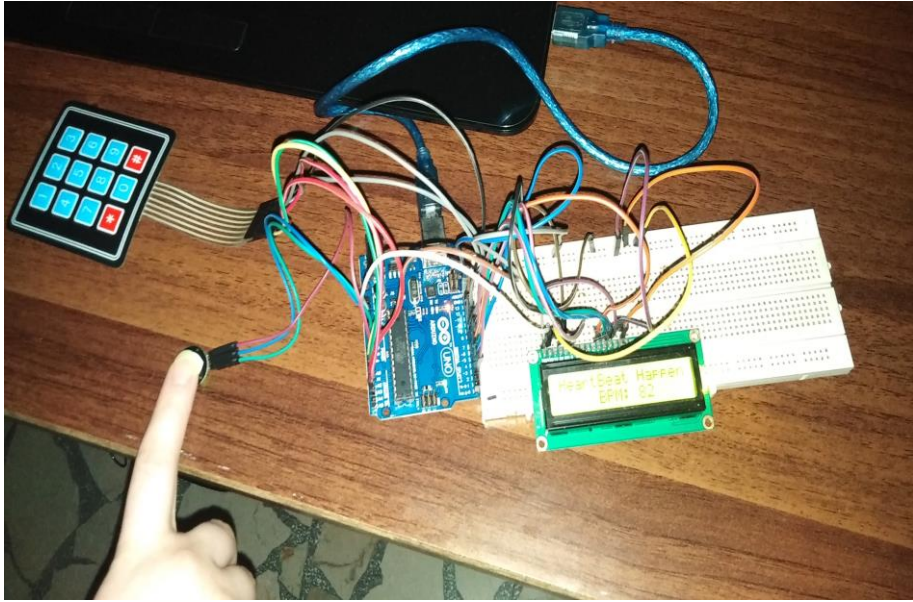
6- الدراسة التجريبية:

6-1 الأجهزة والأدوات المستخدمة في الدارتين:

6- تنبيه صوتي (Buzzer) THDZ	1- حساس النبضات (Pulse sensor) Model:S000837PS
7- حساس التأكسج (Pulse oximetry) TPN0018684	2- معالج مصغر (Arduino UNO)
8- ATMEL Atmega 32 PU152B	3- شاشة اظهار (LCD)
9- حساس درجة الحرارة (Ntc) 103	4- مضخم اشارة .amplifier
10- المضخم العملياتي (LM358)	5- لوحة المفاتيح (keypad)

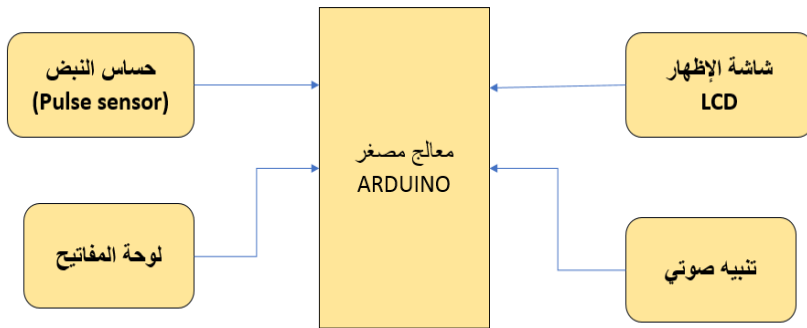
تصميم وتنفيذ دارتتين باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم

2-6 المنظومة الالكترونية الأولى:



الشكل (1) الدارة الالكترونية المنفذة الأولى.

ويبين الشكل (2) مخطط عام للدارة الالكترونية الأولى.

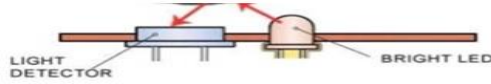


الشكل (2): بين الشكل المخطط الصندوقي لدارة ال Arduino.

6-2-1 آلية عمل الدارة الأولى:

6-2-2 كيفية عمل الحساس (Pulse Sensor):

وهو الحساس المستخدم في النظام الأول حيث يتألف حساس نبضات القلب (Pulse Sensor) من ثنائي مرسل للضوء ومستقبل مثل مقاومة حساسة للضوء أو ثنائي ضوئي. تسبب نبضة القلب تغيراً في تدفق الدم في مناطق مختلفة من جسم الانسان وعند إضاءة نسيج باستخدام المصدر الضوئي فهي إما تعكس هذا الشعاع الضوئي أو تمتصه. كما هو موضح بالشكل (3).

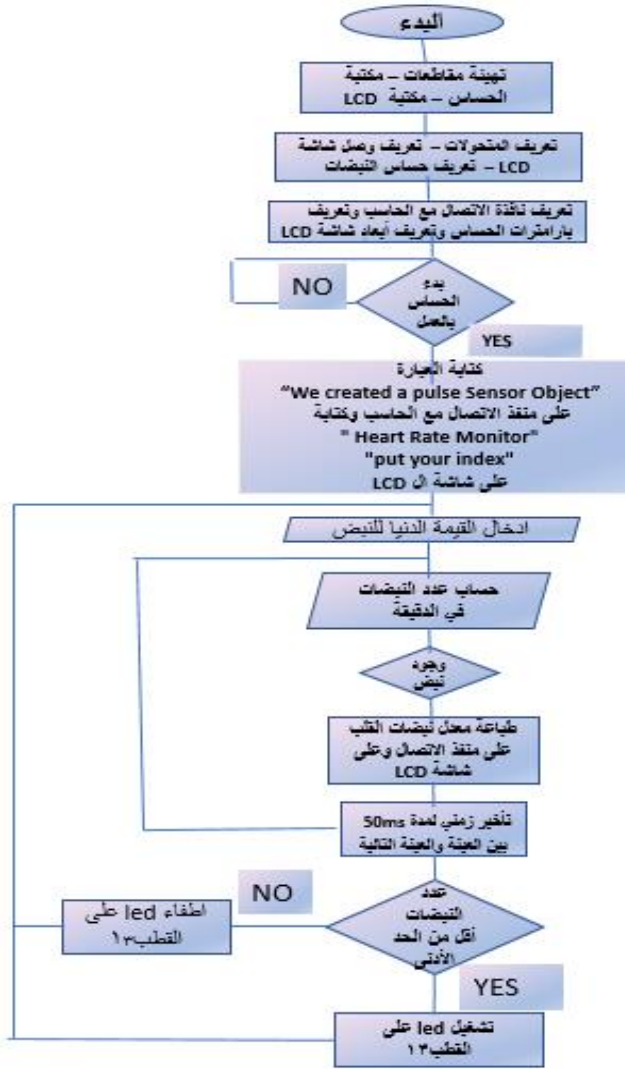


الشكل (3): تصوير ضوئي عاكس.

يتم امتصاص جزء من الشعاع الضوئي من قبل الدم في حين ينعكس الباقي أو يمر عبر الجلد ليصل للمستقبل وتتناسب كمية الاشعاع الممتص مع كمية الدم الموجود في الأنسجة، خرج المستقبل يتناسب كهربائياً مع معدل ضربات القلب. وهو عبارة عن إشارة جهد مستمر تتناسب مع النسيج وكمية الدم الموجودة فيه والمركبة المتناوية تتناسب مع معدل ضربات القلب وتكون مهمة دارة الملائمة عزل الإشارة المتناوية، ثم ترشيح الإشارة باستخدام مرحلتي ترشيح تمرير مرتفع وتمرير منخفض وتحويل الإشارة إلى نبضات عن طريق دارة مقارن او باستخدام مبدل تشابهي رقمي بسيط .

يتم ارسال النبضات الناتجة إلى وحدة المعالجة المركزية لحساب معدل ضربات القلب [8]

تصميم وتنفيذ دارتتين باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم عند حقن الكود البرمجي بالمتحكم وتشغيل الدارة سيطلب النظام وضع الاصبع على الحساس، واستناداً إلى البيانات التي يقرأها الحساس، يقوم المتحكم بحساب معدل نبضات القلب ويعرض النتيجة على شاشة الإظهار. تم كتابة الكود البرمجي باستخدام اللغة C لقياس معدل ضربات القلب مع إضافة ضبط انذار عند عتبة معينة حسب الشخص المراد القياس يقوم المعالج بطلب تعيينها قبل إجراء القياس وهذا يختلف من شخص لآخر حسب العمر والحالة الجسدية والنفسية لكن هذه العتبة محددة بالمجال (30-300) نبضة في الدقيقة حيث عدد ضربات القلب الأعظمي هو 300 نبضة في الدقيقة والأصغري 30 نبضة في الدقيقة والمعدل الطبيعي للشخص البالغ في فترة الراحة (60-100) نبضة في الدقيقة، فعندما يكون عدد النبضات أقل من قيمة العتبة المدخلة يتم تشغيل انذار صوتي صوتي وفق المخطط التدفقي التالي:



الشكل (4): مخطط الكود في النظام الأول لحساب معدل نبضات القلب HR.

عند ورود نبضة يعطي خرج الحساس قيمة عالية يتم عن طريق المعالج تحويل القيمة العالية إلى نبضة وعد النبضات خلال واحدة زمن مرجعية ثم حساب عدد النبضات خلال الدقيقة بالضرب بنسبة الزمن المرجعي إلى الدقيقة.

تصميم وتنفيذ دارتتين باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم

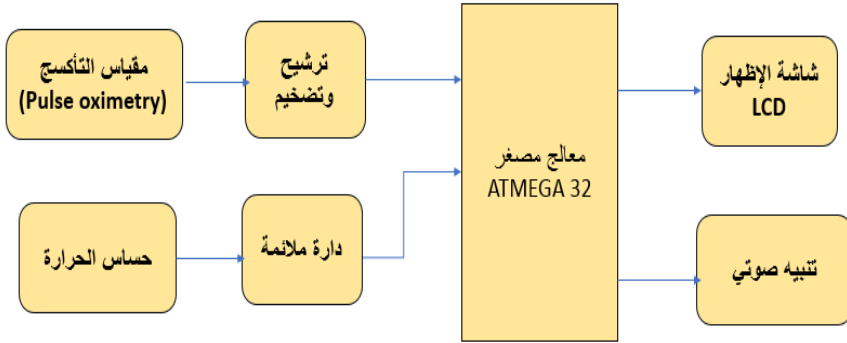


3-6 المنظومة الالكترونية الثانية:

الشكل (5) الدارة الالكترونية المنفذة النهائية الثانية.

تم توسيع التطبيق السابق من خلال تصميم دارة ثانية تقيس أيضاً معدل ضربات القلب ونسبة الأوكسجين في الدم ودرجة الحرارة باستخدام معالج Atmega 32 ، ويتم الكشف عن دقات القلب بواسطة مقياس التأكسج النبضي (Pulse oximetry).

ويوضح هذا الشكل مخطط نظام ال Atmega .



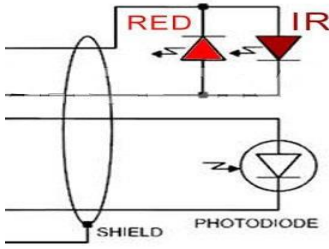
الشكل (6): بين الشكل المخطط الصندوقي لدارة ال Atmega.

6-3-1 آلية عمل الدارة الثانية:

6-3-2 مقياس التأكسج النبضي (Pulse oximetry):

وهو الحساس المستخدم في النظام الثاني وهو جهاز يعمل على قياس النبض من خلال قياس التغير الذي يصيب موجات الضوء عند مرورها بالجلد بحساب درجة التأكسج مع كل نبضة، حيث يقوم هذا الجهاز بقياس نوعين من البارامترات الطبية الحيوية وهما معدل ضربات القلب ونسبة الأكسجة في الدم ويتألف من مرسلين ضوئيين، مرسل ضوئي أشعة حمراء، ومرسل ضوئي أشعة تحت حمراء قريبة، ومستقبل ضوئي لأطوال موجية مختلفة، وهو عبارة عن ثنائي ضوئي (Photo diode)

تصميم وتنفيذ دارتتين باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم وبيين الشكل المخطط الصندوقي للحساس.



الشكل

(7)

الشكل



الشكل (8) البنية

الخارجي للحساس.

الداخلية للحساس.

6-3-3 طريقة حساب معدل ضربات القلب وعرض إشارة PPG :

1- يتم تشغيل مرسل الأشعة تحت الحمراء بشكل دائم من قبل المعالج وعندما يتم وضع الاصبع ضمن الحساس فإن تغيرات الدم النبضي في الشرايين سيؤدي إلى تغيرات في الضوء الوارد على المستقبل الضوئي وهذه التغيرات متناسبة مع أطوار الدورة القلبية (انقباض وانبساط الشرايين)، وبالتالي سيكون التيار المار في المستقبل الضوئي موافقا لتلك التغيرات وبواسطة دارة التحويل من تيار إلى جهد سوف نحصل على جهد ذو مطال صغير وموافقا لتلك التغيرات. [9]

2- لكن الإشارة تحتاج للترشيح عبر مرشح تمرير ترددات منخفضة للتخلص من الترددات العالية المحملة على الإشارة، هذه الترددات ناتجة عن ضجيج خارجي والتي تحذف المركبة المستمرة DC لإشارة PPG الناتجة عن الامتصاص الثابت للضوء للعناصر غير المتغيرة مثل الجلد والعظم والأظافر والأوردة.

3- تحتاج هذه الإشارة إلى تضخيم عن طريق مضخم باستخدام دائرة تكاملية خطية وتكون إشارة الخرج معطاة بالعلاقة: [10]

$$V_o = \left(1 + \frac{R_f}{R_{in}}\right) V_{in} \quad (3)$$

4- ثم ترشح الإشارة عبر مرشح تمرير منخفض من الدرجة الثانية فعال حيث يمرر ترددات التي ضمنها حزمة PPG (5 - 0.5) HZ.

5- يتم ادخال إشارة PPG إلى المعالج ليحولها من الشكل التشابهي إلى الشكل الرقمي عبر محول تشابهي رقمي (ADC) الخاص به.

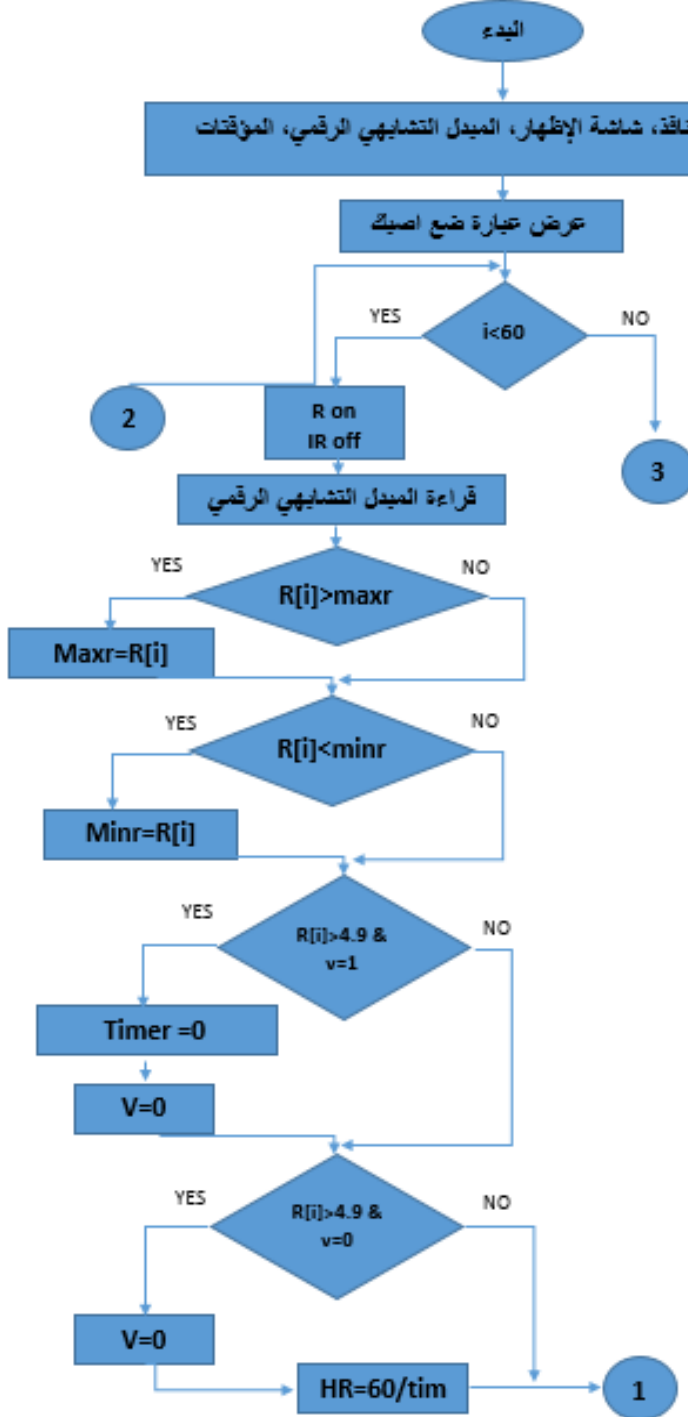
بين الشكل (9) تغيرات الجهد على خرج دائرة الملائمة والمطبقة على دخل المبدل التشابهي الرقمي.



الشكل (9) شكل الإشارة النهائية PPG.

تم كتابة الكود البرمجي باستخدام اللغة C لقياس معدل ضربات القلب ونسبة تشبع الدم بالأوكسجين وقياس درجة الحرارة مع إضافة ضبط انذار، في حال الانزياح عن القيم الطبيعية يتم تشغيل انذار صوتي صوتي وفق المخطط التدفق التالي:

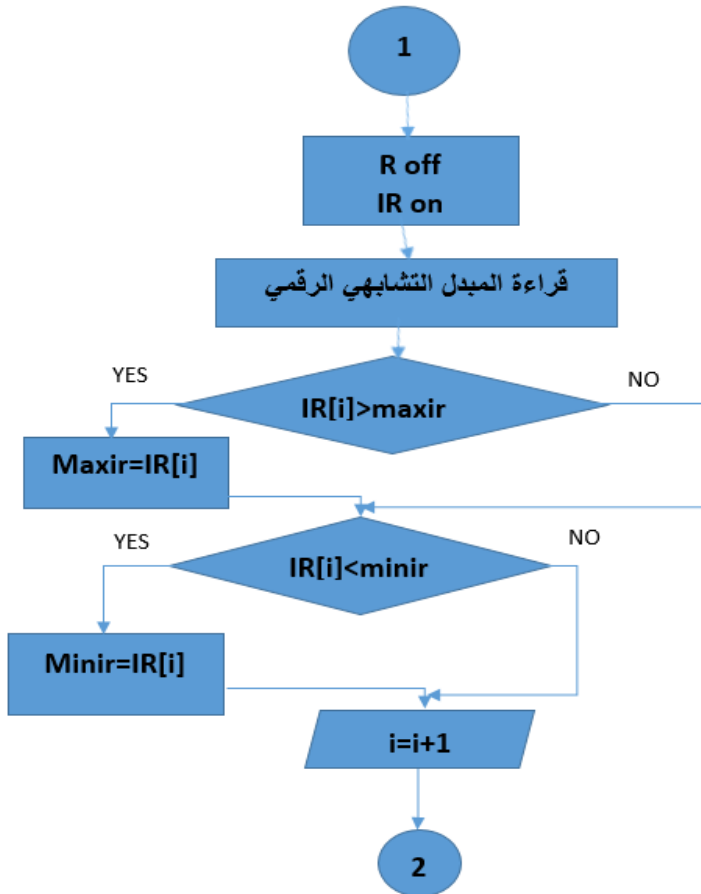
حيث يوضح الشكل (10,11) عمل المتحكم وشرح خطوات تنفيذ الكود وحساب معدل ضربات القلب HR.



الشكل (10)

يتم حساب معدل ضربات القلب لكل نبضة بكشف قمتين متتاليتين وحساب الزمن بينهما وبقالب قيمة الزمن نحصل على معدل ضربات القلب بالثانية الواحدة وبضرب هذه القيمة بالرقم 60 نحصل على معدل ضربات القلب بالدقيقة الواحدة حسب العلاقة:

$$HR = 60/T \quad (4)$$



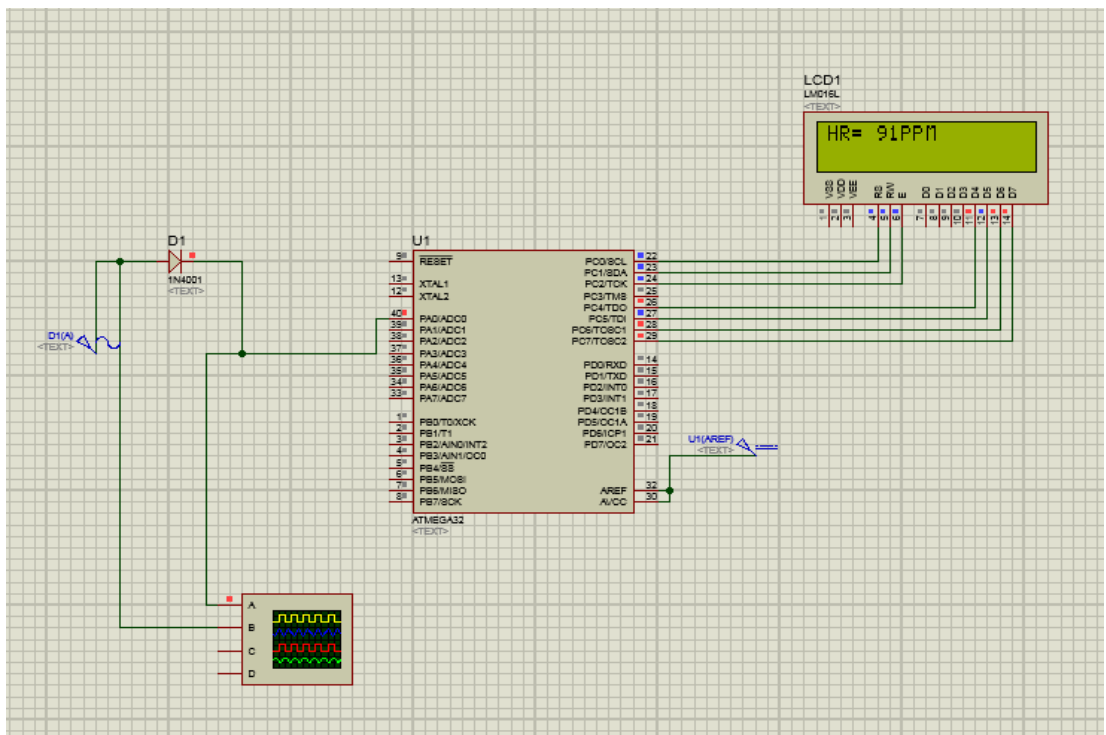
حيث T: هو الزمن بين النبضة والنبضة التي تليها.

تصميم وتنفيذ دارتین باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم

الشكل (11)

حيث يتم مع كل نبضة قلب تنفيذ كود حساب ضربات القلب فيها المتمثلة في ضبط المؤقتات الخاصة بالمعالج. أي مع كل نبضة سيتم تحديث قيمة معدل ضربات القلب ويتم أخذ القيمة المتوسطة خلال دقيقة ثم يتم عرض القيمة على شاشة الإظهار.

قبل تنفيذ الدارة العملية تم محاكاة واختبار حساب HR لإشارة نبضية عبر بتطبيق نبضات عن طريق منبع إشارة \sin واستخدام دايود للتقويم النصف موجي وبذلك نحصل على نبضات مشابهة لإشارة PPG التي نحصل عليها من دارة استحصال الإشارة



العملية.

الشكل (12) محاكاة واختبار حساب معدل نبضات القلب HR.

6-3-4 طريقة حساب نسبة الأكسجة في الدم SPO_2 :

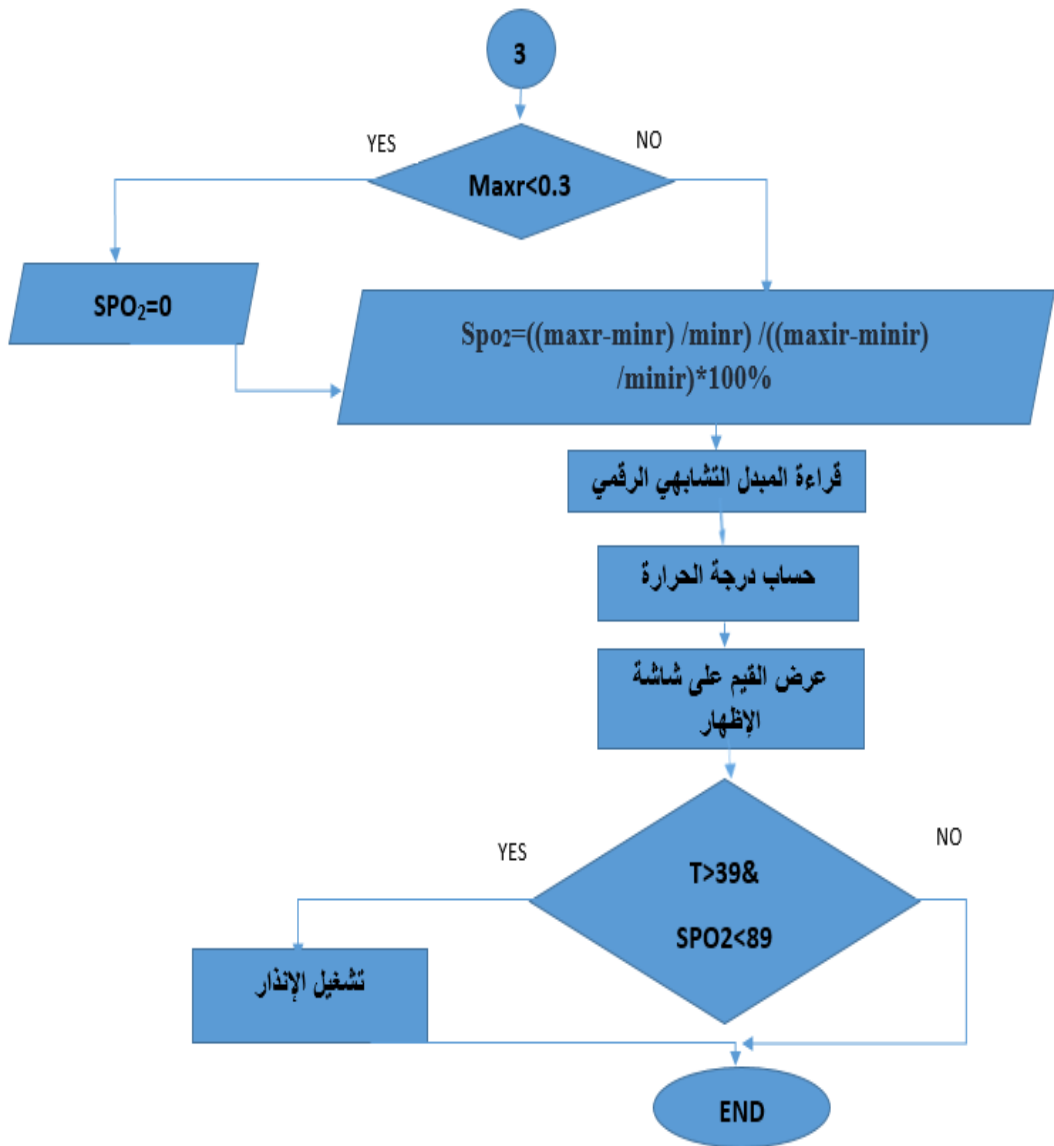
1- يعتمد مبدأ القياس على الهيموغلوبين المؤكسج (HbO_2) في الدم الأكثر امتصاصاً للأشعة تحت الحمراء المرسله من الهيموغلوبين غير المؤكسج (Hb) ويكون الهيموغلوبين غير المؤكسج (Hb) أكثر امتصاصاً للأشعة الحمراء من الهيموغلوبين المؤكسج (HbO_2) ويتم ذلك باستخدام العلاقة التالية: [11]

$$\%SPO_2 = \frac{HbO_2}{Hb + HbO_2} * 100\% \quad (5)$$

- 2- يتم تشغيل مرسل الأشعة تحت الحمراء وبعد زمن صغير يتم ضبطه بـ 40ms تؤخذ قراءة الجهد عبر ADC.
- 3- يطفى مرسل أشعة تحت الحمراء بعد نفس الزمن السابق ليتم تشغيل مرسل الأشعة الحمراء ليعاد اخذ قراءة الجهد عبر ADC.
- 4- ويستمر الإطفاء والتشغيل والقراءة حتى ملء العدد المطلوب لكلا نوعي الأشعة.
- 5- يتم أخذ أعلى قيمة وأصغر قيمة في المصفوفتين لكلا النوعين.
- 6- يتم أخذ الفرق بين القيمة العظمى والدنيا للحصول على المركبة المتناوية AC للإشارة. وتكون المركبة المستمرة DC هي القيمة العظمى للجهد.
- 7- يتم الحصول على نسبة يتم من خلالها تقييم نسبة التأكسج في الدم وتعطى بالعلاقة: [12]

$$SPO_2 = \frac{AC_R / DC_R}{AC_{IR} / DC_{IR}} * 100\% \quad (6)$$

تصميم وتنفيذ دارتتين باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم
 8- يتم عرض SPO_2 على شاشة الإظهار. وتوضح الخطوات السابقة بالمخطط التدفقي التالي:



الشكل (13) قياس SPO_2 ودرجة الحرارة.

ولقياس درجة الحرارة يتم قراءة جهد الخرج من دار مقسم الجهد وحساب قيمة مقاومة NTC وبعد ذلك تطبق علاقة *Stein-Hart* التي تقوم بحساب قيمة الحرارة بالاعتماد على قيمة المقاومة والثوابت الخاصة بالمقاومة الحرارية وتعطى العلاقة بالشكل التالي:

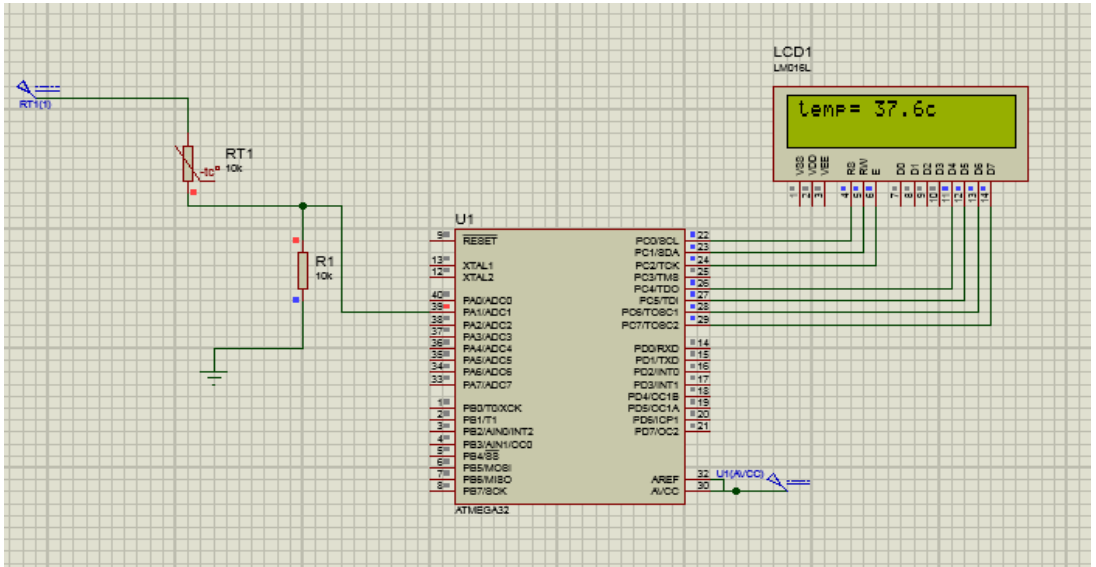
[13]

$$T = 1 / (A + B * \ln R + C * (\ln R)^3) \quad (7)$$

حيث T: درجة الحرارة (الكلفن).

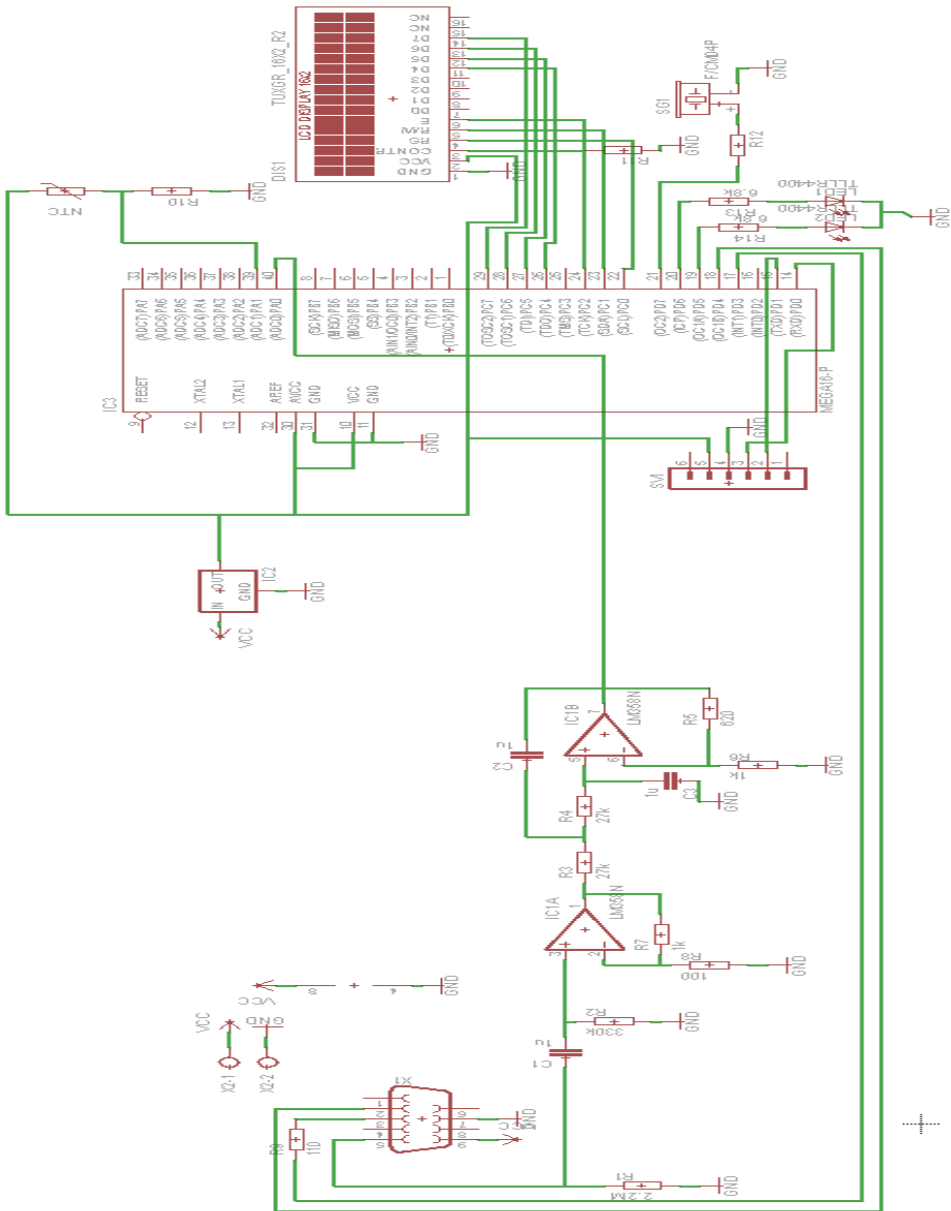
A, B, C: ثوابت خاصة بالمقاومة الحرارية.

وبإجراء محاكاة واختبار حساس الحرارة NTC: تم استخدام المقاومة الحرارية في دارة مقسم جهد بكتابة الكود البرمجي لحساب درجات الحرارة وحقنه في المتحكم المصغر وكانت النتائج دقيقة 100% ويظهر الشكل التالي الدارة الالكترونية في بيئة برنامج :Proteus



الشكل (14) محاكاة واختبار حساس الحرارة.

تصميم وتنفيذ دارتین باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم وبين الشكل التالي شكل الدارة العملية لدارة الـ Atmega:



الشكل (15) مخطط الدارة العملية النهائية لدارة الـ Atmega.

7- النتائج:

تم تصميم مقياس معدل ضربات القلب الرقمية الإلكترونية وتطبيقه واختباره بنجاح لقياس معدل ضربات القلب وعرضه على شكل رقمي.

الجدول (1) قياس معدل نبضات القلب (HR) للدارة الالكترونية الأولى.

الجنس	العمر	القياس بواسطة (Pulse sensor) HR
ذكر	26	96
ذكر	28	61
أنثى	21	75
أنثى	27	83
أنثى	46	60
ذكر	50	77
أنثى	54	80

تصميم وتنفيذ دارتتين باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم الجدول (2) قياس معدل ضربات القلب ونسبة تشبع الأوكسجين في الدم ودرجة الحرارة للدارة الالكترونية الثانية.

الجنس	العمر	القياس بواسطة (Pulse oximetry) HR	القياس بواسطة (Pulse oximetry) SPO ₂	قياس درجة الحرارة
ذكر	26	97	97	37.5
ذكر	28	60	98.6	36
أنثى	21	76	98	35.5
أنثى	27	84	99	35
أنثى	46	61	97	37
ذكر	50	77	98	36.5
أنثى	54	82	99	36

الجدول (3) قياس معدل ضربات القلب بواسطة الحساسين المستخدمين في كلا النظامين ومقارنتهما مع جهاز

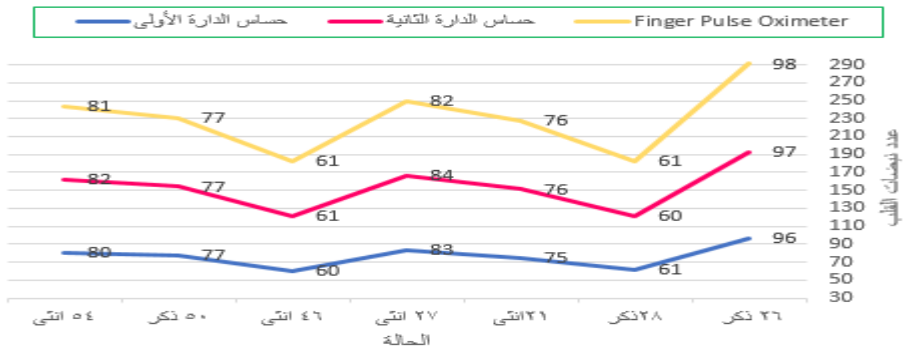
معتمد لقياس معدل ضربات القلب (Finger Pulse Oximeter Use's Manual V1.0) للحالات المختلفة

التالية:

العمر	الجنس	القياس بواسطة (Pulse sensor) HR	القياس بالجهاز المعتمد (Finger Pulse Oximeter) HR	نسبة الخطأ لمعدل نبضات القلب بين حساس (Pulse sensor) والجهاز المعتمد	القياس بواسطة (Pulse oximetry) HR	نسبة الخطأ لمعدل نبضات القلب بين حساس oximetry) (Pulse والجهاز المعتمد
26	ذكر	96	98	0.02	97	0.01
28	ذكر	61	61	0	60	0.016
21	أنثى	75	76	0.013	76	0
27	أنثى	83	82	0.012	84	0.024
46	أنثى	60	61	0.016	61	0
50	ذكر	77	77	0	77	0
54	أنثى	80	81	0.012	82	0.012

لوحظ في كلا التصميمين تقارب في النتائج المعطاة من حيث الدقة، بينما تعتبر الدارة الثانية متعددة المهمات بالمقارنة مع الدارة الأولى فهي تقيس أيضاً معدل ضربات القلب ونسبة الأوكسجين في الدم ودرجة الحرارة وهي تقترح امكانية شكل مخططي للإشارة الملتقطة.

تصميم وتنفيذ دارتتين باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم



ويوضح الشكل البياني التالي ثلاث خطوط تمثل نتائج الحساسين والجهاز المعتمد.

الشكل (16) الأشكال البيانية للنتائج السابقة.

8- الخلاصة:

- ومن نتائج تصميمي الدائرتين معاً وجدنا أنه:
- 1- تم تقديم تصميم نظام حساب معدل ضربات القلب يعمل في الزمن الحقيقي.
 - 2- يتميز الجهاز بأنه غير مكلف، محمول، سهل الاستخدام وموثوق ويضمن بأن يكون المريض تحت السيطرة ضمن البيئة المنزلية.
 - 3- هناك بعض المشاكل في هذا التصميم وهي صعوبة التحكم بوضع اصبع المريض على الحساس لأن الضغط بشدة على المستشعر يسبب تجمع الدم في طرف الاصبع ولا يتم الحصول على إشارة أو نبض وأيضاً لن نحصل على إشارة إذا تم وضع اصبع المريض بتطبيق ضغط خفيف لأنه سيكون هناك ضجيج من الحركة والضوء المحيط. لذلك يجب وضع الاصبع على الحساس برفق حتى نحصل على نتيجة يتم ارسالها بالفعل وظهورها على النافذة التسلسلية وعلى شاشة ال LCD.
 - 4- ان التصميم الثاني مرشح أفضل للعمل كجهاز طبي محمول يؤدي العديد من المهام و بدقة أفضل .

تصميم وتنفيذ دارتتين باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم

References:

- [1] Guyton & Hall,2011, p157.
- [2] L. Costanzo,1947, Physiology, Sixth Edition, ISBN 978-1-4511-8795-3, P.127.
- [3] Dr.R.Levitan,2020,The Infection That'S Silently Killing Coronavirus Patients,20 Aprail ,The New York Time Company.
- [4] H.Tanak,D.Monahan et la,2001, Age-Predicted Maximal Heart Rate Revisited, Journal of the American College of Cardiology, Vol. 37, No. 1, 2001 p.153.
- [5] R .Robegrs ,R. Landwehr,2002,The Suprising History Of HRmax =220-Age,Journal Of The Exercise Physiology,Volume 5 Number 2 May 2002.
- [6] A.Mamun ,M.Rahman et la , 2014 , AMICROCONTROLLER-BASED AUTOMATIC HEART RATE COUNTING SYSTEM FROM FINGERTIP , Journal of Theoretical and Applied Information Technology30th April 2014. Vol. 62 No.3.
- [7] M.Sujatha et la ,2017, MEMS BASED HEART RATE MONITORING SYSTEM USING FINGER TIP, International Journal of Pure and Applied Mathematics , Volume 117 No. 19 2017, 163-170,ISSN: 1311-8080 .

- [8] M.Sip, Heart Beat sensor–How to Measure Heart Beat, Working & Application. .
- [9] Y. Lee & S. Jung & Y. Seo & W. Chung, 2008.Measurement of Motion Activity during Ambulatory Using Pulse Oximeter and Triaxial Accelerometer, Proc. of the third International Conference on Convergence and Hybrid Information Technology, p. 436-441.
- [10] J. Van Der , 2005,Design and characterization of a Band-pass Filter .University of Pennsylvania ,p.1-2.
- [11] S. Bagha , 2011, A Real Time Analysis of PPG Signal for Measurement of SpO2 and Pulse Rate , Volume 36– No.11, December,p.3.
- [12] H. Deni & D. M. Muratore & R. Malkin, 2005,Development of a Pulse Oximeter Analyzer for the Developing World, pp.1-2.
- [13] J. Steinhart & S. Hart,1968, Calibration Curves for Thermistors,VOL 15,Issue 4,p.497.

تصميم وتنفيذ دارتتين باستخدام معالج مصغر اردوينو ومعالج مصغر Atmega32 وحساسات بأشعة تحت الحمراء والأشعة الحمراء لقياس نبض القلب وتشبع الأوكسجين في الدم ودرجة حرارة الجسم

دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وحمض الآزوت على خصائص الأغشية الرقيقة من أكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول - جل .

مدلين أبو مدلين⁽¹⁾

أ.م. د. إبراهيم الغريبي⁽²⁾

د. مدلين عامر⁽³⁾

المخلص: حُضِرَت أغشية رقيقة نانوية البنية من أكسيد المغنيزيوم (MgO-NPs) بطريقة السول - جل والغمس (Sol-Gel-dip coating) على شرائح زجاجية وكوارتز، باستخدام خلات المغنيزيوم المائية المذابة في الايثانول كمصدر لأيونات المغنيزيوم. لُذِنَت الأغشية المحضرة عند درجات حرارة مختلفة (400-500-600°C) لمدة ثلاث ساعات. وتبين ان العينة الملدنة عند درجة حرارة 500°C تتصف بخواص بنيوية وضوئية جيدة. لذلك دُرِس تأثير معامل إضافة حمض الآزوت (PH محلول الغمس) ونسبة (1:1) لخلات المغنيزيوم عند تلك الدرجة على الخصائص الفيزيائية للأغشية المحضرة. وصفت طبوغرافيا السطح للأغشية المحضرة باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) والتحليل العنصري وبواسطة مطيافية تشتت الطاقة للأشعة السينية (EDX)، في حين جرى توصيفها ضوئياً بواسطة جهاز التحليل الطيفي (UV-Vis-NIR-IR spectrophotometer) ضمن مجال الطول الموجي 200-800 nm وبواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ومطيافية الأشعة السينية (X-Ray). بيّنت صور الـ AFM أنّ الحبيبات النانوية المتشكلة على سطح الأغشية المحضرة عند درجة حرارة تلدين 500°C ومع اضافة حمض تأخذ شكلاً كروياً متجانساً وبأبعاد تصل الى 50nm. ويظهر طيف الاشعة السينية ان الحبيبات النانوية من MgO متبلورة وذات بنية بلورية مكعبية وبأبعاد 14nm، في حين يظهر طيف الـ EDX أن التركيب العنصري لتلك الحبيبات هو من المغنيزيوم والأكسجين وبنسبة ستوكيومترية متساوية. وبيّنت الدراسة الضوئية إنه مع إضافة الحمض تزداد قيم النفوذية الضوئية للأغشية في المجال المرئي من الطيف الضوئي وكذلك تزداد قيمة الفجوة الطاقية المباشرة المسموحة من 4.3eV

دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وحمض الأزوت على خصائص الأغشية الرقيقة من أكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول - جل.

إلى 5.4eV. كذلك أظهر التحليل الطيفي (FTIR) أن الذروة البارزة عند الطول الموجي (425cm^{-1}) مخصصة لاهتزاز الرابطة Mg-O.

الكلمات المفتاحية: sol-gel ، أكسيد المغنيزيوم MgO ، مجهر القوى الذرية AFM ، تحويلات فوربييه لمطيافية تحت الأحمر القريب FTIR ، مطيافية (المرئي- فوق البنفسجي UV-VIS) ، XRD ، انعراج الاشعة السينية، تشتت الطاقة للأشعة السينية EDX .

(1) طالب ماجستير، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية. (2) أستاذ مساعد، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية. (3) دكتور، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

The effect of annealing temperatures and nitric acid on the properties of nano magnesium oxide thin films prepared by sol-gel method

Madlen abumadian⁽¹⁾, Dr: Ibrahim al-ghoraibi⁽²⁾, Dr: Madyan amer⁽³⁾

MgO nano thin films were deposited on glass substrates by sol-gel method and deposited on glass substrates using dip-coating apparatus. The MgO precursors were prepared by using magnesium acetate dehydrate and nitric acid have been dissolved in ethanol in a ratio of (1:1). The as-deposited films were per-heated at 100°C for 10 minutes and annealed at various temperatures 400°C 500°C and 600°C in air atmosphere for 3h. In the present work, the effect of nitric acid addition (pH of dipping solution) and annealing temperatures on the morphological, structural and optical properties of MgO films were studied. The deposited films were characterized using atomic force microscope (AFM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectrophotometer at wavelength ranged from 200 to 800 nm and FTIR. AFM showed that the nanoparticles forming on the films after annealing and addition of nitric acid were spherical in shape with homogeneous dimensional distribution and the mean diameter decreases to reaches to 50nm and the energy gap values were varied from (4.3 eV) to (5.4 eV). The XRD results of MgO nanoparticles indicated the cubic structure with the crystallite size of 14 nm. Also spectroscopy (FTIR) showed that the prominent peak at (425 cm⁻¹) wavelength is specific to Mg-O vibration. The present study nominates MgO films to become a promising candidate as insulating layer improves the efficiency for solar cell as well as biological sensors.

Key Words: Nanoparticles magnesium oxide (MgO-NPs), Thin films, Sol-Gel method, Atomic Force Microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), UV-Vis spectrophotometer, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وحمض الأزوت على خصائص الأغشية الرقيقة من أوكسيد المغنزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول - جل.

¹Master Student, Department of physics, Faculty of Sciences, Damascus University, ²Syria. Associate Professor, Department of physics, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.³ Professor, Department of physics, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

1. المقدمة :

يعد أكسيد المغنيزيوم من الأكاسيد المعدنية التي نالت اهتماماً كبيراً من قبل عدد من الباحثين في الآونة الأخيرة لما تتمتع به من خصائص فيزيائية وكيميائية مميزة. فهي مادة عازلة تتميز بفجوة طاقة مباشرة وعريضة [1][2] ونفاذية ضوئية كبيرة ضمن المجال المرئي من الطيف الضوئي مما يرشح استخدامها كطبقة بينية (interlayer) لتعزيز الاستقرار والأداء الداخلي في الخلايا الشمسية والحساسات البيولوجية [3][4]. كذلك تتمتع بتوصيل حراري [5] واستقرار ميكانيكي وكيميائي جيد وشفافية ضوئية عالية وخسارة ضوئية منخفضة بمعامل انكسار $(1.7 \sim)$ [6] [7] مما يجعلها كمادة واحدة في العديد من التطبيقات مثل التحفيز الضوئي [8][9] وأجهزة الاستشعار والأسمدة النانوية [10] والمواد السيراميكية [11] والموصلات الفائقة [12] والمواد الماصة لإزالة الأصباغ والمعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي [13] و مواد مضادة للبكتيريا [14][15]. يبين الجدول (1) بعض الثوابت الفيزيائية والكيميائية الخاصة بأوكسيد المغنيزيوم في درجة حرارة الغرفة.

الجدول (1) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد المغنيزيوم بدرجة حرارة الغرفة

الخصائص	MgO
الثوابت	
الكتلة المولية	40.3044 g/mol
الكثافة	3.58 g/cm ³
الحموضة (pK _a)	10.3
فجوة الطاقة	7.8 eV
معامل الانكسار	1.736
الذوبانية في الماء	0.0086 g/100ml

يمكن تحضير أكسيد المغنيزيوم النانوي بعدة أشكال كالألياف النانوية (Nanofibers) [16] والأسلاك النانوية (Nanowires) [17] والصفائح النانوية (nanoplates) [18] والمسامات النانوية (nanoporous) [19] والبودرة النانوية (nanopowder) [20] وكذلك الأغشية النانوية (nanofilms) [21] التي يمكن تصنيعها بطرائق عديدة مثل طريقة التوضيع بالحمّام الكيميائي (CBD) [22] والتوضيع بالتبخير الكيميائي (CVD) [23][24] والتوضيع بالتبخير الكيميائي للمعادن العضوية الكيميائية (MOCVD) [25] والتوضيع بالليزر النبضي (PLD) [26] والتوضيع بالبخ الحراري (spray pyrolysis) [27] والسول-جل (sol-gel) التي تعتبر من أهم التقنيات في توضيع الأغشية كونها غير مُعقدة وتتميز عن الطرائق الأخرى بعدة صفات منها: إمكانية توضيع أغشية رقيقة على مساحات واسعة وبتكلفة منخفضة من حيث المواد والأجهزة المطلوبة لعملية التوضيع ولا تحتاج إلى درجات حرارة عالية أثناء التوضيع وكذلك لا تحتاج إلى منظومة تخلية، إضافةً لإمكانية التحكم بشروط التجربة وأمثلتها للحصول على خصائص مميزة وفريدة من نوعها [28][29]. في هذا العمل تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد المغنيزيوم النانوي المحضّر بطريقة الـ sol-gel من خلال دراسة معاملين أساسيين هما تركيز مصدر أيونات المغنيزيوم وتأثير PH المحلول على خصائصها البنيوية والضوئية.

2. مواد البحث وطرائقه:

المواد المستخدمة: مصدر لأيونات المغنيزيوم (خلات المغنيزيوم المائية $(Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O)$ ، الإيثانول C_2H_5OH كمذيب وحمض الآزوت HNO_3 كمحفز وثنائي أيتيل أمين DEA $(HN(CH_2CH_2OH)_2)$ كعامل استقرار .

2.1. الأجهزة المستخدمة :

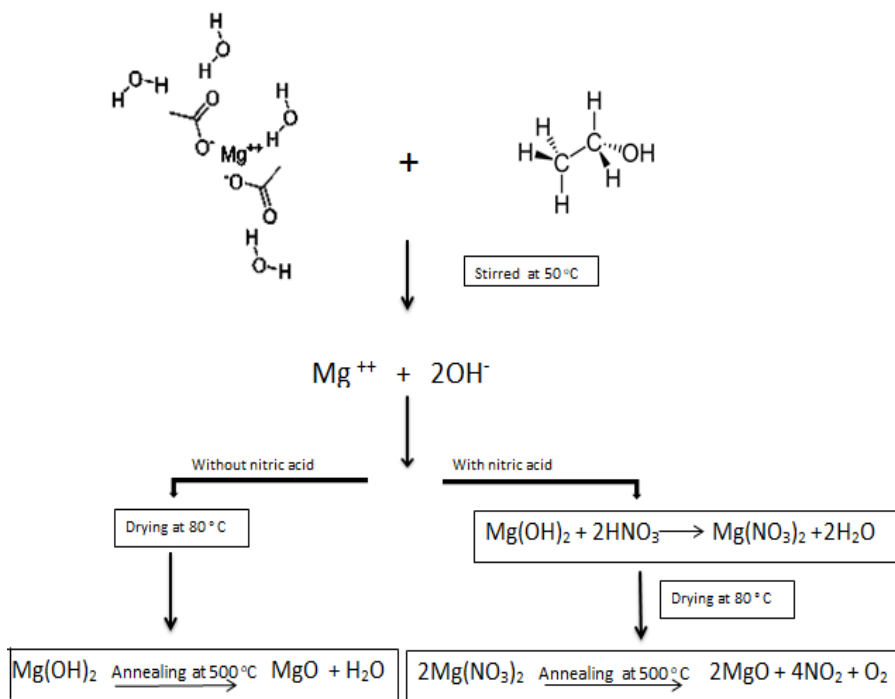
- 1- جهاز تنظيف بالأمواف فوق الصوتية مع مثبت لدرجة الحرارة طراز
DSA100-GL-4.0L
- 2- خلطات مغناطيسية (magnetic stirrer) مع منظم للحرارة
- 3- مجففة ($0 - 250\text{ C}^{\circ}$) من شركة MEMMERT
- 4- منظومة التغطية بالغمس Dip coating طراز HO-TH-01
- 5- فرن من طراز Carbolite TM CWF 1223 - 230 SN + & 02 -
3216 P1
- 6- مجهر القوة الذرية AFM صنع شركة Nanosurf السويسرية، طراز 2
easyScan
- 7- جهاز VIS-UV spectrophotometer طراز Varian carry 5000
- 8- جهاز Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

2.2. تنظيف الشرائح:

نُظفت الشرائح الزجاجية العادية بواسطة جهاز الأمواف فوق الصوتية عن طريق غمسها في بيشر زجاجي حاوي على الإيثانول لمدة 10 دقائق، ثم تكرر العملية ذاتها في وعاء يحوي ماء مقطر ثم تجفف الشرائح في المجففة عند الدرجة 100°C لمدة 10 دقائق [30] [31] ثم توضع في عبوات حافظة لاستخدامها لاحقاً في عملية الغمس .

2.3. آلية تشكل أكسيد المغنيزيوم :

يشرح الشكل (1) آلية تشكل أكسيد المغنيزيوم بالتفاعلات الآتية [32][33][34]، يتشكل الغشاء وفق آلية التوزيع أيون- أيون Ion by Ion حيث تتحل خلات المغنيزيوم في الإيثانول لتعطي أيونات المغنيزيوم Mg^{++} وأيونات الهيدروكسيد OH^- وذلك باستمرار التحريك المغناطيسي بالدرجة $50^{\circ}C$ وإضافة معامل التثبيت قطرة قطرة (يساعد على تسريع عملية التنوية) حتى يصبح المحلول شفافاً، وبعد عملية الغمس المتكرر التي يتخللها التجفيف بالدرجة $80^{\circ}C$ يتم التلدين بالدرجة $500^{\circ}C$ للحصول على أغشية رقيقة من أكسيد المغنيزيوم النانوي.



الشكل (1) : مخطط توضيحي لآلية تشكل أوكسيد المغنيزيوم

تحضّر عينة أخرى باتباع نفس الخطوات مع إضافة حمض الآزوت على المحلول المكون من خلات المغنيزيوم والإيثانول للتحكم بـ PH المحلول ليعطي نترات المغنيزيوم $Mg(NO_3)_2$ كما هو موضح في المخطط السابق .

3. دراسة تأثير درجة الحرارة التلدين :

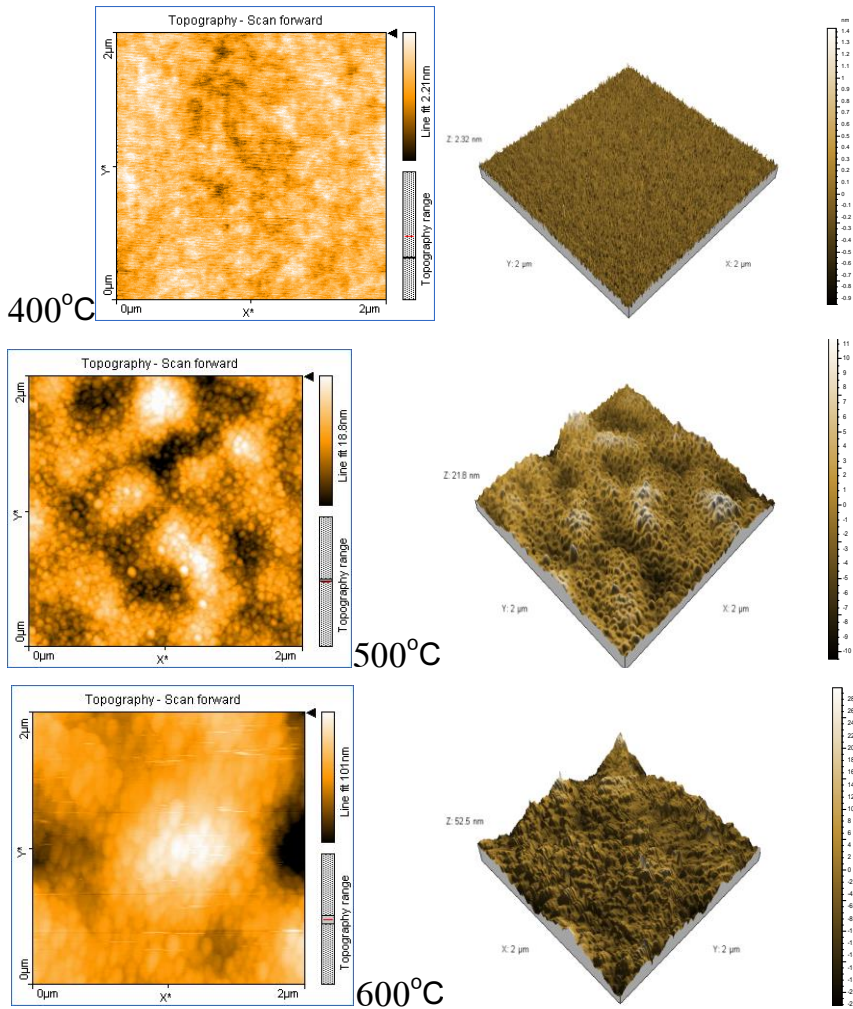
لدراسة هذا المعامل تم توزيع ثلاث عينات بدرجات حرارة تلدين مختلفة (400-500-600°C) بعد تثبيت الشروط التجريبية المنتقاة لتحضير عينة مثالية والمدروسة في بحوث أخرى من (تركيز خلات المغنيزيوم (0.6M) و PH المحلول (5.5) ونوع المحل (الإيثانول) و (DEA:0.2M) كعامل مثبت (stabilizer) ومحفز (catalyst) مع الاستمرار بالتحريك لمدة ساعة عند درجة الحرارة 50°C. غمست الركائز بالمحلول المحضّر بشكل عامودي باستخدام جهاز التوزيع بالغمس بسرعة سحب محددة (5mm/s)، وبعد انتهاء عملية التوزيع جففت الشرائح بالمجففة عند درجة الحرارة T= 80°C لمدة عشر دقائق، ثم كررت العمليات السابقة خمس مرات (غمس +تجفيف) ولدنت لمدة 3h .

3.1. توصيف العينات مورفولوجياً بواسطة مجهر القوة الذرية AFM

تبين صور الـ AFM ثنائية وثلاثية البعد (2 μm x 2μm) الموضحة في الشكل (2) طبوغرافيا السطح للأغشية المحضّرة بدرجات تلدين مختلفة، نلاحظ عند درجة حرارة التلدين منخفضة 400°C بدء مرحلة التنوية وتشكل مراكز التنوية ثم تتجمع الحبيبات على هذه المراكز بشكل غير منتظم ويزداد درجة الحرارة 500°C تبدأ مرحلة الانماء يتم من خلالها إعادة ترتيب الذرات وبدء تشكل الغشاء وتأخذ الحبيبات شكلاً كروياً

دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وحمض الأزوت على خصائص الأغشية الرقيقة من أكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول - جل.

منتظماً بأبعاد صغيرة 50nm، ويزداد درجة الحرارة لتصل 600°C تبدأ مرحلة النضوج حيث تزداد أبعاد الحبيبات لتصل الى 73nm ويعزى ذلك لميل الحبيبات الصغيرة الى التجمع على الحبيبات الكبيرة لتكون أكثر استقراراً وفقاً لنموذج نضوج استوالد (Ostwald ripening)[36][35]. ولا بد من الإشارة الى أن التلدين عند الدرجة 600°C أدى لالتواء الركيزة الزجاجية.

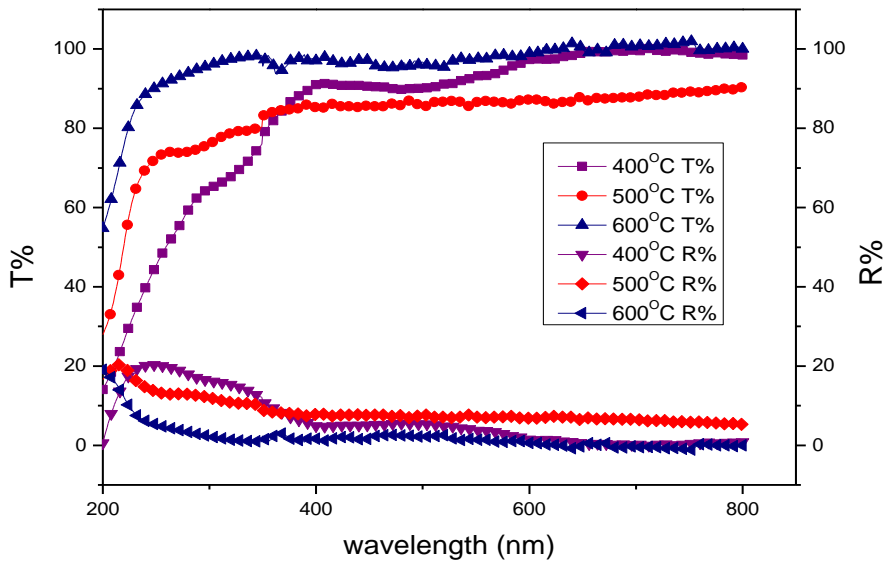


الشكل (2): صور (AFM) ثنائية وثلاثية البعد (2 μm x 2 μm) لأغشية أكسيد المغنيزيوم

المحضرة بدرجات حرارة مختلفة.

3.2. الدراسة الضوئية للعينات بواسطة مطيافية (المرئي - فوق البنفسجي (UV-VIS):

بعد إجراء الدراسة البنيوية للعينات المحضرة، قمنا بدراسة خصائصها الضوئية اعتماداً على طيف التفرؤية الضوئية الممتد من المجال فوق البنفسجي إلى المجال المرئي (200-800 nm) بعد توضع العينات على شريحة من الكوارتز عوضاً عن الزجاج كون حافة الامتصاص للزجاج تقع عند الطول الموجي 300nm في حين أن حافة الامتصاص لأكسيد المغنيزيوم تقع ضمن المجال فوق البنفسجي (UV) القريب عند طول موجي يتراوح بين (230-250nm) الموضح في الشكل (3).



الشكل (3): طيف النفوذية %T والانعكاسية %R (UV-VIS) لأغشية أكسيد المغنيزيوم بتغيير درجة حرارة التلدين

نلاحظ أنّ النفوذية الضوئية عند الدرجة 400°C تصل إلى %99 يمكن أن يعزى ذلك أن درجة الحرارة هذه لم تكن كافية لتشكيل أكسيد المغنيزيوم وبالتالي تعزى النفوذية العالية لوجود نسبة من هيدروكسيد المغنيزيوم وهذا يتوافق مع الدراسات المرجعية السابقة [37]، لذلك تم مقارنة قيمة النفوذية والانعكاسية للعينتين الملدنتين عند درجات حرارة أعلى من 400°C حيث لوحظ أن قيمة النفوذية الضوئية في المجال المرئي تصل لـ %90 عند 500°C في حين تزداد مع زيادة درجة الحرارة لتصل إلى %99 عند 600°C وبقابلها تناقص في قيم الانعكاسية الضوئية مع زيادة درجة حرارة التلدين، تعزى تلك النتائج إلى انخفاض سماكة الأغشية مع زيادة درجة الحرارة نتيجة التدهور الحراري مما يسمح بانتقال الإشعاع من خلال الركيزة بشكل أكبر [38]. لحساب قيم الفجوة الطاقية للانتقال المباشر المسموح للأغشية الموضّعة، قمنا في البداية بحساب معامل الامتصاص والذي يُعرّف بأنه التناقص الحاصل في شدة الإشعاع الساقط في وحدة الطول باتجاه انتشار الموجة الضوئية الواردة داخل الوسط، وهو يعتمد على كل من طاقة الفوتونات الساقطة والطول الموجي وطبيعة سطح الغشاء والفجوة الطاقية لأكسيد المعدن.

الذي تم حسابه باستخدام العلاقة :

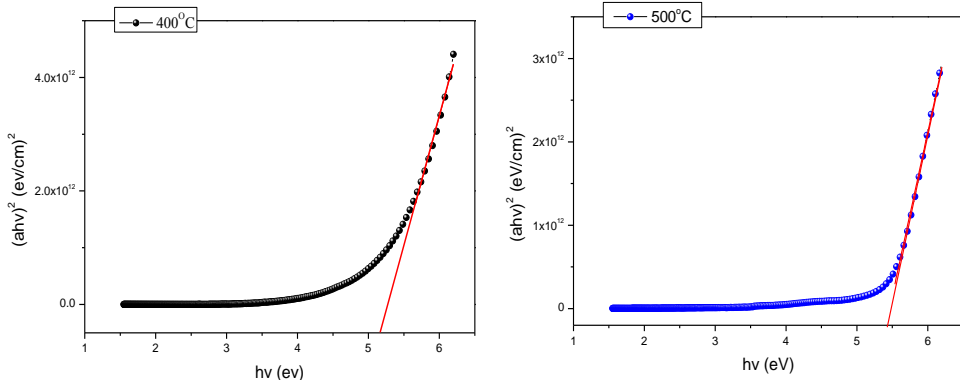
$$a = -10^7 \frac{\ln(T)}{t}$$

حيث T النفوذية الضوئية و t سماكة الأغشية. وقيست قيمة الفجوة الطاقية من العلاقة التي تربط معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون:

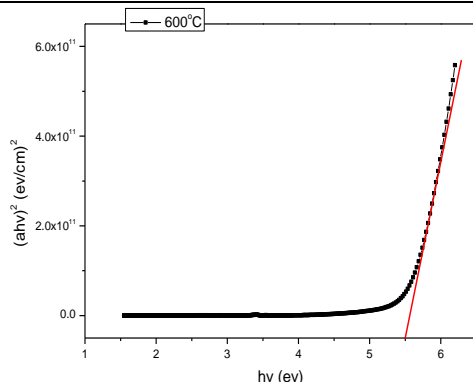
$$ahv = (hv - Eg)^{1/2} \quad [47] \quad [46]$$

حيث α مُعامل الامتصاص، h ثابت بلانك، ν تردد الشعاع الساقط، E_g الفجوة الطاقية. $r = 1/2$ من أجل الانتقال المُباشر المسموح. قمنا برسم $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu = 1240/\lambda)$ ، كما هو مبين في الشكل (4). وُحددت قيمة الفجوة الطاقية من حافة الامتصاص حيث تبدأ الانتقالات الالكترونية من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل وذلك بتمديد الجزء المستقيم للمنحنيات المرسومة ليتقاطع مع محور الطاقة في نقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ التي تعبّر عن قيمة الفجوة الطاقية $(h\nu = E_g)$. نلاحظ ازدياد قيمتها من 5.25 eV إلى 5.5 eV بازدياد درجة حرارة التلدين من 400°C إلى 600°C .

[39].



دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وحمض الأزوت على خصائص الأغشية الرقيقة من أكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول - جل.



الشكل (4): تغيّر $(ahv)^2$ بدلالة تغيّر طاقة الفوتون (hv) لأغشية أكسيد المغنيزيوم بتغيير درجة حرارة التلدين

وذلك لأن انخفاض سماكة الغشاء بازياد درجة حرارة التلدين يؤدي لتفعيل دور تأثير التقييد الكمي في بعدين والذي يسبب زيادة الفجوة الطاقية في الأغشية المرسبة [38]. حيث قيست سماكة الأغشية المحضرة بالطريقة الوزنية وذلك وفقاً للعلاقة التقريبية :

$$t = \frac{\Delta m/2}{\rho \cdot s} = \frac{(m_2 - m_1)/2}{\rho \cdot s}$$

حيث: m_1 كتلة الغشاء قبل التوضيع و m_2 كتلة الغشاء بعد التوضيع، ρ الكتلة الحجمية للغشاء $\rho_{MgO} = 3.58 \text{ g/cm}^3$ ، S مساحة سطح الغشاء، وقد ادرجت سماكة الاغشية في الجدول (2).

جدول(2): تغير قيم الفجوة الطاقية بتغيّر سماكة الاغشية بدرجات حرارة تلدين مختلفة

400° C	500°C	600°C
$E_g=5.25\text{eV}$	$E_g= 5.4\text{eV}$	$E_g= 5.5 \text{ eV}$

t= 55nm	t= 46nm	t= 36 nm
---------	---------	----------

4. دراسة تأثير PH المحلول:

في بحث سابق قمنا بدراسة تأثير معامل تركيز مصدر أيونات المغنيزيوم (0.1-0.2-0.4-0.6-0.8M) على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية أكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول . جل، وبعد انتقاء العينة المثلى من حيث الخصائص الفيزيائية تم تثبيت قيمة تركيز المبادرة عند القيمة 0.6M لدراسة تأثير PH المحلول على العينات المحضرة من خلال إضافة مصدر حمضي (حمض الآزوت) على الخصائص الفيزيائية لتلك الأغشية. قمنا بتحضير عينة مرجعية S1 بدون وجود حمض الآزوت بعد تثبيت عدد من المعاملات كتركيز خلات المغنيزيوم المائية كمصدر لأيونات المغنيزيوم (0.6M) واستخدام الإيثانول كمحل وإضافة (DEA:0.2M) ودرجة تجفيف 80°C ودرجة تليدين 500°C وزمن تليدين 3h، وتم إضافة حمض الآزوت HNO₃ بنسبة (1:1) مع تركيز خلات المغنيزيوم المائية للعينة الأخرى S2 [34][31].

4.1 توصيف العينات مورفولوجياً بواسطة مجهر القوة الذرية AFM

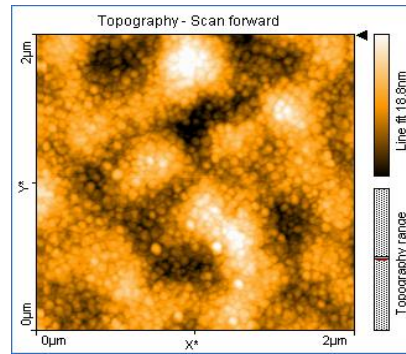
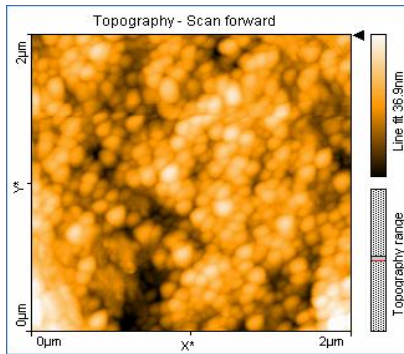
يُظهر الشكل (5) صور AFM ثنائية وثلاثية البعد (2µm x 2µm) لسطح الأغشية المتشكلة. تبين الصور طبوغرافيا السطح وشكل وكثافة الحبيبات المتوضعة عليه. حيث نلاحظ تشكّل حبيبات كروية الشكل بأبعاد نانوية ومتجانسة في توزع الأبعاد لكلا العينتين. مع ملاحظة أنه عند إضافة حمض الآزوت تتناقص أبعاد الحبيبات بشكل واضح وتوزع أبعاد متجانس وضيق مقارنةً مع العينة الأخرى المحضرة بدون إضافة للحمض. ويعزى ذلك إلى أن التناقص في قيمة PH محلول الغمس وزيادة حمضية الوسط يؤدي لزيادة حركية الذوبان للجسيمات وبالتالي ازدياد في معدل مراكز التتوية

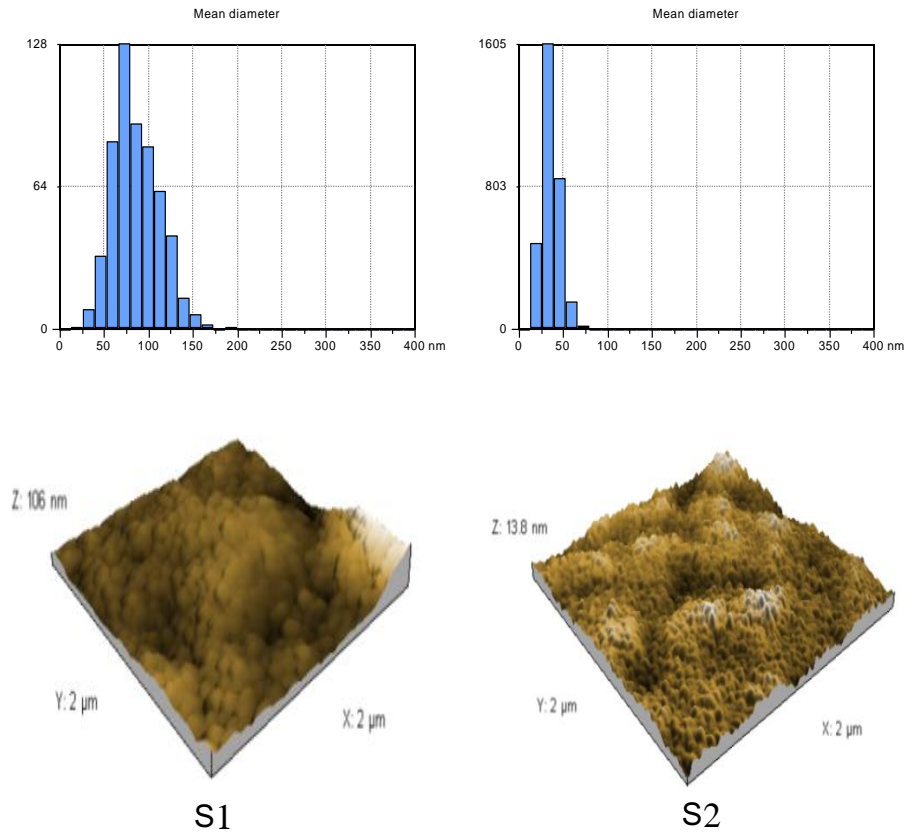
دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وحمض الأزوت على خصائص الأغشية الرقيقة من أكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول - جل.

التي تقود بدورها لتشكل أنوية وحبيبات صغيرة من MgO أثناء عملية التوضيع. إضافة إلى أن عملية حملة ملح الحمض الضعيف (خلات المغنيزيوم) في وسط حمضي قوي يؤدي لتقليل عملية تجمع حبيبات MgO وبالتالي تناقص في أبعادها. وباستخدام برنامج خاص ملحق بمجهر القوى الذرية تم معالجة الصور المأخوذة لتحديد بعض المعطيات الكمية كمتوسط الجذر التربيعي لخشونة السطح و القطر الوسطي [40][41] كما هو مدرج في الجدول (3).

القطر الوسطي (d nm)	الخشونة السطحية (Sq nm)	أغشية رقيقة من MgO
88	9.47	S1 بدون حمض الأزوت
50	2.79	S2 مع حمض الأزوت

الجدول (3) : قيم الجذر التربيعي للخشونة السطحية والقطر الوسطي لأغشية أكسيد المغنيزيوم بإضافة حمض الأزوت وبدونه





الشكل (5): صورة AFM (2D و D3) لأغشية رقيقة من أوكسيد المغنيزيوم، بدون إضافة حمض الازوت S1، بإضافة حمض الازوت S2

4.2. دراسة التركيب العنصري باستخدام الـ EDX:

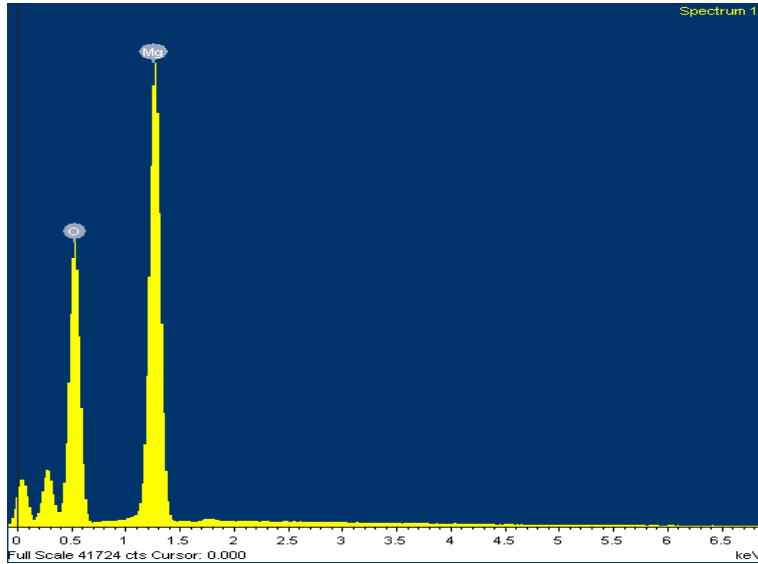
يبين الشكل(6) التركيب العنصري للعينة الأولى، حيث تظهر قمة تدل على وجود المغنيزيوم (Mg) وقمة أخرى تدل على وجود الأوكسجين (O2) في الغشاء المحضر بنسب وزنية وذرية لكل من الاوكسجين والمغنيزيوم المدرجة بالجدول (4)، لقد جرى استبعاد نسبة الكربون الناتج عن الحامل المستخدم اثناء تحضير العينة للقياس بمقياس الـ

دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وحمض الأزوت على خصائص الأغشية الرقيقة من أكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول - جل.

EDX. نلاحظ من النسبة الوزنية والذرية لعنصري المغنيزيوم والاكسجين أن النسبة ستوكيومترية تساوي الواحد تقريباً وهذا يعتبر دليلاً واضحاً على تشكل غشاء من أكسيد المغنيزيوم.

الجدول (4) النسبة الوزنية والذرية لغشاء أكسيد المغنيزيوم للعينة الاولى.

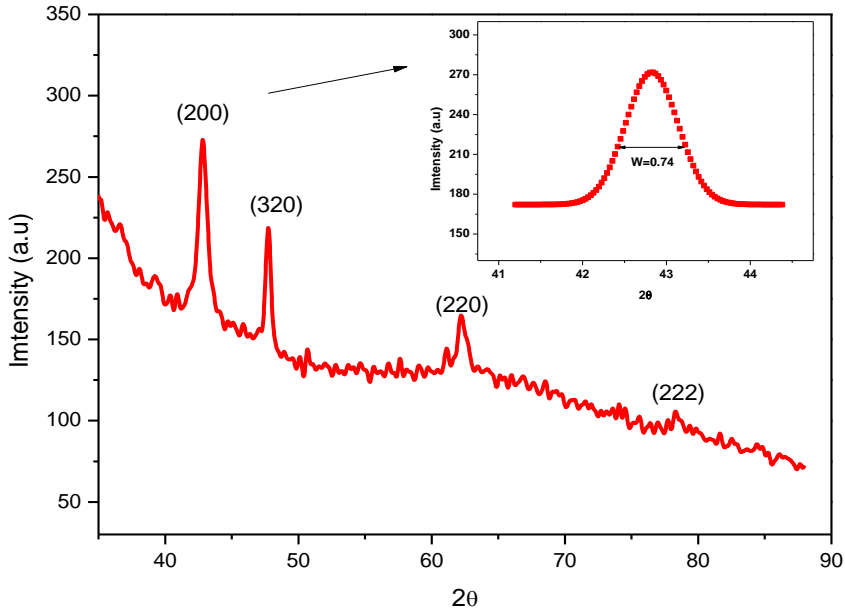
المادة	النسبة الوزنية	النسبة الذرية
O	56.06%	65.98%
Mg	43.94%	34.02%



الشكل (6) : التركيب العنصري لعينة من أكسيد المغنيزيوم

4.3. توصيف العينات بنويًا بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية :

قُمنَا بدراسة بنويية باستخدام طيف انعراج الأشعة السينية للعينة المثلى وذلك ضمن المجال $2\theta = 35^{\circ} - 88^{\circ}$ بخطوة 0.01° كما هو مبين في الشكل (7) .



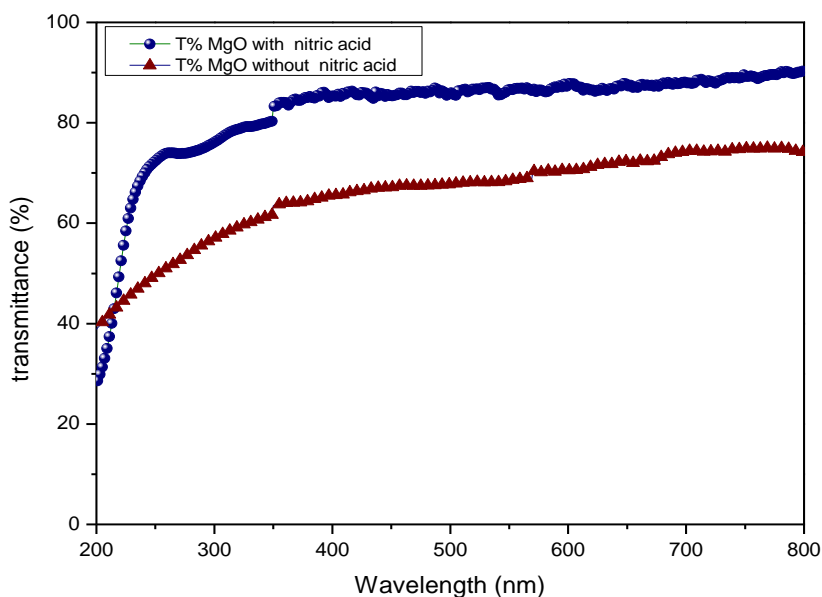
الشكل (7): طيف انعراج الأشعة السينية لأوكسيد المغنيزيوم مع تكبير للقمة السائدة

تبين صورة الـ (XRD) أن العينة المحضرة من أكسيد المغنيزيوم متبلورة ومتوافقة مع الطيف المرجعي الأساسي JCPDS وببطاقة ذات الرقم (75-1525) No. حيث نلاحظ وجود ثلاث قمم مميزة لـ MgO ((200)، (220)، (222)) الواقعة عند الزوايا 2θ (43° و 62.2° و 78.4°) على التوالي في حين تعود القمة الرابعة (320) للطور المتبلور من MgO الواقعة عند الزاوية 47.7° [42]. تم حساب حجم البلورة عند القمة السائدة (222) باستخدام علاقة شرر $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ والتي تبين أنها تساوي 14nm [9] [43].

4.4. الدراسة الضوئية للعينات بواسطة مطيافية (المرئي - فوق البنفسجي

:(UV-VIS)

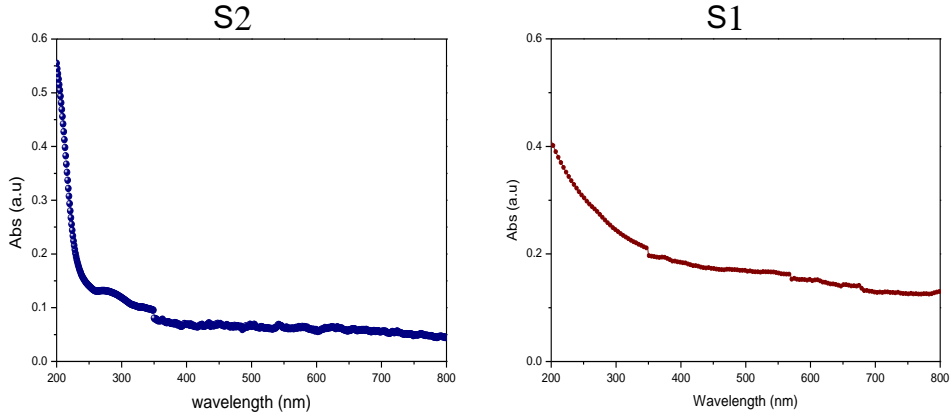
يوضح الشكل (8) طيف النفاذية الضوئية الممتد من المجال فوق البنفسجي إلى المجال المرئي (200-800 nm) للأغشية المحضرة ،



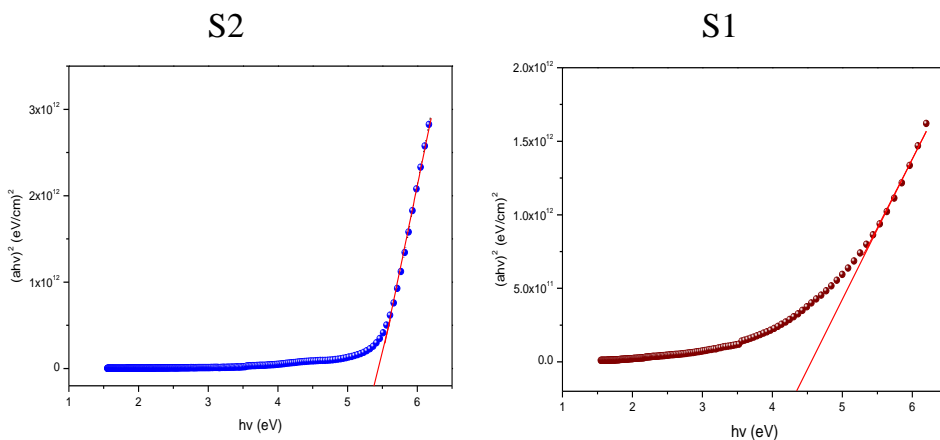
الشكل (8): طيف النفاذية (UV-VIS) لأغشية أكسيد المغنيزيوم بإضافة وبدون إضافة حمض الأزوت

حيث نلاحظ أنه عند إضافة حمض الأزوت زيادةً في النفاذية الضوئية وانخفاض لانعكاسية في المجال المرئي وذلك لأن الأغشية الموضّعة شفافة ومتجانسة بدون أي تقطيع وبتضاريس ملساء كما هو مبين من القيمة المنخفضة لتغير الارتفاع Z

والمساوية 13.8 nm في صورة الـ AFM ثلاثية الأبعاد (انعكاس مرآتي). وهذا بدوره يقلل من العيوب البنيوية وبالتالي يخفض من عملية التبعثر الضوئي الذي يلعب دوراً أساسياً في تقليل النفاذية الضوئية للعينة المحضرة بدون إضافة حمض الأزوت نتيجة لزيادة في قيمة Z التي تصل إلى 106nm. كما يلاحظ أنّ حافة الامتصاص الضوئي للعينة S2 تقع ضمن المجال الفوق البنفسجي (UV) القريب عند طول موجي يتراوح بين (220–250nm) تقريباً [44] [45] كما يبين الشكل (S2). بينما أنّ حافة الامتصاص للعينة S1 عريضة وتمتد ضمن مجال الطول الموجي الذي يتراوح بين (280–330 nm) [41] كما هو مبين في الشكل (S1).



الشكل (9): طيف الامتصاصية (UV-VIS) لأغشية أكسيد المغنيزيوم بدون إضافة حمض الأزوت S1، بإضافة حمض الأزوت S2.

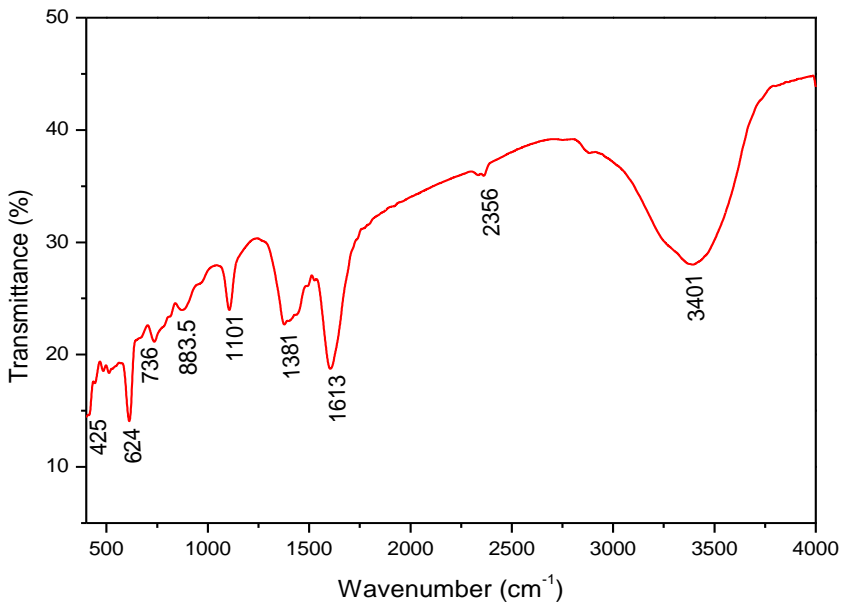


الشكل (10) : طيف (UV-VIS) لأغشية أكسيد المغنيزيوم تغير $(ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون hv ، بإضافة حمض الأزوت S2 ، بدون إضافة حمض الأزوت S1

من الشكل (10) وجد أن قيمة فجوة الطاقة لكل من العينتين S1 و S2 تساوي $Eg_2 = 5.4\text{ eV}$ و $Eg_1 = 4.3\text{ eV}$ على التوالي وهذا يتوافق مع الدراسات المرجعية السابقة [47]، ويفسر الانزياح والازدياد في قيمة الفجوة الطاقية نحو الطول الموجي الأقصر للعيينة S2 نتيجة لتناقص أبعاد الحبيبات المشكّلة للفيلم الرقيق وازدياداً لأثر مفعول التقيّد الكمومي الذي يلعب دوراً هاماً عند الوصول إلى أبعاد نانومترية، حيث أنه كلما ازداد نصف قطر الحبيبات النانوية المشكّلة تتناقص قيمة الفجوة الطاقية الموافقة لها. [48][49].

4.5. دراسة أطياف FTIR:

بعد دراسة خصائص السطح بالـ (AFM) والضوئية بواسطة (UV-VIS) للأغشية المحضرة، تمت دراسة تركيب الروابط الكيميائية ضمن الغشاء باستخدام جهاز التحليل الطيفي FTIR ضمن مجال تحت الأحمر من 400 cm^{-1} إلى 4000 cm^{-1} . يبين الشكل (11) طيف النفوذية الضوئية لأغشية MgO. لاحظنا وجود نطاق عريض عند 3401 cm^{-1} يُعزى إلى الاهتزاز بالتمدد للرابطة الهيدروجينية في مجموعة الهيدروكسيل [O-H] [50][51]، وشريط الامتصاص الضعيف عند 1381 cm^{-1} يُنسب إلى اهتزازات بالتمدد المتماثل وغير المتماثل لزمرة الكربوكسيل (O=C=O) [45]، والقيمة عند 1625 cm^{-1} مرتبطة بالاهتزاز بالانحناء لـ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [52]، والقيمة الضعيفة عند 883 cm^{-1} والقوية البارزة عند 425 cm^{-1} تشير إلى اهتزاز الرابطة Mg-O [53] [54]. وهذا الطيف يتوافق مع معظم الدراسات المرجعية .



الشكل (11) : طيف النفوذية (FTIR) لعينة من أوكسيد المغنيزيوم

5. الخاتمة:

حُضِرَ في هذا البحث أغشية رقيقة من أوكسيد المغنيزيوم النانوي وفقاً لتقنية sol-gel، كما حلت ودرست الاغشية المحضرة مورفولوجياً باستخدام الفحص المجهرى (AFM) والتركييب العنصرى وفق (EDX) وضوئياً باستخدام مطيافية (UV-VIS) والتحليل الطيفى (FTIR). بينت الدراسة أنه بإضافة حمض الآزوت وتغير درجة حرارة التلدين تم الحصول على حبيبات بأبعاد صغيرة 50nm وبتوزع أبعاد متجانس وضيق وازدياد في قيمة النفوذية الضوئية في المجال المرئي وازدياد في قيمة فجوة الطاقة لتصل إلى القيمة 5.4 eV، ويعتبر معامل تغير PH المحلول ودرجة حرارة التلدين من العوامل الهامة التي يمكن من خلالها التحكم في قيمة الفجوة الطاقية وانزياحها بمجال واسع تصل الى 1eV تقريباً. وتعدّ هذه النتيجة واعدة لتطبيقات الاغشية النانوية من MgO كطبقة عازلة (buffer layer) تحسن عمل الخلايا الشمسية وكذلك الحساسات البيولوجية.

6. المراجع :

- [1] N. F. Chayed, N. Badar, R. Rusdi, N. Kamarudin, and N. Kamarulzaman, , 2011 “Optical band gap energies of magnesium oxide (MgO) thin film and spherical nanostructures,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1400, no. 2011, pp. 328–332.
- [2] M. Hussain *et al.*, 2020 “Controlling the non-linear optical properties of MgO by tailoring the electronic structure,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 126, no. 3, pp. 1–7,
- [3] X. Guo, H. Dong, W. Li, N. Li, and L. Wang, 2015 “Multifunctional MgO layer in perovskite solar cells,” *ChemPhysChem*, vol. 16, no. 8, pp. 1727–1732,
- [4] M. Patel, V. V. Agrawal, B. D. Malhotra, and S. G. Ansari, 2014 “Nanostructured Magnesium Oxide: A Suitable Material for DNA Based Biosensors,” *Mater. Focus*, vol. 3, no. 1, pp. 1–11,
- [5] S. Choudhary, A. Sachdeva, and P. Kumar, 2020 “Time-based assessment of thermal performance of flat plate solar collector using magnesium oxide nanofluid,” *Int. J. Sustain. Energy*, vol. 0, no. 0, pp. 1–17,
- [6] G. Mohammed, A. M. El Sayed, and W. M. Morsi, 2018

- “Spectroscopic, thermal, and electrical properties of MgO/polyvinyl pyrrolidone/ polyvinyl alcohol nanocomposites,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 115, no. April 2017, pp. 238–247,
- [7] S. Kim *et al.*, 2012 “MgO nano-facet embedded silver-based dielectric / metal / dielectric transparent electrode,” no. January,
- [8] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, C. Ferretti, and C. R. Apesteguía, 2014 “Basic catalysis on MgO: Generation, characterization and catalytic properties of active sites,” *Catalysis*, vol. 26, no. January, pp. 1–28,
- [9] G. Balakrishnan, R. Velavan, K. Mujasam Battoo, and E. H. Raslan, 2020 “Microstructure, optical and photocatalytic properties of MgO nanoparticles,” *Results Phys.*, vol. 16, no. February, p. 103013,
- [10] A. O. Adekiya *et al.*, 2019 “MgO fertilizer sole and combined with organic and inorganic fertilizers: Effect on soil chemical properties, turmeric performance, and quality in a tropical alfisol,” *Sci. World J.*, vol. 2019, no. June,
- [11] J. F. Lang, J. G. You, X. F. Zhang, X. D. Luo, and S. Y. Zheng, 2018 “Effect of MgO on thermal shock resistance of CaZrO₃ ceramic,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 18, pp. 22176–22180,

- [12] H. S. Cornejo, L. De Los Santos Valladares, C. H. W. Barnes, N. O. Moreno, and A. B. Domínguez, 2020 "Texture and magnetic anisotropy of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film on MgO substrate," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*,
- [13] M. Y. Nassar, T. Y. Mohamed, I. S. Ahmed, and I. Samir, 2017 "MgO nanostructure via a sol-gel combustion synthesis method using different fuels: An efficient nano-adsorbent for the removal of some anionic textile dyes," *J. Mol. Liq.*, vol. 225, pp. 730–740,
- [14] N. Y. T. Nguyen, N. Grelling, C. L. Wetteland, R. Rosario, and H. Liu, 2018 "Antimicrobial Activities and Mechanisms of Magnesium Oxide Nanoparticles (nMgO) against Pathogenic Bacteria, Yeasts, and Biofilms," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–23,
- [15] Z. X. Tang and B. F. Lv, 2014 "MgO nanoparticles as antibacterial agent: Preparation and activity," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 31, no. 3, pp. 591–601,
- [16] C. Xu *et al.*, 2017 "High-temperature stable electrospun MgO nanofibers, formation mechanism and thermal properties," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 18, pp. 16210–16216,
- [17] G. Naguib, A. H. Hassan, and F. E. Al-hazmi, 2017. "Zein based magnesium oxide nanowires : Effect of anionic charge on size , release and stability zein based magnesium oxide

- nanowires : effect of anionic charge on size , release and stability Department of Conservative Dentistry , Faculty of Dentistry , K,” no. October,
- [18] T. H. Y. Duong *et al.*, 2019 “Synthesis of Magnesium Oxide Nanoplates and Their Application in Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide Adsorption,” *J. Chem.*, vol. 2019, no. 2,
- [19] X. X. Dong, M. Y. Li, N. N. Feng, Y. M. Sun, C. Yang, and Z. L. Xu, 2015 “A nanoporous MgO based nonenzymatic electrochemical sensor for rapid screening of hydrogen peroxide in milk,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 105, pp. 86485–86489,
- [20] B. Zaidi *et al.*, 2019 “Investigation of MgO powders synthesized by liquid–phase method,” *Metallofiz. i Noveishie Tekhnologii*, vol. 41, no. 8, pp. 1121–1126,
- [21] S. Tigunta, D. Sando, N. Chanlek, L. Supadee, and S. Pojprapai, 2020 “Effect of gas atmospheres on degradation of MgO thin film magnetic tunneling junctions by deionized water,” *Thin Solid Films*, vol. 709, p. 138185,
- [22] C.–H. Huang, Y.–L. Jan, and W.–C. Lee, 2011 “Investigation of Mg(O,OH) Films Prepared by Chemical Bath Deposition as Buffer Layers for Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 9, p. H879,

- [23] G. Carta *et al.*, 2007 “CVD of MgO thin films from bis(methylcyclopentadienyl) magnesium,” *Chem. Vap. Depos.*, vol. 13, no. 4, pp. 185–189,
- [24] W. B. Wang, Y. Yang, A. Yanguas–Gil, N. N. Chang, G. S. Girolami, and J. R. Abelson, 2013 “Highly conformal magnesium oxide thin films by low–temperature chemical vapor deposition from Mg(H₃BNMe₂BH₃)₂ and water,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 10, pp. 3–7,
- [25] J. H. Boo, S. B. Lee, K. S. Yu, W. Koh, and Y. Kim, 1999 “Growth of magnesium oxide thin films using single molecular precursors by metal–organic chemical vapor deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 341, no. 1, pp. 63–67,
- [26] Z. A. Khaleefah, A. Z. Mohammed, and M. S. Hamza, , 2017 “Production Micro and Nano magnesium powder by Pulsed Laser Ablation,” *Eng. Technol. J.*, vol. 35, no. 7, pp. 772–775.
- [27] O. V. Diachenko *et al.*, 2016 “Surface morphology, structural and optical properties of MgO films obtained by spray pyrolysis technique,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 130, no. 3, pp. 805–810,
- [28] S. P. Sajjadi, 2005 “Sol–gel process and its application in Nanotechnology,” *J. Polym. Eng. Technol.*, vol. 13, no. January, pp. 38–41,

- [29] A. Dehghanghadikolaei, J. Ansary, and R. Ghoreishi, 2018 "Sol-gel process applications: A mini-review," *Proc. Nat. Res. Soc.*, vol. 2, pp. 1-11,
- [30] F. T. Ibrahim, , 2017 "Characterization of Pulsed-Laser Deposited CuO-Doped MgO Thin Films for Gas Sensing Applications," no. September, pp. 13-17.
- [31] H. Zulkefle, L. N. Ismail, R. Abu Bakar, and M. R. Mahmood, 2011 "Molar concentration effect on MgO thin films properties," *2011 IEEE Symp. Ind. Electron. Appl. ISIEA 2011*, pp. 468-471,
- [32] J. P. Singh, V. Singh, A. Sharma, G. Pandey, K. H. Chae, and S. Lee, 2020, "Approaches to synthesize MgO nanostructures for diverse applications," *Heliyon*, vol. 6, no. 9, p. e04882,
- [33] O. Darčanova, M. Tamute, A. Beganskiene, and A. Kareiva, , 2016 "Synthesis of magnesium oxide nanoparticles via sol-gel method and hydrolysis and application for paper deacidification treatment," *Chemija*, vol. 27, no. 3, pp. 170-178.
- [34] Z. Bazhan, F. E. Ghodsi, and J. Mazloom, 2013 "Effect of stabilizer on optical and structural properties of MgO thin films prepared by sol-gel method," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 899-905,

- [35] S. Suriyarak and J. Weiss, 2014 "Cutoff Ostwald ripening stability of alkane-in-water emulsion loaded with eugenol," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 446, pp. 71–79,
- [36] D. Alloyeau *et al.*, 2010 "Ostwald ripening in nanoalloys: When thermodynamics drives a size-dependent particle composition," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 25, pp. 1–4,
- [37] A. A. Pilarska, Ł. Klapiszewski, and T. Jesionowski, 2017 "Recent development in the synthesis, modification and application of Mg(OH)₂ and MgO: A review," *Powder Technol.*, vol. 319, no. October, pp. 373–407,
- [38] N. C. Diamantopoulos *et al.*, 2020 "Band gap measurements of nano-meter sized rutile thin films," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 12, pp. 1–10,
- [39] R. Verma, K. Kumar Naik, J. Gangwar, and A. K. Srivastava, 2014 "Morphology, mechanism and optical properties of nanometer-sized MgO synthesized via facile wet chemical method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 148, no. 3, pp. 1064–1070,
- [40] A. Fedoročková and P. Raschman, 2008 "Effects of pH and acid anions on the dissolution kinetics of MgO," *Chem. Eng. J.*, vol. 143, no. 1–3, pp. 265–272,

- [41] J. Jeevanandam, Y. S. Chan, and M. K. Danquah, 2020 "Effect of pH variations on morphological transformation of biosynthesized MgO nanoparticles," *Part. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 5, pp. 573–586,.
- [42] S. Saritaş, T. Çakici, G. M. Muğlu, M. Kundakci, and M. Yildirim, 2017 "A comparison study of Co and Cu doped MgO diluted magnetic thin films," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1815,
- [43] J. Hornak *et al.*, 2018 "Magnesium oxide nanoparticles: Dielectric properties, surface functionalization and improvement of epoxy-based composites insulating properties," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 6, pp. 1–17,
- [44] S. M., G. D., and S. M., 2018 "Synthesis of nanostructured magnesium oxide by sol gel method and its characterization," *Int. J. Pharm. Sci. Res.*, vol. 9, no. 4, pp. 1576–1581,
- [45] A. Maurya and N. Bhatia, , 2017 "Microwave Assisted Sol Gel Synthesis of Magnesium Oxide (MgO)," *Int. J. Eng. Res. Dev.*, vol. 13, no. 8, pp. 1–6.
- [46] K. Mageshwari, S. S. Mali, R. Sathyamoorthy, and P. S. Patil, 2013 "Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications," *Powder Technol.*, vol. 249, pp. 456–462,

- [47] M. R. Bindhu, M. Umadevi, M. Kavin Micheal, M. V. Arasu, and N. Abdullah Al-Dhabi, 2016 "Structural, morphological and optical properties of MgO nanoparticles for antibacterial applications," *Mater. Lett.*, vol. 166, pp. 19–22,.
- [48] B. Gupta and M. Assemblies, 2015 "Facile synthesis of defect induced highly-luminescent pristine MgO nanostructures for promising solid state lighting applications," no. January,
- [49] C. Abed, S. Fernández, and H. Elhouichet, 2020 "Studies of optical properties of ZnO:MgO thin films fabricated by sputtering from home-made stable oversize targets," *Optik (Stuttg)*., vol. 216, no. June, p. 164934,
- [50] A. J. Noori and F. A. Kareem, 2019 "The effect of magnesium oxide nanoparticles on the antibacterial and antibiofilm properties of glass-ionomer cement," *Heliyon*, vol. 5, no. 10, p. e02568,
- [51] E. R. Essien, V. N. Atasié, A. O. Okefor, and D. O. Nwude, 2020 "Biogenic synthesis of magnesium oxide nanoparticles using *Manihot esculenta* (Crantz) leaf extract," *Int. Nano Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 43–48,
- [52] C. G, T. Venkatesha, P. B M, and S. B.S., 2015 "Generation of Nanostructured MgO Particles by Solution Phase Method," *Res. J. Chem. Sci.*, vol. 5, no. May 2016,

pp. 13–18,.

- [53] P. Bhattacharya, S. Swain, L. Giri, and S. Neogi, 2019 “Fabrication of magnesium oxide nanoparticles by solvent alteration and their bactericidal applications,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 7, no. 26, pp. 4141–4152,
- [54] I. W. Sutapa, A. W. Wahab, P. Taba, and N. La Nafie, 2019 “Synthesis and Structural Analysis of Magnesium Oxide Nanomaterial Using Ethanol as Polymerization Solvent,” *Indones. J. Fundam. Appl. Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 82–90,

التقديرات الطيفية لمؤثر لابلاس هايزنبرغ

سهى علي سلامة¹، أ. د. ابراهيم ابراهيم²، أ. د. ياسين خلوف³

¹طالبة دكتوراه في قسم الرياضيات، كلية العلوم، جامعة البعث، سوريا

²قسم الرياضيات، كلية العلوم، جامعة البعث، سوريا

³قسم الرياضيات، كلية العلوم، جامعة البعث، سوريا

المخلص

نقدّم في هذا البحث زمرة هايزنبرغ التي تعتبر بمثابة الزمرة الأكثر شهرة في زمرة لي عديمة القوى، وتلعب دوراً هاماً في العديد من فروع الرياضيات، مثل نظرية التمثيل، المعادلات التفاضلية الجزئية، ونظرية الأعداد... إضافةً إلى أنها تقدّم توسعاً ملحوظاً في الحصول على نتائج مهمة في التحليل التوافقي الإقليدي، كما ندرس متوسطات ريس للقيم الذاتية لمؤثر لابلاس هايزنبرغ الخاضع لشروط حدود ديريكليه على مجالات محدودة لزمرة هايزنبرغ الأولى III ، و نحصل على متباينة مع حد رئيس حدّي و حد بمرتبة أدنى إضافي.

الكلمات المفتاحية:

زمرة هايزنبرغ، مؤثر لابلاس هايزنبرغ، متوسطات ريس، القيم الذاتية، مسافة كارنوت_ كاراثيودوري Carnot_Carathéodary.

Spectral estimates for the Heisenberg Laplacian

Abstract

In this work we introduce the Heisenberg group which is the most well known example from the realm of nilpotent Lie groups, and plays an important role in several branches of mathematics, such as representation theory, partial differential equations and number theory... It also offers the greatest opportunity for generalizing the remarkable results of Euclidean harmonic analysis. We also study Riesz means of the eigenvalues of the Heisenberg Laplacian subject to Dirichlet boundary conditions on bounded domains of the first Heisenberg group \mathbb{H} . we obtain an inequality with a sharp leading term and an additional lower order term.

Key Words:

Heisenberg group, Heisenberg Laplacian, Riesz means, eigenvalues, Carnot_Carathéodary metric.

مقدمة:

إنّ الطيف في أبسط أشكاله في الفيزياء الرياضية هو رمز لمجموعة القيم الذاتية لمؤثر تفاضلي مُعطى، فقد تمّ الاكتشاف في القرنين الثامن عشر و التاسع عشر أنّه في الجمل الاهتزازية مثل ترددات الطبلة في الأوضاع العادية (normal mode) (ما يسمى أيضاً بحالات التوقف أو الحالات الذاتية) فإن هذه الترددات تكون متوافقة مع الدوال الذاتية للمؤثر التفاضلي.

إنّ هذه الموجات الدائمة (standing waves) هي الموصوفة رياضياً بالقاعدة المتعامدة من الدوال الذاتية للمؤثر التفاضلي، التي تُسفر عن تجزئة قانونية (canonical decomposition) لفضاء هيلبرت الرديف الذي يؤثر فيه المؤثر التفاضلي المترافق ذاتياً، و هذا ما يُعرف الآن بمبرهنة التمثيل الطيفي و اختصاراً بالمبرهنة الطيفية.

تُعتبر هذه المبرهنة أساساً للنظرية الطيفية التي هي فرع من فروع الرياضيات يعتمد بشكل رئيس على تحليل المؤثرات التفاضلية المترافقة ذاتياً و خصائص التحلل الطيفي المقابل لها.

و بشكلٍ عام فإنّه من الصعوبة بمكان حساب طيف بعض المؤثرات التفاضلية تماماً، لذلك فقد بذلت الكثير من الجهود في العقود الماضية لتطوير الطرائق العددية لتقدير الطيف.

هدف البحث:

سنعرف في هذا البحث زمرة هايزنبرغ الأولى و مؤثر لابلاس الجزئي المقابل لها الذي هو مجموع مربعات المؤثرات التفاضلية من الحقول المتجهة اللامتغيرة يسارياً على هذه الزمرة، و سندرس الخصائص التحليلية لهذا المؤثر التفاضلي لا سيما تلك المتعلقة بمسافة كارنوت-كاراثيودوري Carnot_Carathéodary metric و التي نكتب اختصاراً مسافة $C - C$.

منهجية البحث:

قبل دراسة الطيف لمؤثر لابلاس هايزنبرغ على زمرة هايزنبرغ سنفرض أولاً الطيف لمؤثر لابلاس، الذي هو المقابل العادي لمؤثر لابلاس هايزنبرغ في الفضاء الإقليدي. سنقدم لمحةً عن التقديرات الطيفية لمؤثر لابلاس، و ستكون بمثابة نموذج مقارنة مع الحالة تحت الناقصية، حيث درست المسائل الناقصية بدقة في العقود الماضية.

المناقشة: [1], [2], [5], [12], [13]

معلوم أن مؤثر لابلاس واحدٌ من الأمور الرئيسية في الفيزياء الرياضية خلال القرون الماضية. يظهر هذا المؤثر في عدّة مجالات كالمعادلات التفاضلية، و وصف الظواهر الفيزيائية المختلفة مثل انتشار الأمواج و حركة المواد السائلة و الظواهر المتعلقة بميكانيكا الكم.

لنفرض لأجل $n \in \mathbb{N}$ مؤثر لابلاس في الإحداثيات الديكارتية، بأنه المؤثر التفاضلي من المرتبة الثانية المعطى بالشكل: [2]

$$-\Delta := - \sum_{j=1}^n \partial_{x_j}^2$$

لنفرض لأجل مجال $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ ذي حجم منتهٍ مؤثراً مترافقاً ذاتياً نرمز له بالرمز $-\Delta_\Omega$ يرتبط مع الصيغة التربيعية شبه المحدودة

(semi_bounded quadratic form) : [12]

$$a[u] := \int_{\Omega} |\nabla u(x)|^2 dx = \sum_{j=1}^n \int_{\Omega} |\partial_{x_j} u(x)|^2 dx$$

معرف على مجال جزئي من فضاء سوبوليف $H_0^1(\Omega)$.

يسمى المؤثر $-\Delta_\Omega$ مؤثر لابلاس دير يخليه (Dirichlet Laplacian).

للحصول على النتائج المرجوة من هذا العمل سوف نعتمد على القيم الذاتية لمؤثر لابلاس ديرخليه.

إن الغمر المتراص (the compact embedding) [12]

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

يعطينا متتالية موجبة غير متناقصة من القيم الذاتية

$$0 < \lambda_1(\Omega) < \lambda_2(\Omega) \leq \lambda_3(\Omega) \leq \dots$$

التي تتراكم فقط في اللانهاية.

لقد درس العالم الألماني Hermann Weyl دالة عد القيم الذاتية

(The eigenvalue counting function) [13]

$$N(\lambda, \Omega) := \{j \in \mathbb{N}; \lambda_j(\Omega) < \lambda\}$$

و أثبت النتيجة الأساسية الآتية:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} N(\lambda, \Omega) \lambda^{-\frac{n}{2}} = \frac{\tau_n}{(2\pi)^n} |\Omega| \quad (1,1)$$

حيث $|\Omega|$ هو قياس ليبيغ بالبعد n لـ Ω ، و τ_n هو حجم كرة الواحدة في \mathbb{R}^n .

تسمى النهاية في العلاقة (1,1) بقانون وايل (Weyl's law) أو مقاربات وايل (Weyl asymptotics).

تنوه هنا إلى أنه يتم تحديد مقاربات وايل من خلال حجم فضاء الطور للجسيم المحصور في Ω ، و الذي يعتبر مقدار مهم في الفيزياء.

لقد فرض وايل أنه يوجد متغير بمرتبة أدنى يعتمد على مساحة $\partial\Omega$ ، و عندئذٍ فإنه يمكن إثبات العلاقة (1.1) بسهولة.

و في عام 1980 أثبت V. Ivrii هذه الفرضية تحت فرضيات أقوى على الهندسة في Ω ، و حصل على العلاقة: [13]

$$N(\lambda, \Omega) = \frac{\tau_n}{(2\pi)^n} |\Omega| \lambda^{\frac{n}{2}} - \frac{1}{4} \frac{\tau_{n-1}}{(2\pi)^{n-1}} |\partial\Omega| \lambda^{\frac{n-1}{2}} + o\left(\lambda^{\frac{n-1}{2}}\right) \quad (1.2)$$

حيث $\lambda \rightarrow +\infty$ ، و $|\partial\Omega|$ هي مساحة حد Ω .

نسمي هذه الصيغة مقاربات وإيل المُحسنة (the refined Weyl asymptotics).

و في عام 1961 بيّن G.Pólya أنه إذا كانت Ω مجالاً يقبل شبكة (tiling domain) فإن:

$$N(\lambda, \Omega) \leq \frac{\tau_n}{(2\pi)^n} |\Omega| \lambda^{\frac{n}{2}} \quad (1.3)$$

لأجل كل $\lambda \geq 0$.

تنوه هنا إلى أن الثابت في الطرف الأيمن في العلاقة (1.3) لا يمكن تحسينه بسبب العلاقة (1.1).

تقترح فرضية Pólya أن هذه المتباينة تبقى صحيحة لأجل كل المجالات المفتوحة ذات الحجم المنتهي.

تم وضع التعميم الوحيد المعروف من قبل A. Laptev حيث اعتبر أن المجالات ذات قياس منتهٍ، و تعطى بالصورة:

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2 \subset \mathbb{R}^{n_1} \times \mathbb{R}^{n_2}$$

حيث $n = n_1 + n_2$; $n_1 \geq 2, n_2 \geq 1$

و على فرض أن $N(\lambda, \Omega_1)$ تحقق فرضية Pólya فإن $N(\lambda, \Omega)$ تحقق هذه الفرضية. و قد أصبح واضحاً خلال العقود الماضية أن الأمور تصبح أسهل إذا لم يتم فرض دالة العد بشكل مباشر و إنما كمجموع. لذلك فإننا نركز على التقديرات لمتوسطات ريس المعرفة بالشكل: [5]

$$R_\gamma(\lambda, \Omega) = Tr(A(\Omega) - \lambda)_-^\gamma := \sum_{k \in \mathbb{N}: \lambda_k(\Omega) < \lambda} (\lambda - \lambda_k(\Omega))^\gamma$$

لأجل كل $\gamma \geq 0$.

لأجل $\gamma = 0$ نحصل على دالة العد، و لأجل $\gamma = 1$ نحصل على الأثر.

إن المتطابقة الآتية:

$$R_{\gamma+\delta}(\lambda, \Omega) = \frac{1}{\beta(\delta, \gamma + 1)} \int_0^\infty t^{\delta-1} R_\gamma(t - \lambda, \Omega) dt, \quad \delta > 0 \quad (1.4)$$

حيث $\beta(\cdot, \cdot)$ هي دالة بيتا.

و تبين هذه المتطابقة أنه يمكن الحصول على الحدود المنتظمة أو النتائج المقاربة لأجل متوسطات ريس بقوى أعلى باستخدام نتائج لأجل متوسطات ريس بمرتبة أدنى.

و بالتالي لأجل $\gamma = 0$ و اختيار Ω بشكل مناسب و استخدام العلاقة (1.2) يمكننا الحصول على مقاربات وابل المقابلة لأجل متوسطات ريس: [5]

$$Tr(A(\Omega) - \lambda)_-^\gamma = L_{\gamma,n}^{cl} |\Omega| \lambda^{\gamma + \frac{n}{2}} - \frac{1}{4} L_{\gamma,n-1}^{cl} |\partial\Omega| \lambda^{\gamma + \frac{(n-1)}{2}} + o\left(\gamma + \frac{(n-1)}{2}\right) \quad (1.5)$$

حيث $\lambda \rightarrow +\infty$ ، و حيث يعرف ثابت Lieb_Thirring الكلاسيكي بالشكل:

$$L_{\gamma,n}^{cl} := \frac{\Gamma(\gamma + 1)}{(4\pi)^{\frac{n}{2}} \Gamma\left(\gamma + \frac{n}{2} + 1\right)}$$

حيث $\Gamma(\cdot)$ هي دالة غاما.

1_ زمرة هايزنبرغ (The Heisenberg group): [3], [9], [1], [2]

تأخذ زمرة هايزنبرغ دوراً مهماً في نظرية التمثيل لزمرة لي عديمة القوى، و نظرية البنى للزمرة المنتهية، و نظرية المعادلات التفاضلية الجزئية، و ميكانيكا الكم و الهندسة شبه الريمانية.

سميت زمرة هايزنبرغ بهذا الاسم نسبة إلى العالم الألماني Werner Heisenberg الذي وضع أساسيات ميكانيكا الكم في بداية القرن العشرين.

و يعتبر مبدأ عدم التعيين لهايزنبرغ Uncertainty Principle أحد أبرز إسهاماته في ميكانيكا الكم، و الذي ينص على أنه من المستحيل قياس الموضع الدقيق و سرعة الجسم معاً و بأن واحد، و هو ما يعبر عنه من الناحية الرياضية من خلال علاقة التبادل غير المعدومة لمؤثر الموضع و مؤثر كمية الحركة المتعلقة بجداء لي. إن زمرة لي المرتبطة بجبر لي المولد بعلاقة التبادل لمؤثر الموضع و مؤثر كمية الحركة هي زمرة هايزنبرغ.

إن زمرة هايزنبرغ الأولى و رمزها \mathbb{H} تُعرّف كمكافئ لـ \mathbb{R}^3 وفق قانون التشكيل الآتي:

$$(x_1, x_2, x_3) \boxplus (y_1, y_2, y_3) := \left(x_1 + y_1, x_2 + y_2, x_3 + y_3 - \frac{1}{2}(x_1 y_2 - x_2 y_1) \right) \quad (2.1)$$

كما أنه قد يتم استبدال المعامل $\frac{1}{2}$ أحياناً بـ 2 أو -2 مما ينتج عنه زمرة إيزومورفية، و من وجهة نظر تحليلية فإنه لا يوجد اختلاف بين هذه الحالات. في بحثنا هذا أهملنا زمرة هايزنبرغ من مراتب عليا للتبسيط علماً أنه يمكن تمديد جميع النتائج إلى حالات أعم و أشمل.

ملاحظة 1: [1], [2], [10]

نذكر أن هدفنا في هذا البحث هو دراسة مؤثر لابلاس الجزئي (sub-Laplacian) الذي هو مجموع مربعات الحقول المتجهة المماسية اللا متغيرة يسارياً في عنصر الوحدة لـ \mathbb{H} . و بالتالي فإن تفاضل زمرة لي في عنصر الوحدة يعطي تمثيل لـ \mathfrak{h} بمتغيرات هي حقول متجهة.

ثم ينتج بالحساب:

$$X_1 = \partial_{x_1} + \frac{1}{2} x_2 \partial_{x_3}$$

$$X_2 = \partial_{x_2} - \frac{1}{2}x_1\partial_{x_3}$$

$$X_3 = \partial_{x_3} \quad (2.2)$$

و ذلك لأجل نقطة معطاة $x := (x_1, x_2, x_3) \in \mathbb{H}$ و قد دعيّت هذه المؤثرات التفاضلية الجزئية من المرتبة الأولى حقولاً متجهة لأنها يمكن أن تعرف بشكل قانوني بحقول متجهة على \mathbb{H} تحقق علاقة التبادل l, h ، حيث جءاء لي في هذه الحالة يُعرّف على أنه مؤثر تفاضلي $[X_1, X_2] := X_1X_2 - X_2X_1$ على $(\mathbb{H}) C^\infty$ ، و بشكل خاص X_1, X_2, X_3 تشكل قاعدة لا متغيرة يسارياً في h .

مبرهنة هورماندر (Hörmander theorem): [8]

ليكن P مؤثراً تفاضلياً معطى بالصيغة: $P = \sum_1^r X_j^2 + X_0 + c$ حيث X_0, \dots, X_r ترمز إلى مؤثرات تفاضلية متجانسة من المرتبة الأولى في المجموعة المفتوحة $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ والمعاملات c تنتمي إلى $C^\infty(\Omega)$ (و هو فضاء الدوال القابلة للاشتقاق عدداً لا نهائياً من المرات على Ω ، و التي جميع مشتقاتها مستمرة على Ω [10]) ولنفرض أنه من بين المؤثرات:

$$X_{j_1}, [X_{j_1}, X_{j_2}], [X_{j_1}, [X_{j_2}, X_{j_3}]], \dots, [X_{j_1}, [X_{j_2}, [X_{j_3}, \dots, X_{j_k}]]] \quad ; j_i = 0, 1, \dots, r$$

يوجد n منها مستقلة خطياً في أي نقطة من Ω ، عندئذٍ فإن P فوق ناقصي.

ملاحظة 2: [2] [14]

لنذكر بعض الخصائص التي تميز مؤثر لابلاس:

- لا متغير تحت الانسحابات.
- لا متغير تحت الدورانات.
- متجانس من الدرجة 2.

و من الواضح أنه يتعين علينا إخضاع هذه الخصائص بما يناسب زمرة هايزنبرغ لنحصل على مؤثر يؤثر على \mathbb{H} كمؤثر لابلاس على \mathbb{R}^n .

مؤثر لابلاس هايزنبرغ (The Heisenberg Laplacian): [2], [8]

إن المؤثر التفاضلي الذي يحقق الخصائص الثلاث الأخيرة على \mathbb{H} يجب أن يكون بالشكل: $-X_1^2 - X_2^2 + \alpha X_3$; $\alpha \in \mathbb{R}$ و بالتالي فإن المؤثر التفاضلي الذي هو مجموع مربعات و يحقق هذه الخواص يعطى عندئذٍ بالشكل:

$$-\Delta_{\mathbb{H}} := -X_1^2 - X_2^2$$

هذا المؤثر اللابلاسي الجزئي يدعى مؤثر لابلاس هايزنبرغ

(Heisenberg Laplacian)، كما أنه يُعرف أيضاً بمؤثر لابلاس Kohn (Kohn Laplacian).

و كنتيجة لمبرهنة هورماندر الأساسية L. Hörmander فإننا نجد أن $-\Delta_{\mathbb{H}}$ هو مؤثر تفاضلي فوق ناقصي من المرتبة الثانية، و ذلك لأن الحقول المتجهة تشكل قاعدة في أي نقطة من \mathbb{H} ، و بالمقارنة مع مؤثر لابلاس فإن مؤثر لابلاس لا يكون ناقصياً بل تحت الناقصي في أي نقطة من \mathbb{H} .

ملاحظة 3: [6]

لأجل أي $x \in \mathbb{H}$ يوجد جوار $K \subset \mathbb{H}$ ، $x \in K$ و ثابت $c_K > 0$ بحيث تتحقق لأجل كل $u \in C_0^\infty(K)$ العلاقة:

$$\|u\|_{\frac{1}{2}}^2 \leq c_K \left(\int_K |X_1 u(x)|^2 + |X_2 u(x)|^2 + |u(x)|^2 dx \right)$$

و تكون محققة للخاصة تحت الناقصية لمؤثر لابلاس هايزنبرغ.

2_ مسافة كارنوت كاراثيودوري و الجيوديز: [11], [13]

(The Carnot_Carathéodary metric and geodesics)

سنقدم الآن وصفاً للهندسة شبه الريمانية على \mathbb{H} ، و بشكل خاص سنقدم مسافة كارنوت كاراثيودوري Carnot_Carathéodary.

تقيس هذه المسافة البعد بين النقاط على \mathbb{H} باستخدام المنحنيات التي مشتقتها يقع نقطياً في الجملة المولدة للحقول المتجهة X_1 و X_2 .

و سنرى أن الخصائص التحليلية لمؤثر لابلاس هايزنبرغ مع مسافة كارنوت كاراثيودوري Carnot_Carathéodary تكون مثل تلك المعروفة في حالة المسافة الإقليدية المتعلقة بمؤثر لابلاس.

تعريف 8: ندعو منحنى ليبشترز Lipschitz curve $\gamma: [a, b] \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{H}$

بأنه أفقي (horizontal) إذا كان المنحنى

$$\gamma(t) := (\gamma_1(t), \gamma_2(t), \gamma_3(t))$$

يحقق لأجل أي $t \in (a, b)$ المعادلة التفاضلية الآتية:

$$\gamma_3'(t) = \frac{1}{2}(\gamma_2(t)\gamma_1'(t) - \gamma_1(t)\gamma_2'(t)) \quad (2.3)$$

و الذي يكافئ الشرط: $\gamma'(t) \in \text{span}\{X_1(\gamma(t)), X_2(\gamma(t))\}$ لأجل كل $t \in (a, b)$.

و بتطبيق مبرهنة Chow نجد أن المنحنيات الأفقية موجودة لأن X_1, X_2 تحقق شرط الرتبة المنتهية لهورماندر. لذلك فإنه لأجل ثنائية معطاة $x, y \in \mathbb{H}$ نفرض أسرة من المنحنيات:

$$F(x, y) := \{\gamma: [a, b] \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{H} : \gamma \text{ أفقي ويصل } x \text{ و } y\} \quad (2.4)$$

و نضع:

$$l_{\mathbb{H}}(\gamma) := \int_a^b \sqrt{\gamma_1'(t)^2 + \gamma_2'(t)^2} dt \quad (2.5)$$

بأخذ $x, y \in \mathbb{H}$ فإن مسافة كارنوت كاراثيودوري Carnot_Carathéodary تُعرف عندئذ بالشكل:

$$d_C(x, y) := \inf_{\gamma \in F(x, y)} l_{\mathbb{H}}(\gamma) \quad (2.6)$$

3_ التقديرات الطيفية لمؤثر لابلاس هايزنبرغ: [4], [6], [7]

لتكن $\Omega \subset \mathbb{H}$ مجالاً محدوداً و لنفرض مؤثر لابلاس هايزنبرغ على $L^2(\Omega)$ مع شروط حدود ديريكليه المعطاة بالشكل:

$$A(\Omega) := -X_1^2 - X_2^2$$

و نذكر بأن:

$$\begin{aligned} X_1 &= \partial_{x_1} + \frac{1}{2}x_2\partial_{x_3} \\ X_2 &= \partial_{x_2} - \frac{1}{2}x_1\partial_{x_3} \end{aligned} \quad (3.1)$$

و بتعبير أدق $A(\Omega)$ هو مؤثر مترافق ذاتياً وحيد مرتبط بغلافة الصيغة التربيعية:

$$a[u] := \int_{\Omega} (|X_1u(x)|^2 + |X_2u(x)|^2) dx \quad (3.2)$$

المعطاة سابقاً على $u \in C_0^\infty(\Omega)$.

$$[X_2, X_1] = \partial_{x_3} := X_3 \quad (3.3)$$

و يكون:

و تكون العلاقة: [6]

$$\|u\|_{\frac{1}{2}}^2 \leq c (a[u] + \|u\|_{L^2(\Omega)}^2) \quad ; u \in C_0^\infty(\Omega) \quad (3.4)$$

محقة لأجل بعض $c > 0$ ، و التنظيم في الطرف الأيسر يرمز إلى تنظيم سوبوليف من المرتبة $\frac{1}{2}$. [4]

و بالتالي فإن مجال غلافة $a[\cdot]$ هو غمر مستمر في $H_0^{\frac{1}{2}}(\Omega)$

(continuously embedded)، و بما أن التقابل $H_0^{\frac{1}{2}}(\Omega) \rightarrow L^2(\Omega)$ متراص فإن ذلك يؤدي إلى أن طيف $A(\Omega)$ منفصل تماماً. [4]

نرمز للمتسلسلة غير المتناقصة من القيم الذاتية لـ $A(\Omega)$ بالرمز $\{\lambda_k(\Omega)\}_{k \in \mathbb{N}}$ ،

و نرمز للمتسلسلة الموافقة من الدوال الذاتية المتعامدة بالرمز $\{v_k\}_{k \in \mathbb{N}}$:

$$A(\Omega) v_k = \lambda_k(\Omega) v_k \quad ; \|v_k\|_{L^2(\Omega)} = 1 \quad (3.5)$$

و قد قام كل من A. Laptev و A.M. Hanson بإثبات العلاقة: [7]

$$Tr(A(\Omega) - \lambda)_- = \sum_{k \in \mathbb{N}} (\lambda - \lambda_k(\Omega))_+ \leq \frac{|\Omega|}{96} \lambda^3 \quad , \lambda > 0 \quad (3.6)$$

حيث تتكرر القيم الذاتية وفقاً لتعدادها النقطي المنتهي، و $|\Omega|$ ترمز إلى قياس ليببغ بثلاثة أبعاد لـ Ω . و إضافة إلى ذلك فإن الثابت $\frac{1}{96}$ في الطرف الأيمن من العلاقة

الأخيرة هو ثابت حدي، و هذا ينتج من المعادلة: [7]

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \lambda^{-3} Tr (A(\Omega) - \lambda)_- = \frac{|\Omega|}{96} \quad (3.7)$$

هذا و يمكن تحسين العلاقة (3.6) بإضافة حد سالب بمرتبة أدنى بالنسبة لـ λ إلى الطرف الأيمن، أي سنبين أنه لأجل كل $\lambda > 0$ تتحقق العلاقة:

$$Tr(A(\Omega) - \lambda)_- \leq \frac{|\Omega|}{96} \lambda^3 - C(\Omega) \lambda^\alpha \quad (3.8)$$

حيث $C(\Omega)$ هو ثابت موجب يتعلق فقط بـ Ω ، و $\alpha \in (0,3)$.

مفاهيم لازمة: [13]

لأجل نقطة ثابتة $x \in \mathbb{H}$ نرمز للطول الإقليدي بالرمز $\|x\|_e$ ، و نذكر بأن $d_C(x, y)$ ترمز إلى مسافة كارنوت كاراثيودوري Carnot-Carathéodary بين نقطتين $x, y \in \mathbb{H}$.

لتكن: $C_r(0) = \{x \in \mathbb{H} : d_C(x, 0) < r\}$ كرة متمركزة في نقطة الأصل، لها نصف قطر داخلي $r > 0$ فيما يتعلق بمسافة $C - C$.

لتكن المسافة من نقطة ثابتة $x \in \Omega$ إلى حدود Ω فيما يتعلق بمسافة $C - C$:

$$\delta_C(x) := \inf_{y \in \partial\Omega} d_C(x, y) \quad (3.9)$$

و عند الضرورة نمدد الدالة $\delta_C(\cdot)$ على \mathbb{H} ، و لأجل النقاط الواقعة في $x \in \Omega^c$ نضع $\delta_C(x) = 0$.

و بالإضافة إلى هذا فإننا نرمز لنصف القطر الداخلي لـ Ω فيما يتعلق بمسافة $C - C$ بالشكل:

$$R(\Omega) := \sup_{x \in \Omega} \delta_C(x) \quad (3.10)$$

و نرمز لقطر Ω بالشكل:

$$D(\Omega) := \inf \left\{ l > 0 : \exists a \in \Omega ; \Omega \subseteq C_{\frac{l}{2}}(a) \right\}$$

ملاحظة 4: إن المعادلة (3.7) تعني:

$$Tr(A(\Omega) - \lambda)_- = \frac{|\Omega|}{96} \lambda^3 + o(\lambda^3) ; \lambda \rightarrow \infty$$

و حتى الآن فإن مرتبة الحد المتبقي في هذه العلاقة ما تزال غير معروفة.

تمهيدية 1: إن العلاقة الآتية محققة:

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^2} \left(\int_{\Omega} |P_{k,B}(x,y)|^2 dy \right) dx &= \int_{\Omega} \left(\int_{\mathbb{R}^2} P_{k,B}(x,y) P_{k,B}(x,y) dx \right) dy \\ &= \int_{\Omega} P_{k,B}(y,y) dy = \frac{B}{2\pi} |\Omega| \end{aligned} \quad (3.11)$$

حيث $P_{k,B}$ هي نواة التكامل للمسقط المتعامد في $L^2(\mathbb{R}^2)$ على سوية Landau (Landau level) الموافق لـ k و هو $B(2k - 1)$ لهاملتوني Landau مع حقل مغناطيسي ثابت لأجل $B > 0$ و $k \in \mathbb{N}$ ، و يكون:

$$P_{k,B}(y,y) = \frac{1}{2\pi} B \quad ; y \in \mathbb{R}^2$$

مبرهنة 1-3: [13]

لتكن $\Omega \subset \mathbb{H}$ مجالاً محدوداً، عندئذٍ فإن المتباينة:

$$|\Omega^\beta| \geq \beta \frac{16 R(\Omega)^4}{5\pi^2 D(\Omega)} \quad (3.12)$$

محققة لأجل كل $\beta \in (0, R(\Omega)]$.

مبرهنة 2-3:

لتكن $\Omega \subset \mathbb{H}$ مجالاً محدوداً، عندئذٍ فإن العلاقة:

$$Tr(A(\Omega) - \lambda)_- \leq \max \left\{ 0, \frac{|\Omega|}{96} \lambda^3 - \lambda^2 \frac{R(\Omega)^8}{150 |\Omega| D(\Omega)^2 \pi^4} \right\} \quad (3.13)$$

محققة لأجل كل $\lambda > 0$.

الإثبات:

سنقوم بتحليل متجه $x \in \mathbb{H}$ مثل:

$$x = (x', x_3) = (x_1, x_2, x_3) \quad (3.14)$$

نقوم بتمديد الدوال الذاتية $v_j(x)$ لـ $A(\Omega)$ لأجل $x \in \Omega^c$ و نكتب:

$$\begin{aligned} Tr(A(\Omega) - \lambda)_- &= \sum_{j: \lambda_j(\Omega) < \lambda} \lambda \|v_j\|_{L^2(\Omega)}^2 - \left\| \left(\partial_{x_1} + \frac{1}{2} x_2 \partial_{x_3} \right) v_j \right\|_{L^2(\mathbb{R}^3)}^2 \\ &\quad - \left\| \left(\partial_{x_2} - \frac{1}{2} x_1 \partial_{x_3} \right) v_j \right\|_{L^2(\mathbb{R}^3)}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \int_{\mathbb{R}} \sum_{j: \lambda_j(\Omega) < \lambda} \lambda \left(\left\| \mathcal{F}_3 v_j(\cdot, \xi_3) \right\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 \right. \\
 &\quad \left. - \left\| \left(i\partial_{x_1} + \frac{1}{2} x_2 \xi_3 \right) \mathcal{F}_3 v_j(\cdot, \xi_3) \right\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 \right) d\xi_3 \\
 &\quad - \int_{\mathbb{R}} \sum_{j: \lambda_j(\Omega) < \lambda} \left\| \left(i\partial_{x_2} + \frac{1}{2} x_1 \xi_3 \right) \mathcal{F}_3 v_j(\cdot, \xi_3) \right\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 d\xi_3
 \end{aligned}$$

و بتطبيق التحلل الطيفي في (3.11) نحصل على التقدير الآتي من أجل الأثر :

$$Tr(A(\Omega) - \lambda)_- \leq \int_{\mathbb{R}} \sum_{j: \lambda_j(\Omega) < \lambda} \sum_{k=1}^{\infty} (\lambda - |\xi_3|(2k-1)) \|f_{j,k,\xi_3}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 d\xi_3 \quad (3.15)$$

حيث: $\{|\xi_3|(2k-1)\}_{k \in \mathbb{N}}$ هي سويات Landau و

$$\begin{aligned}
 f_{j,k,\xi_3}(x') &:= \int_{\mathbb{R}^2} P_{k,\xi_3}(x', y') \mathcal{F}_3 v_j(y', \xi_3) dy' \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\Omega} P_{k,\xi_3}(x', y') e^{-iy_3 \xi_3} v_j(y', y_3) dy' dy_3 \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \langle P_{k,\xi_3}(x', \cdot) e^{-i\xi_3 \cdot}, v_j(\cdot) \rangle_{L^2(\Omega)}
 \end{aligned}$$

و بعد ذلك نقدر الطرف الأيمن من (3.15) بشكل أكثر دقة و ذلك من خلال فرض

الجزء الموجب $\downarrow (\lambda - |\xi_3|(2k-1))$ ، و هذا يؤدي إلى العلاقة الآتية:

$$\begin{aligned}
 Tr(A(\Omega) - \lambda)_- &\leq \int_{\mathbb{R}} \sum_{k=1}^{\infty} (\lambda - |\xi_3|(2k-1))_+ \sum_{j=1}^{\infty} \|f_{j,k,\xi_3}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 d\xi_3 \\
 &- \int_{\mathbb{R}} \sum_{k=1}^{\infty} (\lambda - |\xi_3|(2k-1))_+ \sum_{j: \lambda_j(\Omega) \geq \lambda} \|f_{j,k,\xi_3}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 d\xi_3 \quad (3.16)
 \end{aligned}$$

و بما أن الجملة $\{v_j\}_{j \in \mathbb{N}}$ هي قاعدة متعامدة في $L^2(\Omega)$ فإنه يمكن استخدام متطابقة

بارسيفال Parseval لتقدير المجموع فوق j .

و لو أخذنا العلاقة (3.11) بعين الاعتبار فإننا نحصل على ما يأتي:

$$\begin{aligned}
 \sum_{j=1}^{\infty} \|f_{j,k,\xi_3}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 d\xi_3 &= \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} \sum_{j=1}^{\infty} \left| \langle P_{k,\xi_3}(x', \cdot) e^{-i\xi_3 \cdot}, v_j(\cdot) \rangle_{L^2(\Omega)} \right|^2 dx' \\
 &= \frac{|\xi_3|}{4\pi^2} |\Omega| \quad (3.17)
 \end{aligned}$$

و هذا يسمح لنا بحساب الحد الأول من الطرف الأيمن في (3.16)، عندئذٍ فإنه يكون لدينا:

$$\begin{aligned} & \int_{\mathbb{R}} \sum_{k=1}^{\infty} (\lambda - |\xi_3|(2k-1))_+ \sum_{j=1}^{\infty} \|f_{j,k,\xi_3}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 d\xi_3 \\ &= \frac{|\Omega|}{2\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} (\lambda - \xi_3(2k-1))_+ \xi_3 d\xi_3 \\ &= \frac{|\Omega|}{12\pi^2} \lambda^3 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)^2} = \frac{|\Omega|}{96} \lambda^3 \end{aligned}$$

حيث استخدمنا المتطابقة:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)^2} = \frac{\pi^2}{8} \quad (3.18)$$

بأخذ التقديرات أعلاه، و باستخدام العلاقة (3.16) فإننا نحصل على العلاقة:

$$\begin{aligned} Tr(A(\Omega) - \lambda)_- &\leq \frac{|\Omega|}{96} \lambda^3 \\ &- \int_{\mathbb{R}} \sum_{k=1}^{\infty} (\lambda - |\xi_3|(2k-1))_+ \sum_{j:\lambda_j(\Omega) \geq \lambda} \|f_{j,k,\xi_3}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 d\xi_3 \quad (3.19) \end{aligned}$$

و هكذا يكون لدينا حد رئيس حدي و حد سالب إضافي، و سيتم التعامل مع الأخير في الخطوة الآتية:

لننشئ حد أدنى مناسب لـ:

$$Q(\lambda, k, \xi_3) := \sum_{j:\lambda_j(\Omega) \geq \lambda} \|f_{j,k,\xi_3}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 \quad (3.20)$$

و باستخدام المعادلة (3.17) فإنه يمكن كتابة المتسلسلة بالشكل:

$$Q(\lambda, k, \xi_3) = \frac{|\xi_3|}{4\pi^2} |\Omega| - \sum_{j:\lambda_j(\Omega) < \lambda} \|f_{j,k,\xi_3}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} \int_{\Omega} \left| P_{k,\xi_3}(x', y') e^{-iy_3 \xi_3} - \sum_{j:\lambda_j(\Omega) < \lambda} \langle P_{k,\xi_3}(x', \cdot) e^{-i\xi_3}, v_j(\cdot) \rangle_{L^2(\Omega)} v_j(y) \right|^2 dy dx' \quad (3.21)$$

و لتقدير الطرف الأيمن من الأدنى فإننا نفرض المجموعة:

$$E^\beta := \left\{ \phi(t, k, \theta) \in \mathbb{H}: (t, k, \theta) \in (a - \beta, a) \times \left(-\frac{\pi}{D(\Omega)}, \frac{\pi}{D(\Omega)} \right) \times [0, 2\pi) \right\} \quad (3.22)$$

علماً أنه لدينا: $\Omega \supseteq \Omega^\beta \supseteq E^\beta$ حيث $\Omega \supseteq \Omega^\beta \supseteq E^\beta$

و ذلك لأجل $\beta \in (0, R(\Omega)]$.

و باستخدام المتباينة:

$$|z - w|^2 \geq \frac{1}{2} |z|^2 - |w|^2 ; z, w \in \mathbb{C} \quad (3.23)$$

و نستخدم المعادلة (3.11) للحصول على العلاقة الآتية:

$$Q(\lambda, k, \xi_3) \geq \frac{|\xi_3|}{8\pi^2} |E^\beta| - \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} \int_{E^\beta} \left| \sum_{j:\lambda_j(\Omega) < \lambda} \langle P_{k,\xi_3}(x', \cdot) e^{-i\xi_3}, v_j(\cdot) \rangle_{L^2(\Omega)} v_j(y) \right|^2 dy dx' \quad (3.24)$$

و نتحقق العلاقة:

$$|E^\beta| \geq \beta \frac{16}{5 D(\Omega) \pi^2} R(\Omega)^4 \quad (3.24)$$

و ذلك لأجل $\beta \in (0, R(\Omega)]$ و بالتالي يكون لدينا:

$$Q(\lambda, k, \xi_3) \geq \beta \frac{2|\xi_3|}{5 D(\Omega) \pi^4} R(\Omega)^4 - \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} \int_{E^\beta} \left| \sum_{j:\lambda_j(\Omega) < \lambda} \langle P_{k,\xi_3}(x', \cdot) e^{-i\xi_3}, v_j(\cdot) \rangle_{L^2(\Omega)} v_j(y) \right|^2 dy dx'$$

و هنا علينا تقدير التكامل السالب في الأعلى، و نلاحظ أن التوافقية الخطية لـ v_j

(the linear combination) تقع في $d[a]$ ، لذلك يمكن استخدام المتباينة:

$$\int_{E^\beta} |u|^2 dx \leq \beta^2 \int_{\Omega} |\nabla_{\mathbb{H}} u|^2 dx ; u \in d[a] \quad (3.25)$$

و بفرض اللحظة التي تكون فيها العلاقة (3.25) محققة فإننا نحصل على العلاقة:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} \int_{E^\beta} \left| \sum_{j:\lambda_j(\Omega) < \lambda} \langle P_{k,\xi_3}(x', \cdot) e^{-i\xi_3}, v_j(\cdot) \rangle_{L^2(\Omega)} v_j(y) \right|^2 dy dx' \\ & \leq \frac{\beta^2}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} \int_{\Omega} \left| \sum_{j:\lambda_j(\Omega) < \lambda} \langle P_{k,\xi_3}(x', \cdot) e^{-i\xi_3}, v_j(\cdot) \rangle_{L^2(\Omega)} \nabla_{\mathbb{H}} v_j(y) \right|^2 dy dx' \end{aligned}$$

و بالتكامل بالتجزئة و بما أن الدوال الذاتية v_j متعامدة متنى متنى فإنه ينتج:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} \int_{E^\beta} \left| \sum_{j:\lambda_j(\Omega) < \lambda} \langle P_{k,\xi_3}(x', \cdot) e^{-i\xi_3}, v_j(\cdot) \rangle_{L^2(\Omega)} v_j(y) \right|^2 dy dx' \\ & \leq \frac{\beta^2}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} \int_{\Omega} \lambda_j(\Omega) |\langle P_{k,\xi_3}(x', \cdot) e^{-i\xi_3}, v_j(\cdot) \rangle_{L^2(\Omega)} v_j(y)|^2 dy dx' \\ & \quad \frac{\beta^2 \lambda}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} \sum_{j:\lambda_j(\Omega) < \lambda} |\langle P_{k,\xi_3}(x', \cdot) e^{-i\xi_3}, v_j(\cdot) \rangle_{L^2(\Omega)}|^2 dx' \end{aligned}$$

و أخيراً نقوم بالجمع فوق كل j و باستخدام العلاقة (3.17) نحصل على العلاقة:

$$\int_{\mathbb{R}^2} \sum_{j:\lambda_j(\Omega) < \lambda} |\langle P_{k,\xi_3}(x', \cdot) e^{-i\xi_3}, v_j(\cdot) \rangle_{L^2(\Omega)}|^2 dx' \leq \frac{|\xi_3| |\Omega|}{2\pi} \quad (3.26)$$

و بتلخيص هذه التقديرات فإننا نصل إلى الحد الأدنى الآتي لـ Q :

$$\begin{aligned} Q(\lambda, k, \xi_3) & \geq \beta \frac{2|\xi_3|}{5 D(\Omega) \pi^4} R(\Omega)^4 - \beta^2 \frac{|\xi_3|}{4\pi^2} |\Omega| \lambda \\ & = \beta \frac{|\xi_3|}{8\pi^2} \left(\frac{16 R(\Omega)^4}{5 D(\Omega) \pi^2} - 2\beta |\Omega| \lambda \right) \quad (3.27) \end{aligned}$$

و الآن لنضع:

$$\beta := \frac{4R(\Omega)^4}{5 |\Omega| D(\Omega) \pi^2} \lambda^{-1} \quad (3.28)$$

علينا أن نبين أنه مع هذا الاختيار فإن العلاقة $\beta \leq R(\Omega)$ تكون محققة.

و لدينا:

$$\frac{1}{\lambda_1(\Omega)} \leq \frac{3}{8\sqrt{2}} |\Omega|^{\frac{1}{2}} \leq |\Omega|^{\frac{1}{2}} \quad (3.29)$$

و من المبرهنة (1 - 3) و لأجل $\beta = R(\Omega)$ و $\Omega = C_1(0)$ فإنه تنتج العلاقة الآتية:

$$\frac{8}{5\pi^2} \leq |C_1(0)| \quad (3.30)$$

و مما سبق تنتج العلاقة:

$$\beta := \frac{4R(\Omega)^4}{5|\Omega|^{\frac{1}{2}}D(\Omega)\pi^2} = \frac{4|C_{R(\Omega)}(0)|}{5|\Omega|^{\frac{1}{2}}D(\Omega)\pi^2|C_1(0)|} \leq \frac{|C_{R(\Omega)}(0)|^{\frac{1}{2}}}{2D(\Omega)}$$

و من كون $|B_1(0)| \leq 1$ فإننا نستنتج العلاقة:

$$\beta \leq \frac{|C_{R(\Omega)}(0)|^{\frac{1}{2}}}{D(\Omega)} = \frac{R(\Omega)^2|B_1(0)|^{\frac{1}{2}}}{D(\Omega)} \leq R(\Omega) \quad (3.31)$$

و من ثم نقوم بتعويض (3.28) في (3.27) مما ينتج عنه:

$$Q(\lambda, k, \xi_3) \geq |\xi_3| \lambda^{-1} \frac{4R(\Omega)^8}{25|\Omega|D(\Omega)^2\pi^6} \quad (3.32)$$

و أخيراً نقوم بتقدير مجموع التكامل السالب لـ (3.19):

$$\begin{aligned} Tr(A(\Omega) - \lambda)_- &\leq \frac{|\Omega|}{96} \lambda^3 \\ &- \lambda^{-1} \frac{4R(\Omega)^8}{25|\Omega|D(\Omega)^2\pi^6} \int_{\mathbb{R}} \sum_{k=1}^{\infty} (\lambda - |\xi_3|(2k-1))_+ |\xi_3| d\xi_3 \end{aligned} \quad (3.33)$$

و بحساب التكامل في الطرف الأيمن باستخدام الفرض $\xi_3(2k-1) = s$ و بالاعتماد على العلاقة (3.18) نحصل على العلاقة:

$$\begin{aligned} 2 \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} (\lambda - \xi_3(2k-1))_+ \xi_3 d\xi_3 &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2}{(2k-1)^2} \int_0^{\infty} s(\lambda - s)_+ ds \\ &= \frac{\pi^2 \lambda^3}{24} \end{aligned}$$

و هذا ما يكمل إثبات المبرهنة.

المراجع

- [1] إبراهيم إبراهيم، ياسين خلوف، سهى سلامه، 2019 زمرة هايزنبرغ وبعض تطبيقاتها. مجلة جامعة البعث، سوريا.
- [2] سهى سلامه، 2020 مؤثر لابلاس الجزئي على زمرة هايزنبرغ وخصائصه الطيفية. المجلة العربية للعلوم ونشر الأبحاث، 10.26389/AJSRP.S181019.
- [3] CELEBI. R, and DRICKS. K, and JORDAN. M, 2015_ The Heisenberg Group And Uncertainty Principle In Mathematical Physics. Ottawa, 24p, 8-15, 19-20.
- [4] Nezza. E, and Palatucci. G, and Valdinoci, E, 2012_ Hitchhiker's guide to the fractional Sobolev spaces. Bull. Sci. Math. 136. No. 5, 521-573.
- [5] Frank. R, and Geisinger. L, 2011_ Two-term spectral asymptotics for the Dirichlet Laplacian on a bounded domain Mathematical results in quantum physics. World Sci. Publ., Hackensack, NJ, pp, 138-147.
- [6] Folland. G, 1973_ A fundamental solution for a subelliptic operator. Bull. Amer. Math. Soc. 79, 373-376.
- [7] Hansson. A, and Laptev. A, 2008_ sharp spectral inequalities for the Heisenberg Laplacian, Groups and analysis. London Math. Soc. Lecture Note Ser., vol. 354, Cambridge Univ, 100-115.
- [8] Hörmander. L, 1967_ Hypoelliptic Second Order Differential Equations. Acta Math. 119, 147-171.
- [9] KISIL. V, 2016_ The Heisenberg Group In Mathematics And Physics. University of Leeds, England, 103p
- [10] Krantz. S, 2009_ Explorations In Harmonic Analysis With Applications To Complex Function Theory And The Heisenberg Group. Birkhäuser Boston Inc, Boston, Ma, 245-260, 292-295.
- [11] Monti. R, 2000_ some properties of Carnot- Carathéodory balls in the Heisenberg group. Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. no. 3, 155-167.
- [12] Rohleder. J, 2019_ Inequalities between Neumann and Dirichlet eigenvalues of Schrödinger operators. Department of Mathematics, Stockholm Univ, 1-4.
- [13] Ruzskowski. B, 2017_ Spectral and Hardy inequalities for the Heisenberg Laplacian. Stuttgart Univ, 30-41.

[14] THANGAVELU. S, 1998_ Harmonic Analysis On The Heisenberg Group. Birkhäuser, Boston, 191, 1- 7.

تعيين الفورم الذهب في مزائج تصنيجه بالطرائق اللونية لحمض الكروموتروبيك والتريتوفان ومقارنة دقة النتائج لكلتا الطريقتين

ساره الطويل⁽¹⁾ ومظهر عبد الواحد⁽²⁾ و فرانسوا قره بت⁽²⁾

الملخص:

تم أمثلة طريقتين طيفيتين لونيتين تقومان على استعمال كواشف حمض الكروموتروبيك CA والتريتوفان TPH لتعيين الفورم الذهب في مزائج تحوي الميتانول وحمض النمل بنسب متفاوتة. درست مصدوقية من حيث الدقة والصحة والخطية والتداخل بين مكونات المزيج، ثم تمت مقارنتها لاختيار أفضلهما. تبين أن كلا الطريقتين لهما نفس الدقة والصحة وكان معامل الارتباط الخطي 0.999. أظهرت النتائج أن طريقة القياس اللوني باستخدام CA أكثر حساسية بثلاث مرات من طريقة القياس اللوني باستخدام TPH، لكن كاشف CA له حدود كشف نوعي أقل بثلاث مرات وحدود كشف كمي أقل بست مرات من كاشف TPH. وبالتالي حساسية كاشف CA المتفوقة مقيّدة بتراكيز أخفض من الفورم الذهب. تراجعت صلاحية الكاشف CA بدءاً من اليوم الخامس، في حين حافظ الكاشف TPH على ثباتية جيدة امتدت لمدة ستة أيام. توصلنا إلى أن الطريقة اللونية باستعمال الكاشف TPH أكثر ملائمة لتعيين الفورم الذهب في مزائج تصنيجه.

الكلمات المفتاحية: الفورم الذهب، طرق طيفية لونية، التریتوفان، حمض الكروموتروبيك، 5،4- ثنائي هيدروكسي النفثالين 7،2- ثنائي سلفونيك، 8،1- ثنائي هيدروكسي النفثالين 3،6- ثنائي سلفونيك

¹ طالبة دراسات عليا (ماجستير) قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

² أستاذ- قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

determination of formaldehyde in its mixtures by colorimetric methods of chromotropic acid and tryptophan and comparing the accuracy for both methods

S. Altaweel ¹, M. Abdulwahed ², F. karabet ²,

Abstract

Two colorimetric methods to determinate the formaldehyde in its mixtures have been developed based on using the reagents of chromotropic acid (CA) and tryptophan (TPH) were optimized to determine formaldehyde in mixtures containing variant composition of methanol and formic acid. Methods were characterized by their precision, accuracy, linearity and interference of mixture ingredients. The two methods were then compared to choose the best of them. It was found that both methods had the same accuracy and precision and had a linear correlation coefficient of 0.999. The results showed that the colorimetric method using CA is about three times more sensitive than the colorimetric method using TPH, but the CA reagent has three times lower qualitative detection limits LOD and six times less limits of quantification LOQ than TPH detector. The shelf life of CA reagent decreased from the third day, while TPH reagent maintained good stability for six days. We have concluded that the calorimetric method using TPH is more suitable for the determination of formaldehyde in its synthesis mixtures.

¹Master student, Chemistry Department – Faculty of sciences – Damascus University, Syria

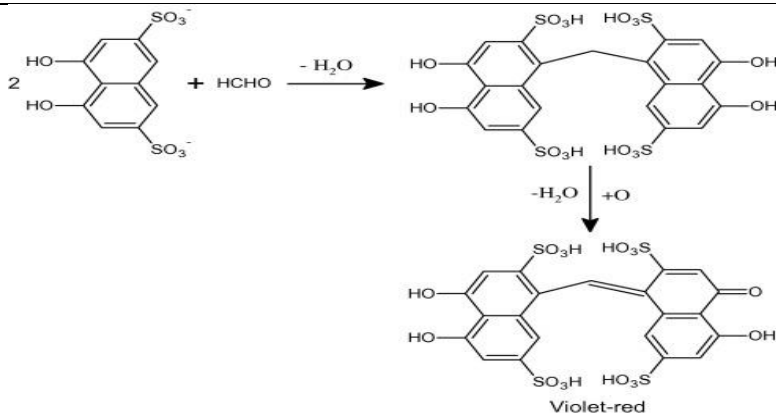
² Professor, Chemistry Department – Faculty of sciences – Damascus University, Syria

Key words: *Formaldehyde, spectrophotometric methods, tryptophan, chromotropic acid, 4,5- dihydroxynaphthalene 2,7- disulfonic acid. 1,8-dihydroxynaphthalene 3,6- disulfonic acid*

المقدمة:

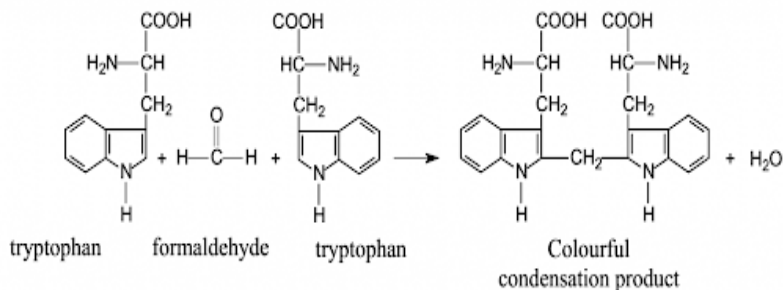
يملك الفورم الدهيد تفاعلية كيميائية عالية وبالتالي حساسية منخفضة تجاه الكواشف المختلفة وعدم ثبات في المحلول مما يجعل عملية تعيينه أمراً معقداً [1]. استعملت العديد من الطرائق لتعيين الفورم الدهيد، وكان الأكثر شيوعاً من بينها الطرائق الكروماتوغرافية السائلة عالية الاداء HPLC و الغازية GC. لكن غلاء هذه التجهيزات وصعوبة ضبط العوامل المختلفة لتشغيلها يحول دون استعمالها [2،3]، يليها شيوعاً الطرائق الطيفية اللونية، وفي مقدمتها الإجراء الموصى به من المعهد الوطني للسلامة والصحة المهنية (NIOSH) تبعاً لطريقة اقترحها [4-14] West & Sen 1956 باستخدام الكاشف حمض الكروموتروبيك **CA** Chromotropic Acid, (1،8) ثنائي هيدروكسي نفتالين 3،6 ثنائي سولفونيك) الذي يشكل مع الفورم الدهيد بوجود حمض الكبريت المركز مركب لوني بنفسجي يمتص الضوء بشكل أعظمي عند طول الموجة 580 nm [5-6-7-14]. وقد استعملت هذه الطريقة في تعيين الفورم الدهيد في مجال واسع من التطبيقات تمتد من دراسات تلوث الهواء والمياه ومستحضرات الدواء والتجميل والمنتجات الغذائية والمشروبات الكحولية والنسيج وغيرها، وزاد عدد هذه الدراسات وفق محرك غوغل البحثي Google Scholar عن 5000 دراسة. ويعتقد أن التفاعل يتم وفق المعادلة المبينة في الشكل (1):

تعيين الفورم الدهيد في مزائج تصنيعه بالطرائق اللونية لحمض الكروموتروبك والتريبتوفان
ومقارنة دقة النتائج لكلا الطريقتين



الشكل (1): الآلية المقترحة لتفاعل الفورم الدهيد مع الكاشف CA [6]

كما شاع استعمال كاشف التريبتوفان TPH في تعيين الفورم الدهيد بالطريقة اللونية، وبلغ عدد تلك الدراسات وفق محرك البحث ذاته عن 45000 دراسة، جلّها في التحاليل الطبية والدراسات الحيوية. ارتكزت الدراسات الحديثة منها على طريقة [8] (1975) Chrastil & Wilson التي تعطي بتفاعل كاشف TPH مع الفورم الدهيد بحضور كل من حمض الكبريت المركز وكلوريد الحديد الثلاثي مركب لوني ذو امتصاص أعظمي عند 575 nm. وأثبت [8 و 9] تفوق هذه الطريقة من حيث الدقة والسهولة والثباتية على كاشف NASH المؤلف من الأستيل أسيتون والأمونيا لتعيين الفورم الدهيد المتولّد في التفاعلات الحيوية. ويكون أن التفاعل الحاصل بين التريبتوفان والفورم الدهيد هو المبيّن في الشكل (2).



الشكل (2) الآلية المقترحة لتفاعل الفورم الدهيد مع التريبتوفان [10]

يهدف العمل الحالي إلى فحص أداء كل من الكاشفين **CA** و **TPH** بالطريقة اللونية عند شروطها المثلى لتعيين الفورم الدهيد في مزيج تفاعل تشكّله من أكسدة الميتانول ومقارنة دقة وتكرارية كل منها وثباتية محاليل الكواشف. يتكون مزيج التفاعل المذكور من الميتانول والفورم الدهيد وحمض النمل. بالرغم من أن الكاشفين المختارين لهذا التحليل هما كاشفين انتقائيين لزمرة الأدهيد لكن الشروط المؤكسدة المرافقة للتحليل سواء من جهة حمض الكبريت المركز أو من جهة أيون الحديد الثلاثي يوجب التأكد من عدم تداخلهما في التحليل سواء كانت تراكيزها عالية أم منخفضة.

مواد وأدوات البحث:

1- المواد المستخدمة:

الفورم الدهيد (Merk Germany) 32.10% وتم تقييس الفورم الدهيد بالمعايرة اليودية [11] ، حمض النمل (Panreac Germany) 98.001%، الميتانول (Merk Germany) 99.9%، التريتوفان (Sigma-Aldrich Germany) 93%، حمض الكبريت (Himedia) 95%، كلوريد الحديد الثلاثي سداسي الهيدرات (Avonchem) 98% عبوة طازجة، ملح ثنائي الصوديوم لحمض الكروموتروبك Chromotropic acid di-sodium salt $C_{10}H_6Na_2O_8S_2 \cdot 2H_2O$ (Qualikems) نقاوته 98.5% وزنه الجزيئي 400.29 غ/مول.

2- أدوات البحث:

جهاز المطياف الضوئي من نوع (Spectrophotometer 721) شركة CAIHONG CORPORATION LIMITED ، وجهاز الأمواج فوق الصوتية من نوع (Whaledent Biosonic Ultrasonic Cleaner)

القسم العملي:

أولاً- قياس تركيز الفورم الدهيد باستعمال كاشف حمض الكروموتروبيك (CA):

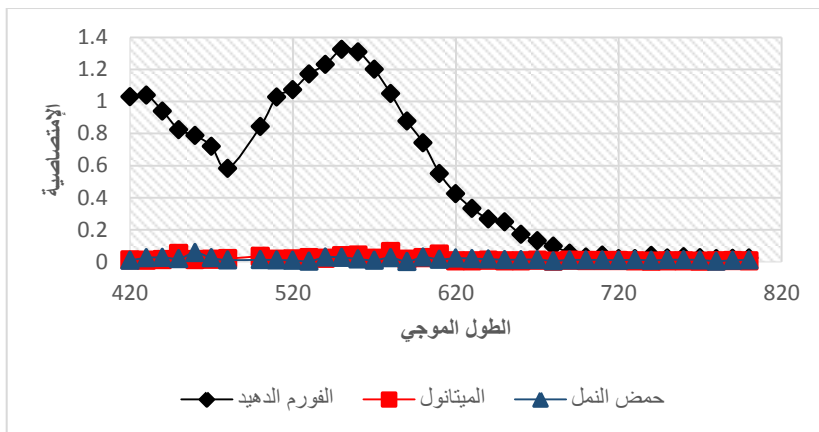
1- طريقة إجراء القياس والمسح الطيفي الضوئي للمركب اللوني:

تم تحضير كاشف حمض الكروموتروبيك تركيزه M 0.018 بجل 0.2 غ من ملح حمض الكروموتروبيك ثنائي الصوديوم في 50 غ من حمض الكبريت المركز 95% وفق [4] واستعمال الأمواج فوق الصوتية لمدة 30 دقيقة حتى تمام انحلال الملح بالحمض. ثم أجري القياس على مكونات مزيج التفاعل: الفورم الدهيد والميتانول وحمض النمل والمسح الطيفي المرئي لكل مكون على حده باستعمال كاشف CA عند الشروط الملخصة في الجدول (1).

زمن التسخين (د)	درجة الحرارة (C°)	حجم محلول مكون التفاعل (مل)	حجم الكاشف CA M 0.018 المنحل بحمض الكبريت المركز (مل)
15	60	1	2.5

الجدول (1): المواد المستخدمة وشروط التحليل بطريقة الكاشف CA

لإجراء القياس، أضيف 2.5 مل من محلول الكاشف تدريجياً على دفعات إلى أنبوب اختبار يحوي 1 مل من محلول المادة المائي بتركيز 0.45×10^{-3} M في الحمام الثلجي لتجنّب ارتفاع كبير في درجة الحرارة، ثم سخّن المزيج في حمام مائي عند درجة حرارة 60 C° مئوية لمدة ربع ساعة، ثم برّد إلى درجة حرارة الغرفة وأكمل الحجم إلى 10 مل بالماء المقطر، ثم قيست الامتصاصية. تحتوي العينة الشاهدة على الماء عوضاً عن الفورم الدهيد لتصفير جهاز المطياف اللوني قبل القياس. مثلت الامتصاصية الضوئية لكل مكون من مكونات مزيج التفاعل المدروس في الشكل (3).



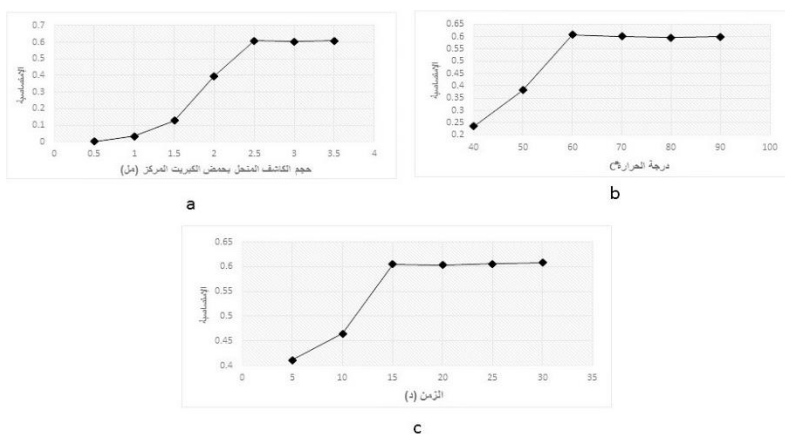
الشكل (3) الإمتصاصية الضوئية لمكونات مزيج التفاعل المدروس بين الكاشف CA وكل من الميثانول وحمض النمل والفورم الذهب بتركيز $0.45 \times 10^{-3} M$ لكل منها.

نلاحظ وجود قمة امتصاص أعظمي مميزة للفورم الذهب عند 550–560 nm يقابله ارتفاع خفيف في امتصاصية الميثانول (حوالي 1%) وآخر أقل منه ويكاد يكون مهملاً لحمض النمل، بالتالي فإن التفاعل انتقائي فقط للفورم الذهب فنستطيع بذلك قياس تركيزه في المزيج مباشرة لعدم تداخل باقي المركبات في الشدة اللونية عملياً عند هذا المجال من طول الموجة.

2- أمثلة شروط طريقة تعيين الفورم الذهب بكاشف CA:

درس تأثير كل من حجم محلول الكاشف CA ودرجة الحرارة وزمن التفاعل على امتصاصية المركب اللوني الناتج من تفاعل الفورم الذهب مع كاشف CA فيما أقيمت باقي العوامل الأخرى وفق ما ورد بالجدول (1)، ومثلت النتائج في الشكل (4). نلاحظ ازدياد الامتصاصية مع ازدياد كل من حجم محلول الكاشف ودرجة الحرارة وزمن التسخين حتى ثباتها عند قيمة معينة. اعتمدت الشروط عند ثبات هذه القيمة كشرط مثلى للاختبار وهي متوافقة مع ما جاء في [4,5].

تعيين الفورم الدهيد في مزائج تصنيعه بالطرائق اللونية لحمض الكروموتروبيك والتريبتوفان
ومقارنة دقة النتائج لكلا الطريقتين



شكل (4): تأثير كل من حجم محلول الكاشف (a) ودرجة الحرارة (b) وزمن التسخين (c) على التفاعل بين الكاشف CA والفورم الدهيد

كما درس تأثير إضافة كلوريد الحديد كمادة مؤكسدة لطيفة في الخطوة النهائية لتشكل المركب اللوني، حيث أضيف 1 مل من محلول كلوريد الحديد ذو التركيز M 0.025 بعد تسخين مزيج التفاعل ثم تُرك لمدة 10 دقائق للتبريد قبل اتمام الحجم ل 10 مل وقيست الإمتصاصية مرة مع كلوريد الحديد ومرة بدون.

قيمة الإمتصاصية بدون وجود كلوريد الحديد	قيمة الإمتصاصية بوجود كلوريد الحديد
0.311	0.328

أدت إضافة كلوريد الحديد إلى حدوث زيادة مقدارها 5% فقط على قيمة الإمتصاصية، بالتالي لا تعتبر هذه الإضافة مهمة بعملية التحليل الطيفي الضوئي، ويمكن اجراء التفاعل والحصول على النتائج الصحيحة بدون اضافة كلوريد الحديد.

3_ تأثير تركيز المواد الموجودة بالوسط في تعيين الفورم الدهيد بكاشف CA :

درست أيضاً نوعية الاختبار test specificity تجاه الفورم الدهيد في وسط يحوي تراكيز عالية من المواد الأخرى، وهي الميثانول وحمض النمل. تم ذلك من خلال تحضير عينات محدّدة التركيز من الفورم الدهيد، M (4.6x10⁻⁴) 4.60E-04، ورفع

تركيز كل من الميثانول وحمض النمل حتى 60 و 90 ضعفاً من تركيز الفورم الدهيد، ثم عيّن تركيز الفورم الدهيد تجريبياً. أدرجت نتائج القياس في الجدولين (2) و(3).

تراوحت قيم متوسط الإستعادة¹ في دراسة نوعية الاختبار للميثانول وحمض النمل بين 98% و 100%. أما قيم الانحراف المعياري النسبي فوصلت إلى 1.85% مع ارتفاع تركيز الميثانول، وإلى 1.46% مع ارتفاع تركيز حمض النمل، وهو ما يشير إلى تأثر ضعيف لتعيين الفورم الدهيد في مزيج تصنيعه بتراكيز المواد الأخرى الميثانول وحمض النمل، وهذا التأثير هو ضمن الحدود المقبولة للقياس الطيفي بشكل لا يؤثر في صحة الطريقة، أو حساسية تطبيقها، وبالتالي فطريقة تعيين الفورم الدهيد بكاشف CA صحيحة حتى 90 ضعف من الميثانول أو حمض النمل نسبة إلى تركيز الفورم الدهيد في العينة (اي يمكن تعيين تركيز الفورم الدهيد بدقة حتى بوجود تراكيز عالية من الميثانول وحمض النمل تصل ل 90 ضعف من تركيز الفورم الدهيد)..

الجدول(2): دراسة تأثير تركيز الميثانول على تعيين تركيز الفورم الدهيد بالكاشف CA.

الرقم	تركيز الميثانول (M)	متوسط تركيز الألدheid المقاس (M) n=3	متوسط الإستعادة % n=3	متوسط الإنحراف المعياري n=3	RSD%
1	60X	3.00E-04	%100.11	5.30E-06	1.76%
2	90X	2.94E-04	%98.14	5.58E-06	1.85%

تركيز الفورم الدهيد الحقيقي M = 3.00E-04 X

الجدول(3): دراسة تأثير تركيز حمض النمل على تعيين تركيز الفورم الدهيد بالكاشف CA.

الإستعادة = (التركيز المقاس للعينة/تركيز العينة الحقيقي) * 100¹
متوسط الإستعادة = المتوسط الحسابي لقيم الإستعادة المأخوذة لجميع العينات

تعيين الفورم الدهيد في مزائج تصنيعه بالطرائق اللونية لحمض الكروموتروبيك والتريبتوفان
ومقارنة دقة النتائج لكلتا الطريقتين

تركيز الفورم الدهيد الحقيقي $X = 3.00E-04$ M

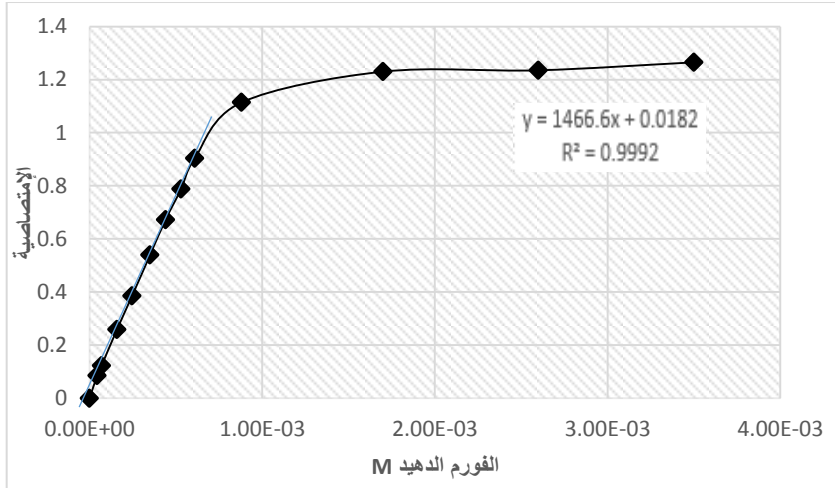
الرقم	تركيز حمض النمل (M)	متوسط تركيز الأدهيد المقاس (M) n=3	متوسط الإستعادة % n=3	متوسط الإنحراف المعياري n=3	RSD%
1	60X	2.99E-04	99.58%	4.38E-06	1.46%
2	90X	3.00E-04	99.96%	1.80E-06	0.60%

3- السلسلة العيارية لتعيين الفورم الدهيد بكاشف CA:

قيست الشدة اللونية عند طول موجة 560 nm للمركب الناتج عن تفاعل سلسلة عيارية للفورم الدهيد ضمن مجال التركيز $0 - 3.5 \times 10^{-3}$ M مع 2.5 مل من محلول الكاشف CA^1 في حمض الكبريت المركز المضاف على دفعات مع التبريد في الحمام الثلجي، بالإضافة لتحضير عينة شاهدة تحتوي على الماء المقطر عوضاً عن الفورم الدهيد، ثم حضن العينات عند 60 مئوية لمدة 15 دقيقة وإتمام الحجم إلى 10 مل كما ورد في القسم العملي وتصفير الجهاز على العينة الشاهدة. مثلت النتائج في الشكل (5). نلاحظ وجود علاقة خطية بين الامتصاصية الضوئية وكمية الفورم الدهيد ضمن مجال التركيز $0 - 6.1 \times 10^{-4}$ M حيث بلغ معامل ارتباط $R^2 = 0.9992$

¹ حمض الكروموتروبيك_ Chromotropic acid

² معامل الارتباط correlation coefficient يعبر عن مقياس العلاقة الخطية بين قيمتين ويأخذ قيمة تتراوح بين 1- و 1.



الشكل (5): السلسلة العيارية لتركيز الفورم الذهب باستعمال الكاشف CA عند الشروط المثلى

ثانياً- قياس تركيز الفورم الذهب باستعمال كاشف التريتوفان (TPH):

1- طريقة إجراء القياس والمسح الطيفي الضوئي للمركب اللوني:

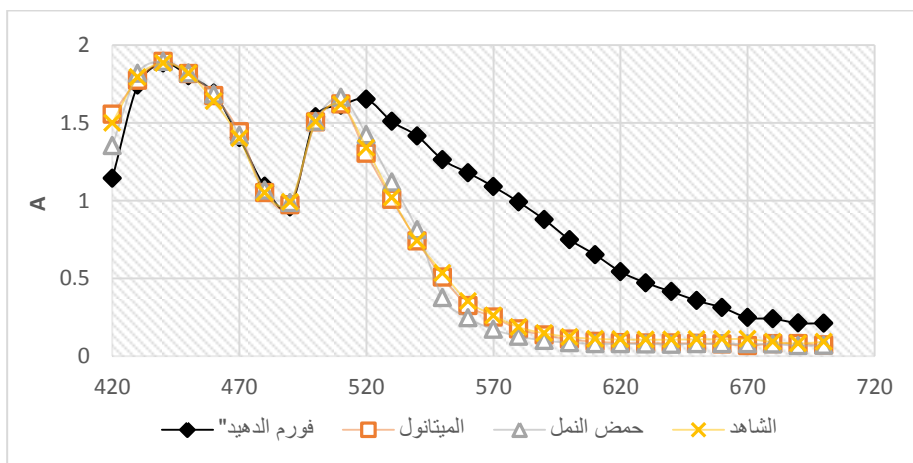
تم إجراء القياس على مكونات مزيج التفاعل المدروس وفق الطريقة المطورة [12] لتعيين حمض الغليوكساليك بواسطة كاشف TPH بالكميات الواردة في الجدول (4)، بالإضافة إلى أنبوب شاهد نستبدل فيه الماء بالمكون المدروس لتفسير الجهاز. مع مراعاة إضافة كمية حمض الكبريت في كل تجربة على دفعات 1 مل تلو الآخر مع التحريك المستمر بقضيب زجاجي مع وضع الأنبوب ضمن حمام مائي كبير من مياه الصنبور وذلك لمنع ارتفاع حرارة المزيج والسيطرة التامة على التفاعل، حضنت الأنبوب بعد إضافة المواد

تعيين الفورم الذهب في مزائج تصنيعه بالطرائق اللونية لحمض الكروموتروبيك والتريبتوفان ومقارنة دقة النتائج لكلتا الطريقتين

والمزج في حمام مائي عند الدرجة $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ مئوية لمدة 30 دقيقة. ثم برّدت كي لا تحدث تفاعلات ثانوية غير مرغوبة بين التريبتوفان وأيون الحديد الثنائي مشار إليها في [12] ثم قمنا بمسح طيف العينة لكل من الأنابيب. وفق الكميات والشروط المعطاة في الجدول (4). مثلت الإمتصاصية الضوئية لكل مكون من مكونات مزيج التفاعل المدروس بالإضافة إلى العينة الشاهدة للمقارنة في الشكل (6).

الجدول (4): حجوم المواد المستعملة بطريقة كاشف التريبتوفان

زمن التسخين (د)	درجة الحرارة $^{\circ}\text{C}$	حجم حمض الكبريت المركز (مل)	حجم كلوريد الحديد M 0.025 (مل)	حجم التريبتوفان M 0.008 (مل)	حجم محلول مكون التفاعل 2×10^{-3} M (مل)
30	50	6	0.5	0.6	0.25



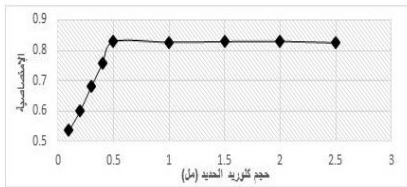
الشكل (6): الإمتصاصية الضوئية للفورم الذهب بتركيز 2×10^{-3} M ومزيج من حمض النمل والميثانول بنفس التركيز مع التريبتوفان

نلاحظ وجود قيم امتصاص أعظمي عند الأطوال الموجية 440، 500 nm عائدة لكلوريد الحديد [12]، أما الامتصاص الأعظمي عند 570 nm مميز فقط للمركب

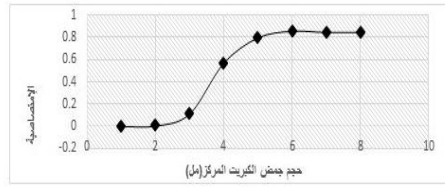
اللونى مع الفورم الدهيد، وهي متوافقة عملياً مع المرجع [8]، فنستطيع بذلك قياس تركيز الفورم الدهيد في المزيج مباشرة لعدم تداخل باقي المركبات في الشدة اللونية عند طول الموجة هذا.

2- أمثلة شروط طريقة تعيين الفورم الدهيد بالكاشف TPH :

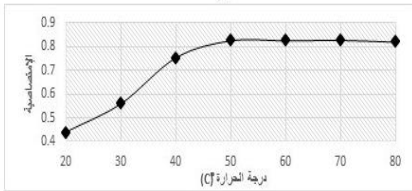
درس تأثير كل من حجم محلول الكاشف TPH وحجم محلول حمض الكبريت وحجم كلوريد الحديد ودرجة الحرارة وزمن التفاعل في امتصاصية المركب اللونى الناتج من تفاعل الفورم الدهيد مع كاشف TPH والعوامل المؤكسدة كلوريد الحديد وحمض الكبريت المركز. فيما أبقيت باقي مواد التفاعل والعوامل الأخرى وفق ما ورد بالجدول (4) مع إتمام الحجم النهائي في الأنابيب بالماء المقطر إلى 7.35 مل، ومثلت النتائج في الشكل (7). نلاحظ ازدياد الامتصاصية مع ازدياد كل من حجم محلول الكاشف وحجم حمض الكبريت وحجم محلول كلوريد الحديد ودرجة الحرارة وزمن التسخين حتى ثباتها. اعتمدت الشروط عند ثبات هذه القيمة كشرط مثلى للاختبار وهي متوافقة مع ما جاء في [4,5].



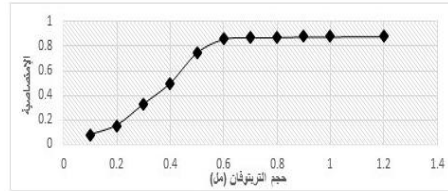
b



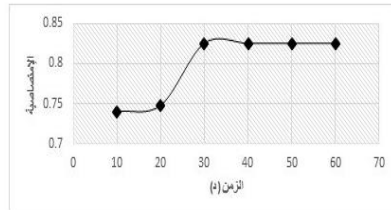
a



d



c



e

تعيين الفورم الذهب في مزارج تصنيعه بالطرائق اللونية لحمض الكروموتروبيك والتريتوفان
ومقارنة دقة النتائج لكلتا الطريقتين

شكل (7): تأثير كل من حجم حمض الكبريت (a) وحجم محلول كلوريد الحديد (b) وحجم
محلول الكاشف (c) ودرجة الحرارة (d) وزمن التسخين (e) على التفاعل بين الكاشف TPH
والفورم الذهب

3- تأثير تراكيز المواد الموجودة بالوسط على تعيين الفورم الذهب بالكاشف

:TPH

درست هنا أيضاً نوعية الاختبار test specificity تجاه الفورم الذهب في وسط يحوي
تراكيز عالية من المواد الأخرى، الميثانول وحمض النمل. تم ذلك من خلال تحضير
عينات محدّدة التركيز من الفورم الذهب، $4.60E-04 M$ ، ورفع تركيز كل من الميثانول
وحمض النمل حتى 60 و 90 ضعفاً من تركيز الفورم الذهب، ثم عيّن تركيز الفورم
الذهب تجريبياً. أدرجت نتائج القياس في الجدولين (5) و (6).

تراوحت قيم متوسط الإستعادة في دراسة نوعية الاختبار للميثانول وحمض النمل بين
98% و 99%. أما قيم الانحراف المعياري النسبي فوصلت إلى 1.63% مع ارتفاع
تركيز الميثانول، وإلى 1.11% مع ارتفاع تركيز حمض النمل، وهو ما يشير إلى تأثر
ضعيف لتعيين الفورم الذهب في مزيج تصنيعه بتراكيز المواد الأخرى الميثانول وحمض
النمل، وهذا التأثير هو ضمن الحدود المقبولة للقياس الطيفي بشكل لا يؤثر في صحة
الطريقة، أو حساسية تطبيقها، وبالتالي فطريقة تعيين الفورم الذهب بكاشف TPH
صحيحة حتى 90 ضعف من الميثانول أو حمض النمل نسبة إلى تركيز الفورم الذهب
في العينة.

الجدول(5): دراسة تأثير الميثانول على نوعية طريقة تعيين تركيز الفورم الذهب بطريقة

الكاشف TPH.

تركيز الفورم الذهب الحقيقي $X = 3.00E-04 M$

الرقم	تركيز الميثانول (M)	متوسط تركيز الألدheid المقاس (M) n=3	متوسط الإستعادة % n=3	متوسط الإنحراف المعياري n=3	RSD%
1	60X	1.03E-03	99.19%	1.68E-05	1.63%
2	90X	1.02E-03	98.05%	7.89E-06	0.77%

الجدول (6): دراسة تأثير حمض النمل على نوعية طريقة تعيين تركيز الفورم الدهيد بطريقة الكاشف TPH.

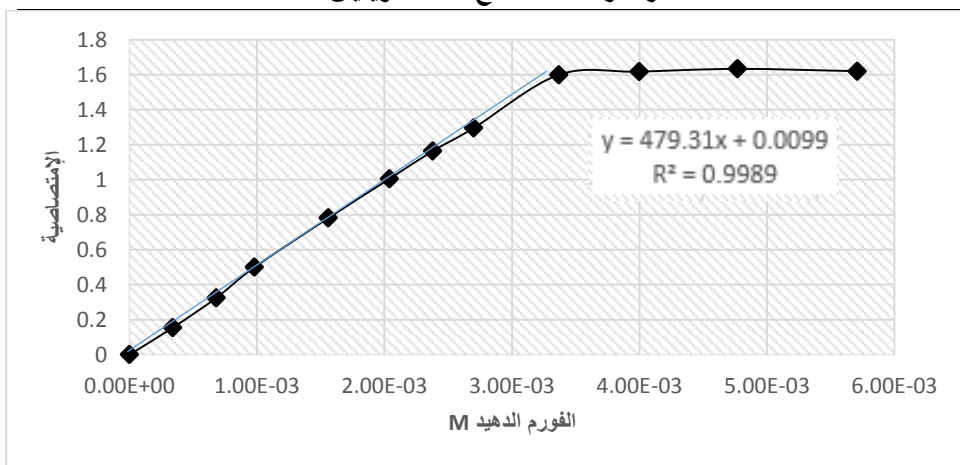
تركيز الفورم الدهيد الحقيقي X=3.00E-04 M

الرقم	تركيز حمض النمل (M)	متوسط تركيز الألدheid المقاس (M) n=3	متوسط الإستعادة % n=3	متوسط الإنحراف المعياري n=3	RSD%
1	60X	1.02E-03	98.45%	9.40E-06	0.91%
2	90X	1.03E-03	98.65%	1.14E-05	1.11%

4- السلسلة العيارية لتعيين الفورم الدهيد بكاشف TPH

قيست الشدة اللونية عند طول موجة 570 nm للمركب الناتج عن تفاعل سلسلة عيارية للفورم الدهيد ضمن مجال التركيز $0 - 5.7 \times 10^{-3}$ M مع 2.5 مل من ملح الكاشف TPH كما ورد في القسم العملي وتصفير الجهاز على العينة الشاهدة. مثلت النتائج في الشكل (8). نلاحظ وجود علاقة خطية بين الامتصاصية وكمية الفورم الدهيد ضمن مجال التركيز $0 - 3.3 \times 10^{-3}$ M حيث بلغ معامل ارتباط $R^2 = 0.9989$.

تعيين الفورم الذهب في مزائج تصنيعه بالطرائق اللونية لحمض الكروموتروبيك والتريبتوفان
ومقارنة دقة النتائج لكلتا الطريقتين



الشكل (8): السلسلة العيارية لتركيز الفورم الذهب باستعمال الكاشف TPH عند الشروط
المثلى

ثالثاً - المقارنة بين الطريقتين:

1- الدقة وحدود الكشف:

قورنت الطريقتان من حيث الدقة وحدود الكشف النوعي LOD والكمي LOQ على
محلل الفورم الذهب تركيزه 0.0002 M. وأدرجت النتائج في الجدول (7). نلاحظ من
الجدول أن الكاشف CA يملك حدود كشف نوعي وكمي أقل من كاشف TPH، وبالتالي
حساسيتها مقيدة بتركيز أخفض من الفورم الذهب في العينة. كما يتضح ذلك جلياً من
الشكل (9). لذا نستنتج أن طريقة تعيين الفورم الذهب بكاشف TPH أكثر ملائمة
لاستعمالها في تعيين الفورم الذهب في مزائج تصنيعه والتي يغلب فيها التركيز العالي
للفورم الذهب.

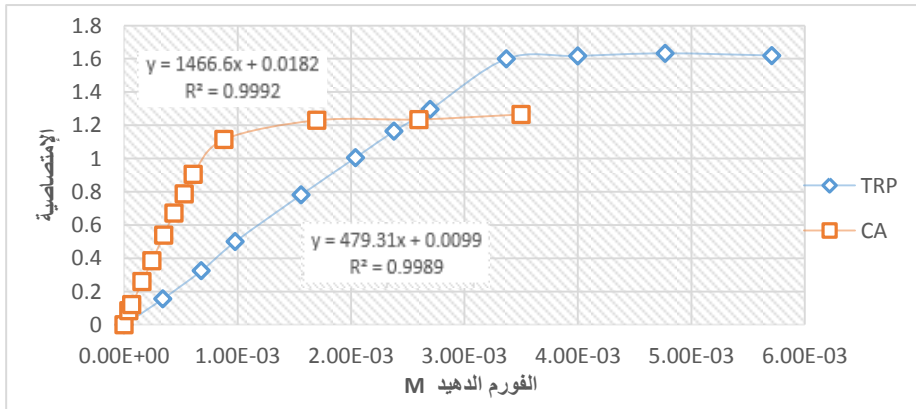
أما بالنسبة للإختبار F عند مستوى ثقة 95% ودرجة حرية (degree of freedom)
تساوي 3 لكل من سلسلتي الكاشفين فإن قيمة F الحدية تساوي 9.27 حسب الجدول
الإحصائي في [13]، بالتالي فإن $F_{calculated} < F_{critical}$ مما يدل على أن كلتا
الطريقتين اللونييتين لهما نفس الدقة (precision).

الجدول (7): مقارنة الدقة وحدود الكشف والقيم الإحصائية بين الطريقتين

F-Test calculate d	F-Test critica l	LOQ (M)	LOD (M)	معامل الإرتباط R^2	معادلة الإنحدار الخطي Linear regression equation	الكاشف
3.28	9.27	0.0122	0.00403	0.9989	$Y=479.31x+0.0099$	التربتوفان، TPH
		0.002	0.001	0.9992	$Y=1466.6x+0.0182$	حمض الكروموتروبيد CA، ك

تم حساب اختبار F على النتائج للتركيز $0.0002 M$

أظهرت نتائج القياس أن الطريقة اللونية باستعمال الكاشف حمض الكروموتروبيد CA أكبر حساسية من الطريقة اللونية باستعمال كاشف الترتوفان TPH بحوالي ثلاث مرّات، ويستدل على ذلك من خلال ميل المستقيم العياري للفورم الدهيد وفق الطريقتين، انظر معادلات الانحدار الخطي في الجدول (7) والشكل (9).



الشكل (9): السلسلة العيارية لتركيز الفورم الدهيد عند الشروط المثلى لكل من الكاشفين

CA و TPH وفق الشروط الموضحة بالجدول 1 و 4 على الترتيب

2- مقارنة صحة الطريقتين:

تم التأكد من مضبوطية (صحة) accuracy الطريقتين من خلال جمع بيانات التحليل الإحصائية من تسع عينات لثلاث مستويات من التركيز مكررة ثلاث مرات n=3. تغطي هذه المستويات كامل مجال السلسلة العيارية، حيث تم تعيين تركيزها تجريبياً باستخدام الكواشف **CA** و **TPH** وفق الشروط المثلى. أدرجت النتائج في الجدول (8). تظهر البيانات الواردة في الجدول تفوق الكاشف **CA** بشكل طفيف من حيث قيم الانحراف المعياري النسبي (0.223-0.844%)، ونسبة الإستعادة (100.74-101.78%) مقارنة مع الكاشف **TPH** الذي تراوحت قيم إنحرافه المعياري النسبي بين 1.019% - 0.245، ونسبة الإستعادة بين 101.12-102.58%، كما يتضح أن كلتا الطريقتين صحيحتين عند مستوى ثقة 95% نظراً لوقوع حدود الإستعادة بين 95% و 105%.

الجدول(8): مقارنة صحة الطريقتين الطيفيتين اللونيتين من حيث الانحراف المعياري ونسبة

الإستعادة والانحراف المعياري النسبي

الكاشف	تركيز الألدheid الحقيقي M	متوسط التركيز المقاس لونياً	متوسط الإستعادة% n=3	الانحراف المعياري (M)	¹ RSD % الانحراف المعياري النسبي
CA	6.80E-05	6.85E-05	100.74%	2.08E-06	0.304
	4.80E-04	4.85E-04	100.97%	4.09E-06	0.844
	3.00E-04	3.05E-04	101.78%	6.81E-07	0.223
TPH	1.04E-03	1.05E-03	101.12%	1.07E-05	1.019
	1.73E-03	1.77E-03	102.58%	4.34E-06	0.245
	2.40E-03	2.46E-03	102.26%	1.73E-05	0.706

2- مقارنة ثباتية الكواشف:

¹ RSD : Relative standard deviation

درست ثباتية الكواشف مع الزمن بالنسبة لكل من الكاشف CA و الكاشف TPH من خلال استعادة كل من الطريقتين. حيث تم تطبيق الدراسة بتحضير الكواشف CA و TPH كما ورد في القسم العملي وعند الشروط المبينة بالجدولين (1) و(4) وتم حفظ الكواشف في الثلاجة عند درجة حرارة منخفضة (دون ال 7 C ° مئوية) حتى لزوم الاستعمال. قيست عينة معلومة التركيز من الفورم الدهيد تركيزها M 0.0002 بنفس الوقت على عدة أيام متتالية. أدرجت نتائج القياس في الجدول (9). نلاحظ أن صلاحية الكاشف CA تتراجع ابتداءً من اليوم الثالث، ويصبح في اليوم الرابع غير مناسب للقياس، في حين حافظ الكاشف TPH على ثباتيته مع الزمن وأظهر نسبة استعادة مقبولة حتى اليوم السادس.

جدول (9): تأثير الزمن في ثباتية كواشف تعيين الفورم الدهيد CA وTPH

وقت القياس	التركيز المقاس بالكاشف (CA)	التركيز المقاس بالكاشف (TPH)	الإستعادة الكاشف %(TPH)	الإستعادة الكاشف %(CA)
اليوم الأول	2.010E-04	2.004E-04	100.25	100.50
اليوم الثاني	2.010E-04	2.004E-04	100.25	100.85
اليوم الثالث	2.020E-04	1.984E-04	99.21	101.19
اليوم الرابع	2.576E-04	1.942E-04	97.12	102.80
اليوم الخامس	2.944E-04	1.984E-04	99.21	147.21
اليوم السادس	2.739E-04	1.942E-04	97.12	136.98

الإستنتاجات

1- طورت طريقتان طيفيتان لتحديد نسبة الفورم الدهيد في مزائجه

تعيين الفورم الذهب في مزائج تصنيعه بالطرائق اللونية لحمض الكروموتروبيك والتريبتوفان
ومقارنة دقة النتائج لكلا الطريقتين

2- لا يوجد تأثير للمواد الأخرى على دقة التحليل ودقة التحليل في كلتا الطريقتين متقدمة.

3- كما تبين من خلال مقارنة البيانات الإحصائية أن كلتا الطريقتين اللونيتين لهما نفس الدقة (precision) ونفس الصحة (accuracy) وتمتعتا بمعامل ارتباط خطي يساوي الواحد عملياً (0.999). وقد أظهرت نتائج القياس أن الطريقة اللونية باستعمال الكاشف CA أكثر حساسية من الطريقة اللونية باستعمال الكاشف TPH بحوالي ثلاث مرّات، إلا أن الكاشف CA يملك حدود كشف نوعي LOD أدنى من كاشف TPH بثلاث مرّات وحدود كشف كمّي LOQ أدنى بست مرّات، وبالتالي حساسية الكاشف CA مقيّدة بتراكيز أخفض من الفورم الذهب في العينة.

4- وأظهرت بيانات المصدوقية التحليلية (الصحة) تفوق الكاشف CA بشكل طفيف من حيث قيم الانحراف المعياري النسبي (0.223-0.844%)، ونسبة الإستعادة (100.74-101.78%) مقارنة مع الكاشف TPH الذي تراوحت قيم إنحرافه المعياري النسبي بين 0.245-1.019%، ونسبة الإستعادة بين 101.12-102.58%.

5- طريقة تعيين الفورم الذهب بكاشف TPH أكثر ملائمة لاستعمالها في تعيين الفورم الذهب في مزائج تصنيعه والتي يغلب فيها التركيز العالي للفورم الذهب، مع لزوم تمديد العينة بما يتناسب مع حدود خطية ارتباط الامتصاصية بالتركيز.

التوصيات:

- 1- تلائم الطريقتان تعيين الفورم الذهب الناتج عن تفاعل أكسدة الميثانول.
- 2- في حال كان تركيز الفورم الذهب عالي (خارج حدود كشف السلاسل العيارية) يجب تمديد العينة قبل تحليلها بأحد الكواشف للمحافظة على استكمومية التفاعل لتشكيل المعقد اللوني الصحيح.

2_ يمكن استخدام هذه الطرائق لتعيين الفورم الذهب بعينات أخرى مثل الصواغات الدوائية، مستحضرات العناية بالشعر والبشرة، المشروبات الكحولية، وغيرها من المنتجات التي يمكن أن تحوي على فورم الذهب في تركيبها.

- (1) John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, (2011). A. Teasdale, Genotoxic Impurities: Strategies for Identification and Control,
- (2) Soman, A., Qiu, Y., & Chan Li, Q. (2008). HPLC-UV Method Development and Validation for the Determination of Low Level Formaldehyde in a Drug Substance. *Journal of Chromatographic Science*, 46(6), 461–465. doi: 10.1093/chromsci/46.6.461
- (3) ZHAO, J., FAN, B. (2006). Spectrophotometric Determination Method of Formaldehyde [J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 13(2), 17-22. ISSN 1006-446
- (4) West, P. W., & Sen, B. (1956). Spectrophotometric determination of traces of formaldehyde. *Fresenius' Zeitschrift Für Analytische Chemie*, 153(3), 177–183. Doi: 10.1007/bf00460217
- (5) Fagnani, E. (2003). Chromotropic acid–formaldehyde reaction in strongly acidic media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid. *Talanta*, 60(1), 171–176. doi:10.1016/s0039-9140(03)00121-8
- (6) Georghiou, P. E., & Ho, C. K. (Jimmy). (1989). the chemistry of the chromotropic acid method for the analysis of formaldehyde. *Canadian Journal of Chemistry*, 67(5), 871–876. Doi: 10.1139/v89-135
- (7) Altshuller A. P., Miller D. L., and Sleva S. F., .(1961). Determination of Formaldehyde in Gas Mixtures by the Chromotropic Acid Method, *Anal. Chem.* 1961, 33, 4, 621–625, doi.org/10.1021/ac60172a043
- (8) Chrastil, J., & Wilson, J. T. (1975). A sensitive colorimetric method for formaldehyde. *Analytical Biochemistry*, 63(1), 202–207. doi:10.1016/0003-2697(75)90205-5

- (9) Kleeberg, U., & Klinger, W. (1982). Sensitive formaldehyde determination with NASH's reagent and a "tryptophan reaction." *Journal of Pharmacological Methods*, 8(1), 19–31. doi:10.1016/0160-5402(82)90004-3
- (10) <https://www.biosciencenotes.com/adamkiewicz-hopkins-test>, January 19, 2019 **Adamkiewicz–Hopkins' test**
- (11) *British Pharmacopeia*, British Pharmacopeia Commission, London, UK, (2013)
- (12) Abdulwahed, M., Mamoly, L., & Bosnali, W. (2020). A Simple Spectrophotometric Method for Determination of Glyoxylic Acid in Its Synthesis Mixture. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 1–9. doi:10.1155/2020/5417549
- (13) Skoog, Douglas A., West, Donald M., Holler, F. James and Crouch, Stanley R., (2013). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9th edition. Cengage Learning, pp. 139.
- (14) Hladoa, M., Martinika, J., Rantuch, P., Necas, A., (2019). Review of spectrophotometric methods for determination of formaldehyde. *Sciendo*, 27(44).- DOI 10.2478/rput-2019-0012.

تعيين الفورم الدهيد في مزائج تصنيعة بالطرائق اللونية لحمض الكروموتروبيك والتريبتوفان
ومقارنة دقة النتائج لكلا الطريقتين

اصطناع وتوصيف أحد أملاح ستينهاوس انطلاقاً من الفورفورال

ط. هيثم تدمري اشراف: أ.د. جمعة مرزا + د. رنا غنيم

كلية: العلوم جامعة : البعث

ملخص البحث

دُرِس تفاعل الفورفورال مع 2-أمينو الفينول لتحضير ملح ستينهاوس المعروف كأحد أسس شيف " Schiff ". أُجِري التفاعل ضمن وسط حمضي متجانس على مرحلتين حيث تم فتح حلقة الفورفورال في المرحلة الأولى باستخدام حمض البيروكلوريك، ثم تزاوج مولين من 2-أمينو الفينول المحفز بحمض كلور الماء في المرحلة الثانية، أعطى التفاعل بوجود الحفاز الحمضي مردوداً جيداً وقدره 81%. حيث نُقي المركب الناتج باستخدام طريقة الغسيل بوسط قلوي، وتم التأكد من نقاوته باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC وأخيراً حُدِدت بنيته الكيميائية باستخدام الطرائق الطيفية المناسبة: $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR.

الكلمات المفتاحية: أملاح ستينهاوس، فورفورال، أصبغة مشتتة، أسس شيف.

Synthesis and characterization one of a Stenhouse Salts from furfural

Abstract

The interaction of furfural with 2-amino-phenol was studied to prepare a Stenhouse salt, known as one of Schiff's bases. The reaction was carried out in a homogeneous acid catalyst in two stages, where the furfural ring was opened in the first stage with use of perchloric acid and then two moles of 2-amino phenol catalyzed with hydrochloric acid in the second stage, the reaction in the presence of the acid catalyst gave a good performance of 81%. The resulting compound was purified by washing with an bases solvent and ensuring its purity with TLC. finally, the chemical structure was determined using the available spectroscopic methods: ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, FT-IR.

Key words: Stenhouse salt, Furfural, disperse dye, Dye Based Schiff.

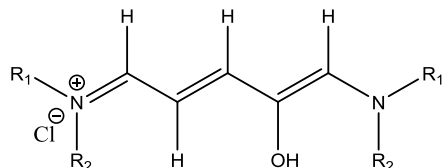
1. المقدمة:

تمثل كيمياء المركبات الحلقية غير المتجانسة فرعاً هاماً من فروع الكيمياء العضوية، فمعظم المركبات المصنعة أو نصف المصنعة عبارة عن مركبات غير متجانسة. وتعرّف بأنها: مركبات حلقية الهيكل تضم في بنيتها نوعين على الأقل من الذرات المختلفة والتي غالباً ما تكون ذرة أكسجين أو كبريت أو نتروجين...إلخ، بالإضافة لذرات الكربون. تدخل المركبات الحلقية غير المتجانسة في العديد من الأدوية ومعظم الفيتامينات والمنتجات الطبيعية، وتكون المركبات الحاوية على النتروجين أكثر انتشاراً بين هذه المركبات حيث تشكل العمود الفقري في بنية العديد من المركبات الدوائية، فمركباتها تتمتع بفعالية حيوية وصيدلانية كبيرة. كما تستخدم مشتقاتها كمضادات للأورام والجراثيم والفطريات وفي علاج نقص المناعة عند الإنسان (HIV)، وتشتهر مشتقاتها بتطبيقاتها الواسعة في الكيمياء الدوائية. تملك المركبات العطرية المنضوية تحت هذا النمط من المركبات أهمية علاجية خاصة كونها مسؤولة عن العديد من الأنشطة الحيوية، وبشكل خاص المركبات الحاوية على حلقة الفوران والمركبات الحاوية على حلقات الأكسجين المتكاثفة مع حلقة البنزن.^[1,2]

يعتبر الفورفورال من المركبات الهامة الحاوية على حلقة فوران غير متجانسة ومجموعة ألدهيد وظيفية. يستخدم لأغراض متعددة، فهو مركب هام في الصناعة الكيميائية حيث يستخدم على نطاق واسع في صناعة الأدوية مثل "تيفوروكسازيد" ومستحضرات التجميل والعطور والنكهات والراتنجات وكذلك في منتجات أخرى مثل المنظفات والأصباغ.^[4,3]

وتعد أملاح ستينهاوس "Stenhouse" من بين الأملاح العضوية المعروفة مثل قواعد Schiff " ويتم الحصول عليها من تفاعل الفورفورال مع مولين من الأمينات العطرية (أولية - ثانوية) ضمن وسط حمضي، حيث يتم التفاعل بفتح حلقة الفوران وإنتاج ملحاً

بلورياً ملوناً له بنية رابطة مزدوجة مفتوحة السلسلة مترافقة، حيث أفاد شيف أن الأمينات الثلاثية مثل (N,N) - ثنائي ميثيل انيلين لم تعط أي تشكيل للأملاح الملونة في ظل هذه الظروف [5,6,7]



الشكل (1): الصيغة العامة للأملاح ستينهاوس

هناك العديد من التطبيقات التحليلية للأملاح ستينهاوس مثل الكشف عن الفورفورال في الزيت، وكمثبط لتآكل الفولاذ، وكمعامل في قياس الطيف وكصباغ لألياف البوليستر، [8]

2. هدف البحث:

يهدف هذا البحث الى:

(1) اصطناع صباغ للأملاح ستينهاوس وذلك بفتح حلقة الفورفورال باستخدام وسط حمضي في البداية، ومن ثم مفاعله مع مولين من "2-أمينو الفينول" للحصول على راسب ملون.

(2) اثبات بنية الصباغ المحضر بالمطيافيات المناسبة:

$^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR

3. القسم التجريبي:

3.1-الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- مطيافية الطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني ^1H , $^{13}\text{C-NMR}$ نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية- هيئة الطاقة الذرية - دمشق.

- مطيافية الأشعة تحت الحمراء نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية كلية العلوم - جامعة البعث.

- جهاز قياس درجة الانصهار (Electrothermal Melting Point) (Apparatus)
- ألواح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F254
- قياس 20*20 وألواح كروماتوغرافيا زجاجية من شركة Merk الألمانية.
- فرن تجفيف نوع memert.
- سخانة كهربائية مزودة بمحرك مغناطيسي مع حساس حراري.
- ميزان تحليلي بدقة 0.1mgr.
- مجموعة من الأدوات الزجاجية.

1.2 - المواد المستخدمة:

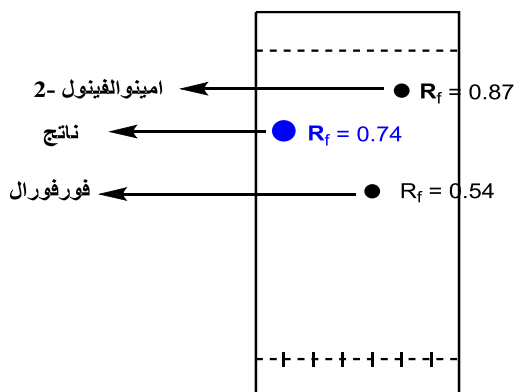
جدول - 1 - المواد الكيميائية المستعملة والشركات المجهزة لها

قوة	شركة المصنعة	Formu	Chemical
99%	sigma aldr	C ₅ H ₄ O	furan-2-carbaldehyde
98%	Fluka	C ₆ H ₇ N	2-aminophenol
99%	sigma aldr	CH ₃ OH	methanol
99.	Merck	(CH ₃) ₂	Dimethyl sulfoxide
70%	sigma aldr	HClO ₄	Perchloric acid
37%	sigma aldr	HCl	Hydrochloric acid
99.	sigma aldr	C ₆ H ₁₄	n-Hexane
99.	Fluka	C ₄ H ₈ O	Ethyl acetate

3.3- طريقة العمل:

3.3.1- تحضير صباغ (SHOH):^[9]

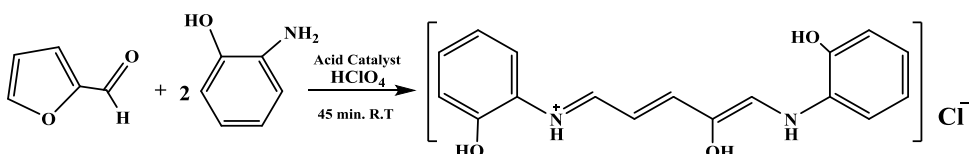
يوضع في أرلينة سعة 100 ml مجهزة بمحرك مغناطيسي القسم الأول من المحلول الميثانولي لـ 2- أمينو الفينول (9.00ml ميثانول ، 0.01 mol ، gr ، 1.091) ثم يضاف حمض البيروكلوريك (70% ، 9.00 ml) بالتدريج مع التحريك المستمر وبعد إتمام الإضافة يترك مزيج التفاعل مع استمرار التحريك لمدة نصف ساعة في درجة حرارة المختبر ثم يبرد المحلول إلى درجة حرارة دون 5°C وبعد ذلك يضاف الفورفورال (0.01 mol ، 0.096 gr) بواسطة قمع تنقيط مع استمرار التحريك لمدة 30 دقيقة ثم يضاف القسم الثاني من المحلول الميثانولي (9.00ml ميثانول ، 0.01 mol ، 1.091 gr) (2- أمينو الفينول) الذي يحتوي حمض كلور الماء (10 ml ، 37%) كحفاز حمضي متجانس ، يتم تحريك مزيج التفاعل لمدة 45 دقيقة في حمام ثلجي، بعد ذلك يوضع مزيج التفاعل لمدة 24 ساعة في درجة حرارة (دون 5°C) فيتشكل راسب يرشح و يغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم يجفف ضمن حيز مغلق فنحصل على راسب أحمر أرجواني اللون، تم التأكد من نقاوة الناتج المتشكل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC باستخدام جملة مزيج جرف (8:2) خلات الاينثيل ونظامي الهكسان، كان مردود الناتج 81% ودرجة الانصهار للمركب 160-162 °C



شكل (1): كروماتوغرام المنتج بعد عملية الغسيل .

4. النتائج والمناقشة:

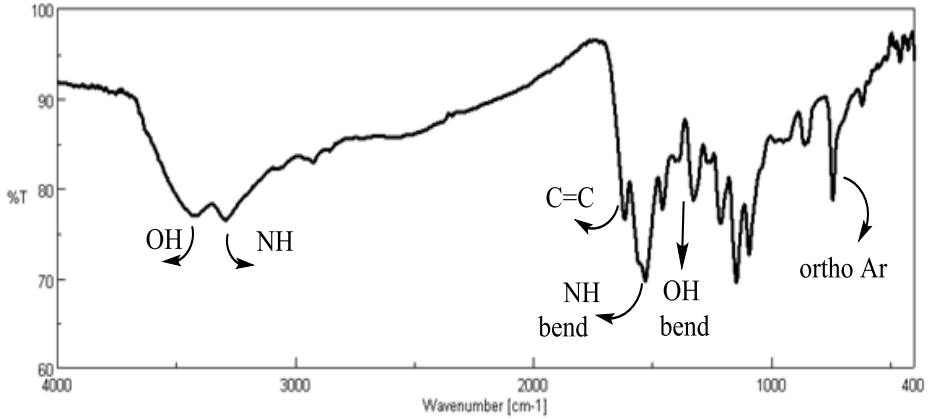
تم تحضير الصباغ (SHOH) انطلاقاً من تفاعل فتح حلقة الفورفورال في المرحلة الأولى باستخدام حمض البيروكلوريك المركز ومن ثم التزواج مع مولين من 2- أمينو الفينول باستخدام وسط حمضي من حمض كلور الماء المركز وفق التفاعل التالي:



مخطط (1): تفاعل تحضير الصباغ SHOH

تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة T.L.C، وأخيراً فصل الناتج وغسل بالماء المقطر وجفف وتم تأكيد نقاوته كروماتوغرافياً. حددت بنية المركب الناتج SHOH بالطرائق الطيفية المناسبة ($^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR).

اعطى طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب المحضر عصابات الامتصاص الموافقة للزمر الوظيفية المميزة فيه ولا سيما امتطاط كل من الروابط الهيدروكسيلية والأمينية (اليفاتية والعطرية) (الشكل 2-، الجدول 2-).

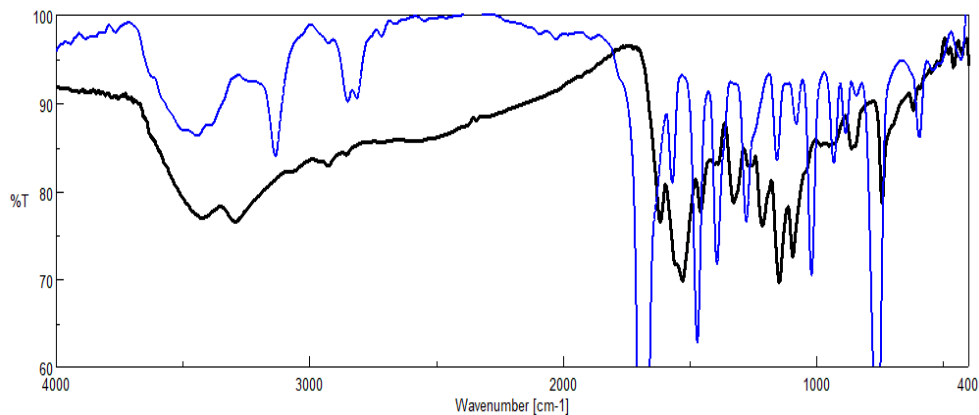


شكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء لـ "SHOH"

جدول (2): تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء لـ "SHOH":

O-H Aliphatic bend	O-H aromatic bend	N-H bend	C=C	O-H	N-H	الزمرة الوظيفية
1447	1311	1536	1608	3426	3291	الإمتطاط الموافق " cm^{-1} "

كما يُلاحظ من مقارنة طيفي كلاً من الفورفورال والصبغ الناتج اختفاء امتصاص الزمرة الكربونيلية عند القيمة 1685 Cm^{-1} وامتصاص بروتون زمرة الالدهيد عند القيمة 1720 Cm^{-1} وظهور امتصاص جديد عند (3291 Cm^{-1} و 3426 Cm^{-1}) عائد الى الزمرة الهيدروكسيلية الغولية والزمرة الامينية N-H على الترتيب دلالة على تشكل المركب.



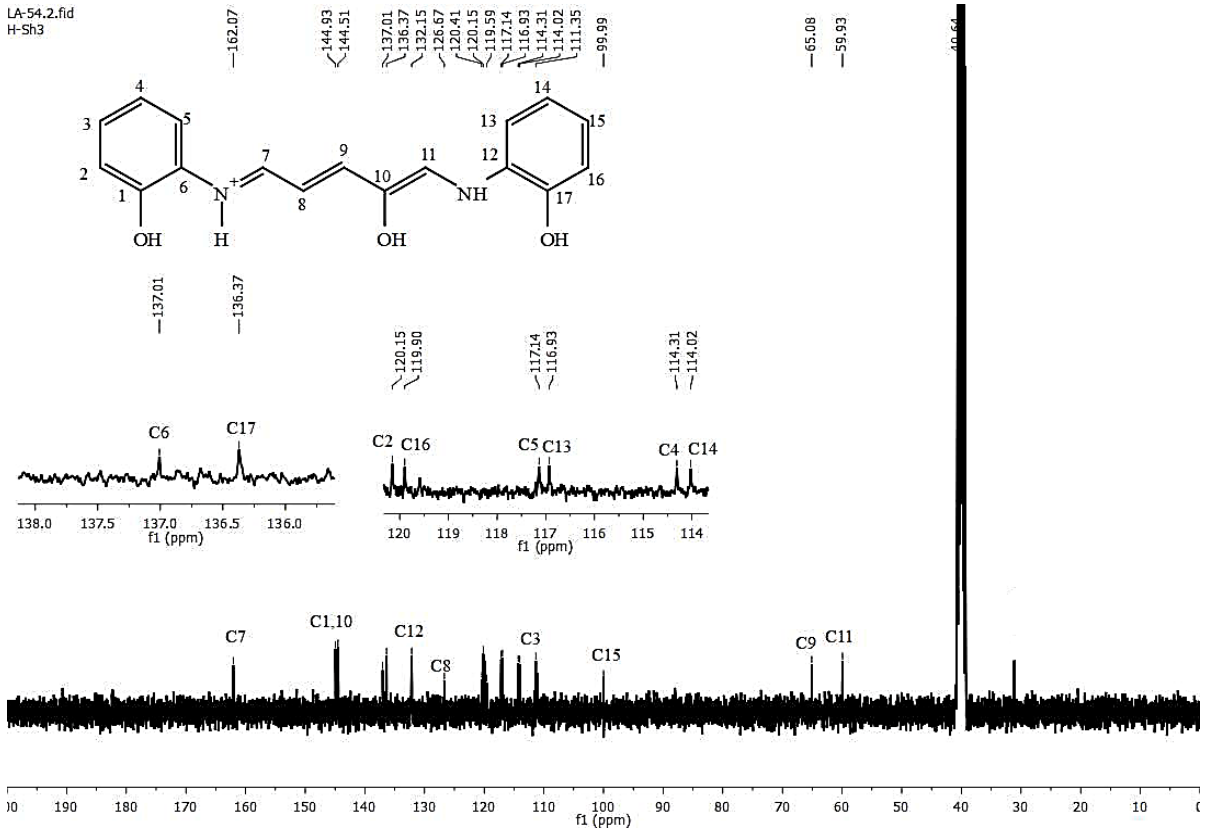
شكل (3): طيف التراكب لكل من الفورفورال و"SHOH"

سجل طيف الطنين النووي الكربوني $^{13}\text{C-NMR}$ لـ "SHOH" باستخدام مذيب DMSO المديتر (الشكل 4).

حيث يوضح هذا الطيف وجود سبعة عشر إشارة عائدة ل سبعة عشر ذرة كربون موافقة لعدد ذرات الكربون في بنية المركب المحضر.

اصطناع وتوصيف أحد املاح ستينهاوس انطلاقاً من الفورفورال

LA-54.2.fid
H-Sh3



شكل (4): طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني لـ "SHOH"

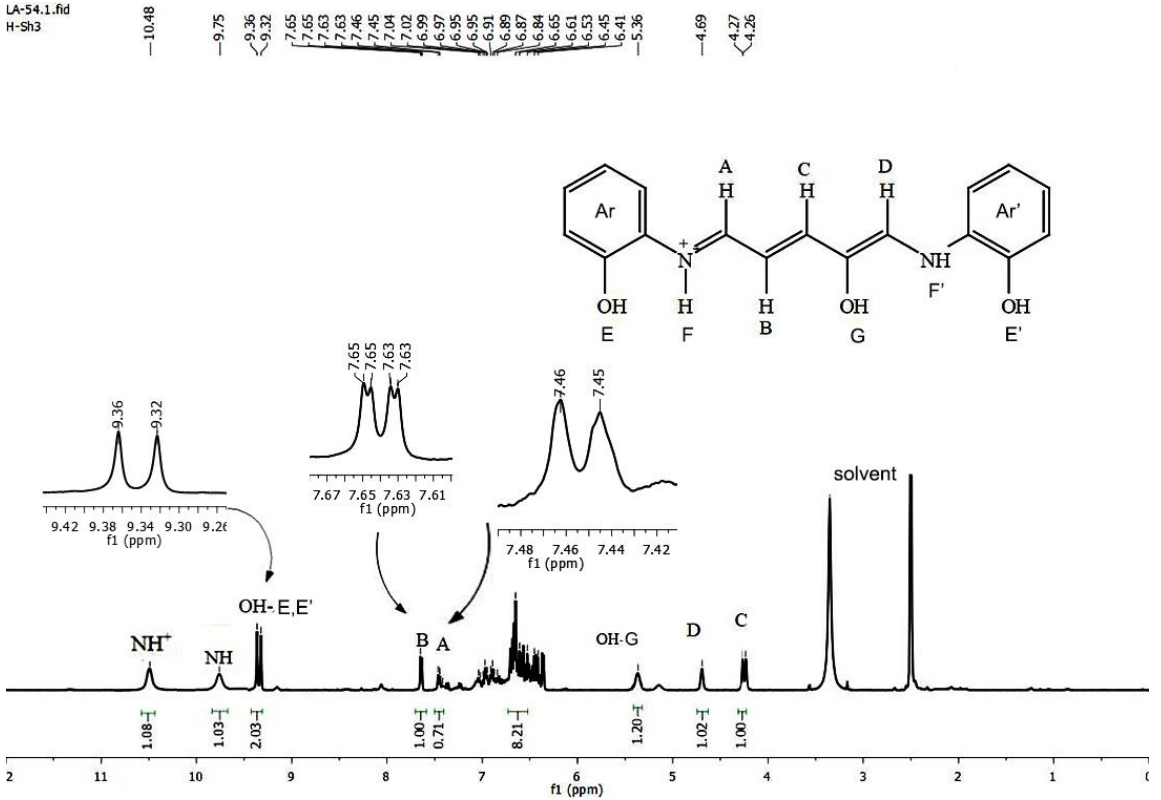
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO) $\delta_{\text{TMS}} = 0$

جدول (3): تفسير طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني لـ "SHOH"

الانزياح الكيميائي ppm	رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائي ppm	رقم ذرة الكربون
144.51	10	144.93	1
59.93	11	120.15	2
132.15	12	111.35	3
116.93	13	114.31	4
114.02	14	117.14	5
99.99	15	137.01	6
119.90	16	162.07	7
136.37	17	126.67	8
		65.08	9

أما طيف الطنين النووي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ لـ "SHOH" الذي سجل باستخدام DMSO المذيب، بين وجود بروتونات الحلقة العطرية إضافة الى البروتونات الأليفاتية في السلسلة الجانبية العائدة لزمر كلاً من الهيدروكسيل والأمين (الشكل-5).

LA-54.1.fid
H-Sh3



شكل (5): طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني لـ "SHOH"

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO) $\delta_{\text{TMS}} = 0$

ويظهر الجدول التالي تفسير طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني لـ "SHOH":

جدول (4): تفسير طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني لـ "SHOH"

نوع ذرة الهيدروجين	$^1\text{H-NMR}$ [δ , PPM]	NO
ألفاتية	7.45 (d, $J = 4$ Hz, 1H)	A
ألفاتية	7.64 (dd, $J = 8, 1.6$ Hz, 1H)	B
ألفاتية	4.26 (d, $J = 4$ Hz, 1H)	C
ألفاتية	4.69 (s, 1H)	D
ألفاتية	9.75 (s, 1H, NH)	F'
ألفاتية	10.48 (s, 1H, ^+NH)	F
عطرية	9.32 (s, 1H, OH)	E'
عطرية	9.36 (s, 1H, OH)	E
اليفاتية	5.36 (s, 1H, OH)	G
عطرية	7.14 – 6.30 (m, 8H)	Ar, Ar'

5. الاستنتاجات:

1. تم اصطناع أحد أملاح ستينهاوس الصباغية انطلاقاً من الفورفورال مع
- 2- امينو الفينول باستخدام حفاز حمضي متجانس، كما حددت بنية الصباغ الناتج بالطرائق الطيفية الحديثة المناسبة.
2. تم استخدام HClO_4 كحفاز حمضي متجانس حيث أعطى مردود جيد وقدره 81%.
3. تعتبر تفاعلات فتح الحلقة لتشكيل املاح ستينهاوس من التفاعلات الحساسة جداً للحرارة لذلك تم اجراء التفاعل عند درجة حرارة أقل من 5°C .

6. التوصيات:

- نوصي باستخدام حفازات حمضية أخرى متجانسة وغير متجانسة ومقارنة مردود التفاعل.
- نوصي باستخدام حلقات غير متجانسة أخرى مثل التيوفن والبيرول ومقارنة مردودها.
- نوصي بدراسة الفعالية البيولوجية للمركب المحضر ودراسة تأثيرها على الجراثيم الإيجابية والسلبية الغرام.
- نوصي بتطبيق الصباغ المحضر على أنواع متنوعة من الأقمشة والالياف المتنوعة ودراسة ثباتها اللوني ومدى تدرج ألوانها.

7. المراجع:

- [1] SANCHIT S, et al, 2015 Biologically Active Pyrimidine Hydrazones. Journal of Drug Delivery & Therapeutics, Vol. 5, 14–17.
- [2] Zeba S K, et al, 2014 Benzothiazole The Molecule Of Diverse Biological Activities. Pharma Science Monitor, Vol. 5(1):207–225.
- [3] ZHENG, et al, 2011 Synthesis of novel pyrazolo[1,5-a]pyrazin-4(5H)-one derivatives and their inhibition against growth of A549 and H322 lung cancer cells. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. Vol. 21, 3909–3913.
- [4] Cai, C.M., Zhang, T., Kumar, R., Wyman, C.E., 2014. Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass. J. Chem. Technol. Biotechnol. 89, 2–10.
- [5] Campos Molina, M.J., Mariscal, R., Ojeda, M., López, Granados M., 2012. Cyclopentyl methyl ether: a green co-solvent for the selective dehydration of lignocellulosic pentoses to furfural. Bioresour. Technol. 126, 321–327.
- [6] Sze-Wan, L., Robert, A.B., 2007. Chemical Communications 36,3759–3761.
- [7] Sato, S., Washiyama, Y., 1999. Japanese Kokai Tokkyo Koho JP 11023471

[8] Matsunaga, M., Suzuki, H., 1997. Japanese Kokai Tokkyo Koho JP 09210914 A2, 15 August

[9] Podobaev, N.I., Kopach, V.M., 1994. Protection of Metals 30 (4), 346–349

[10] Lewis, K.G., Mulquiney, C.E., 1979. Australian Journal of Chemistry 32, 1079–1092