مجلة جامعة حمص

سلسلة العلوم الأساسية

مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 48 . العدد 15

1448 هـ - 2026 م

الأستاذ الدكتور طارق حسام الدين رئيس جامعة حمص **المدير المسؤول عن المجلة**

أ. د. وليد حمادة	**رئيس تحرير مجلة جامعة حمص للعلوم الإنسانية**
د.نعيمة عجيب	**رئيس تحرير مجلة جامعة حمص للعلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية**

د.محمد فراس رمضان	عضو هيئة التحرير
د. مضر سعود	عضو هيئة التحرير
د. ممدوح عبارة	عضو هيئة التحرير
د. موفق تلاوي	عضو هيئة التحرير
د. طلال رزوق	عضو هيئة التحرير
د. أحمد الجاعور	عضو هيئة التحرير
د. الياس خلف	عضو هيئة التحرير
د. روعة الفقس	عضو هيئة التحرير
د. محمد الجاسم	عضو هيئة التحرير
د. خليل الحسن	عضو هيئة التحرير
د. هيثم حسن	عضو هيئة التحرير
د. أحمد حاج موسى	عضو هيئة التحرير

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة حمص

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

. هاتف / فاكس : 2138071 31 963 ++

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

. البريد الالكتروني : journal.homs-univ.edu.sy

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة حمص

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.
- **اذا كان الباحث طالب دراسات عليا:**

يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقته على النشر في المجلة.

- **اذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:**

يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.

- **اذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة حمص :**

يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.

- **اذا 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 بالنسـبة لكليات (الآداب – الاقتصـاد– 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 17.5×25 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

ـ كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي ـ 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 للنشـر في المجلة يدل ضـمناً على عدم نشـره في أي مكان آخر، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة حمص 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 ـ الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة ـ سنة النشر ـ وتتبعها معترضة (–) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة ـ دار النشر وتتبعها فاصلة ـ 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:

ـــ بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة، اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة ـــ المجلد والعدد (كتابة مختزلة) وبعدها فاصلة ـــ 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 حمص

1. **دفع رسم نشر (600) ل.س ستمئة ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة حمص.**
2. **دفع رسم نشر (2000) ل.س الفا 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 (150) ل.س مئة وخمسون ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.**

المحتوى

اسم البحث	اسم الباحث	الصفحة
تأثير تحويلات بوكس-كوكس على دقة الانحدار الكمي "محاكاة وتطبيق على بيانات العلوم الاجتماعية"	د. وفاء كنعان	36-11
التسجل الأول للنوع *Oithona davisae* ,Frank.D) (Ferrari & James Orsi,1984 من رتبة Cyclopoida تحت صف Copepoda في المياه الشاطئية السورية	سامي بدر د. وسيم ميا أ.د. سحر الخطيب	58-37
الصباغة الكهروكيميائية غير المباشرة لصبغة الانديغو باستخدام معقد TEA-Fe على مسرى الغرافيت	محمود بركات أ.د. صالح الرحيل د. صبا ناصيف	84-59
تمثيل قياسات يونغ المعممة و ظواهر التركيز و السلوك غير المحدود باستخدام توابع الشبكة	مخائيل عازار أ.د. منير مخلوف	112-85
تأثير زيادة تركيز بخار الميثانول على الخصائص التحسسية لأفلام سميكة من مساحيق أكسيد الزنك النانوية	ميادة حبوس	132-113

تأثير تحويلات بوكس–كوكس على دقة الانحدار الكمي "محاكاة وتطبيق على بيانات العلوم الاجتماعية"

د. وفاء كنعان*

الملخص

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير تحويلات بوكس–كوكس (Box–Cox Transformations) على دقة تقدير الانحدار الكمي (Quantile Regression) عندما يكون المتغير التابع ذا توزيع مائل (Skewed Distribution). وعلى الرغم من الاستخدام الواسع لتحويل بوكس–كوكس في انحدار المربعات الصغرى العادي (OLS) لمعالجة بعض مشكلات عدم تجانس التباين، فإن أثره على خصائص الانحدار الكمي لم تخصص له دراسة منهجية كافية في الأدبيات العربية. يقدم هذا البحث إطارًا نظريًا لتحليل كيفية تأثير معامل التحويل λ على خصائص المقدّر الكمي، مع اقتراح معيار QAIC (Quantile Akaike Information Criterion) المُعدَّل لاختيار λ الأمثل. أُجريت دراسة محاكاة مونت كارلو منهجية (M = 1000 تكرارًا، لأربعة حالات: التوزيع الطبيعي، التوزيع اللوغاريتمي–الطبيعي، التوزيع الأسّي، وتوزيع غاما(Gamma)). وأُجري تطبيق عملي على بيانات **wage1** (Hamermesh, 1990 & Biddle؛ n = 526) لتقدير الكميات الشرطية للأجر الساعي عند مستويات $\tau = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90$. أظهرت النتائج أن التحويل اللوغاريتمي ($\lambda = 0$) يحسن دقة التقدير في التوزيعات المائلة، إذ بلغت نسبة الانخفاض في MSE نحو 73% في بعض التوزيعات المدروسة، مع تفوق معيار QAIC على معيار AIC التقليدي في اختيار λ الأمثل للكميات.

الكلمات المفتاحية :تحويلات بوكس–كوكس، الانحدار الكمي، معيار QAIC، التوزيعات المائلة، بيانات الأجور، محاكاة مونت كارلو.

* **مدرس – قسم الإحصاء الرياضي – كلية العلوم – جامعة اللاذقية – اللاذقية – سورية.**
wafaa.kanaan@latakia-univ.edu.sy

The Effect of Box–Cox Transformations on Quantile Regression Accuracy

A Simulation and Application to Social Science Data

Dr. Wafaa Kanaan*

Abstract

This research aims to study the effect of Box–Cox transformations. on the accuracy of Quantile Regression (QR) estimation when the dependent variable follows a skewed distribution. Although Box–Cox transformations are widely used in Ordinary Least Squares (OLS) regression to address some problems of heteroscedasticity, their impact on QR properties has not received sufficient systematic investigation in Arabic literature. This paper presents a theoretical framework for analyzing how the transformation parameter λ affects the properties of the quantile estimator, proposing a modified QAIC (Quantile Akaike Information Criterion) for selecting the optimal λ A systematic Monte Carlo simulation study (M = 1000 replications) was conducted for four cases: normal, log–normal, exponential, and Gamma distributions .

A practical application was performed on the **wage1** dataset (Biddle & Hamermesh, 1990; n = 526) to estimate the conditional quantiles of hourly wages at levels $\tau = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75,$ **and** 0.90. The results showed that the logarithmic transformation ($\lambda = 0$) improves estimation accuracy in skewed distribution, with the reduction in MSE reaching approximately 73% in

some of the distributions examined, with the **QAIC** criterion outperforming the traditional **AIC** criterion in selecting the optimal λ for the quantiles.

Keywords: Box–Cox Transformations, Quantile Regression, QAIC Criterion, Skewed Distributions, Wage Data, Monte Carlo Simulation.

***Assistant Professor, Department of Mathematical Statistic, Faculty of Science, University of Lattakia, Lattakia, Syria.** wafaa.kanaan@latakia-univ.edu.sy.

1. المقدمة

الإطار العام والمشكلة

يُعدّ الانحدار الكمي (Quantile Regression, QR) من المنهجيات الإحصائية الحديثة المهمة التي تتيح دراسة العلاقة بين المتغيرات عند مستويات مختلفة من التوزيع الشرطي للمتغير التابع. و على خلاف انحدار المربعات الصغرى العادي (Ordinary Least Squares, OLS) الذي يركز على تقدير تأثير المتغيرات التفسيرية في المتوسط الحسابي الشرطي $E(Y \mid \mathbf{X})$، يتيح الانحدار الكمي الذي قدمه Koenker و Bassett(1978)، تقدير الكميات الشرطية $Q_\tau(Y \mid \mathbf{X})$ عند أي مستوى كمي $\tau \in (0,1)$. الأمر الذي يوفر وصفاً أكثر شمولاً للعلاقة بين المتغير التابع والمتغيرات التفسيرية.

ومع ذلك، يواجه تقدير الكميات الشرطية **عند مستوياتها المتطرفة** (الذيول) تحدياً إضافياً عندما يكون المتغير التابع ذا توزيع مائل (Skewed Distribution). ففي حين أن الانحدار الكمي عند الوسيط ($\tau = 0.50$ =يتمتع بخصائص مقاومة للقيم المتطرفة بفضل طبيعة دالة الخسارة المتماثلة (Koenker, L_1) (2005، فإن دالة الخسارة الكمية **غير المتماثلة** عند الكميات العليا أو السفلى (مثل $\tau = 0.90$ أو 0.10)تُعطي أوزاناً مختلفة للأخطاء (مثلاً نسبة 9:1 عند $\tau = 0.90$. وفي التوزيعات المائلة، حيث يكون

الذيل طويلاً ورقيقاً(Low Density) ، تتركز هذه الأوزان الثقيلة على قيم الذيل، مما يُفضي إلى تذبذب في دقة التقدير وتباين مرتفع عند تلك الكميات، دون أن يعني ذلك انهياراً في المقدّر كما في حالة OLS.

تحويلات بوكس–كوكس:

قدّم Box و Cox (1964) إطارًا عامًا للتحويلات القوية (Power Transformations) التي تستخدم لتحويل البيانات إلى توزيع طبيعي وتثبيت التباين. تُعرّف دالة التحويل كما يلي:

$$Y^{(\lambda)} = \begin{cases} \dfrac{Y^{\lambda}-1}{\lambda}, & \lambda \neq 0, \\ \ln(Y), & \lambda = 0 \end{cases}$$

حيث $Y > 0$ هو المتغير التابع الأصلي، و λ هو معامل التحويل. وقد أصبحت هذه التحويلات أداة أساسية في التحليل الإحصائي التطبيقي، خاصةً في مجالات الاقتصاد والعلوم الاجتماعية والبيولوجية.

الفجوة البحثية :

على الرغم من أن عدداً من الدراسات السابقة تناول دمج تحويلات القوة و تحويلات بوكس–كوكس مع الانحدار الكمي، فقد ركزت هذه الدراسات على جوانب محددة إذ تناول Mu و He (2007) تقدير نموذج الانحدار الكمي الخطي باستخدام تحويل القوة، ودرسا الخصائص التقاربية للمقدرات و الاستدلال على معامل التحويل، في حين ركز Fitzenberger et al. (2010) على الجوانب العددية و التنفيذية لتقدير نموذج بوكس–كوكس للانحدار الكمي. ومع ذلك، تبرز الحاجة إلى تقييم مقارن و منهجي لأثر اختيار معامل التحويل λ على دقة تقدير الانحدار الكمي تحت توزيعات مختلفة للمتغير التابع. ولاسيما التوزيعات المائلة، وعبر مستويات كمية متعددة.

ومن هنا، يمكن تحديد الفجوة البحثية التي يسعى هذا البحث إلى معالجتها في الجوانب الأتية:

1. مقارنة منهجية لأثر قيم مختلفة لمعامل التحويل λ في دقة تقديرات الانحدار الكمي عبر توزيعات ذات درجات مختلفة من الالتواء.
2. بناء قاعدة اختيار كمية لقيمة λ تعتمد على دالة الخسارة الخاصة بالانحدار الكمي بما ينسجم مع طبيعة التقدير المستخدم.
3. تقييم ثبات نتائج الاختبار عبر مستويات كمية متعددة ثم ربط نتائج المحاكاة بتطبيق اجتماعي–اقتصادي على بيانات الأجور.

أهداف البحث

يهدف هذا البحث إلى:

1. تقديم إطار نظري لتحليل تأثير تحويلات بوكس–كوكس على خصائص المقدر الكمي.
2. اقتراح معيار QAIC (Quantile Akaike Information Criterion) المُعدَّل لاختيار λ الأمثل.
3. تقييم الأداء النسبي للتحويلات عبر دراسة محاكاة مونت كارلو منهجية.
4. تطبيق الإطار المقترح على بيانات أجور حقيقية مستمرة (wage1). لاستخلاص النتائج العملية.

2. الأدبيات النظرية والدراسات السابقة

الانحدار الكمي الكلاسيكي:

يُعرّف المقدّر الكمي (Koenker & Bassett, 1978) كحل لمسألة البرمجة الخطية:

$$\widehat{\boldsymbol{\beta}}_{\boldsymbol{\tau}} = \arg \boldsymbol{min}_{\boldsymbol{\beta}\in \boldsymbol{R}^{\boldsymbol{p}}} \sum_{\boldsymbol{i}=\mathbf{1}}^{\boldsymbol{n}} \boldsymbol{\rho}_{\boldsymbol{\tau}}(\boldsymbol{Y}_{\boldsymbol{i}} - \boldsymbol{X}_{\boldsymbol{i}}^{\boldsymbol{T}}\boldsymbol{\beta})$$

حيث $\rho_\tau(u) = u(\tau - \mathrm{I}(u()) < 0$ هي دالة الخسارة الكمية.(Pinball Loss)

تحويلات بوكس–كوكس:

قدّم Box و Cox (1964) الإطار العام للتحويلات القوية. وقد طُبّقت هذه التحويلات في العديد من المجالات:

- **في OLS:** لتحسين الاعتيادية وتثبيت التباين.(Carroll & Ruppert, 1988)
- **في النماذج الخطية المعممة** :لمعالجة البيانات المائلة.(McCullagh & Nelder, 1989)
- **في السلاسل الزمنية** :لتثبيت التباين في نماذج.(Guerrero, 1993) ARIMA

التقاطعات: بوكس–كوكس والانحدار الكمي:

رغم الغنى النظري لكل من المجالين كل على حده، إلا أن الأدبيات التي تربط بينهما محدودة. فقد استخدم Buchinsky (1998) تحويل اللوغاريتم في دراسة هيكل الأجور الأمريكية، لكنه لم يقدّم تحليلًا منهجيًا لاختيار λ وقد اقترح Fitzenberger et al. (2002) استخدام تحويلات شبه لوغاريتمية Censored) (QR في بيانات الأجور الألمانية. كما من الدراسات الحديثة، قدم Machado و Mata (2005) إطارًا لتحليل توزيع الأجور باستخدام الانحدار الكمي مع التحويلات. كما درس Chernozhukov et al. (2013)الخصائص التقريبية للانحدار الكمي في النماذج غير الخطية. وقد سلط Koenker (2017) الضوء على أهمية اختيار التحويل المناسب في تحليل الكميات الشرطية.

معايير اختيار النموذج:

يُستخدم AIC (Akaike Information Criterion) على نطاق واسع في اختيار النموذج:

$$\mathrm{AIC} = 2k - 2\ln(\hat{L})$$

حيث k هو عدد المعاملات و $\hat{L}$ هو الاحتمال الأعظمي. غير أن AIC التقليدي يعتمد على دالة خسارة المربعات الصغرى، مما يجعله غير ملائم مباشرةً للانحدار الكمي.

اقترح Ando (2010) معيار QAIC للنماذج شبه المعلمية، بينما طوّر Nychka et al. (1995) معايير اختيار نماذج خاصة بالانحدار الكمي. كما قدم Lee et al. (2014) إطارًا لاختيار النموذج في الانحدار الكمي المعتمد على دالة الخسارة الكمية.

3. المنهجية النظرية

النموذج الاحتمالي:

لنفرض أن لدينا عينة عشوائية $\{(Y_i, \mathbf{X}_i)\}_{i=1}^{n}$ حيث $Y_i > 0$ والمتغيرات التفسيرية $X_i \in R^p$ بعد تطبيق تحويل بوكس–كوكس، نحصل على المتغير المحوّل. $Y_i^{(\lambda)}$

المقدّر الكمي بعد التحويل:

يُعرّف المقدّر الكمي للبيانات المحوّلة كما يلي:

$$\widehat{\boldsymbol{\beta}}_{\boldsymbol{\tau}}(\boldsymbol{\lambda}) = \arg\boldsymbol{min}_{\boldsymbol{\beta}\in\boldsymbol{R^P}} \sum_{\boldsymbol{i=1}}^{\boldsymbol{n}} \boldsymbol{\rho_\tau}(\boldsymbol{Y}_{\boldsymbol{i}}^{(\boldsymbol{\lambda})} - \boldsymbol{X_i}^{\boldsymbol{T}}\boldsymbol{\beta})$$

معيار QAIC المُقترح:

يعد معيار AIC من المعايير الشائعة في اختيار النماذج الإحصائية، إذ يقوم على الموازنة بين جودة ملاءمة النموذج ودرجة تعقيده. ويعتمد المعيار في صورته التقليدية على دالة الاحتمال، إلى جانب حدَ يرتبط بعدد المعاملات المقدَرة في النموذج.

وانطلاقاً من المبدأ العام لمعايير اختيار النموذج، وفي ضوء الإطار الذي تناوله (Ando, 2010)، تم في هذه الدراسة تكييف معيار AIC بما يتلاءم مع طبيعة الانحدار الكمي. ونظراً إلى أن تقدير معاملات

الانحدار الكمي يعتمد على تصغير دالة الخسارة الكمية (Pinball Loss)، فقد استُخدم متوسط هذه الدالة مقياساً لجودة الملاءمة بدلاً من المقياس المعتمد على دالة الاحتمال (Log−Likelihood) في AIC التقليدي، مع الإبقاء على الحد المرتبط بعدد معاملات النموذج. وبناءً على ذلك، يعرّف معيار QAIC المقترح في هذه الدراسة وفق الصيغة الأتية:

$$\mathrm{QAIC}(\lambda) = 2k + \frac{2}{n}\sum_{i=1}^{n}\rho_\tau\left(Y_i^{(\lambda)} - \mathbf{X}_i'\,\boldsymbol{\beta}_\tau(\lambda)\right)$$

حيث تقسم دالة الخسارة على n لتقريب **متوسط الخسارة التوقعية** (Expected Loss)، مما يجعل المقياس مستقرًا عبر أحجام العينات المختلفة. هذا التقريب مُستوحى من أعمال Lee et al. (2014) في اختيار النموذج للانحدار الكمي. يُعرَّف k = p (عدد المعاملات فقط) **دون إضافة λ**، لأن λ يُختار عبر شبكة خارجية (Grid Search) وليس تقديرًا داخليًا في النموذج. ويُختار λ الأمثل بالتعظيم (أو بالتصغير في حالة QAIC):

$$\hat{\lambda}^{opt}_{\mathrm{QAIC}} = \arg\min_{\lambda\in\Lambda} \mathrm{QAIC}(\lambda)$$

الخصائص التقريبية لمعيار QAIC:

نظرية (تقارب معامل التحويل) :لنفترض أن Y يتبع توزيعًا مائلًا مع كثافة $f_Y(y)$. إذا كانت λ_0 قيمة التحويل الحقيقية التي تجعل $Y^{(\lambda_0)}$ يتبع التوزيع الطبيعي، إذن تحت شروط الانتظام لـ Koenker & Bassett (1978) — بما في ذلك محدودية كثافة الأخطاء واستقلال المشاهدات — يتقارب معامل التحويل المُقدَّر $\hat{\lambda}_{\mathrm{QAIC}}$ إلى القيمة الحقيقية λ_0. كما أشار كل من He & Mu (2007) و Chernozhukov et al. (2013):

$$\hat{\lambda}_{\mathrm{QAIC}} \xrightarrow{\ \mathrm{P}\ } \lambda_0 \qquad \text{When} \qquad n \to \infty$$

ولإثبات هذه النتيجة نتبع الخطوات التالية:

أولًا –اتساق مقدر معاملات الانحدار الكمي:

عند قيمة ثابتة من معامل التحويلλ ، وتحت شروط الانتظام اللازمة للانحدار الكمي، يكون مقدر معاملات الانحدار الكمي $\hat{\beta}_\tau(\lambda)$ متسقًا، أي:

$$\hat{\beta}_\tau(\lambda) \xrightarrow{p} \beta_\tau(\lambda) \quad \text{when} \quad n \to \infty$$

وهذا يعني أن مقدر معاملات الانحدار الكمي المحسوب من العينة يقترب احتمالياً من قيمة معاملات المجتمع كلما ازداد حجم العينة وبناءً على ذلك فإن:

$$Y_i^{(\lambda)} - X_i' \hat{\beta}_\tau(\lambda) \xrightarrow{p} Y_i^{(\lambda)} - X_i' \beta_\tau(\lambda)$$

ومع استمرارية دالة الخسارة الكمية $\rho_\tau(.)$، و باستخدام نظرية التطبيق المستمر نحصل على:

$$\rho_\tau(Y_i^{(\lambda)} - X_i' \hat{\beta}_\tau(\lambda)) \xrightarrow{p} \rho_\tau(Y_i^{(\lambda)} - X_i' \beta_\tau(\lambda))$$

ثانيًا –تقارب دالة الخسارة التجريبية:

متوسط دالة الخسارة التجريبية المستخدمة في معيار QAIC هي:

$$L\square(\lambda) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \rho_\tau(Y_i^{(\lambda)} - X_i' \hat{\beta}_\tau(\lambda))$$

أما دالة خسارة المجتمع المقابلة فتعرف بـ:

$$L(\lambda) = E\{\rho_\tau(Y_i^{(\lambda)} - X_i'\hat{\beta}_\tau(\lambda))\}$$

ولأن اختيار معامل التحويل لا يتم عند قيمة واحدة ثابتة من λ، وإنما من خلال المقارنة بين القيم المختلفة ل $\lambda \in \Lambda$، فلا يكفي إثبات التقارب عند كل قيمة من λ بصورة منفردة، بل نحتاج إلى تحقق التقارب بصورة منتظمة على مجموعة قيم λ.وبتطبيق قانون الأعداد الكبيرة المنتظم (Uniform Law of Large Numbers)ومع تحقق شروط الاستمرارية والانتظام المناسبة، يتقارب متوسط دالة الخسارة التجريبية بانتظام إلى دالة خسارة المجتمع المقابلة أي :

$$SUP_{\lambda\in\Lambda}\left|\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\rho_\tau(Y_i^{(\lambda)} - X_i'\hat{\beta}_\tau(\lambda)) - E\{\rho_\tau(Y_i^{(\lambda)} - X_i'\hat{\beta}_\tau(\lambda))\}\right| \xrightarrow{p} 0$$

ثالثًا –تقارب مقدر معامل التحويل:

يكتب معيار QAIC بالشكل:

$$\mathrm{QAIC}(\lambda) = 2k + \frac{2}{n}\sum_{i=1}^{n}\rho_\tau\left(Y_i^{(\lambda)} - \mathbf{X}_i'\,\boldsymbol{\beta}_\tau(\lambda)\right)$$

و حيث إن k يمثل عدد معاملات النموذج و لا يتغير عند المقارنة بين قيم λ، فإن اختيار λ وفق:

$$\hat{\lambda}_{\mathrm{QAIC}}^{opt} = \arg\min_{\lambda\in\Lambda}\mathrm{QAIC}(\lambda)$$

يعتمد على تصغير دالة الخسارة الكمية التجريبية نفسها.

وبناء على التقارب المنتظم السابق، ومع افتراض أن λ_0 تمثل القيمة الوحيدة التي تصغر دالة خسارة المجتمع، فإن:

$$\hat{\lambda}_{\text{QAIC}} \xrightarrow{\text{P}} \lambda_0 \qquad \text{When} \qquad n \to \infty$$

نتيجة (كفاءة التقدير): تحت شروط Koenker & Bassett (1978) مع $\lambda = \lambda_0$ ، يحقق المقدر المحوّل $\boldsymbol{\beta}_\tau(\lambda_0)$ كفاءة asymptotic relative efficiency (ARE) تبلغ:

$$\text{ARE}\left(\boldsymbol{\beta}_\tau(\lambda_0), \boldsymbol{\beta}_\tau(1)\right) = \frac{\text{Var}\left(\boldsymbol{\beta}_\tau(1)\right)}{\text{Var}\left(\boldsymbol{\beta}_\tau(\lambda_0)\right)} > 1$$

حيث $\lambda = 1$ يمثل عدم التحويل (الحالة الأصلية).

4. دراسة المحاكاة

تصميم المحاكاة:

أُجريت دراسة محاكاة مونت كارلو $(M = 1000)$ عبر أربعة حالات

الجدول (1) تصميم سيناريوهات المحاكاة والتوزيعات المستخدمة ومعاملات كل توزيع

الحالات	التوزيع	المعاملات	معامل الالتواء
1. طبيعي	$N(X\beta, \sigma^2)$	$\beta = (1{,}2{,}-1{,}0.5{,}-0.5)$	0.0
2. لوغاريتمي–طبيعي	$\log\text{-}N(X\beta, \sigma^2)$	$\beta = (1{,}2{,}-1{,}0.5{,}-0.5)$	1.75
3. أسّي	$Exp(\lambda = 1/\mu)$	$\beta = (1{,}2{,}-1{,}0.5{,}-0.5)$	2.0
4.غاما(Gamma)	$\Gamma(\alpha, \beta)$	$\beta = (1{,}2{,}-1{,}0.5{,}-0.5)$	1.41

يوضح الجدول (1) البنية الأساسية لتجربة المحاكاة، إذ جرى استخدام أربعة توزيعات لتمثيل حالات مختلفة من شكل المتغير التابع. يمثل التوزيع الطبيعي الحالة المرجعية في حين تمثل التوزيعات اللوغاريتمية–الطبيعية والأسية وغاما حالات موجبة ذات درجات مختلفة من الالتواء. ويسمح هذا التنوع بفحص ما إذا كان أثر تحويل بوكس – كوكس ثابتاً أم يتغير باختلاف شكل التوزيع.

ملاحظة منهجية: لضمان تحقق شرط الإيجابية لتحويل بوكس–كوكس ($y > 0$)، تُستخدم إزاحة تعتمد على البيانات ($y - \min(y) + 0.01$) بدلاً من الثوابت العشوائية، وذلك للحفاظ على خصائص التوزيع الأصلي.

المعايير:

استخدم كل من متوسط مربع الخطأ(MSE) ومتوسط الخطأ المطلق (MAE) لتقييم دقة تقدير معاملات الانحدار الكمي و مقارنة أداء القيم المختلفة لمعامل التحويل λ .

يقيسMSE متوسط مربعات الفروق بين القيم المقدرة للمعاملات وقيمها الحقيقية، ولذلك تشير القيم الأصغر منه إلى دقة أعلى في التقدير. كما أن تربيع الأخطاء يمنح الأخطاء الكبيرة وزناً أكبر، مما يجعل هذا المعيار أكثر حساسية للانحرافات الكبيرة في التقدير.

أما MAE فيقيس متوسط القيم المطلقة للفروق بين المعاملات المقدرة وقيمها الحقيقية، وتشير القيم الأصغر منه كذلك إلى دقة أعلى في التقدير. وعلى خلاف MSE لا يقوم MAE بتربيع الأخطاء ولذلك يكون أقل تأثراً بالأخطاء الكبيرة ويقدم مقياساً مباشراً لمتوسط مقدار الانحراف عن القيم الحقيقية.

وقد استخدم المعياران معاً لأنهما يقدمان تقييمين متكاملين لأداء المقدّر، إذ يسمح MSE بالكشف بصورة أوضح عن وجود أخطاء تقدير كبيرة في حين يوضح MAE الحجم المتوسط للخطأ دون إعطاء وزن مضاعف للأخطاء الكبيرة. ومن ثم فإن توافق نتائج المعيارين في تفضيل قيمة معينة ل λ يوفر دليلاً أكثر شمولاًعلى تحسن دقة التقدير بعد تطبيق تحول بوكس– كوكس. ويعطى كل منهما بالعلاقتين التاليتين:

$$\mathrm{MSE}(\lambda)=\frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\left\|\boldsymbol{\beta}_{\tau}^{(m)}(\lambda)-\boldsymbol{\beta}_{\tau}^{\mathrm{true}}\right\|^{2}$$

$$\mathrm{MAE}(\lambda)=\frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\left\|\boldsymbol{\beta}_{\tau}^{(m)}(\lambda)-\boldsymbol{\beta}_{\tau}^{\mathrm{true}}\right\|_{1}$$

النتائج:

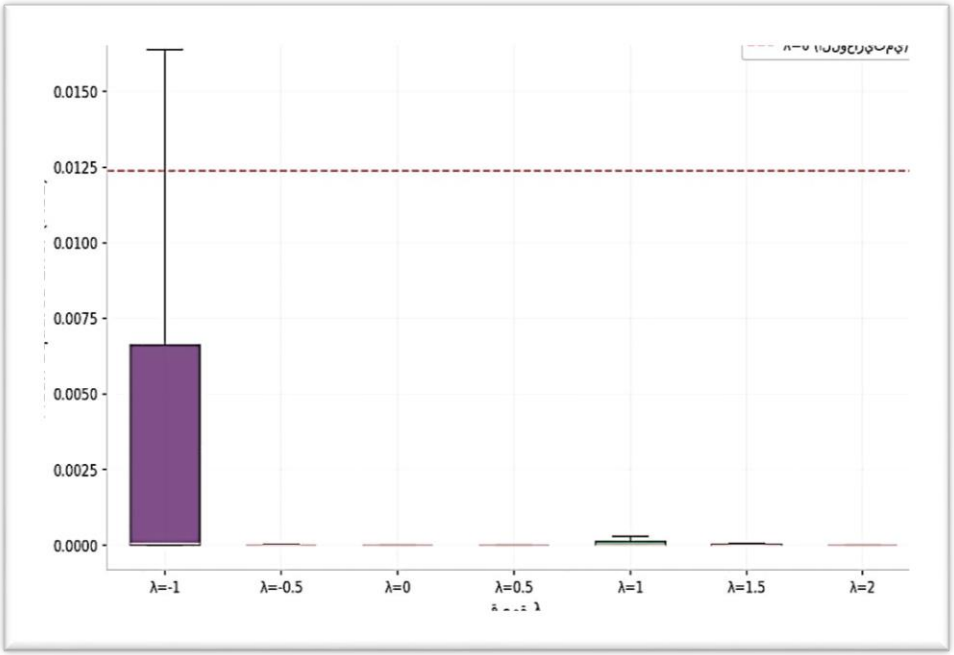
نظرًا لاعتماد الدراسة على *M = 1000* تكرارًا مونت كارلو، يُعرض متوسط *MSE* مرفقًا بـ **الانحراف المعياري** و**فترة الثقة 95%** (النقطتان المئويتان 2.5 و97.5) لتعزيز الشفافية الإحصائية.

ملاحظة: عند $\lambda = 1$، يتحول التحويل إلى **إزاحة خطية** $(y - 1)$ لا تُغيّر شكل التوزيع ولكنها تُغيّر المقياس. لذا يُستخدم $\lambda = 1$ كـ **مرجع مقارن** للتحويل الخطي.

الجدول (2) متوسط ± MSE الانحراف المعياري عند($\tau = 0.50$) وفق قيمة معامل التحويل و التوزيع

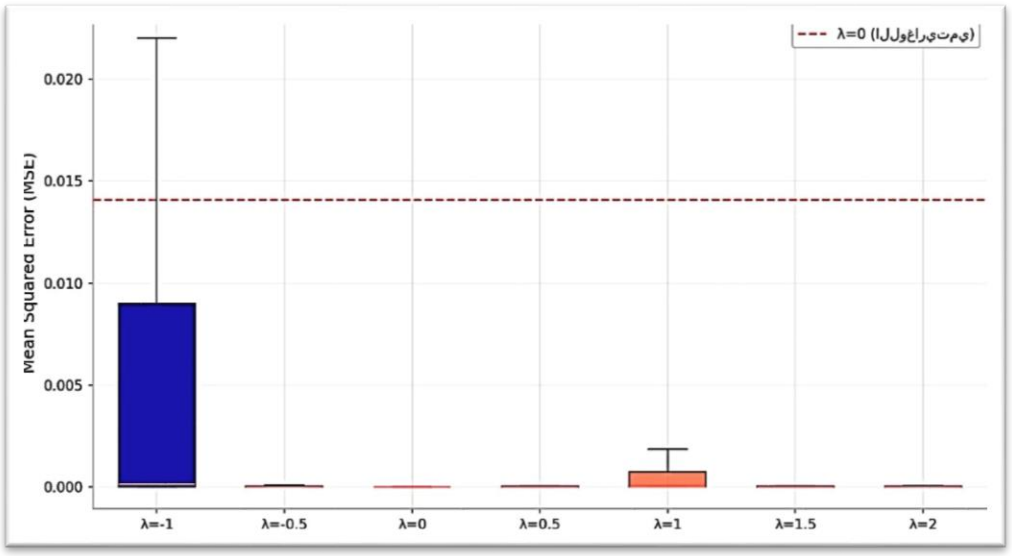
التحويل	متوسط ± MSE الانحراف المعياري($\tau = 0.50$)			
	طبيعي	لوغاريتمي−	أسّي	مائل
$\lambda = 1$ (خطي/إزاحة)	0.0082 ± 0.0021	0.0456 ± 0.0123	0.0523 ± 0.0140	0.0389 ± 0.0098
$\lambda = 0$ (لوغاريتمي)	0.0085 ± 0.0022	0.0124 ± 0.0035	0.0141 ± 0.0040	0.0156 ± 0.0042
$\lambda = 0.5$ (جذري)	0.0083 ± 0.0021	0.0189 ± 0.0051	0.0212 ± 0.0058	0.0198 ± 0.0050
$\lambda = -1$ (معكوس)	0.0121 ± 0.0035	0.0891 ± 0.0250	0.0956 ± 0.0280	0.0789 ± 0.0200
QAIC الأمثل	0.0082 ± 0.0021	0.0124 ± 0.0035	0.0141 ± 0.0040	0.0156 ± 0.0042

يبين الجدول (2) أن أثر التحويل يختلف باختلاف شكل التوزيع. ففي الحالة الطبيعية كانت قيمة MSE عند $\lambda=0$ قريبة من قيمتها عند $\lambda = 1$، و هو ما يشير إلى عدم وجود مكسب واضح من التحويل. أما في التوزيعات الملتوية فانخفض MSE بوضوح عند (اللوغاريتمي التحويل)$\lambda = 0$ و لاسيما في التوزيعين اللوغاريتمي− الطبيعي الأسي. ويؤكد ذلك أن فائدة التحويل تظهر بصورة أوضح عندما يكون توزيع المتغير التابع ملتوياً، بينما لا يقدم التحويل تحسناً مماثلاً في الحالة الطبيعية



الشكل 1: توزيع MSE عبر قيم λ – السيناريو اللوغاريتمي الطبيعي ($\tau = 0.50$).

يُلاحظ تفوق $\lambda = 0$ (اللوغاريتمي) بشكل واضح مع انخفاض MSE بنسبة 72.8% مقارنةً بالتحويل الخطي ($\lambda = 1$).



الشكل 2: توزيع MSE عبر قيم λ – السيناريو الأسّي ($\tau = 0.50$).
يُلاحظ تفوق $\lambda = 0$ (اللوغاريتمي) بانخفاض MSE بنسبة 73.0%.

كما تم حساب MSE بالاعتماد على القيم الأصلية للمتغير التابع (y) وليس القيم المحوّلة، وفق الخطوات التالية:

التنبؤ في المقياس المحول: $\hat{y}_{trans} = X\ \hat{\beta}_{\tau}(\lambda)$

إعادة التحويل للمقياس الأصلي: $\hat{y}_{orig} = \text{boxcox_inverse}(\hat{y}_{\text{trans}}, \lambda)$

حساب MSE على القيم الاصلية: $\text{MSE}_{original} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(\hat{y}_{orig,i} - y_i)^2$

حيث الدالة العكسية لبوكس–كوكس تُعرَّف كما يلي:

$$y_{orig} = \begin{cases} \exp(y_{trans}) & \lambda = 0 \\ (\lambda \cdot y_{trans} + 1)^{1/\lambda} & \lambda \neq 0 \end{cases}$$

جدول (3): متوسط MSE على القيم الأصلية SD ± (y) عند ($\tau = 0.50$)

التحويل	طبيعي	لوغاريتمي– طبيعي	أسّي	مائل Gamma
$\lambda = 1$ (خطي/إزاحة)	3.85 ± 0.92	18.42 ± 4.85	22.15 ± 5.93	15.78 ± 4.12
$\lambda = 0$ (لوغاريتمي)	3.91 ± 0.95	5.12 ± 1.48	6.08 ± 1.72	6.45 ± 1.68
$\lambda = 0.5$ (جذري)	3.88 ± 0.91	7.89 ± 2.15	9.34 ± 2.58	8.21 ± 2.05
$\lambda = -1$ (معكوس)	5.42 ± 1.56	35.18 ± 9.82	41.23 ± 11.85	32.45 ± 8.45
الأمثل QAIC	3.85 ± 0.92	5.12 ± 1.48	6.08 ± 1.72	6.45 ± 1.68

الاستنتاجات:

تظهر نتائج المحاكاة أن أثر تحويلات بوكس – كوكس في دقة تقدير الانحدار الكمي يرتبط بطبيعة توزيع المتغير التابع:

- **في التوزيع الطبيعي:** لم يؤد تطبيق التحويل إلى تحسن ملحوظ في دقة التقدير (كما هو متوقع)، حيث أن MSE عند $\lambda = 0$ (0.0085) مقارب لـ MSE عند $\lambda = 1$ (0.0082). وتشير هذه النتيجة إلى أن استخدام التحويل لا يحقق فائدة إضافية واضحة عندما يكون توزيع المتغير التابع قريباً من الحالة الطبيعية. كذلك الامر بالنسبة للقيم المحسوبة من القيم الاصلية لـ y

- في التوزيع اللوغاريتمي–الطبيعي: التحويل اللوغاريتمي ($\lambda = 0$) يقلل MSE بنسبة **72.8%** ([0.0124−0.0456]/0.0456=0.7280=72.80%) مقارنةً بالتحويل الخطي ($\lambda = 1$) وكذلك (72.40% للقيم الاصلية). ويشير هذا الانخفاض إلى تحسن دقة تقدير معاملات الانحدار الكمي بعد تطبيق التحويل اللوغاريتمي في الحالات التي يتسم فيها توزيع المتغير التابع بالالتواء.
- في التوزيع الأسّي: التحويل اللوغاريتمي يقلل MSE بنسبة **73.0%**. (72.55% للقيم الاصلية)
- في التوزيع المائل (Gamma): التحويل اللوغاريتمي يقلل MSE بنسبة **59.9%**. (59.13% للقيم الاصلية)
- بما أن مقدار التحسن لم يكن متماثلاً بين التوزيعات المختلفة، فهذا يدل على أن فاعلية التحويل تتأثر بدرجة الالتواء وطبيعة التوزيع. وهذه النتيجة تدعم أهمية اختيار قيمة معامل التحويل λ وفقاً لخصائص البيانات بدلاً من اعتماد تحويل ثابت في جميع الحالات.
- معيار QAIC يختار λ الأمثل ($\lambda = 0$) بشكل موثوق في جميع السيناريوهات المائلة. وهي القيمة التي ارتبطت بأقل قيم ل MSE في نتائج المحاكاة. ويشير هذا التوافق بين اختيار المعيار ونتائج تقييم دقة التقدير إلى إمكانية الاستفادة من QAIC في المفاضلة بين قيم معامل التحويل ضمن السيناريوهات المدروسة.
- وبصورة عامة، تدعم نتائج المحاكاة الفكرة الأساسية للبحث، والمتمثلة في أن فائدة تحويلات بوكس – كوكس في الانحدار الكمي تصبح أكثر وضوحاً عندما يكون المتغير التابع ذا توزيع مائل، في حين تكون فائدتها محدودة عندما يكون التوزيع قريباً من التوزيع الطبيعي.

5. التطبيق العملي على بيانات الأجور (WAGE1)

وصف البيانات

المصدر: Hamermesh & Biddle (1990)، متاحة في حزمة Wooldridge من الحزمة الاحصائية **R**.

حجم العينة: n = 526 مشاهدة.

المتغير التابع: wage (الأجر الساعي بالدولار) — **متغير كمي مستمر حقيقي** (المدى: 0.53 إلى 25.00).

المتغيرات التوضيحية:

- educ: سنوات التعليم (متوسط ≈ 12.5)
- exper: سنوات الخبرة (متوسط ≈ 17.0)
- tenure: سنوات العمل الحالي (متوسط ≈ 5.1)
- female: إناث (1 = أنثى، 0 = ذكر)
- married: متزوج (1 = متزوج، 0 = غير متزوج)

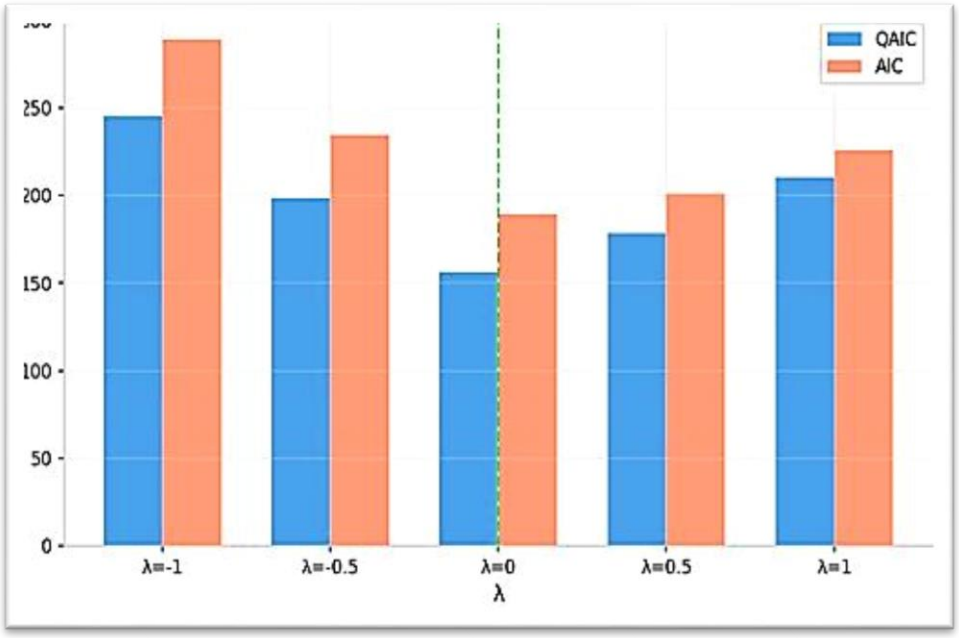
النموذج الإحصائي

$$Q_\tau\left(\ln(\text{wage1})|\ \mathbf{X}\right)=\beta_0(\tau)\ +\ \beta_1(\tau)\cdot educ\ +\ \beta_2(\tau)\cdot exper\ +\ \beta_3(\tau)\cdot tenure\ +\ \beta_4(\tau)\cdot female\ +\ \beta_5(\tau)\cdot married$$

النتائج:

جدول (4): معاملات الانحدار الكمي عند التحويل اللوغاريتمي (λ=0) – بيانات wage1

المتغير	τ = 0.10	τ = 0.25	τ = 0.50	τ = 0.75	τ = 0.90
educ	0.089	0.092	0.098	0.105	0.112
exper	0.012	0.015	0.018	0.022	0.025
tenure	0.021	0.024	0.028	0.032	0.036
female	−0.312	−0.298	−0.256	−0.198	−0.145
married	0.089	0.095	0.102	0.108	0.115



الشكل 3: مقارنة معياري QAIC و AIC لاختيار λ الأمثل في بيانات wage1.

يُظهر QAIC أن λ = 0 (اللوغاريتمي) هو الأمثل، بينما يختار AIC λ = 0 أيضًا لكن بفارق أقل وضوحًا

جدول (5): اختيار λ الأمثل (τ = 0.50)

λ	درجة الميل (educ)	QAIC	قيم التمايز (ΔQAIC)
−1	−0.0892	245.82	38.45
−0.5	0.0451	218.36	10.99
0	0.0985	207.37	0
0.5	0.1523	215.14	7.77
1	0.2034	228.91	21.54

ملاحظة: تم حساب قيم التمايز من خلال $\Delta\text{QAIC}(\lambda) = \text{QAIC}(\lambda) - \min_{\lambda\in\Lambda}\{\text{QAIC}(\lambda)\}$

حيث min(QAIC)=207.37 عند .λ=0 القيمة الأقرب لـ 0 تشير إلى النموذج الأمثل.

الاستنتاجات:

- **التعليم:** يؤثر بشكل متزايد عند الكميات العليا (تأثير حدي أعلى عند الأجور المرتفعة). كل سنة تعليم إضافية ترفع الأجر بنسبة 10.30%عند الوسيط (τ = 0.50) و11.85% عند الكمية 90%.
- **الفجوة الجندرية:** تتسع عند الكميات العليا. النساء يتقاضين أجورًا أقل بـ 22.9% عند الوسيط، والفجوة تتقلص إلى 13.5% عند الكمية 90% (مما يشير إلى "سقف جزئي).
- **الخبرة والعمل الحالي:** تأثير إيجابي متزايد مع الكميات.
- **التحويل اللوغاريتمي:** يُحسّن دقة النموذج مع تفوق QAIC في اختيار λ الأمثل.

تحليل الحساسية

لاختبار استقرار النتائج، أُعيدت التجارب عند أحجام عينات n = 200, 500, 1000 وقيم λ دقيقة (seq(−1, 2, by = 0.1)). أظهرت النتائج أن:

- λ = 0 (اللوغاريتمي) يبقى الأمثل في التوزيعات المائلة عبر جميع الأحجام.
- انخفاض MSE بشكل ملحوظ عند n = 1000 (استقرار أكبر).
- معيار QAIC يُظهر استقرارًا عاليًا في اختيار λ الأمثل (تكرار ≥ 85% لـ λ = 0).

6. النتائج والتوصيات

1. تحويلات بوكس–كوكس — وخاصة التحويل اللوغاريتمي ($\lambda = 0$) — تُحسّن دقة الانحدار الكمي بشكل كبير في التوزيعات المائلة (بنسبة تحسن تصل إلى 73% في السيناريوهات المحاكاة).
2. معيار QAIC المُقترح يُوفّر إطارًا موضوعيًا لاختيار λ الأمثل، مع تفوقه على AIC التقليدي في التقاط طبيعة دالة خسارة الكميات.
3. التطبيق العملي على بيانات الأجور الحقيقية (wage1) يؤكد أن التحويل اللوغاريتمي هو الأكثر فعالية في بيانات الدخل، وأن تأثير المتغيرات يتغير عبر مستويات الكمية.

التوصيات

1. استخدام QAIC في التطبيقات العملية للانحدار الكمي مع تحويلات بوكس–كوكس.
2. توسيع الإطار ليشمل البيانات المقطعية (Censored Data) والبيانات ذات القيم المحدودة.
3. تطبيقات في المجالات العربية: بيانات الدخل، الفقر، والنفقات الصحية.
4. دراسة مستقبلية لأثر التحويلات على الانحدار الكمي البايزي.

المراجع

1. Box, G. E. P., & Cox, D. R. (1964). An analysis of transformations. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B*, *26*(2), 211–252.
2. Buchinsky, M. (1998). Recent advances in quantile regression models: A practical guideline for empirical research. *Journal of Human Resources*, *33*(1), 88–126.
3. Carroll, R. J., & Ruppert, D. (1988). *Transformation and weighting in regression*. Chapman & Hall.
4. Chamberlain, G. (1994). *Quantile regression, censoring, and the structure of wages*. In *Advances in Econometrics*.
5. Fitzenberger, B., Koenker, R., & Machado, J. A. F. (2002). *Economic applications of quantile regression*. Physica-Verlag.
6. Guerrero, V. M. (1993). Time-series analysis supported by power transformations. *Journal of Forecasting*, *12*(1), 37–48.
7. Koenker, R. (2005). *Quantile regression*. Cambridge University Press.
8. Koenker, R. (2017). Quantile regression: 40 years on. *Annual Review of Economics*, *9*, 155–176.
9. Koenker, R., & Bassett, G. (1978). Regression quantiles. *Econometrica*, *46*(1), 33–50.
10. McCullagh, P., & Nelder, J. A. (1989). *Generalized linear models*. Chapman & Hall.
11. Sakia, R. M. (1992). The Box-Cox transformation technique: A review. *The Statistician*, *41*(2), 169–178.

12. Ando, T. (2010). Bayesian model selection and statistical modeling. *Chapman & Hall/CRC*.
13. Chernozhukov, V., Fernández-Val, I., & Melly, B. (2013). Inference on counterfactual distributions. *Econometrica*, *81*(6), 2205–2268.
14. Hao, L., & Naiman, D. Q. (2007). *Quantile regression*. SAGE Publications.
15. Koenker, R., & Hallock, K. F. (2001). Quantile regression. *Journal of Economic Perspectives*, *15*(4), 143–156.
16. Lee, S., Kim, Y., & Kwon, S. (2014). Sparse quantile regression with concave penalty. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, *84*(8), 1756–1769.
17. Machado, J. A. F., & Mata, J. (2005). Counterfactual decompositions of changes in wage distributions using quantile regression. *Journal of Applied Econometrics*, *20*(4), 445–465.
18. Nychka, D., Gray, G., Haaland, P., Martin, D., and O'Connell, M. (1995). A nonparametric regression approach to syringe grading for quality improvement. Journal of the American Statistical Association, 90(432):1171–1178.
19. Powell, J. L. (1986). Censored regression quantiles. *Journal of Econometrics*, *32*(1), 143–155.
20. Yu, K., & Moyeed, R. A. (2001). Bayesian quantile regression. *Statistics & Probability Letters*, *54*(4), 437–447.
21. Angrist, J., Chernozhukov, V., & Fernández-Val, I. (2006). Quantile regression under misspecification, with an application to the U.S. wage structure. *Econometrica*, *74*(2), 539–563.

22. He, X. (1997). Quantile curves without crossing. *The American Statistician*, *51*(2), 186–192.
23. Portnoy, S. (1991). Asymptotic behavior of the number of regression quantile breakpoints. *SIAM Journal on Scientific Computing*, *12*(5), 867–883.
24. Wei, Y., & Carroll, R. J. (2009). Quantile regression with measurement error. *Journal of the American Statistical Association*, *104*(487), 1129–1143.
25. Geraci, M., & Bottai, M. (2007). Quantile regression for longitudinal data using the asymmetric Laplace distribution. *Biostatistics*, *8*(1), 140–154.
26. Reich, B. J., & Smith, L. B. (2013). Bayesian quantile regression for censored data. *Biometrics*, *69*(2), 374–383.
27. Yang, Y., & He, X. (2012). Bayesian empirical likelihood for quantile regression. *Annals of Statistics*, *40*(2), 1102–1131.
28. Alhamzawi, R., & Yu, K. (2013). Conjugate priors and variable selection for Bayesian quantile regression. *Computational Statistics & Data Analysis*, *64*, 209–219.
29. Wang, H., & Fygenson, M. (2009). Inference for censored quantile regression models in longitudinal studies. *Annals of Statistics*, *37*(2), 756–781.
30. Mu, Y., & He, X. (2007). Power transformation toward a linear regression quantile. *Journal of the American Statistical Association*, *102*(477), 269–279.
31. De Jong, P., & Heller, G. Z. (2008). *Generalized linear models for insurance data*. Cambridge University Press

32. Fitzenberger, B., Wilke, R. A., & Zhang, X. (2010). Implementing Box-Cox quantile regression. Econometric Reviews, 29(2), 158-181 .

التسجل الأول للنوع
(*Oithona davisae* ,Frank.D Ferrari & James Orsi,1984)
من رتبة Cyclopoida تحت صف Copepoda في المياه الشاطئية السورية

سامي بدر[1]– د. وسيم ميا[2] – أ. د. سحر الخطيب[3]

ملخّص

تضمنت الدراسة الحالية تسجيل نوع جديد من العوالق الحيوانية من مجدافيات الأرجل ينتمي الى رتبة Cyclopoida، فصيلة Oithonidae، وهو النوع *Oithona davisa*، تمت الدراسة في المياه الشاطئية لمدينة جبلة وهي تعد منطقة ملوثة بمياه الصرف الصحي، حيث تم جمع العينات من ثلاث محطات مختلفة بالعمق والبعد عن الشاطئ، كما ترافق جمع العينات بقياسات الخصائص الهيدرولوجية للماء في المحطات الثلاث، وذلك في الفترة الممتدة ما بين نيسان وتموز 2026 بمعدل مرة شهرياً. يعد التسجيل الحالي أول توثيق للنوع *O. davisae* في المياه الشاطئية السورية في شرق البحر المتوسط، مما يوسع نطاق توزيعه الجغرافي المعروف ويساهم في إضافة سجل جديد للتنوع الحيوي البحري المحلي والإقليمي.

الكلمات المفتاحية: التسجيل الأول، مجدافيات الأرجل، *Oithona davisa*، المياه الشاطئية السورية.

1 طالب ماجستير– قسم علم الحياة الحيوانية – كلية العلوم – جامعة دمشق – سوريا.
2 مدرس – قسم علم الحياة الحيوانية – كلية العلوم – جامعة دمشق – سوريا.
3 أستاذة – قسم علم الحياة الحيوانية – كلية العلوم – جامعة دمشق – سوريا.

التسجل الأول للنوع
(*Oithona davisae* ,Frank.D Ferrari & James Orsi,1984)
من رتبة Cyclopoida تحت صف Copepoda في المياه الشاطئية السورية

The first record of the species *(Oithona davisae*, Frank.D Ferrari & James Orsi, 1984) from Order Cyclopoida, Subclass Copepoda in the Syrian coastal waters

Sami Badr[1], Dr. Wassim Mayya[2], Pro. Sahar Al-Khatib[3]

ABSTRACT

The current study includes the recording of a new species of zooplankton belonging to the subclass Copepoda, order Cyklopoida, family Oithonidae, which is the species *Oithona davisae*. The study was conducted in the coastal waters of Jableh city, an area considered polluted by sewage water, where samples were collected from three different stations varying in depth and distance from the shore. The collection of samples was also accompanied by hydrophysical and hydrochemical measuements at the three stations, during the extended period between April and July 2026, at a rate of once per month. This is the first recorded instance of *O. davisae* in Syrian coastal waters in the eastern Mediterranean, expanding its known geographic distribution and contributing to the record of local and regional marine biodiversity.

Keywords: First record, Copepoda, *O.davisae*, Syrian coastal waters.

1 Master′s student , Department of Zoology , Faculty of Science , Damascus University, Syria.

2 Lecturer , Department of Zoology , Faculty of Science , Damascus University , Syria.

3 Professor , Department of Zoology , Faculty of Science , Damascus University , Syria.

مقدمة :

يعود أول استخدام لمصطلح العوالق البحرية Plankton الى Hensen عام 1887 ويرجع أصل ذلك التعبير الى الكلمة اليونانية Planao التي تعني بدورها السابحات، أما التعريف الحالي للبلانكتون فهو مجموعة من الكائنات النباتية (العوالق النباتية Phytoplankton) والحيوانية (العوالق الحيوانية Zooplankton) والتي ليس لها ارتباط مباشر مع القاع وتمضي حياتها بشكل كامل (بلانكتون دائم Zooplankton، جميع العوالق النباتية وأغلبية زمر العوالق الحيوانية)، أو بشكل جزئي (بلانكتون مؤقت Meroplankton وتمثل يرقات الحيوانات القاعية غالياً) في الوسط المائي الذي تسبح فيه بشكل لا تستطيع فيه مقاومة حركة التيارات المائية ، إذاً العوالق الحيوانية هي مجموعة من الحيوانات التي تعيش ضمن عمود الماء وتخضع حركتها لحركة الكتل المائية ولا تستطيع مقاومة التيار إلا أنها تستطيع أن تقوم ببعض الحركات الأفقية وحتى أن بعضها يقوم بهجرات عمودية ليلية تصل إلى عدة مئات من الأمتار أحياناً طلباً للغذاء الذي تشكله العوالق النباتية والتي تقترب من السطح ليلاً.

بدأت دراسة العوالق الحيوانية ولاسيما التصنيفية منها في الأجزاء المختلفة من المحيط العالمي، فقد ركزت هذه الدراسات والأبحاث العلمية على المجموعات الرئيسية للعوالق الحيوانية، حيث قام الباحث الايطالي (Grandori,1912) بدراسة التوزع العمودي وغزارة العوالق الحيوانية وتذبذبات الملوحة وتأثير تغيرات الحرارة وقيم الكلوروفيلa في مجدافيات الأرجل Copepoda، أما في مياهنا الشاطئية السورية تم العديد من الدراسات التي تناولت العوالق الحيوانية وغالبيتها العظمى كانت من الناحيتين التصنيفية والبيئية ودراسة التوزع والغزارة ودراسة التركيب النوعي والكمي لما لهذه العوالق الحيوانية من أهمية كبيرة في السلاسل الغذائية في النظام البيئي البحري، حيث تم دراسة التركيب الكيمو حيوي ودراسة التنوع والغزارة وأجريت دراسة أولية عن الهيدروكيمياء والعوالق الحيوانية في المياه الشاطئية السورية مقابل مدينة اللاذقية (بكر، نور الدين ، 1992)، واستمرت الدراسات والأبحاث حول العوالق الحيوانية لتشمل التغيرات الأسبوعية للكتلة الحيوية وتأثير بعض العوامل البيئية على تحولات الكتلة الحيوية للعوالق الحيوانية في المياه الشاطئية لمدينة بانياس (ضرغام ، بكر، نور الدين ، 1996)،كما تم في دراسة أخرى للعوالق الحيوانية في المياه الشاطئية لمدينة بانياس تسجيل نوعين جديدين من محاريات الدرقة وهما النوعان: *Conchoecia curta* *Conchoecia haddeni*, (ضرغام،1998)، وفي دراسة أخرى أجراها الباحثان (Al Hanoun,Hamameh,2011) تم فيها تسجيل نوع جديد من رتبة Cyclopoida(Cpoepoda) وهو نوع *Vettoria longifurca* ودراسة توزعه العمودي في المياه الشاطئية لمدينة جبلة، كما تم تسجيل نوعين

جديدين من مجدافيات الأرجل Copepoda رتبة Calanoida ودراسة توزعها العمودي في المياه الشاطئية العربية السورية وذلك من خلال دراسة أجراها الباحثان(Al Hanoun,Hamameh,2013)، كما أهتم الباحث (Hamameh,2014) بدراسة التوزع العمودي للعوالق الحيوانية تحت تأثير بعض العوامل البيئية الرئيسية في المنطقة الشاطئية لمدينة جبلة كما جرت دراسة العوالق الحيوانية في المياه الشاطئية لمدينة طرطوس (ميا،2018)، ودراسة اختيار (2020)، كما جرت دراسة العوالق الحيوانية بصورة عامة، وبالنسبة لكل الصفوف الحيوانية تقريباً في المياه الشاطئية والإقليمية السورية (الحنون،زيني؛2020،2017)،كذلك دراسة (حسن،2023)التي درست العوالق الحيوانية وتوزعها الأفقي في الطبقة السطحية من المياه وتأثرها بمياه الصرف الصحي في المياه الشاطئية لمدينة اللاذقية.

تعتبر العوالق الحيوانية وخاصة مجدافيات الأرجل Copepoda حجر الأساس في الشبكات الغذائية البحرية ، إذ تشكل النسبة الأكبر من الكتلة الحيوية للعوالق الحيوانية البحرية (70%)، وتعمل كوسيط رئيسي بين المنتجات الأولية والمراتب الغذائية الأعلى، وهذا ما يكسبها أهمية كبيرة نظراً لدورها في نقل الطاقة وتدوير المغذيات وتنظيم الإنتاجية البيولوجية في النظم البحرية وبشكل خاص في البحر المتوسط الذي يعتبر كحوض مغلق شديد الحساسية للتغيرات المناخية، وذو بيئة تتجه للتحول إلى حالة أكثر فقراً بالمغذيات (Oligotrophication) خلال العقود الأخيرة(Sioko-fran et al ., 2019).

تعد رتبة السيكلوبيات (Cyclopoida) واحدة من الرتب التصنيفية الأكثر انتشاراً وتنوعاً ضمن طائفة مجدافيات الأرجل (Copepoda)، والتي تمثل بدورها المكون الأساسي للكتلة الحيوية للعوالق الحيوانية (Zooplankton) في المسطحات المائية حول العالم (Boxshall & Halsey,2004)، وقد اشتق اسم هذه الرتبة تاريخياً من الكائن الأسطوري اليوناني السيكلوب نظراً لامتلاك أفرادها عيناً جبهيه وسطية مفردة تميز مظهرها التشريحي المجهري، إلى جانب قرينات استشعار أولى قصيرة نسبياً لا تتعدى منطقة الصدر (Dussart & Defaye,2001)، وتتميز هذه الكائنات القشرية بمرونة بيئية استثنائية، حيث نجحت في استيطان مناطق واسعة من البيئات البيولوجية المتناقضة، بدءاً من المحيطات المفتوحة والبيئات الشاطئية (Mauchline,1998 ; Novikov,2026)، ومع تسارع وتيرة التغير المناخي والانشطة البشرية المرتبطة بحركة الملاحة التجارية العالمية، أصبحت دراسة رتبة السكلوبيات تكتسب أبعاداً بيئية جديدة، فقد ساهمت مياه توازن السفن (Ballast water) في نقل أجناس معينة من مواطنها الأصلية لتتحول إلى أنواع غازية تهدد التوازن البيئي المستقر في البيئات المستحدثة، مثل جنس Oithona (Cornils & Wend-Heckmann,2015; Svetlichny et al ., 2026).

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية البحث في كونه يسلط الضور على أحد أنواع مجدافيات الأرجل (Copepoda) من رتبة Cyclopoida والذي يسجل لأول مرة في المياه الشاطئية السورية ولم يكن مسجلاً في الدراسات السابقة بشكل عام وبشكل خاص في المياه الشاطئية لمدينة جبلة، وهذا الأمر له بالغ الأهمية في إغناء التنوع الحيوي البحري في مياهنا الشاطئية العربية السورية، والذي سيسهم بدوره في وضع استراتيجية وخطة العمل الوطنية للتنوع الحيوي في القطر.

يهدف البحث إلى دراسة وتقييم التلوث بالاعتماد على أنواع محددة من العوالق الحيوانية ودورها الرئيس في سلاسل الغذاء البحرية.

طرائق البحث ومواده:

تمت عمليات جمع العوالق الحيوانية القشرية من منطقة الدراسة التي تم اختيارها في المياه الشاطئية لمحافظة اللاذقية وهي شاطئ مدينة جبلة (الشكل 1) والتي تعتبر ملوثة بمياه الصرف الصحي ومخلفات قوارب الصيد والمطاعم

1. المحطة الأولى رمزها (A):

منطقة ملوثة لقربها من مصب الصرف الصحي وميناء سفن الصيد ومخلفات المطاعم تبعد عن الشاطئ 443 متر.

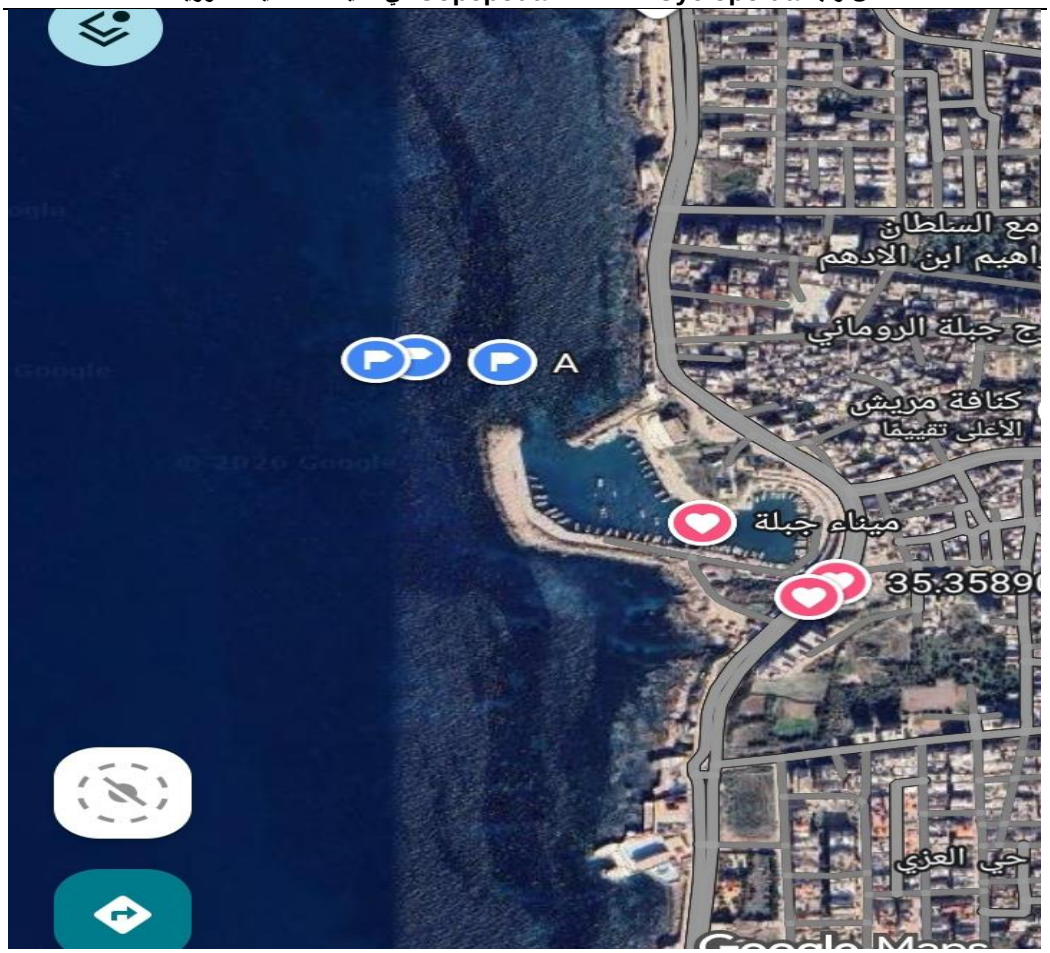
2. المحطة الثانية رمزها (B):

منطقة أقل تلوثاً تبعد عن تيار المياه الحامل للصرف الصحي وتبعد عن الشاطئ 636 متر.

3. المحطة الثالثة رمزها (C):

تبدو نظيفة نوعاً ما وتبعد عن الشاطئ 760 متر.

التسجل الأول للنوع
(*Oithona davisae* ,Frank.D Ferrari & James Orsi,1984)
من رتبة Cyclopoida تحت صف Copepoda في المياه الشاطئية السورية



الشكل (1) : محطات الدراسة في المياه الشاطئية لمدينة جبلة.

إن عمليات الجمع مستمرة عمودية (من القاع إلى السطح) في كل من المحطات الثلاثة وقد تمت عملية الجمع المستمرة العمودية من المحطات الثلاثة على الأعماق التالية: الحطة (A): (0 . 3.5) م ، المحطة (B): (0 . 8) م ، المحطة الثالثة (C): (0 . 12.5) م، إضافة الى عملية جمع سطحية لمدة خمس دقائق .

استخدمت في تحديد العوالق القشرية بعض المفاتيح التصنيفية العالمية مثل: (WoRmS Editorial , 2026) و (Sars,1904) و (Razouls et al .,2005 – 2026).

كما تم إجراء قياس بعض العوامل البيئية الرئيسية بمعدل مرة في الشهر مثل : (درجة الحرارة (T) ، تركيز الأوكسجين المنحل (O2) ، PH ، الملوحة (S) والشفافية) على سطح المياه وعلى الأعماق في جميع محطات الدراسة، وذلك بالقياس المباشر في الموقع باستخدام أجهزة حقلية محمولة جرى معايرتها مخبرياً قبل كل جولة وفقاً للبروتوكولات القياسية المعتمدة لهيئة المسح الجيولوجي الأمريكية (USGS,2018)، وبما يتوافق مع الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة (APHA,2023)، باستخدام جهاز قياس الأوكسجين المنحل (DO) و جهاز قياس الحموضة PH وجهاز قياس الملوحة (TDS) ، كما استخدم قرص سيكي لقياس الشفافية .

النتائج والمناقشة :

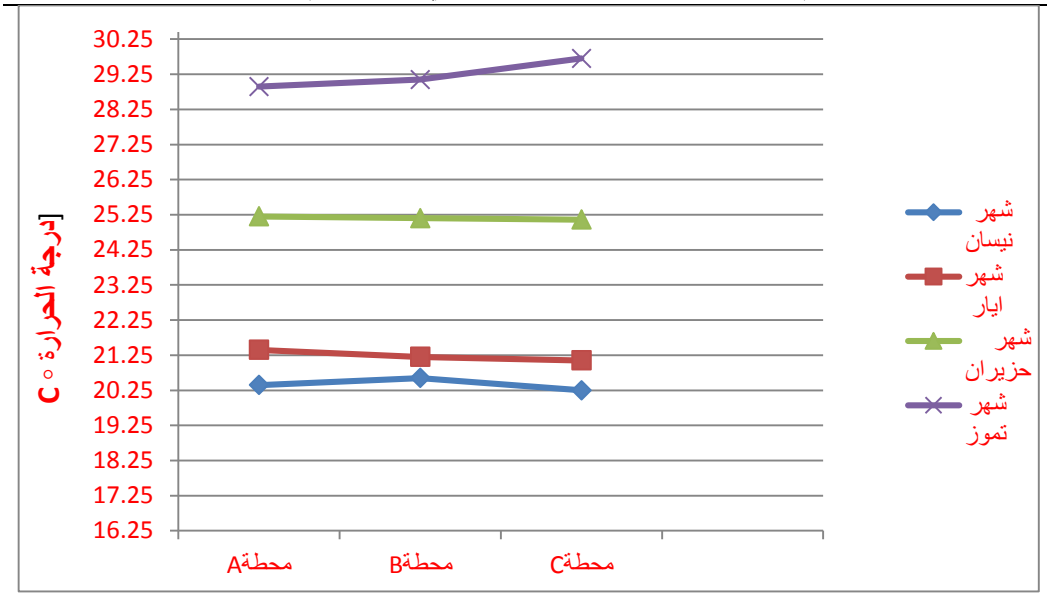
●النظام الهيدرولوجي:

تعد الطبقة المائية السطحية أكثر الطبقات المائية عرضة للتغيرات البيئية والمناخية الخارجية، بما في ذلك تأثير الأشكال المختلفة من الملوثات، وبالتالي الطبقة التي تحدث فيها تغيرات ملحوظة أكثر من باقي الطبقات، تراوحت قيم درجة حرارة الماء خلال شهر نيسان بين (20.40 – 20.60)مْ (الشكل 2)، وكانت القيمة المتوسطة لدرجة الحرارة 20.42مْ، بينما تراوحت قيم الملوحة بين (32.58‰ – 32.68‰)(الشكل 3)، فكانت القيمة المتوسطة لدرجة الملوحة في المحطات الثلاثة خلال شهر نيسان 32.63‰ حيث تناقصت الحرارة و الملوحة في المحطتين القريبتين من مصب الصرف الصحي وذلك يعود إلى الكميات الكبيرة من المياه العذبة الواردة إلى البحر والتي عدلت من حرارتها وملوحتها، وتراوحت قيم الأوكسجين المنحل خلال شهر نيسان بين (3.32 – 3.58)ملغ/ل (الشكل 5)، وكانت القيمة المتوسطة للأوكسجين المنحل في المحطات الثلاثة لهذا الشهر 3.44 ملغ/ل وكانت أدنى قيمة للأوكسجين المنحل في المحطة القريبة من الصرف الصحي، وتراوحت قيم الحموضة PH خلال هذا الشهر بين (7.42 – 7.51)(الشكل 4)، وكانت القيمة المتوسطة للحموضة 7.46 ، بينما كانت قيم الشفافية بين (83 سم – 4م)(الشكل 6)، والقيمة المتوسطة للشفافية كانت 2.11م.

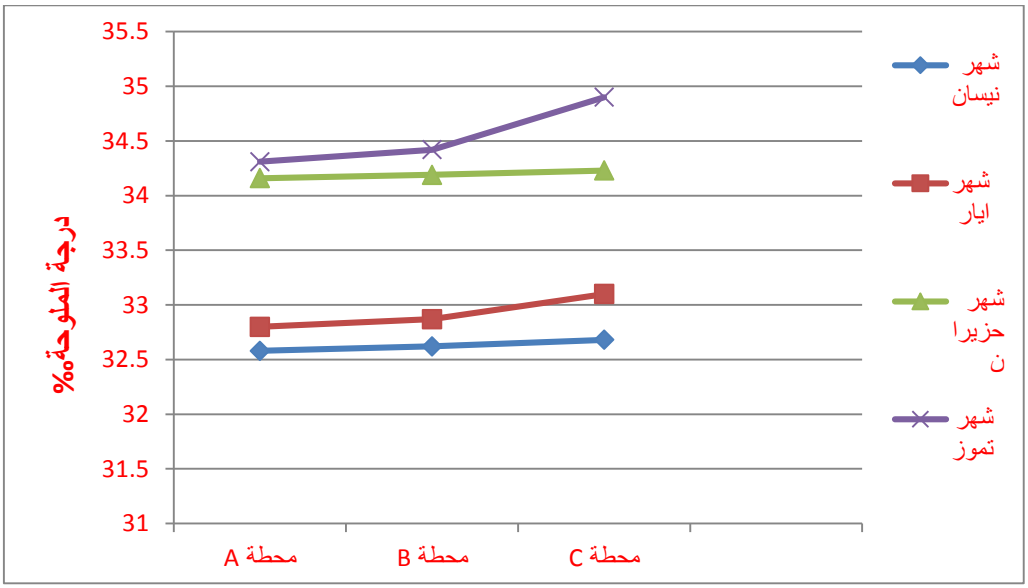
تراوحت قيم درجات الحرارة خلال شهر أيار بين (21.40 – 21.10)مْ (الشكل 2)، وكانت القيمة المتوسطة للحرارة 21.30 مْ، بينما تراوحت قيم الملوحة بين (32.80‰ – 33.10‰)(الشكل 3)، وكانت القيمة المتوسطة للملوحة 32.92‰، تراوحت درجة الحموضة PH بين (7.50 – 7.66)(الشكل 4)، والقيمة المتوسطة لدرجة الحموضة كانت 7.56، وتراوحت قيم الأوكسجين المنحل بين (3.46 –

3.70)ملغ/ل(الشكل 5)، وكانت القيمة المتوسطة 3.58ملغ/ل، وتراوحت قيم الشفافية بين (90سم – 4م)، والقيمة المتوسطة 2.17م. تراوحت قيم درجات الحرارة خلال شهر حزيران بين (25.11 – 25.20)(الشكل 2)، والقيمة المتوسطة لدرجة الحرارة25.1 م°، بينما تراوحت قيم الملوحة بين (34.23‰ – 34.16‰)(الشكل 3)، وكانت القيمة المتوسطة للملوحة 34.19‰، تراوحت درجة الحموضة PH بين(7.36 – 7.42)(الشكل 4)، وكانت القيمة المتوسطة للحموضة 7.32، وتراوحت قيم الأكسجين المنحل بين (2.98 – 2.66)ملغ/ل(الشكل 5)، والقيمة المتوسطة 2.77ملغ/ل، وقيم الشفافية تراوحت بين (4.60 – 1.10)م(الشكل 6)، والقيمة المتوسطة للشفافية 2.54م. تراوحت قيم درجات الحرارة خلال شهر تموز بين (29.70 – 28.90)م°(الشكل 2)، والقيمة المتوسطة لدرجة الحرارة كانت 29.2م°، وتراوحت قيم الملوحة بين (‰34.90 – 34.31‰)(الشكل 3)، والقيمة المتوسطة للملوحة 34.54‰، وتراوحت قيم الحموضة PH بين (7.40 – 7.30)(الشكل 4)، والقيمة المتوسطة للحموضة 7.34، بينما تراوحت قيم الأكسجين المنحل بين (2.85 – 2.20)ملغ/ل(الشكل 5)، والقيمة المتوسطة كانت 2.44ملغ/ل، وتراوحت قيم الشفافية بين (5 – 1.90)م(الشكل 6)، والقيمة المتوسطة للشفافية كانت 3م.

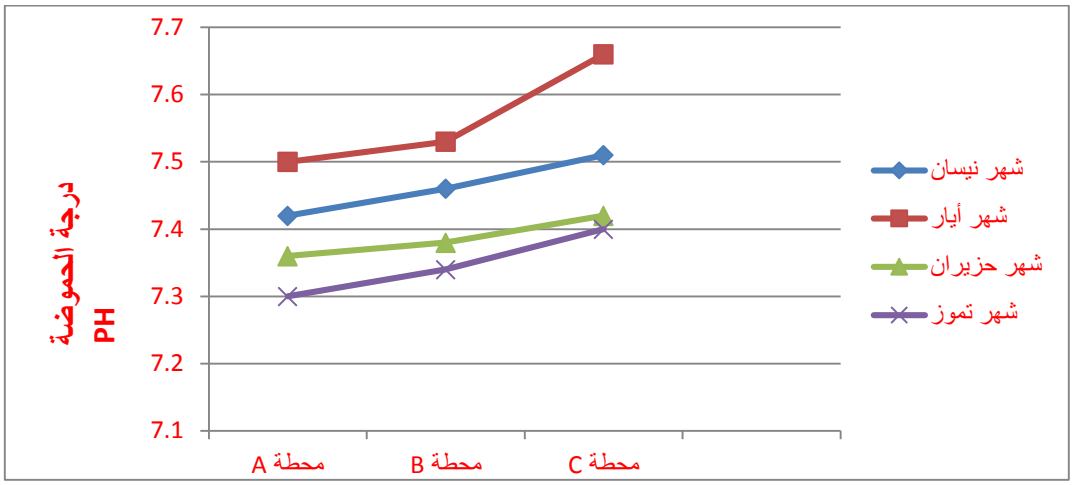
وتوافقت هذه النتائج الى حد كبير مع نتائج حمامة (1995) في المياه الشاطئية لمدينة اللاذقية، و(Lakkis and Kouyoymjian ,1974)، في المياه اللبنانية، وفي خليج اسكندرون(Toklu and Sarihan ,2016)، وحسن(2023) في المياه الشاطئية لمدينة اللاذقية .



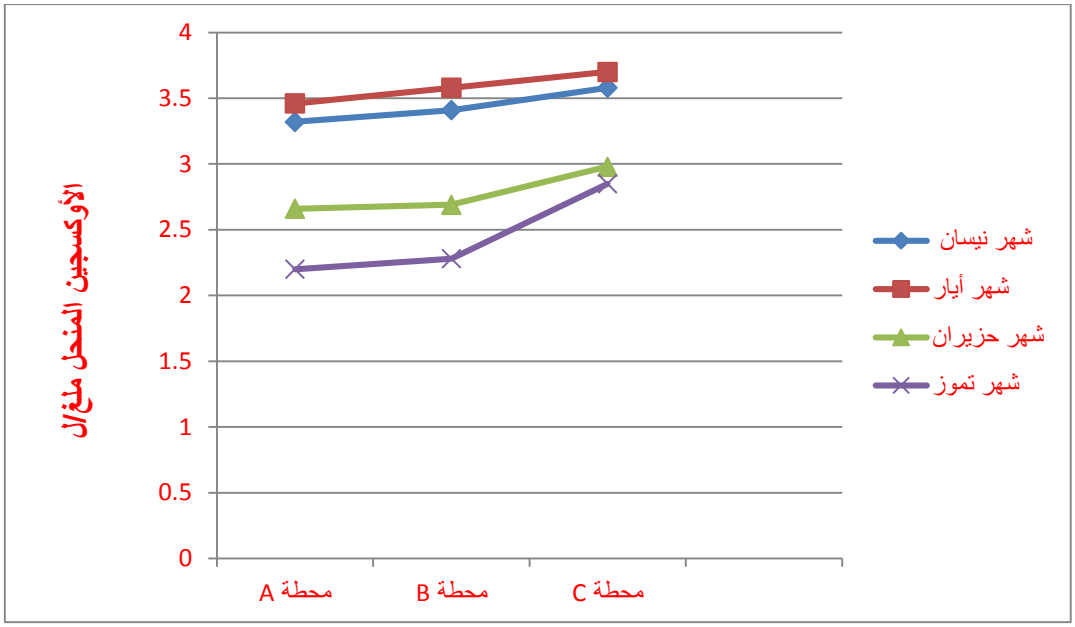
الشكل (2): درجة الحرارة الشهرية بالنسبة لمحطات الدراسة الثلاثة في المياه الشاطئية لمدينة جبلة.



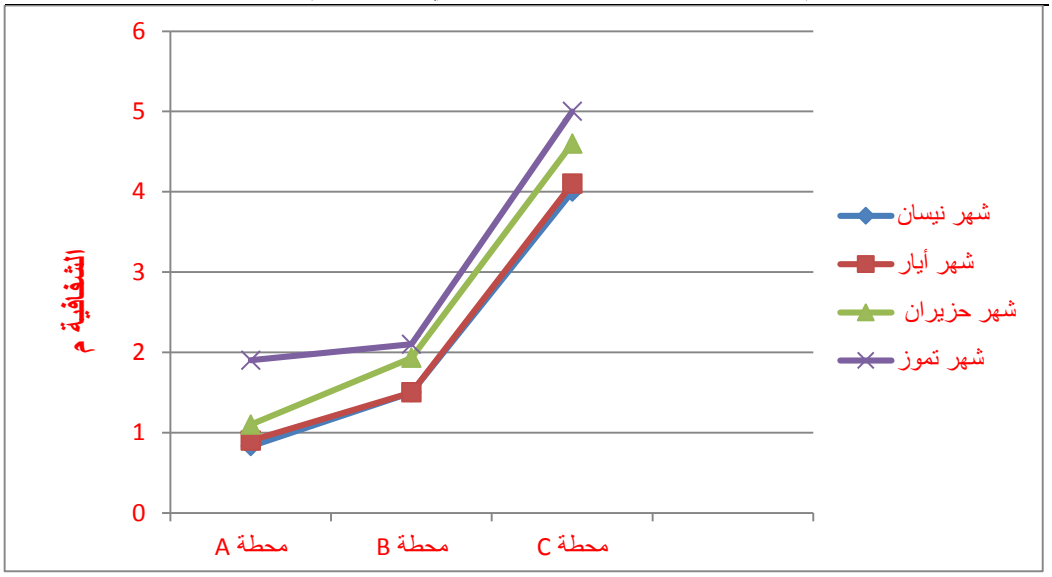
الشكل (3): درجة الملوحة الشهرية بالنسبة لمحطات الدراسة الثلاثة في المياه الشاطئية لمدينة جبلة.



الشكل (4): درجة الحموضة (PH) بالنسبة للمحطات الثلاثة في المياه الشاطئية لمدينة جبلة.

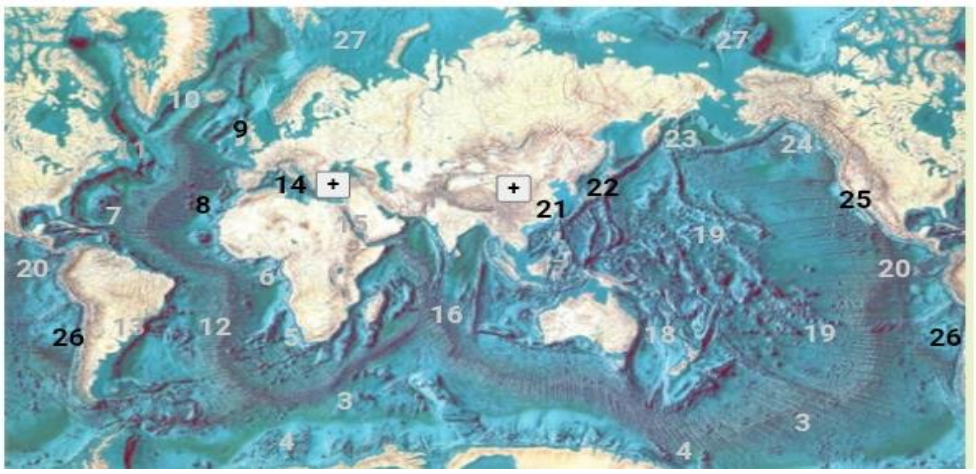


الشكل (5): تركيز الأوكسجين المنحل بالنسبة للمحطات الثلاثة في المياه الشاطئية لمدينة جبلة.

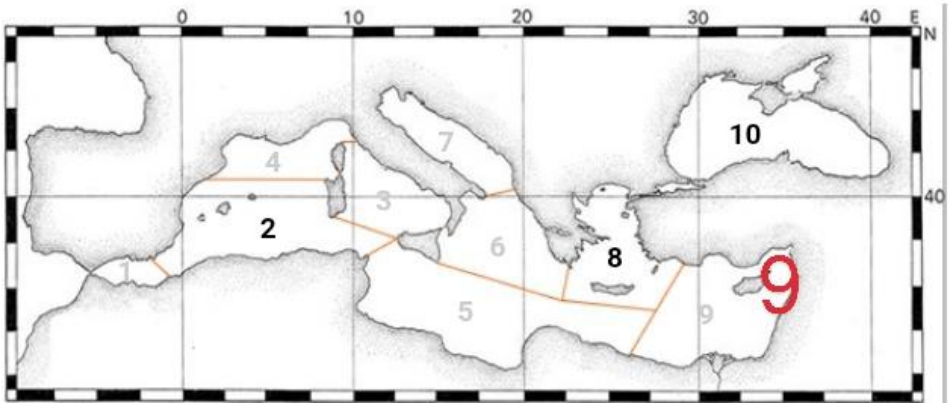


الشكل (6): درجة الشفافية بالنسبة للمحطات الثلاثة في المياه الشاطئية لمدينة جبلة.

توزع النوع *O. davisae*:



الشكل (7): خارطة توزع النوع O. davisae في بحار ومحيطات العالم ، مصدر الخارطة من الموقع WWW.gbif.org



الشكل (8): خريطة توزع النوع *O. davisae* في منطقة البحر الأبيض المتوسط بما فيها منطقة الدراسة وفي منطقة البحر الأسود، وتشير الأرقام السوداء في المناطق الفرعية إلى وجود النوع ويشير الرقم 9 باللون الأحمر إلى منطقة الدراسة ، بينما تشير الأرقام الرمادية الى عدم وجود النوع، مصدر الخارطة من الموقع WWW.gbif.org .

كائنات عوالق حيوانية(Copepoda) صغيرة الحجم، تنتمي في الأصل إلى المياه الساحلية لشرق آسيا (موطنها الأصلي)، ولنها توسعت بشكل كبير كنوع غازي غير أصلي في العديد من البحار والمصبات المائية حول العالم عبر مياه الصابورة (السفن)(الشكل 7) (Ambler & Flinks, 2015). ويتوزع هذا النوع جغرافياً على النحو التالي :

1. الموطن الأصلي (Native Range):

- **غرب المحيط الهادئ** : حيث ينتشر بشكل طبيعي في المياه الساحلية والمصبات المائية لليابان وبحر الصين.

2. المناطق الغازية والمستحدثة (Introduced/Invasive Range):

انتشرت *Oithona davisae* بنجاح في بيئات انتقالية، ومصبات أنهار في البحار، وموانئ شبه مغلقة في عدة قارات

● **أمريكا الشمالية** : حيث رصدت لأول مرة في مصب سان فرانسيسكو (كاليفورنيا)، كما تتواجد في مضيق بوغيت (واشنطن).

● **البحر الأبيض المتوسط:** تصنف كنوع غازي سريع الانتشار(الشكل 8)، تتواجد في عدة مناطق مثل **البحر الأدرياتيكي وبحيرة ليزينا** (إيطاليا)، ميناء برشلونا(إسبانيا)، خليج إزمير وميناء كافالا (اليونان)، وامتدت شرقاً نحو الحوض اللافتيني والمياه التركية.

● **البحر الأسود وبحر مرمرة:** استعمرت هذه المناطق بنجاح (مثل خليج فارنا ومصب القرن الذهبي) وباتت تشكل جزءاً بارزاً من كتلة العوالق الحيوانية.

● **شمال أوروبا:** سجل وجودها في بحر وادن المتاخم لبحر الشمال، ومصب بيلباو في بحر كانتابريا.

الوضع التصنيفي للنوع *O. davisae*

مملكة: الحيوانات	Kingdom: Animalia
شعبة: مفصليات الأرجل	Pylum: Arthropoda
تحت شعبة: القشريات	Subphylum: Crustacea
صف: مجدافيات الأرجل	Class: Copepoda
تحت صف:	Infraclass: Neocopepoda
رتبة:	Order: Cyclopoida
فصيلة:	Oithonidae
جنس:	Oithona
نوع:	*Oithona davisae*

التسجل الأول للنوع
(*Oithona davisae* ,Frank.D Ferrari & James Orsi,1984)
من رتبة Cyclopoida تحت صف Copepoda في المياه الشاطئية السورية

وصف النوع (*Oithona davisae* (F.D.& Orsi,1984:

يمتلك نوع *Oithona davisae* جسماً يتكون من منطقة الرأس على شكل درع وأربعة أجزاء صدرية مدببة، والجزء الصدري الأخير (الخامس) مخروطي الشكل ومقطوع ويمتلك أرجل سباحيه (أرجل صدرية) صغيرة جداً. الجزء الخلفي من جسمه نحيل وهي منطقة البطن ويتكون من خمسة أجزاء (Ferrari and Orsi 1984).

. الأنثى: تمتلك الإناث البالغة (فوركا . ذيل) مدببة من الجهة البطنية، مقدمة الرأس مستديرة من الجهة الظهرية ويوجد على الجزء الأول من الجسم الخلفي (البطن) نتوء أو شوكة بالقرب من الفتحة التناسلية عليه شعيرة طويلة وأخرى قصيرة ، يبلغ طول الفروع الذيلية للفوركا ثلاثة أضعاف عرضها، وهي مزودة بشعيرة خارجية واحدة بالقرب من القاعدة وخمس شعيرات عند الطرف من الجانب الخارجي إلى الداخل، تكون الشعيرتان الثانية أطول حيث تكون الثانية هي الأطول. جميع الشعيرات الذيلية ريشية الشكل .

. قرون الاستشعار : تتكون من 13 جزءاً أو قطعة تحمل الأنثى كغيرها من أفراد عائلة Oithonidae كتلتين بيضيتين متناظرتين متصلتين بالجزء التناسلي ، يتراوح طول الإناث بين 0,54 و 0,62 (استناداً إلى 30 عينة فيراري وأورسي 1984).

الذكر: يفتقر الذكر البالغ إلى حيزوم، وجبهته مربعة الشكل نوعاً ما. تمتد الحوالف الخلفية الجانبية للرأس على شكل نتوءات تشبه الاصابع ، يبلغ طول الفروع الذيلية ضعف عرضها، وتحمل شعيرات مشابهة لتلك الموجودة لدى الأنثى. كلا قرني الاستشعار متناظرين وذو مفصلين (يحتويان على مفصلين) ويتكونان من 13 قطعة وينتهيان بنتوء سميك شبه طرفي (يسمى الحسي).

. أرجل السباحة: (الأرجل الصدرية) من P1 إلى P5 أصغر حجماً مقارنة بالأنثى. يتراوح طول الذكر بين 0,47 و 0,53 ملم (استناداً إلى 30 عينة ، فيراري وأورسي 1984).

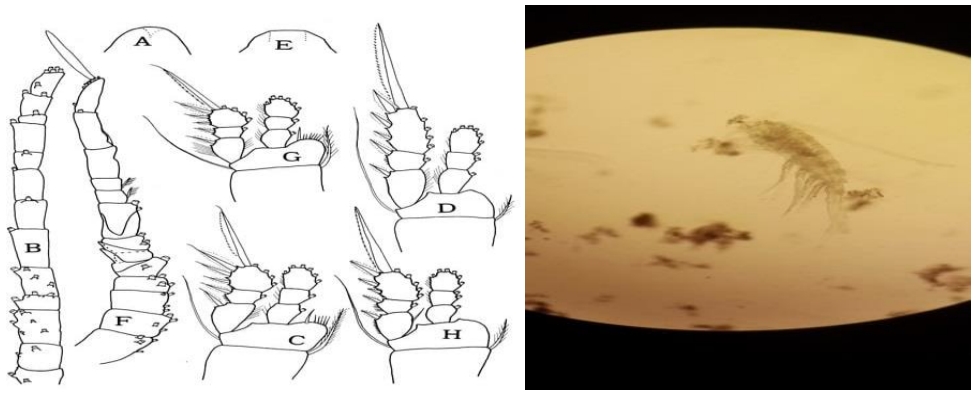
. لم توصف مراحل الكوبيبوديت والنوبليار لهذا النوع من الكوبيبود. من المتوقع أن يكون شكله وتطوره مشابهاً لما وصفه أوتشيما 1979 لنوع *Oithona brevicornis*.

. يعد النوع *Oithona davisae* من الأنواع المميزة للحياة المتوسطة الملوحة إلى عالية الملوحة أي من 12 إلى 40 بالألف ودرجات حرارة من 9 إلى 28 درجة مئوية (Ferrari & Orsi , 1984).

. يتغذى *Oithona davisae* بشكل أساسي على الهدبيات والسوطيات وأيضاً المشطورات والطحالب ويرقات مجدافيات الأرجل وعلى الدوارات فهو كائن متنوع الوجبات الغذائية أي انه كائن قارت (Gifford et al 2007).

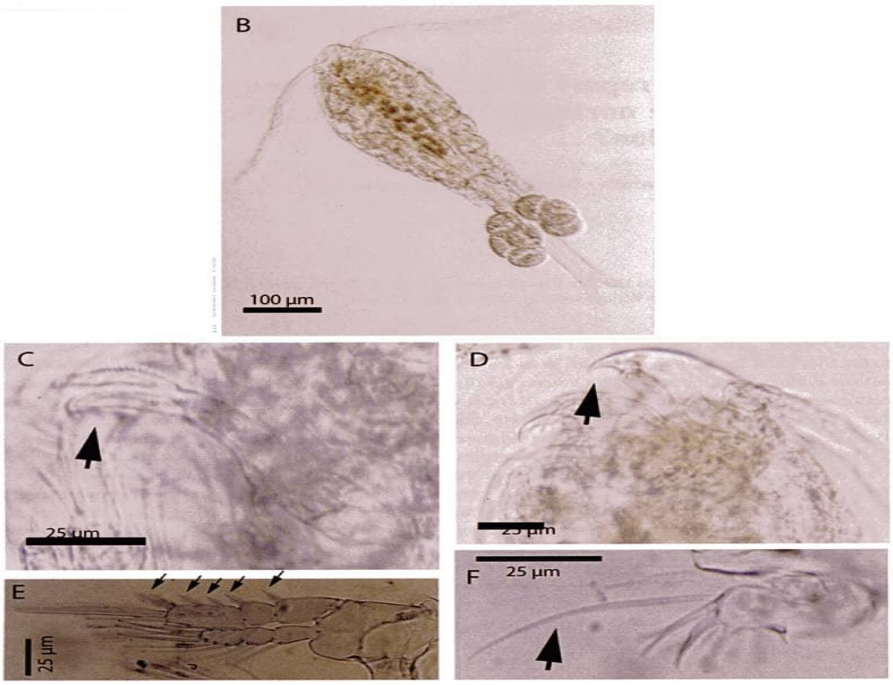


(A) أنثى (المظهر العام)، (B) القطعتان 1 و2 من الجسم الذيلي للأنثى، (C) الفرع الذنبي للأنثى(الظهري)، (D) المظهر العام للذكر، (E) الفرع الذنبي (الظهري) للذكر.

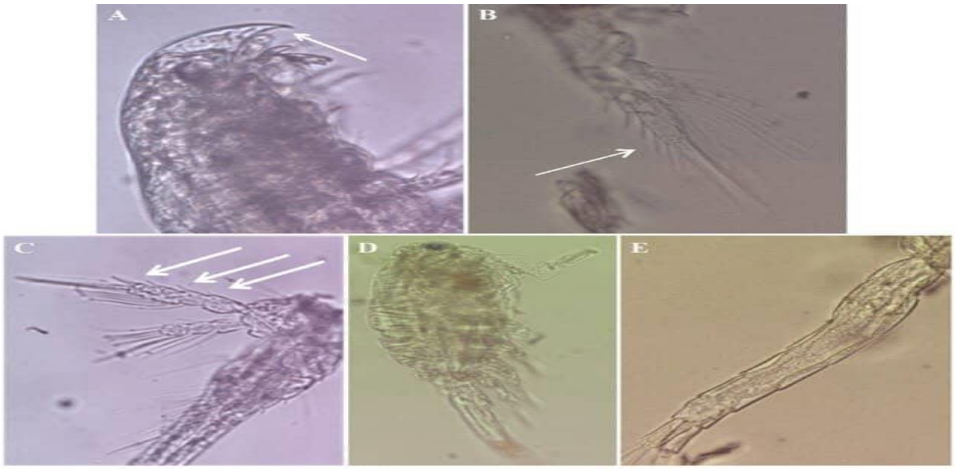


الأنثى :(A) الجبهة من الناحية الظهرية، (B) القرن الاستشعاري الأول(A1) ويتكون من 13 قطعة، (C) الرجل السباحية الأولى(P1)، (D) الرجل السباحية الثانية (P2). الذكر: (E) الجبهة من الناحية

الظهرية ، (F) القرن الاستشعاري الأول(A1)، (G) الرجل السباحية الأولى(P1)، (H) الرجل السباحية الثانية(P2).



(B) أنثى Oithona davisae الشكل العام للجسم (المظهر الخارجي) مع البيوض، (C) الفك السفليمع أشواك طرفية، (D) الخطم(Rustrum)، (E) P3 الرجل السابحة الثالثة وتشير الأسهمالأشواك الخارجية للفرع الخارجي، (F) الفك العلوي الأول.



(A) منظر جانبي لمنقار الأنثى، (B) الساق الثانية للسباحة، (C) الساق الرابعة للسباحة مع أشواك الزوائد الخارجية (3أسهم)،(D) الذكر، (E) البرسوم.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- تم من خلال هذا البحث تسجيل نوع جديد للفونا البحرية السورية هو ***Oithona davisae*.**

التوصيات:

- *الاستمرار في مثل هذا النوع من الأبحاث والدراسات بشكل دوري وذلك بهدف العثور على أنواع جدية أخرى تغني التنوع الحيوي البحري في المياه الشاطئية السورية.*

المراجع العربية:

[1] اختيار ،سمر ،2020. التوزع العمودي لغزارة الديدان البحرية وتركيبها النوعي في المياه السورية مقابل رأس ابن هانئ، مجلة جامعة حمص للبحوث والدراسات الإنسانية،ص20.

[2] الحنون ،كمال ،زيني ،أديب ،2017 . العوالق الحيوانية . مطبوعات جامعة اللاذقية،375 ص.

[3] الحنون ،كمال ،زيني ،أديب ، 2020 . عملي العوالق الحيوانية . مطبوعات جامعة اللاذقية، 165ص.

[4] بكر ،محمد ،نور الدين ،سيف الدين، 1992، دراسة أولية عن الهيدروكيمياء والعوالق الحيوانية في المياه الشاطئية السورية مقابل مدينة اللاذقية، أسبوع العلم الثاني والثلاثون، 26–28 / تشرين الثاني / 1992، جامعة دمشق، دمشق(سورية).

[5] حمامة ،ماجد1995 . دراسة العوالق الحيوانية في ساحل مدينة اللاذقية . رسالة لنيل درجة الماجستير في البيئة المائية الحيوانية ،كلية العلوم ،جامعة اللاذقية ،160ص.

[6] ضرغام ،هاني ، .1998دراسة العوالق الحيوانية في المياه الشاطئية لمدينة بانياس. أطروحة أعدت لنيل درجة الماجستير في البيئة المائية ، كلية العلوم ،جامعة اللاذقية ، 160ص

[7] ضرغام ،هاني ؛بكر ،محمد ؛نورالدين ،سيف الدين ، .1996تأثير بعض العوامل البيئية على تحولات الكتلة الحيوية للعوالق الحيوانية في المياه الشاطئية لمدينة بانياس . أسبوع العلم السادس والثلاثون، /27 تشرين الثاني 1996 /، جامعة حلب، حلب(سوريا)، الكتاب الثاني، الجزء الأول، ص351 –327 .

[8] ميا ،وسيم ، .2018دراسة تصنيفية بيئية للقشريات البلانكتونية (مفصليات الأرجل (Arthropoda) في المياه الشاطئية لمدينة طرطوس . رسالة لنيل درجة الماجستير في البيئة والتصنيف الحيواني، كلية العلوم، جامعة اللاذقية، 188ص.

المراجع الأجنبية:

[1] Carazzi, D., & Grandori, R. (1912). Ricerche sul plancton della Laguna Veneta. Premiata Società Cooperativa Tipografica.

[2] Dirgham, E., Baker, M., & Noureddine, S. (1992, November 7–13). A study on zooplankton in Tartous shores [Paper presentation]. The 32nd Science Week, Damascus University, Damascus, Syria. (In Arabic).

[3] Al HANOUN, K; HAMAMEH M. "New species from order Cyclopoida (Copepoda) and a study of its vertical distribution in the coastal zone of Jableh City", Latakia University Journal for research and scientific studies, biological sciences series, Vol.33,No.5,(In Arabic), 2011, 171-188

[4] Al HANOUN, K; HAMAMEH M. "Two New species from order (Calanoida) recording and study of their vertical distribution in the coastal waters of Syrian Arab countries" Journal of Studies (International Scientific Journal Court), Basic Sciences, Deanship of Scientific Research, Latakia University of Jordan,. Vol.39,No.1,(In Arabic), 2013,54-59.

[5] HAMAMEH, M., "Vertical distribution of Zooplankton under influence some major environmental factors in coastal zone of Jableh City" Thesis prepared for a PhD in Biological Sciences, Faculty of Science, University,(In Arabic), 2014, 402.

[6] H. B. Hasan. "Influence of pollution with sewage water on qualitative and quantitative changes of zooplankton in coastal waters of Latakia City", Master's thesis, Faculty of Science, Latakia University. Latakia. Syria, (In Arabic), 2023.

[7] Sioko-Frangou, B., Atienza, A. M., & Zervoudaki, S. (2019). Oligotrophication trends and zooplankton community dynamics in the Mediterranean Sea. Marine Ecology Progress Series, 615, 45-58.

[8] Boxshall, G. A., & Halsey, S. H. (2004). An introduction to copepod diversity. The Ray Society.

[9] Dussart, B. H., & Defaye, D. (2001). Introduction to the Copepoda (2nd ed.) Backhuys Publishers.

[10] Mauchline, J. (1998). The biology of calanoid copepods (Vol. 33). Academic Press.

[11] Novikov, A. I. (2016). Climate change impacts on coastal and open ocean zooplankton communities. Journal of Marine Systems, 158, 112-125.

[12] Cornils, A., & Wend-Heckmann, B. (2015). First report of the planktonic copepod Oithona davisae in the northern Wadden Sea (North Sea): Evidence for recent invasion? Helgoland Marine Research, 69(2), 243-248.

[13] Svetlichny, L., Hubareva, E., & Khanaychenko, A. (2014). Salinity tolerance of alien copepods Acartia tonsa and Oithona davisae in the Black Sea. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 461, 201-208.

[14] WoRMS Editorial Board. (2026). World Register of Marine Species. VLIZ. https://www.marinespecies.org doi:10.14284/170.

[15] Sars, G. O. (1919–1921). An Account of the Crustacea of Norway: Copepoda - Supplement (Vol. 7). Bergen Museum.

[16] Razouls, C., Desreumaux, N., Kouwenberg, J., & de Bovée, F. (2005–2026). Biodiversity of Marine Planktonic Copepods (morphology, geographical distribution and biological data). Sorbonne University, CNRS. http://copepodes.obs-banyuls.fr/en

[17] Lakkis, S., & Kouyoumjian, H. (1975). Observations sur la composition et l'abondance du zooplankton aux embouchures de Beyrouth. Rapports et Procès-Verbaux des Réunions - Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Mer Méditerranée, 22(9), 107–108.

[18] Toklu-Alıçlı, B., & Sarıhan, E. (2016). Seasonal changes of zooplankton species and groups composition in İskenderun Bay (North East Levantine, Mediterranean Sea). Pakistan Journal of Zoology, 48(5), 1395–1405.

[19] Ambler, J. W., & Flinks, J. (2015). [Geographical distribution and morphological characteristics of Oithona davisae via ballast water]. Publisher unknown.

[20] Ferrari, F. D., & Orsi, J. J. (1984). Oithona davisae, a new cyclopoid copepod of the family Oithonidae from the Sacramento-San Joaquin Estuary, California. Journal of Crustacean Biology, 4(1), 106–126.

[21] Gifford, S. M., Rollwagen-Bollens, G., & Bollens, S. M. (2007). Mesozooplankton omnivory in the upper San Francisco Estuary. Marine Ecology Progress Series, 348, 279–290. doi.org.

[22] U.S. Geological Survey (USGS). (2018). National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data. USGS Techniques of Water-Resources Investigations, Book 9, Handbooks for Water-Resources Investigations.

[23] APHA, AWWA, and WEF. (2023). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 24th Edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington DC.

الصباغة الكهروكيميائية غير المباشرة لصبغة الانديغو باستخدام معقد TEA–Fe على مسرى الغرافيت

محمود مصطفى بركات أ.د. صالح الرحيل د. صبا ناصيف
قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة حمص– حمص– سوريا

الملخص

يُعد الإنديغو من أهم الأصباغ الحوضية المستخدمة في صباغة الألياف القطنية، إلا أن إرجاعه إلى الشكل القابل للذوبان في الماء يعتمد تقليدياً على عوامل مرجعة أهمها ثنائي ثيونيت الصوديوم، والتي تسبب مشكلات بيئية نتيجة تكوين نواتج ثانوية ملوثة. لذلك هدفت هذه الدراسة إلى تقييم إمكانية استخدام الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر كبديل صديق للبيئة في صباغة الإنديغو باستعمال معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين (TEA–Fe) كوسيط ناقل للإلكترونات ومسرى الغرافيت ككاثود. أُجريت عملية الإرجاع في وسط قلوي ثم استُخدم محلول الليوكو–إنديغو الناتج في صباغة أقمشة قطنية بنسبة 100% منسوجة ومبيضة بطريقة الغمر–الأكسدة، مع دراسة تأثير تركيز الصبغة (0.5% – 1%– 2% من وزن القماش)، وتأثير كمية هيدروكسيد الصوديوم في حمام الصباغة(11–13–15–17 g/L) ، إضافة إلى دراسة قابلية إعادة تدوير الحمام الصباغي لخمس دورات متتالية. وتم تقييم جودة الصباغة من خلال قياسات الانعكاس الطيفي وحساب الشدة اللونية (K/S) وإحداثيات اللون(CIELAB) ، فضلاً عن اختبارات الثباتية للغسيل والضوء والاحتكاك الجاف والرطب. أظهرت النتائج أن زيادة تركيز الإنديغو أدت إلى ارتفاع ملحوظ في قيم الشدة اللونية وانخفاض قيم النصوع، مما يشير إلى الحصول على ألوان أكثر عمقاً، كما تحسنت ثباتية الضوء عند التراكيز المرتفعة مع انخفاض نسبي في ثباتية الاحتكاك. كما تبين أن زيادة كمية هيدروكسيد الصوديوم أدت إلى انخفاض شدة اللون المكتسب مع المحافظة على ثباتية الغسيل والاحتكاك وتحسن ثباتية الضوء. وأظهرت تجارب إعادة التدوير إمكانية إعادة استخدام الحمام الصباغي خمس مرات متتالية مع الحفاظ على

فعالية عملية الصباغة. وتؤكد هذه النتائج أن الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر باستخدام معقد–TEA) (Feومسرى الغرافيت يمثل بديلاً واعداً للطرائق التقليدية في صباغة الإنديغو، لما يوفره من مزايا بيئية واقتصادية مع إمكانية إعادة استخدام الحمام الصباغي والحصول على خواص لونية وثباتية جيدة.

الكلمات المفتاحية:

الإنديغو، الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر، معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين(TEA–Fe) ، مسرى الغرافيت، الشدة اللونية، إعادة تدوير حمام الصباغة.

Indirect Electrochemical Dyeing of Indigo Using a TEA–Fe Complex on a Graphite Electrode

Abstract

Indigo is one of the most important vat dyes used for dyeing cellulose fibers. However, its reduction to the water-soluble form traditionally relies on sulfur-based reducing agents, particularly sodium dithionite, which cause environmental concerns due to the generation of polluting sulfur-containing by-products. Therefore, this study aimed to evaluate the feasibility of indirect electrochemical reduction as an environmentally friendly alternative for indigo dyeing using an iron–triethanolamine (TEA–Fe) complex as an electron-transfer mediator and a graphite electrode as the cathode. The reduction process was carried out in an alkaline medium, and the resulting leuco-indigo solution was used to dye woven and bleached 100% cotton fabrics through successive immersion–oxidation cycles. The effects of dye concentration (0.5% - 1% - 2% owf), sodium hydroxide concentration in the dye bath (11-13-15-17 g/L), and dye bath recyclability over five consecutive cycles were investigated. Dyeing performance was evaluated through reflectance measurements, color strength (K/S), CIELAB color coordinates, and color fastness tests to washing, light, and dry and wet rubbing. The results showed that increasing the indigo concentration significantly increased the color strength and decreased the lightness values, indicating deeper shades, while light fastness improved at higher dye concentrations with a slight reduction in

rubbing fastness. Increasing the sodium hydroxide concentration resulted in lower color strength values while maintaining washing and rubbing fastness and slightly improving light fastness. The recycling experiments demonstrated that the dye bath could be reused for five consecutive cycles while maintaining effective dyeing performance. These findings confirm that indirect electrochemical reduction using the TEA–Fe complex and a graphite electrode represents a promising alternative to conventional indigo dyeing methods, have environmental and economic advantages, together with the possibility of dye bath reuse while maintaining satisfactory color and fastness properties.

Keywords: Indigo, Indirect Electrochemical Reduction, TEA–Fe Complex, Graphite Electrode, Color Strength (K/S), Dye Bath Recycling.

المقدمة:Introduction

تُعد صبغة الإنديغو من أكثر الأصباغ استخدامًا في صباغة الألياف السليلوزية، حيث تحتل حصة كبيرة من أصباغ النسيج بفضل ما تتمتع به من خصائص ثباتية ممتازة تجاه الضوء والغسيل بالماء وعمليات التبييض بالكلور، الأمر الذي جعلها الصبغة الرئيسة المستخدمة في صناعة أقمشة الجينز[1]. إلا أن عدم ذوبان الإنديغو في الماء يشكل تحديًا تقنيًا في عمليات الصباغة، إذ يتطلب استخدامها إرجاعها أولًا إلى الشكل المرجع القابل للذوبان في الماء والمعروف باسم (ليوكو–إنديغو). ويتمتع هذا الشكل بقابلية عالية للنفاذ والارتباط بالألياف السليلوزية، ثم يُعاد أكسدته بعد عملية الصباغة بواسطة الأكسجين الجوي ليسترجع شكله الأصلي غير المنحل، مما يؤدي إلى تثبيت اللون على الألياف[2]. تُعد عملية إرجاع الإنديغو إلى ليوكو–إنديغو الخطوة الأساسية والأكثر أهمية في عملية الصباغة حيث يُستخدم ثنائي ثيونيت الصوديوم ($Na_2S_2O_4$)، المعروف صناعيًا باسم «مسحوق التأمين»، على نطاق واسع كعامل مرجع في هذه العملية نظرًا لانخفاض تكلفته وسهولة استخدامه وتوافره التجاري. وعلى الرغم من هذه المزايا، فإن استعماله يؤدي إلى نشوء مشكلات بيئية ملحوظة، إذ تتولد أثناء عملية الاختزال نواتج ثانوية كبريتية مختلفة مثل الكبريتات والكبريتيدات السامة، والتي تسهم في تلوث المياه والهواء وتزيد من العبء البيئي المرتبط بصناعةالصباغة [3],[4].

وفي إطار التوجه نحو تطوير تقنيات أكثر استدامة وصداقة للبيئة، تم اقتراح العديد من البدائل لثنائي ثيونيت الصوديوم، بما في ذلك مركبات α –هيدروكسي كيتون، وأملاح الهيدروكسي ألكيل سلفونات، وبعض أنواع السكريات وغيرها من العوامل المرجعة [3],[5],[6],[7],[8]. إلا أن معظم هذه البدائل تعاني من محدودية القدرة الإرجاعية أو ارتفاع التكلفة، مما يحد من إمكانية تطبيقها على نطاق صناعي واسع. لذلك تبرز الحاجة إلى تطوير طرائق عملية وفعالة لإرجاع الإنديغو، قادرة على تقليل استهلاك العوامل المرجعة التقليدية وتحقيق متطلبات السلامة البيئية دون التأثير في جودة الصباغة[9]. لذا كان الإرجاع الكهركيميائي بديلًا واعدًا للطرائق التقليدية المعتمدة على استخدام كميات كبيرة من العوامل المرجعة الكيميائية [10],[11]. وتتمثل ميزة هذه التقنية في إمكانية تزويد صبغة الإنديغو بالإلكترونات اللازمة

للإرجاع بواسطة التيار الكهربائي، مع إنتاج غاز الهيدروجين كناتج ثانوي رئيسي، مما يسهم في الحد من الملوثات الناتجة عن المواد الكيميائية التقليدية [12]. وقد حظيت تقنيات الإرجاع الكهركيميائي للإنديغو باهتمام متزايد خلال السنوات الأخيرة، حيث تم تطوير طريقتين أساسيتين هما الاختزال الكهركيميائي المباشر والاختزال الكهركيميائي غير المباشر. ففي الطريقة المباشرة تنتقل الإلكترونات مباشرة من سطح المسرى إلى جزيئات الصبغة، إلا أن كفاءة هذه الطريقة تبقى محدودة بسبب ضعف انتقال الكتلة بين سطح المسرى وجزيئات الصبغة الموجودة في المحلول، مما يحد من إمكانية تطبيقها على نطاق صناعي واسع[13]. أما في الطريقة غير المباشرة، فيُستخدم وسيط ناقل للإلكترونات (Redox Mediator) بين المسرى والصبغة، حيث يُختزل الوسيط أولًا عند سطح المسرى ثم ينقل الإلكترونات إلى جزيئات الإنديغو. ويسهم هذا الأسلوب في تحسين كفاءة الإرجاع وتقليل القيود المرتبطة بانتقال الكتلة، مما يجعله من أكثر التقنيات الواعدة لتطبيقات الصباغة الصناعية المستدامة[14].

استخدمت العديد من الدراسات عدد من الوسائط الناقلة للإلكترون في عمليات الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر للإنديغو من أبرزها مشتقات الأنثراكينون، و الأليزارين [15] ، ومركبات النفثوكينون مثل اللوسون[16]، حيث أظهرت جميعها كفاءة جيدة في إرجاع الإنديغو ضمن الأوساط قلوية مرتفعة وكمونات إرجاع عالية. في حين أثبتت معقدات الحديد كوسيط كهركيميائي كفاءة ملحوظة في إرجاع الإنديغو. ومن بين هذه الوسائط معقدات الحديد حيث تم إرجاع الإنديغو على مسرى من ألياف الكربون بوجود معقد حديد–ثلاثي الإيثانول أمين(Fe–TEA) [17] ، كما أظهرت معقدات الحديد–غلوكونات كفاءة أكبر من المعقدات الثنائية المحتوية على الحديد والكالسيوم [18]. كما قامت دراسة أخرى بإضافة غلوكونات الكالسيوم إلى معقد حديد–ثلاثي الإيثانول أمين والحصول على بنية أكثر تعقيدا للوسيط المستخدم في إرجاع الإنديغو مع تطبيق الأمواج فوق الصوتية الأمر الذي ساهم في تسريع عملية الإرجاع [19]. على الرغم من تعدد الدراسات التي تناولت معقدات الحديد كوسائط في الإرجاع الكهركيميائي للإنديغو، ما زالت الحاجة قائمة إلى تقييم أداء معقد TEA–Fe على مسرى الغرافيت ودراسة تأثير شروط مختلفة على جودة الصباغة وإمكانية إعادة استخدام الحمام الصباغي.

هدف البحث وأهميته:Research Aim and Importance

يهدف هذا البحث إلى دراسة الإرجاع والصباغة الكهركيميائية غير المباشرة لصبغة الإنديغو باستخدام معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين (TEA–Fe) ومسرى الغرافيت ضمن أوساط قلوية مختلفة، بوصفها تقنية بديلة للطرائق التقليدية المعتمدة على ثنائي ثيونيت الصوديوم. وتكمن أهمية الدراسة في تطوير طريقة صباغية أكثر استدامة وصداقة للبيئة من خلال الاستفادة من الإلكترونات الناتجة عن التيار الكهربائي بدلًا من المواد المرجعة الكيميائية، مع تقييم كفاءة الصباغة وجودة الأقمشة المصبوغة تحسين الجدوى الاقتصادية من خلال إمكانية إعادة استخدام الحمام الصباغي.

الجزء العملي (Experimental Section):

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

1- ميزان تحليلي حساس بدقة تصل إلى (0.0001gr) نوع Sartorius.
2- ميزان حرارة لمُراقبة درجة حرارة التَّفاعل.
3- سخَّانة مُزودة بمُحرك مغناطيس نوع AREC.
4- مقياس أفوميتر DT9205 يعمل ضمن مجال 20A–200µA.
5- مغذية تيار كهربائي DCPower إنتاج شركة PROMAX تعمل ضمن مجال كمون 12V ومجال تيار كهربائي3A.
6- بياشر بسعة 100ml.
7- استخدام فلاتر محاقن فائقة الترشيح (Syring Filters) نايلونية بقطر 25mm وبقطر مسام 0.45µm.
8- مساري من الغرافيت.
9- دوارق تحضير وبياشر مختلفة.
10- جهاز اختبار الثباتية للاحتكاك الجاف والرطب إنتاج SDLinternational
11- جهاز قياس ثباتية اللون للضوء إنتاج SDLinternational ، مصدر إضاءة مصباح نوع Mercury blended tungsten fluorescent(MBTF)
12- جهاز قياس ثباتية اللون للغسيل Rotawash شركة SDLinternational

13-جهـاز قيـاس الشـدة اللونيـة (Benchtopspectrophotometer) نسـخة(colori5DV) انتاج شركة (GretagMacbeth) مصدر ضوء مصباح D65 زاوية رؤيا 10°

المواد الكيميائية المستخدمة:

- $FeSO_4.7H_2O$ انتاج شركة TITAN BIOTECH LTD بنقاوة 99%
- TEA انتاج شركة TITAN BIOTECH LTD بنقاوة 85%
- NaOH انتاج شركة SIGMA–ALDRICH بنقاوة (98–100.5%)
- Na_2SO_4 انتاج شركة SIGMA–ALDRICH بنقاوة 99%
- مسحوق صبغة Indigo انتاج شركة SIGMA–ALDRICH بنقاوة 95%
- $Na_2S_2O_4$ تجارية

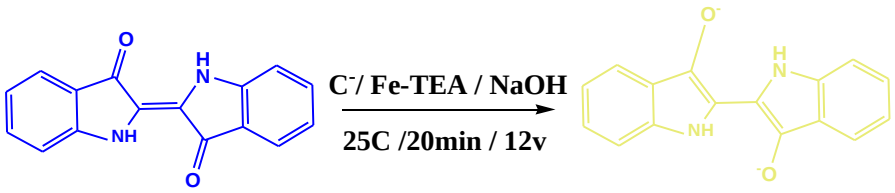
تحضير معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين (Fe–TEA) :

حُضر (1L) من معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين (Fe–TEA) بنسبة مولية (Fe:TEA = 1:11)في وسط قلوي يحتوي على هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (13.4g/l). في البداية أُذيبت الكمية المطلوبة من هيدروكسيد الصوديوم في (100ml) من الماء المقطر، ثم أضيف إليها (56.6ml) من ثلاثي الإيثانول أمين (TEA) مع التحريك المستمر حتى الحصول على محلول متجانس، وفي وعاء منفصل، أُذيبت كمية(9.26g) من كبريتات الحديد الثنائي سباعية الإماهة($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) في كمية مناسبة من الماء المقطر ثم أُضيف هذا المحلول تدريجياً إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم وثلاثي الإيثانول أمين تدريجيًا تحت التحريك المستمر، واستمر التحريك لمدة 20 دقيقة لضمان اكتمال تكوين المعقد واختفاء أي راسب محتمل من هيدروكسيد الحديد .بعد ذلك نُقل المحلول إلى دورق حجمي سعة (1L) وأُكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة، ثم تُرك تحت التحريك لمدة 90 دقيقة إضافية للحصول على معقد متجانس ومستقر أُستخدام لاحقاً كوسيط ناقل للإلكترونات في عملية الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر لصبغة الإنديغو [20].

تصميم الخلية الكهركيميائية:

أُجريت عملية الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر للإنديغو باستخدام خلية كهروكيميائية مقسمة مكونة من حجرتين، إحداهما للكاثوليت والأخرى للأنوليت، بسعة 100 مل لكل حجرة. تم ربط الحجرتين بواسطة جسر ملحي عبارة عن أنبوب بلاستيكي مملوء بمحلول يحتوي على هيدروكسيد الصوديوم وملح غلوبر، وذلك لضمان انتقال الأيونات والمحافظة على الاتزان الكهربائي بين نصفي الخلية. استُخدمت ثلاثة مساري من الغرافيت ككاثود، بقطر(7mm) وطول مغمور في المحلول مقداره (2cm) لكل مسرى، في حين استُخدم مسرى غرافيت واحد بالأبعاد نفسها كأنود. وتم تزويد الخلية بالتحريك المستمر بواسطة محرك مغناطيسي لضمان تجانس المحلول وتحسين انتقال الكتلة أثناء التفاعل.

احتوى محلول الكاثوليت على محلول معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين (TEA–Fe) المحضر مسبقًا بالإضافة إلى الكمية المطلوبة من صبغة الإنديغو، بينما احتوى محلول الأنوليت على محلول المعقد نفسه دون إضافة الصبغة. وقد زُودت الخلية بتيار كهربائي مستمر باستخدام مغذية مخبرية، مع مراقبة شدة التيار أثناء التجربة بواسطة جهاز أفومتر رقمي. تمت متابعة عملية الإرجاع من خلال مراقبة التغير اللوني للمحلول، حيث تحول لون الإنديغو من الأزرق إلى الأصفر الدال على تكوين الشكل المرجع القابل للذوبان (ليوكو–إنديغو). وبعد اكتمال عملية الإرجاع استُخدم المحلول الناتج في صباغة الأقمشة القطنية وفق طريقة الغمر–الأكسدة المتعاقبة، ثم أُجريت اختبارات الشدة اللونية والثباتية لتقييم جودة الصباغة.



Indigo **Leuco-Indigo**

تجارب الصباغة:

- **الصباغة باستخدام تراكيز مختلفة من صبغة الانديغو**

أُجريت عمليات الصباغة باستخدام عينات قطنية وزن كل منها (1g) ، وبنسبة حمام صباغي بلغت (1:40)، حيث استُخدم (40ml) من محلول الصباغة لكل عينة. ولتقييم تأثير تركيز الإنديغو في خصائص الصباغة، استُخدمت ثلاثة تراكيز مختلفة من الصبغة هي (0.5% و1% و2%) من وزن القماش، بما يقابل أوزانًا مقدارها (0.005g و0.01 و0.02) من صبغة الإنديغو على التوالي، أُجريت عملية الإرجاع الكهركيميائي عند جهد ثابت مقداره (12V) لمدة 20 دقيقة، تراوحت شدة التيار أثناء عملية الاختزال بين(13mA–18). بعد إتمام عملية الإرجاع الكهركيميائي وتحويل الإنديغو إلى شكله المرجع القابل للذوبان (ليوكو–إنديغو)، أُجريت الصباغة بطريقة الغمر–الأكسدة المتعاقبة عند درجة حرارة الغرفة (20C°–25). تضمنت العملية خمس دورات متتالية من الغمر، استمرت كل منها 3 دقائق، ثم خمس دورات أكسدة هوائية مدة كل منها دقيقتان. وبعد انتهاء آخر دورة، تُركت العينات في الهواء لمدة 20 دقيقة لضمان اكتمال أكسدة الصبغة وتثبيتها على الألياف، ثم غُسلت بالماء المقطر البارد، ثم الغسل بمحلول حمض الخل بتركيز 10%، ثم شُطفت مرة أخرى بالماء المقطر البارد.

- **الصباغة باستخدام كميات مختلفة من هيدروكسيد الصوديوم:**

أُجريت مجموعة من التجارب عند أربعة تراكيز مختلفة من هيدروكسيد الصوديوم في حوض الصباغة، هي: (g/l 11 و13 و15 و17). وفي جميع التجارب استُخدم (40ml) من محلول الكاثوليت الحاوي على معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين(TEA–Fe) ، مع إضافة (0.005g) من صبغة الإنديغو، مع المحافظة على نسبة حمام صباغي مقدارها (1:40). أُجريت عملية الإرجاع الكهركيميائي عند جهد ثابت مقداره (12V) لمدة 20 دقيقة، حتى التحول الكامل للإنديغو إلى شكله المرجع القابل للذوبان في الماء (ليوكو–إنديغو). بعد ذلك غُمِّرت عينة قطنية نظيفة ومبيضة ومجهزة مسبقاً وزنها (1g) في الحمام الصباغي، وأُجريت عملية الصباغة بطريقة الغمر–الأكسدة المتعاقبة، بواقع خمس دورات غمر مدة كل منها 3 دقائق، ثم خمس دورات أكسدة هوائية مدة كل منها دقيقتان، عند درجة حرارة تراوحت بين (20C°–25). تراوحت شدة

التيار أثناء عملية الاختزال بين(13–18mA). بعد انتهاء عملية الصباغة، تُركت العينات في الهواء لمدة 20 دقيقة لضمان اكتمال أكسدة الصبغة وتثبيتها على الألياف، ثم غُسلت بالماء المقطر البارد، ثم الغسل بمحلول حمض الخل بتركيز 10%، وأخيرًا شُطفت بالماء المقطر البارد قبل إخضاعها للاختبارات اللونية واختبارات الثباتية.

- **تجربة إعادة تدوير حمام الصباغة:**

أُجريت تجارب إعادة تدوير حمام الصباغة بهدف تقييم إمكانية إعادة استخدام الوسيط المختزل (TEA–Fe)والمحافظة على كفاءة العملية الصباغية خلال دورات تشغيل متتالية. في **الدورة الأولى**، استُخدم (40 ml) من محلول الكاثوليت المحتوي على معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين، وأضيف إليه (0.005 g) من صبغة الإنديغو، مع المحافظة على نسبة حمام صباغي مقدارها (1:40). أُجريت عملية الإرجاع الكهركيميائي عند جهد ثابت مقداره (12 V) لمدة 20 دقيقة حتى التحول الكامل للإنديغو إلى شكله المرجع القابل للذوبان (ليوكو–إنديغو). بعد ذلك، صُبغت عينة قطنية نظيفة ومبيضة ومجهزة مسبقاً وزنها (1g) بطريقة الغمر–الأكسدة المتعاقبة، بواقع خمس دورات غمر مدة كل منها 3 دقائق، تتخللها خمس دورات أكسدة هوائية مدة كل منها دقيقتان، عند درجة حرارة تراوحت بين (20–25C°). وبعد انتهاء عملية الصباغة تُركت العينة في الهواء لمدة 20 دقيقة لضمان اكتمال الأكسدة، ثم غُسلت بالماء المقطر البارد، تلاه الغسل بمحلول حمض الخل بتركيز 10%، وأخيرًا شُطفت بالماء المقطر. لإجراء دورة إعادة التدوير، أُكسد الليوكو–إنديغو المتبقي في الحمام الصباغي وتحول إلى الإنديغو غير المنحل، ثم فُصل بالترشيح باستخدام مرشح محاقن للحصول على الرشاحة المحتوية على محلول الوسيط المعاد تدويره. بعد ذلك أضيفت كمية جديدة من صبغة الإنديغو مقدارها (0.005g) إلى الرشاحة، مع تعويض الفاقد في حجم الحمام بإضافة كمية مناسبة من الماء المقطر للمحافظة على ثبات نسبة الحمام الصباغي. ثم أُعيدت عملية الإرجاع والصباغة تحت الشروط نفسها المستخدمة في الدورة الأولى. كررت عملية إعادة التدوير بالطريقة ذاتها لخمس دورات متتالية، مع تقييم جودة الصباغة الناتجة في كل دورة من خلال قياسات الشدة اللونية واختبارات الثباتية، وذلك لتحديد مدى استقرار الوسيط وقابلية إعادة استخدامه في عمليات الصباغة المتعاقبة

- **قياس الخصائص اللونية واختبارات الثباتية:**

تم تقييم جودة الصباغة من خلال قياس الإحداثيات اللونية وفق نظام CIELABباستخدام جهاز قياس اللون تحت مصدر الإضاءة القياسي D65 وزاوية مراقب 10°. وقد تم اعتماد المعاملات اللونية التالية في توصيف العينات المصبوغة:

*L: درجة النصوع أو الفاتحية، وتتراوح قيمتها بين (0) للأسود التام و(100) للأبيض التام.

*a: المحور اللوني الأحمر–الأخضر، حيث تشير القيم الموجبة إلى الميل نحو الأحمر، بينما تشير القيم السالبة إلى الميل نحو الأخضر.

*b: المحور اللوني الأصفر–الأزرق، حيث تمثل القيم الموجبة ميلاً نحو الأصفر والقيم السالبة ميلاً نحو الأزرق.

*C (Chroma) : تمثل درجة تشبع اللون أو نقاوته اللونية، وكلما ازدادت قيمتها دلّ ذلك على لون أكثر حيوية وإشباعاً.

h° (Hue Angle): زاوية اللون التي تعبر عن طبيعة اللون السائد ضمن الفضاء اللوني.

ΔE: الفارق اللوني الكلي بين عينتين، ويُستخدم لتقدير مدى إمكانية تمييز الاختلاف اللوني بصرياً.

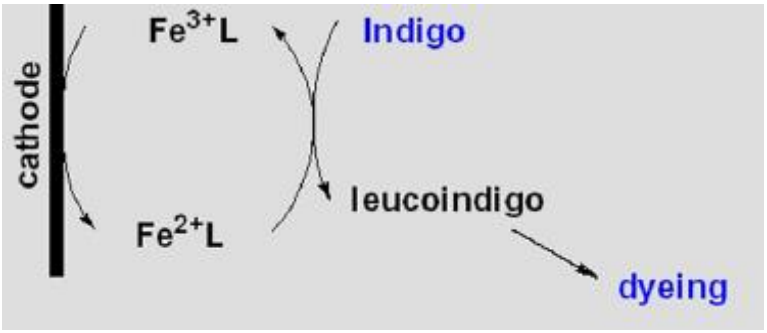
K/S: معامل كوبلكا–مونك(Kubelka–Munk) ، ويُعد مؤشراً على شدة اللون وكفاءة تثبيت الصبغة على الألياف، إذ تزداد قيمته بازدياد عمق اللون [21].

كما تم تقييم ثباتية اللون للغسيل، والضوء، والاحتكاك الجاف، والرطب. أُجري اختبار ثباتية الغسيل وفق المواصفة القياسية ISO 105–C06باستخدام الفئة S1B. واستُخدم مسحوق غسيل تجاري يتكون من ألكيل بنزين سلفونات (15%)، وبيركربونات الصوديوم (0.8%)، وكلوريد الصوديوم (1%)، وكربونات الصوديوم، وكبريتات الصوديوم (10%)، بالإضافة إلى مستحلبات ومنصعات لونية ومكونات مساعدة أخرى. كما تم تقييم ثباتية الضوء وثباتية الاحتكاك الجاف والرطب وفق المواصفات القياسية المعتمدة ومقارنة النتائج بين العينات المختلفة.

النتائج والمناقشة:

دراسة تأثير تركيز صبغة الإنديغو في الصباغة الكهركيميائية غير المباشرة:

تعتمد عملية الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر للإنديغو على استخدام معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين (TEA–Fe) كوسيط ناقل للإلكترونات بين سطح المسرى وجزيئات الصبغة. فعند اختزال المعقد على سطح المسرى يكتسب إلكترونات تنتقل لاحقًا إلى جزيئات الإنديغو، مما يؤدي إلى تحويلها إلى الشكل المختزل القابل للذوبان في الماء (ليوكو–إنديغو). وبعد ارتباط هذا الشكل بالألياف القطنية يتأكسد مجددًا عند التعرض للهواء ليعود إلى صورته غير المنحلة داخل البنية الليفية. وتُسهم هذه الآلية في تحسين عملية نقل الإلكترونات مقارنة بالاختزال المباشر، مما يزيد من كفاءة الاختزال ويؤمن تحكمًا أفضل في العملية الصباغية. كما هو موضح بالشكل (1)



الشكل1 : آلية عمل معقد Fe–TEA كوسيط اختزال في الصباغة الكهركيميائية غير المباشرة للإنديغو.

ولتقييم تأثير تركيز الصبغة في جودة الصباغة الناتجة، أُجريت القياسات الطيفية عند تركيزين مختلفين من صبغة الإنديغو، حيث أظهرت نتائج قياسات الانعكاس الطيفي أن زيادة تركيز الصبغة من 0.5% إلى 2% أدت إلى تغيرات واضحة في الخصائص اللونية للأقمشة المصبوغة. فقد لوحظ ارتفاع ملحوظ في قيمة (K/S) التي تعبر عن شدة اللون وكفاءة الصباغة، ويُعزى ذلك إلى ازدياد كمية الصبغة المترسبة والمثبتة على الألياف القطنية. وقد ترافق ذلك مع انخفاض واضح في قيمة النصوع(L*) ، مما يدل على زيادة قتامة اللون وازدياد عمقه اللوني عند التراكيز

المرتفعة.

كما بينت قيم الإحداثيات اللونية (a*) و (b*)حدوث تغير تدريجي في طبيعة اللون، حيث انتقل اللون من الأزرق الصافي عند التركيز المنخفض إلى أزرق مائل إلى الحمرة أو البنفسجي عند التركيز الأعلى. وتدعم قيمة فرق اللون الكلي ($\Delta E = 23.71$) هذه الملاحظة، إذ تشير إلى وجود اختلاف لوني كبير يمكن إدراكه بسهولة بالعين المجردة بين العينات المدروسة الموضحة بالشكل (2).



a b c

الشكل 2: تأثير تركيز الإنديغو في عملية الصباغة الكهركيميائية غير المباشرة باستخدام مسرى الغرافيت وبوجود معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين(TEA–Fe) حيث يمثل a 0.5% تركيز صبغة الانديغو من وزن القماش ، b 1% تركيز صبغة الانديغو من وزن القماش ، c 2% تركيز صبغة الانديغو من وزن القماش

أما فيما يتعلق بخصائص الثباتية، فقد أظهرت جميع العينات ثباتية ممتازة تجاه الغسيل، مما يدل على وجود ارتباط قوي بين جزيئات الصبغة والألياف القطنية بعد عملية الأكسدة، الأمر الذي يحد من انتقال الصبغة أو انحلالها أثناء الغسيل. كذلك تحسنت ثباتية الضوء عند زيادة تركيز الصبغة، حيث ارتفعت من الدرجة (4) إلى الدرجة (5)، وهي قيمة تُعد جيدة وفق معايير التقييم المتبعة [21] . ويمكن تفسير ذلك بزيادة التجمعات الجزيئية للصبغة على سطح الليف، مما يقلل من تأثير الإشعاع الضوئي ويحد من معدلات التحلل الضوئي. في المقابل، أظهرت نتائج الثباتية للاحتكاك، سواء الجاف أو الرطب، انخفاضًا عند التراكيز المرتفعة مقارنة بالتراكيز المنخفضة. ويُعزى ذلك إلى زيادة تراكم الصبغة على سطح الألياف وتكوّن طبقات أو تجمعات صبغية سطحية

لا تكون مرتبطة بالكامل بالبنية الداخلية لليف، مما يجعلها أكثر عرضة للإزالة الميكانيكية عند التعرض للاحتكاك. وتشير هذه النتائج إلى وجود توازن بين الحصول على شدة لونية مرتفعة والمحافظة على خصائص الثباتية الميكانيكية، الأمر الذي يجعل اختيار التركيز الأمثل للصبغة عاملًا مهمًا لتحقيق أفضل أداء صباغي. يبين الجدول (1) جميع قيم الخصائص اللونية وقيم الثباتية المدروسة عند التركيزين 0.5% و2% من صبغة الإنديغو.

جدول 1 :نتائج تأثير تركيز الإنديغو في الخواص اللونية والثباتية على الأقمشة القطنية المصبوغة كهركيميائياً بطريقة غير مباشرة.

تركيز العينة	L*	a*	b*	c*	h*	k/s	ΔE	الثبات للاحتكاك على المقياس الرمادي		الثبات للضوء	الثبات للغسيل على المقياس الرمادي	
								الجاف	الرطب		التلطيخ	تغير اللون
0.5%	42.24	−0.06	− 25.63	25.63	269.86	4.60	−	4/5	4/5	4	4/5	5
2%	19.34	4.85	− 21.92	22.45	282.48	15.68	23.71	3	2	5	4/5	5

دراسة تأثير كمية هيدروكسيد الصوديوم في الصباغة الكهركيميائية غير المباشرة:

دُرس تأثير تركيز الهيدروكسيد بأخذ القياسات للعيّنات ذات التركيز الأعلى من الهيدروكسيد (17g/l) كحد أعلى والتركيز الأدنى من الهيدروكسيد (11g/l) كحد أدنى، يظهر ذلك في النتائج الواردة في الجدول (2). نلاحظ أن زيادة تركيز هيدروكسيد الصوديوم في حوض الصباغة أدت إلى انخفاض ملحوظ في قيمة شدة اللون(K/S) ، مما يشير إلى تراجع كمية الصبغة المثبتة على الألياف القطنية وانخفاض كفاءة الصباغة عند التراكيز القلوية المرتفعة. وقد تأكد هذا الاتجاه من

خلال قيم النصوع (L*) التي ازدادت مع زيادة تركيز القلوي، وهو ما يدل على أن اللون أصبح أفتح وأقل عمقًا مقارنةً بالعينات المصبوغة عند التراكيز القلوية المنخفضة والموضحة بالشكل(3).

الشكل 3: تأثير كمية هيدروكسيد الصوديوم في عملية الصباغة الكهركيميائية غير المباشرة



d e f g

باستخدام مسرى الغرافيت وبوجود معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين(TEA–Fe) حيث يمثل
(d: 11g/l, e: 13 g/l, f:15 g/l, g:17g/l NaOH)

أما بالنسبة للإحداثيات اللونية، فقد بقيت قيم (b*) متقاربة نسبيًا بين العينات المختلفة، مما يدل على المحافظة على الطابع الأزرق المميز لصبغة الإنديغو. في المقابل، أظهرت قيم (a*) ازديادًا في الاتجاه السالب مع ارتفاع تركيز هيدروكسيد الصوديوم، مما يشير إلى انزياح طفيف للون نحو المنطقة الخضراء من الفضاء اللوني. كما سجلت قيمة التشبع اللوني (c*) انخفاضًا محدودًا عند التراكيز القلوية المرتفعة، وهو ما يتوافق مع انخفاض شدة اللون الناتجة عن تراجع كمية الصبغة الممتصة والمثبتة على الألياف .وأظهرت قيمة فرق اللون الكلي (ΔE = 7.52) وجود اختلاف لوني واضح بين العينات المدروسة يمكن تمييزه بسهولة بالعين المجردة، مما يؤكد التأثير المباشر لتركيز هيدروكسيد الصوديوم في المظهر اللوني النهائي للأقمشة المصبوغة. وفيما يتعلق بخواص الثباتية، فقد أظهرت العينات قيمًا متقاربة للثباتية تجاه الغسيل والاحتكاك الجاف والرطب، مما يدل على أن تغير قلوية الوسط ضمن المجال المدروس لم يؤثر بصورة

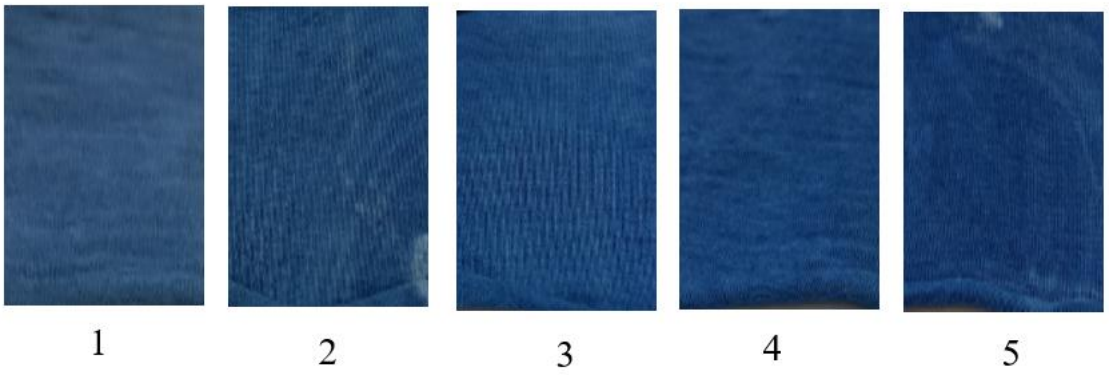
ملحوظة في مقاومة الصبغة للإزالة الميكانيكية أو للغسيل. في المقابل، لوحظ تحسن في ثباتية الضوء عند التراكيز القلوية الأعلى، إذ يمكن تفسير ذلك بأن زيادة تركيز هيدروكسيد الصوديوم تسهم في إزالة الجزيئات الصبغية السطحية ضعيفة التثبيت أو تساعد على إعادة ترتيب جزيئات الصبغة داخل البنية الليفية بصورة أكثر استقرارًا، الأمر الذي يرفع من مقاومتها لعمليات التحلل الضوئي ويعزز ثباتها تجاه التعرض للإشعاع الضوئي. كما أن القلوية المرتفعة جدًا قد تزيد من ذوبانية الليوكو–إنديغو وتقلل من ترسبه وإعادة أكسدته داخل الليف، مما يخفض كمية الصبغة المثبتة وبالتالي تنخفض قيمة K/S .

جدول 2: نتائج تأثير كمية هيدروكسيد الصوديوم في الخواص اللونية والثباتية على الأقمشة القطنية المصبوغة كهركيميائياً بطريقة غير مباشرة.

كمية NaOH	L*	a*	b*	c*	h*	k/s	ΔE	الثبات للاحتكاك على المقياس الرمادي		الثبات للضوء	الثبات للغسيل على المقياس الرمادي	
								الجاف	الرطب		التلطيخ	تغير اللون
11g/l	42.69	0.96	−29.97	29.98	271.83	4.92	−	4/5	4/5	2	4/5	5
17g/l	50.11	−0.19	−29.49	29.49	269.63	4.05	7.52	4/5	4/5	4	4/5	5

دراسة قابلية إعادة تدوير حمام الصباغة:

أظهرت نتائج الجدول (3) الذي يقارن بين نتائج الدورة الأولى كبداية والدورة الخامسة كنهاية، أن إعادة استخدام حمام الصباغة خلال خمس دورات متتالية لم تؤدِّ إلى انخفاض كفاءة الصباغة، بل على العكس لوحظ ازدياد تدريجي في شدة اللون، وهو ما انعكس في ارتفاع قيم (K/S) وانخفاض قيم النصوع (L*) عند الانتقال من الدورة الأولى إلى الدورة الخامسة. كما دعمت قيم فرق اللون الكلي (ΔE) هذه الملاحظة، حيث أشارت إلى وجود تغيرات لونية واضحة يمكن تمييزها بالعين المجردة بين العينات الناتجة عن الدورات المختلفة. موضحة بالشكل (4) .



الشكل 4: تأثير إعادة تدوير حمام الصباغة على المظهر اللوني للأقمشة القطنية المصبوغة بالإنديغو باستخدام الصباغة الكهركيميائية غير المباشرة باستخدام مسرى الغرافيت وبوجود معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين(TEA–Fe) حيث تمثل الأرقام من 1 إلى 5 عمليات الصباغة من الدورة الأولى إلى الدورة الخامسة على التوالي.

ويمكن تفسير هذا السلوك ببقاء كميات ضئيلة من صبغة الإنديغو في الحمام الصباغي بعد عمليات الأكسدة والترشيح المتعاقبة، مما يؤدي إلى تراكم تدريجي للصبغة في الوسط الصباغي وزيادة كمية الصبغة المترسبة على الألياف القطنية في الدورات اللاحقة. ونتيجة لذلك ازداد عمق اللون وشدته مع استمرار إعادة استخدام الحمام الصباغي. أما فيما يتعلق بخواص الثباتية، فقد أظهرت نتائج الغسيل والاحتكاك الجاف والرطب قيمًا متقاربة في جميع الدورات، مما يدل على احتفاظ العينات بمقاومتها للإزالة الميكانيكية ولعمليات الغسيل رغم تكرار استخدام الحمام الصباغي. في المقابل، لوحظ انخفاض تدريجي في ثباتية الضوء، حيث تراجعت من الدرجة (4) في الدورة الأولى إلى الدرجة (2) في الدورة الخامسة. ويُعزى ذلك إلى ازدياد تراكم جزيئات الصبغة على سطح الألياف خلال الدورات المتتالية، بحيث تصبح نسبة أكبر من الصبغة موجودة على السطح الخارجي للألياف أو مرتبطة بروابط أضعف مقارنة بالصبغة المترسبة داخل البنية الليفية، مما يجعلها أكثر عرضة للتحلل الضوئي عند التعرض للإشعاع الضوئي لفترات طويلة. تشير هذه النتائج إلى أن نظام الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر باستخدام معقد TEA–Fe يمتلك قابلية جيدة لإعادة الاستخدام، إذ حافظ الحمام الصباغي على كفاءته خلال خمس دورات متتالية، مع بقاء خصائص الثباتية للغسيل والاحتكاك ضمن مستويات مقبولة، رغم الانخفاض الملحوظ في ثباتية الضوء عند عدد الدورات المرتفع.

جدول 3 :نتائج تأثير إعادة تدوير حمام الصباغة على الخواص اللونية والثباتية على الأقمشة القطنية المصبوغة كهركيميائياً بطريقة غير مباشرة.

رقم الدورة	L*	a*	b*	c*	h*	k/s	ΔE	الثبات للاحتكاك على المقياس الرمادي		الثبات للضوء	الثبات للغسيل على المقياس الرمادي	
								الجاف	الرطب		التلطيخ	تغير اللون
الدورة الأولى	42.24	−0.06	−25.63	25.63	269.86	4.60	−	4/5	4	4	4/5	5
الدورة الخامسة	40.41	0.80	−29.40	29.41	271.55	7.36	4.27	4/5	4/5	2	4/5	5

عند مقارنة النتائج الحالية مع ما ورد في الأدبيات، يتبين أن ديثيونيت الصوديوم لا يزال عامل إرجاع فعالًا للإنديغو، وقد أظهرت الدراسات المنشورة قدرته على تحقيق قيم جيدة من الشدة اللونية وثباتية عند 7.41 تصل إلى k/sمناسبة للأقمشة القطنية. فعلى سبيل المثال، سجلت إحدى الدراسات قيم ، في حين تُظهر الدراسة الحالية أن نظام الإرجاع الكهروكيميائي غير [22]استخدام ديثيونيت الصوديوم من 4.60 عند K/S يمكن أن يعطي شدة لونية مرتفعة، إذ ارتفعت قيمة Fe–TEA المباشر باستخدام ،ومع ذلك، لا ينبغي تفسير هذه القيم على % تركيز 0.5% من الإنديغو إلى 15.68 عند تركيز 2 أنها مقارنة مباشرة للأداء، بسبب الاختلاف في ظروف الإرجاع والصباغة بين الدراسات. وتكمن أهمية النظام المقترح في استبدال عامل الاختزال الكيميائي بمصدر إلكترونات كهروكيميائي وإمكانية إعادة استخدام حمام الصباغة.

دراسة استهلاك الطاقة الكهربائية:

تم تقدير استهلاك الطاقة الكهربائية لعملية الاختزال الكهروكيميائي غير المباشر للنيلي اعتمادًا على شروط التشغيل الفعلية المستخدمة في الدراسة. أُجريت عملية الاختزال عند جهد ثابت قدره (12V) لمدة 20 دقيقة، بينما تراوحت شدة التيار المسجلة بين (13mA−18) وحُسبت الطاقة الكهربائية المستهلكة باستخدام العلاقة:

$$E = VIt$$

حيث تمثل E الطاقة الكهربائية المستهلكة وتقدر (Wh)، V الجهد المطبق بالفولت(v)، I شدة التيار بالأمبير(A)، t زمن التحليل الكهربائي بالساعة(h) [23].

وبناءً على ذلك، تراوحت الطاقة المستهلكة خلال عملية الاختزال الواحدة بين (0.052 Wh و0.072)، عند شدة تيار (13mA−18) ، على التوالي. وتشير هذه القيم إلى أن عملية الاختزال الكهروكيميائي تتطلب كمية منخفضة نسبيًا من الطاقة الكهربائية على المستوى المخبري. ومع ذلك، فإن تقييم الكفاءة الطاقية وإمكانية التطبيق الصناعي يتطلب دراسة استهلاك الطاقة بالنسبة إلى وحدة إنتاج محددة، مثل كمية النيلي المختزل أو كتلة القماش المصبوغ، إضافة إلى دراسة تأثير حجم الحمام، ومساحة الأقطاب، وكثافة التيار، ومعدل الإنتاج عند التوسع في الحجم. لذلك، تمثل القيم الحالية تقديرًا لاستهلاك الطاقة في النظام المخبري، ولا يمكن تعميمها مباشرة على العمليات الصناعية.

الاستنتاجات:

أظهرت نتائج الدراسة إمكانية تطبيق الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر لصبغة الإنديغو باستخدام معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين (TEA–Fe) ومسرى الغرافيت كبديل واعد للطرائق التقليدية المعتمدة على العوامل المرجعة الكبريتية. وقد بينت النتائج ما يلي:

1. أدى زيادة تركيز صبغة الإنديغو من 0.5% إلى 2% (على أساس وزن القماش) إلى زيادة ملحوظة في شدة اللون (K/S) وانخفاض قيم النصوع(L*) ، مما يشير إلى الحصول على درجات لونية أغمق وأكثر عمقاً. كما تحسنت ثباتية الضوء عند التركيز الأعلى، في حين انخفضت ثباتية الاحتكاك نتيجة ازدياد التراكم السطحي للصبغة على الألياف.
2. أدى ارتفاع القلوية إلى انخفاض شدة اللون المكتسب مع المحافظة على ثباتية الغسيل والاحتكاك، في حين أظهرت العينات المصبوغة عند القيم الأعلى من هيدروكسيد الصوديوم تحسناً في ثباتية الضوء.
3. أظهرت تجارب إعادة تدوير حمام الصباغة أن نظام الإرجاع الكهركيميائي المستخدم يمتلك قابلية جيدة لإعادة الاستخدام، حيث أمكن إعادة استخدام الحمام الصباغي خمس مرات متتالية مع المحافظة على فعالية عملية الصباغة. كما بينت النتائج زيادة تدريجية في شدة اللون نتيجة تراكم كميات ضئيلة من الصبغة في الحمام المعاد تدويره، مع بقاء ثباتية الغسيل والاحتكاك ضمن حدود مقبولة.
4. تؤكد النتائج أن الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر يمثل تقنية صديقة للبيئة وقابلة للتطبيق، لما يتميز به من تقليل الاعتماد على المواد المرجعة التقليدية الملوثة وإمكانية إعادة استخدام الوسط الصباغي لعدة دورات.

المراجع: Reference

1-Abdelileh M, Ticha MB, Meksi N, Dhaouadi H. An environmentally friendly indigo dyeing process using iron (II) gluconate as a reducing agent: Original scientific paper. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly. 2025 Apr 9;31(2):139-49.

2-Jahan R, Arju SN, Nahar K. A new approach to eco-friendly dyeing of cotton fabric with vat dyes using plant extract as natural reducing agents. Progress in color, colorants and coatings. 2023 Feb 1;16(1):83-96.

3-Behary N, Volle N. Durable textile dyeing/printing using natural indigo dyes and leaves, and Mayan-inspired blue indigo pigments. Colorants. 2025 Jan 14;4(1):2.

4-Shrwardi MH, Das SC, Al Mamun MA. A green approach of vat dyeing of cotton fabric with natural reducing agents. Heliyon. 2023 Sep 1;9(9).

5-Han, G. H. et al. Bio-indigo production in two different fermentation systems using recombinant Escherichia coli cells harboring a flavin-containing monooxygenase gene (fmo). Process Biochem 46, 788–791 (2011).

6-Mohtashim Q, Farooq S, Asim F. Investigation of process parameters for eco-friendly indigo dyeing of cotton fabric with reducing sugars. Pigment & Resin Technology. 2025 Feb 21;54(3):355-64.

7-ZHANG X, DAI Y, YANG X. Application of complex green reducing agents in indigo dyeing. Journal of Donghua University (English Edition). 2024;41(2):156.

8-NAKPATHOM M, SOMBOON B, NARUMOL N, MONGKHOLRATTANASIT R, CHITICHOTPANYA P, VUTHIGANOND N. Optimization of indigo dyeing on modal fabrics using thiourea dioxide as an environmentally friendly reducing agent. Journal of Metals, Materials and Minerals. 2025 Aug 26;35(3):e2345-.

9 -Saikhao, L., Setthayanond, J., Karpkird, T., Bechtold, T. & Suwanruji, P. Green reducing agents for indigo dyeing on cotton fabrics. Journal of Cleaner Production 197, 106–113 (2018).

10-Roessler, A. & Jin, X. State of the art technologies and new electrochemical methods for the reduction of vat dyes. Dyes Pigments 59,223–235 (2003).

11-Bechtold T, Pham T. Production scale test for indirect cathodic reduction of indigo opens a route for greener denim. Sustainable Materials and Technologies. 2023 Sep 1;37:e00699.

12-Bechtold, T., Turcanu, A. & Schrott, W. Dyeing behaviour of hydrogenated indigo in electrochemically reduced dyebaths. ColorTechnol 124, 324–330 (2008).

13-Roessler, A., Crettenand, D., Dossenbach, O., Marte, W. & Rys, P. Direct electrochemical reduction of indigo. Electrochim Acta 47,1989–1995 (2002).

14 -Roessler, A., Dossenbach, O., Marte, W. & Rys, P. Direct electrochemical reduction of indigo: process optimization and scale-up in a flow cell. J Appl Electrochem 32, 647–651 (2002).

15 -Turcanu A, Fitz-Binder C, Bechtold T. Indirect cathodic reduction of dispersed CI Vat Blue 1 (indigo) by dihydroxy-9, 10-anthraquinones in cyclic voltammetry experiments. Journal of electroanalytical chemistry. 2011 May 1;654(1-2):29-37.

16-Bechtold T, Aguilo-Aguayo N, Pham T. Cathodic reduction of 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone (lawsone) to generate 1, 2, 4-trihydroxynaphthalene as regenerable reducing agent for dispersed indigo. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2024 Jan 1;952:117989.

17-Xu YH, Li HF, Chu CP, Huang P, Ma CA. Indirect electrochemical reduction of indigo on carbon felt: process optimization and reaction mechanism. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2014 Jul 2;53(26):10637-43.

18-Bechtold T, Turcanu A. Fe3+--gluconate and Ca2+-Fe3+--gluconate complexes as mediators for indirect cathodic reduction of vat dyes–Cyclic voltammetry and batch electrolysis experiments. Journal of applied electrochemistry. 2004 Dec;34(12):1221-7.

19-Yi C, Tan X, Bie B, Ma H, Yi H. Practical and environment-friendly indirect electrochemical reduction of indigo and dyeing. Scientific reports. 2020 Mar 18;10(1):4927.

20-Kulandainathan MA, Muthukumaran A, Patil K, Chavan RB. Potentiostatic studies on indirect electrochemical reduction of vat dyes. Dyes and pigments. 2007 Jan 1;73(1):47-54.

21-Broadbent AD. Basic principles of textile coloration. Bradford, UK: Society of Dyers and Colorists; 2001.

22- Saikhao L, Setthayanond J, Karpkird T, Suwanruji P. Comparison of sodium dithionite and glucose as a reducing agent for natural indigo dyeing on cotton fabrics. InMATEC Web of Conferences 2017 Nov 29 (Vol. 108, p. 03001). EDP Sciences.

23- Abdelileh M, Manian AP, Rhomberg D, Ticha MB, Meksi N, Aguiló-Aguayo N, Bechtold T. Calcium-iron-D-gluconate complexes for the indirect cathodic reduction of indigo in denim dyeing: A greener alternative to non-regenerable chemicals. Journal of Cleaner Production. 2020 Sep 1;266:121753.

تمثيل قياسات يونغ المعممة و ظواهر التركيز و السلوك غير المحدود باستخدام توابع الشبكة

Representation of generalized Young measures, concentration phenomena, and unbounded behavior using grid functions.

اعداد : مخائيل عازار اشراف : أ.د منير مخلوف

الملخص:

ندرس في هذا العمل مسألة تمثيل السلوك الحدي لمتتاليات التوابع غير المحدودة، بما في ذلك ظواهر التركيز و التباعد نحو اللانهاية ضمن إطار غير قياسي يعتمد على التوابع الشبكية. بالرغم من أن قياسات يونغ الكلاسيكية تصف ظاهرة الاهتزاز للمتتاليات المحدودة إلا أنها غير كافية لتمثيل ظواهر التركيز و التباعد نحو اللانهاية. سنقدم إطاراً غير قياسي موحداً يسمح بوصف السلوك المحدود و غير المحدود انطلاقاً من تابع شبكي واحد. تتمثل النتيجة الرئيسية لهذا العمل في مبرهنة تمثيل موحد تبين أن تابعاً شبكياً واحداً يكفي لاستخلاص جميع مكونات الوصف الحدي، بما في ذلك قياس يونغ و قياس التركيز و قياسات الاتجاه نحو اللانهاية، و يعدّ هذا التمثيل امتداداً طبيعياً لنتائج بوتازي نحو الحالات التي تتجاوز الفرضية المحدودية.

الكلمات المفتاحية: التحليل غير القياسي ، التوابع الشبكية، قياسات يونغ، قياس التركيز، قياس الاتجاه نحو اللانهاية، مبرهنة التمثيل الموحد.

Abstract: In This work, we study the problem of representing the limiting behavior of sequences of unbounded functions, including concentration phenomena and escape-to-infinity, within a nonstandard framework based on grid functions. Although classical Young measures describe the oscillatory behavior of bounded sequences, they are not sufficient to represent concentration phenomena and escape-to-infinity. We introduce a unified nonstandard framework that describes both bounded and unbounded behaviors through a single grid function. The main result is a unified representation theorem showing that one grid function is sufficient to extract all components of the limiting description, including the Young measure, the concentration measure, and the directional measure at infinity. This representation provides a natural extension of Bottazzi's results beyond the boundedness assumption

Keywords: Nonstandard Analysis, grid function, Young measure, concentration measure, escape-to-infinity direction measure, unified representation theorem.

1. مقدمة:

تلعب ظواهر الاهتزاز و التركيز و التباعد نحو اللانهاية دوراً أساسياً في العديد من مسائل التحليل الرياضي و لا سيما في حساب التغيرات و المعادلات التفاضلية الجزئية و التحليل التابعي. غالباً ما تظهر هذه الظواهر عند دراسة النهايات لمتتاليات من التوابع التي لا تمتلك تقارباً قوياً، الأمر الذي يجعل الوصف النقطي التقليدي غير كافٍ لتمثيل سلوكها الحدي.

لقد شكلت قياسات يونغ أداة فعالة لوصف ظاهرة الاهتزاز في المتتاليات المحدودة. إلا أنها غير كافية لتمثيل ظواهر التركيز و التباعد نحو اللانهاية، نظراً لاعتمادها على الفرضيات المحدودية. من أجل ذلك، ظهرت قياسات يونغ المعممة التي تجمع بين قياس يونغ الكلاسيكي و قياس التركيز و قياسات الاتجاه عند اللانهاية، و بذلك أصبح من الممكن وصف السلوك الحدي للمتتاليات التي تتجاوز فرضية المحدودية، إلا أن هذا البناء يقوم على ثلاثية من القياسات يتم بناءها بصورة مستقلة، و لا يقدم تمثيلاً موحداً تستخلص فيه جميع هذه المكونات من كائن رياضي واحد. حيث أن التحليل غير القياسي: هو فرع من التحليل الرياضي يوسّع الأعداد الحقيقية إلى أعداد حقيقية زائدية تتضمن الأعداد اللامتناهية في الصغر و اللامتناهية في الكبر، و يتيح دراسة المفاهيم و المسائل الرياضية باستخدام هذه الأعداد مع الحفاظ على الخواص الأساسية للتحليل الكلاسيكي.

قدم التحليل غير القياسي إطاراً بديلاً لدراسة هذه الظواهر من خلال التوابع الشبكية، حيث بيّنت أعمال بوتازي أن التوابع الشبكية المحدودة تولد بصورة طبيعية قياسات يونغ الكلاسيكية، كما أظهرت هذه الأعمال وجود صلة وثيقة بين التحليل غير القياسي و نظرية قياسات يونغ، غير أنها اقتصرت على الحالة المحدودة، و لم تمتد إلى الحالة غير المحدودة، و بالتالي لم تقدم إطاراً موحداً لوصف التركيز و التباعد نحو اللانهاية.

2. هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى تطوير إطار غير قياسي موحد لدراسة السلوك الحدي للمتتاليات غير المحدودة، و ذلك من خلال:

1. بناء تمثيل موحد يجمع السلوكين المحدود و غير المحدود ضمن بناء رياضي واحد يعتمد على التوابع الشبكية.

2. توصيف ظواهر التركيز و التباعد نحو اللانهاية باستخدام مكونات غير قياسية تنطلق من تابع شبكي واحد.
3. بناء فضاء معمم موحد يجمع بين القيم المنتهية و فضاء الاتجاهات الحدية ضمن إطار طبولوجي مناسب.
4. توسيع نتائج بوتازي إلى الحالات التي تتجاوز فرضية المحدودية، بما يسمح بوصف السلوك الحدي للمتتاليات غير المحدودة.

3. تعاريف و مفاهيم أساسية:

سنستعرض بعض المفاهيم الأساسية و النتائج من التحليل غير القياسي التي ستكون مفيدة في هذا البحث(كولدبيلت [14] و أيضاً [7,6,5,4,1]).

لتكن $\Omega \subseteq \mathbb{R}^k$ مجموعة مفتوحة أو اللصاقة لمجموعة مفتوحة، سنذكر الفضاءات المتجهية الحقيقية الآتية:

- $C_b^0(\Omega)$ مجموعة كل التوابع المحدودة من $C^0(\Omega)$ و $\lim_{|x|\to\infty} f(x) = 0$.
- $C_c^0(\Omega)$ مجموعة كل التوابع من $C_b^0(\Omega)$ و دعائمها مجموعات متراصة.
- $\mathfrak{D}(\Omega)$ مجموعة كل التوابع من $C^\infty(\Omega)$ و دعائمها مجموعات متراصة.
- $L^p(\Omega)$ مجموعة صفوف التكافؤ للتوابع القابلة للقياس $f: \Omega \to \mathbb{R}$ التي تحقق :

$$\int_\Omega |f|^p \, dx < \infty$$

إذا كان $f \in L^p(\Omega)$ فإن النظيم L^p لـ f يعرف بالشكل:

$$\|f\|_p^p = \int_\Omega |f|^p \, dx.$$

- $\mathfrak{D}'(\Omega)$ فضاء التوزيعات مجموعة كل التوابع الخطية المستمرة المعرفة بالشكل:

$$T: \mathfrak{D}(\Omega) \to \mathbb{R}, \varphi \mapsto T(\varphi) = \langle T, \varphi \rangle_{\mathfrak{D}(\Omega)}$$

حيث φ تابع الاختبار. عندما يكون T تابع من L^p سنكتب $\int_\Omega T\varphi \, dx$ بدلاً من $\langle T, \varphi \rangle_{\mathfrak{D}(\Omega)}$. إذا كان $T \in \mathfrak{D}'(\Omega)$ سنرمز لمشتق T بـ DT معرف بالشكل :

$$\langle DT, \varphi\rangle_{\mathfrak{D}(\Omega)} = -\langle T, D\varphi\rangle_{\mathfrak{D}(\Omega)}.$$

- $\mathbb{M}(\mathbb{R})$ مجموعة قياسات رادون ν على $\mathbb{R}$ و تحقق $|\nu|(\mathbb{R}) < \infty$.
- $\mathbb{M}_{\mathbb{P}}(\mathbb{R})$ مجموعة كل القياسات الاحتمالية $\nu \in \mathbb{M}(\mathbb{R})$.
- إن التوابع القابلة للقياس $\nu: \Omega \to \mathbb{M}_{\mathbb{P}}(\mathbb{R})$ تسمى قياسات يونغ ، كذلك التوابع القابلة للقياس $\nu: \Omega \to \mathbb{M}(\mathbb{R})$ بالقياسات الوسيطية. إذا كان ν قياس وسيطي و كانت $x \in \Omega$ سنكتب ν_x بدلاً من $\nu(x)$.في [8,3,2]
- نقول إن قياس يونغ هو قياس ديراك إذا كان من أجل $x \in \Omega$ يوجد عدد حقيقي $r \in \mathbb{R}$ بحيث $\nu_x = \delta_r$، أي يوجد تابع $f: \Omega \to \mathbb{R}$ بحيث $\nu_x = \delta_{f(x)}$.

إن مجموعة الأعداد الحقيقية الزائدية ${}^*\mathbb{R}$ هي التوسيع غير القياسي لمجموعة الأعداد الحقيقية $\mathbb{R}$. نقول إن العدد الحقيقي الزائدي $x \in {}^*\mathbb{R}$ منتهٍ إذا وجد عدد حقيقي $M \in \mathbb{R}$ يحقق $|x| < M$، و ندعو ${}^*\mathbb{R}_{fin} = \{x \in {}^*\mathbb{R}; x\ finite\}$ مجموعة الأعداد الحقيقية الزائدية المنتهية (نقول إن $x \in {}^*\mathbb{R}^k$ منتهية إذا و فقط إذا كان كل مركباتها منتهية من أجل $k \in \mathbb{N}$). إن كل عدد $x \in {}^*\mathbb{R}$ منتهي يكون قريب بشكل لا نهائي من عدد حقيقي وحيد r هو الجزء القياسي للعدد x و نكتب $r = st(x)$. نقول إن $x, y \in {}^*\mathbb{R}$ متجاوران إذا كان $|x - y| \approx 0$ و نكتب $x \approx y$. كما نرمز لمجموعة كل الأعداد الحقيقية الزائدية المتجاورة مع عدد حقيقي زائدي x بشكل لامتناهي في الصغر بـ $hal(x)$. إذا كانت $A \subseteq \mathbb{R}$ عندئذٍ ندعو توسيعها غير القياسي ${}^*A \in {}^*\mathbb{R}$ مجموعة داخلية.

تعريف (1.3): (قياس لوب):

لتكن A مجموعة منتهية زائدية، و $\mathcal{F}$ جبر من المجموعات الداخلية الجزئية لـ A، و ليكن μ تابع قياس جمعي منتهي داخلي معرف بالشكل: $\mu: \mathcal{F} \to {}^*[0, +\infty]$، عندئذٍ نعرف قياس لوب الموافق لـ μ بأنه القياس الحقيقي:

$$\mu_L: L(\mathcal{F}) \to [0, +\infty]$$

حيث $L(\mathcal{F})$ هو σ – جبر المتولد عن $\mathcal{F}$، و يحقق:

$$\mu_L(E) = st(\mu(E)).$$

من أجل كل مجموعة داخلية $E \in \mathcal{F}$.(نحصل على μ_L بتمديد الجزء القياسي للقياس الداخلي بواسطة كارتيودوري).

سنقدم الآن تعاريف و بعض خواص توابع الشبكة التي درست في [12]. لقد تم تعريف توابع الشبكة على Ω بأنها توابع معرفة على مجال منتهي زائدي، نحصل عليه بأخذ تقاطع Ω^* مع شبكة منتهية زائدية منتظمة. لقد اخترنا العمل مع شبكة منتظمة لتسهيل تمثيل الاشتقاق و التكامل، و من أجل كل مجموعة داخلية $A \subseteq \mathbb{X}^k$ فإن قياس لوب الموافق لقياس العد الشبكي يعطى بالشكل $\mu_L(A) = st(\sum_{x\in A} \varepsilon^k)$.

تعريف (2.3): (الشبكة المنتهية الزائدية و تابع الشبكة):

ليكن $N_0 \in {}^*\mathbb{N}$ عدد طبيعي زائدي غير منتهٍ. لنضع $N = N_0!$ و $\varepsilon = 1/N$ و نعرف:

$$\mathbb{X} = \{n.\varepsilon : n \in [-N^2, N^2] \cap {}^*\mathbb{Z}\}$$

عندئذٍ نقول إن التابع الداخلي ${}^*\mathbb{R} \to \mathbb{X}^k : f$ تابع شبكة . إذا كانت $\Omega \subseteq \mathbb{X}^k$ مجموعة داخلية فإن فضاء كل توابع الشبكة $\mathbb{G}(\Omega)$ المعرف على Ω :

$$\mathbb{G}(\Omega) = \{f : \Omega \to {}^*\mathbb{R}\}$$ حيث f داخلي.

إن اختيارنا لشبكة منتهية زائدية ذات أطراف منتهية بدلاً من الشبكة $\{n.\varepsilon; n \in {}^*\mathbb{Z}\}$ يسمح بتمثيل منتهي زائدي للمجموعات المحدودة و غير المحدودة.

تعريف (3.3): (المجال المنتهي الزائدي):

من أجل أي $\Omega \in \mathbb{R}^k$ سنعرف $\Omega_{\mathbb{X}} = {}^*\Omega \cap \mathbb{X}^k$ ، ونلاحظ إن $\Omega_{\mathbb{X}}$ مجموعة جزئية داخلية من $\mathbb{X}^k$ و منتهية زائدية. إذا كانت $\Omega \subseteq \mathbb{R}^k$ مجموعة مفتوحة، فإن $st(\Omega_{\mathbb{X}}) = \overline{\Omega}$ (المبرهنة 5.2 في [12]).

نقول إن $x \in \Omega_{\mathbb{X}}$ نقطة متجاورة قياسياً (nearstandard) في Ω إذا و فقط إذا وجد $y \in \Omega$ بحيث إن $x \approx y$.

بما أن توابع الشبكة معرفة على مجموعة متقطعة، عندئذٍ يمكن تمثيل المشتق بمؤثر فرق منتهٍ بخطوة لامتناهية في الصغر.

تعريف (4.3): (اشتقاق تابع الشبكة): ليكن $f \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})$ تابع شبكة داخلي، نعرف الفرق المنتهي– i من اليمين بخطوة ε بالشكل:

$$\mathbb{D}_i f(x) = \mathbb{D}_i^+ f(x) = \frac{f(x+\varepsilon e_i)-f(x)}{\varepsilon}$$

و الفرق المنتهي– i من اليسار بخطوة ε بالشكل:

$$\mathbb{D}_i^- f(x) = \frac{f(x)-f(x-\varepsilon e_i)}{\varepsilon}$$

إذا كان $n \in {}^*\mathbb{N}$، فإن $\mathbb{D}_i^n$ يعرف بالشكل $\mathbb{D}_i(\mathbb{D}_i^{n-1})$. إذا كان α الدليل المتعدد عندئذٍ:

$$\mathbb{D}^\alpha f = \mathbb{D}_1^{\alpha_1}\mathbb{D}_2^{\alpha_2} \dots . \mathbb{D}_n^{\alpha_n} f.$$

كما أن التكامل الشبكي يعرف بمجموع منتهي زائدي:

تعريف (5.3): (تكامل الشبكة و الجداء الداخلي)

ليكن $f, g: {}^*\Omega \to {}^*\mathbb{R}$ و لتكن $A \subseteq \Omega_{\mathbb{X}} \subseteq \mathbb{X}^k$ مجموعة داخلية، نعرف:

$$\int_A f(x).d\mathbb{X}^k = \varepsilon^k.\sum_{x\in A} f(x)$$

و الجداء الداخلي:

$$\langle f,g\rangle = \int_{\mathbb{X}^k} f(x).g(x)d\mathbb{X}^k = \varepsilon^k.\sum_{x\in A} f(x).g(x)$$

بحيث إنه إذا $x \notin {}^*\Omega$ فإن $f(x) = g(x) = 0$.

تعريف (6.3): نقول إن التابع $f \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})$ S– مستمر على $\Omega_{\mathbb{X}}$ ($f \in S^0(\Omega_{\mathbb{X}})$) إذا و فقط إذا تحقق:

1. يوجد $x \in \Omega_{\mathbb{X}}$ نقطة متجاورة قياسياً بحيث يكون $f(x)$ منتهٍ.
2. من أجل كل $x, y \in \Omega_{\mathbb{X}}$ نقطتين متجاورتين قياسياً بحيث إذا كان $x \approx y$ فإن $f(x) \approx f(y)$.

نقول إن التابع f من الصف $S^{\infty}(\Omega_{\mathbb{X}})$ إذا كان $\mathbb{D}^{\alpha}f \in S^{0}(\Omega_{\mathbb{X}})$ من أجل أي دليل متعدد قياسي α (أي التابع f قابل للاشتقاق عدداً لانهائي من المرات و جميع المشتقات تكون S– مستمر).

نعرف جبر توابع الاختبار على فضاء توابع الشبكة بالشكل التالي:

$\mathfrak{D}_{\mathbb{X}}(\Omega_{\mathbb{X}}) = \{f \in S^{\infty}(\Omega_{\mathbb{X}})\}$ حيث $st(supp(f))$ مجموعة متراصة في Ω.

و ندعوه الفضاء المناظر غير القياسي لفضاء توابع الملساء التي دعاماتها مجموعات متراصة.

حسب التمهيدية (2.3) في [12] تم إثبات: إذا كان $\varphi \in \mathfrak{D}_{\mathbb{X}}(\Omega_{\mathbb{X}})$ فإن $st(\varphi) \in \mathfrak{D}(\Omega)$، و إذا كان

$\varphi \in \mathfrak{D}(\Omega)$ فإن ${}^{*}\varphi_{|\mathbb{X}} \in \mathfrak{D}_{\mathbb{X}}(\Omega_{\mathbb{X}})$.

سنعرف علاقة التكافؤ على فضاء توابع الشبكة:

تعريف (7.3): ليكن $f, g \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})$، نقول إن $f \equiv g$ إذا و فقط إذا كان من أجل كل $\varphi \in \mathfrak{D}_{\mathbb{X}}(\Omega_{\mathbb{X}})$ يتحقق $\langle f, \varphi\rangle \approx \langle g, \varphi\rangle$. ندعو $[f]$ صف تكافؤ لـ f بالنسبة $\equiv$.

لقد تم أثبات (في [12]) أن فضاء توابع الشبكة يعمم لفضاء التوزيعات، حيث يوجد فضاء جزئي حقيقي من $\mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})/\equiv$ إيزومورفي مع فضاء التوزيعات.

مبرهنة (1.3) [12]:

ليكن $\mathfrak{D}'_{\mathbb{X}}(\Omega_{\mathbb{X}}) = \{f \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})\}$ بحيث $\langle f, \varphi\rangle$ منتهٍ من أجل كل $\varphi \in \mathfrak{D}_{\mathbb{X}}(\Omega_{\mathbb{X}})$. إن التابع $\Phi: \mathfrak{D}'_{\mathbb{X}}(\Omega_{\mathbb{X}})/\equiv \to \mathfrak{D}'(\Omega)$ المعرف بالشكل:

$$\langle \Phi[f], \varphi\rangle_{\mathfrak{D}(\Omega)} = st(\langle f, {}^{*}\varphi\rangle)$$

هو إيزومورفيزم لفضاءات متجهية حقيقية.

إن المبرهنة (19.3) في [12] تبيّن كيفية الحصول على تضمين غير قانوني للفضاء $\mathfrak{D}'(\mathbb{R})$ في الفضاء $\mathfrak{D}'_{\mathbb{X}}(\mathbb{X})$ باستخدام الاشتقاق الشبكي.

1.3 توابع الشبكة كتوابع من الفضاء $L^p{}^*$:

من أجل كل $f \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})$ نعرف النظيم $L^p{}^*$ لـ f بالشكل:

$$\|f\|_p^p = \varepsilon^k.\sum_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}}|f(x)|^p \quad \text{إذا كان} \quad 1 \le p < \infty \quad \text{و} \quad \|f\|_\infty = \max_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}}|f(x)|.$$

إن التمهيدية (1.4) في [12] تبيّن أنه إذا كان $\|f\|_p \in {}^*\mathbb{R}_{fin}$ من أجل $1 \le p \le \infty$ فإن $f \in \mathfrak{D}'_{\mathbb{X}}(\Omega_{\mathbb{X}})$، أي أن $[f]$ توزيع معرف بشكل جيد.

2.3 قياسات يونغ:

سنذكر بعض التعاريف و النتائج على قياسات يونغ.

تعريف (8.3): ليكن $\nu: \Omega \to \mathbb{M}_{\mathbb{P}}(\mathbb{R})$ قياس يونغ. إذا كان $g \in C_b^0(\mathbb{R})$، فإن التركيب $g(\nu)$ يعرف بالشكل:

$$g\big(\nu(x)\big) = \int_{\mathbb{R}} g d\nu_x$$

من خلال قياسات يونغ نستطيع تمثيل النهاية الضعيفة– $\star$ في L^∞ لتركيب متتالية محدودة في L^1 مع تابع في $C_b^0(\mathbb{R})$. إن النتيجة التالية هي إحدى نتائج المبرهنة الأساسية لقياس يونغ:

مبرهنة (2.3) [9,3,2]: لتكن $\{u_n\}_{n\in\mathbb{N}}$ متتالية محدودة من التوابع في $L^1(\Omega)$، عندئذٍ يوجد متتالية جزئية $\{u_{n_k}\}_{k\in\mathbb{N}}$، و قياس يونغ ν بحيث أياً كان $g \in C_b^0(\mathbb{R})$ و $\varphi \in C_c^0(\mathbb{R})$ يكون:

$$\lim_{k\to\infty}\int_\Omega g\left(u_{n_k}(x)\right)\varphi(x)dx = \int_\Omega\left(\int_{\mathbb{R}} g\, d\nu_x\right)\varphi(x)dx = \int_\Omega g\big(\nu(x)\big)\,\varphi(x)dx$$

أي $g(u_n) \rightharpoonup^\star g(\nu)$ في $L^\infty(\Omega)$ من أجل كل $g \in C_b^0(\mathbb{R})$.

إذا كانت $\{u_n\}_{n\in\mathbb{N}}$ متتالية محدودة من التوابع في $L^1(\Omega)$، و كان ν قياس يونغ يحقق شروط المبرهنة 2، عندئذٍ نقول إن المتتالية $\{u_n\}_{n\in\mathbb{N}}$ متقاربة من ν بمفهوم قياسات يونغ.

إن العلاقة بين توابع الشبكة و القياسات الوسيطية تم دراستها في [12]، سنذكر النتائج الاساسية التي سنستخدمها:

مبرهنة (3.3) [12,10]: من أجل كل $f \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})$، عندئذٍ يوجد قياس وسيطي

$\nu^f : \Omega \to \mathbb{M}(\mathbb{R})$ بحيث إنه من أجل كل $g \in C_b^0(\mathbb{R})$ و $\varphi \in C_c^0(\Omega)$، فإن:

$$st\langle {}^*g(f), {}^*\varphi\rangle = \int_\Omega (\int_{\mathbb{R}} g\, d\nu_x^f)\varphi(x)dx$$

بالإضافة إلى أنه :

1. من أجل كل قياس يونغ ν على Ω، يوجد تابع شبكي f بحيث $\nu^f = \nu$.
2. من أجل كل $x \in \Omega$ و كل مجموعة بوريلية $A \subseteq \mathbb{R}$ يكون $0 \le \nu_x^f(\mathbb{R}) \le 1$.
3. إذا كان $\|f\|_p \in {}^*\mathbb{R}_{fin}$ من أجل $0 \le p < \infty$، فإن ν^f هو قياس يونغ.

نتيجة (1.3): أياً كان $f \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})$، و $g \in C_b^0(\mathbb{R})$، فإن : $\int_{\mathbb{R}} g(\tau)\, d\nu^f = \int_{\mathbb{R}} \tau\, d\nu^{{}^*g(f)}$

الإثبات: حسب المبرهنة 3، لدينا

$$st\langle {}^*g(f), {}^*\varphi\rangle = \int_\Omega (\int_{\mathbb{R}} g\, d\nu_x^f)\varphi(x)dx$$

بما أن $g \in C_b^0(\mathbb{R})$، فإن $\|{}^*g(f)\|_\infty \in {}^*\mathbb{R}_{fin}$، و بالتالي:

$$st\langle {}^*g(f), {}^*\varphi\rangle = \int_\Omega (\int_{\mathbb{R}} \tau\, d\nu^{{}^*g(f)})\varphi(x)dx$$

تمهيدية (1.3) [11]: من أجل كل $f \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})$، و ليكن $\nu^f : \Omega \to \mathbb{M}(\mathbb{R})$ قياس وسيطي يحقق شروط المبرهنة (3.3) ، و ليكن $f_b : \Omega \to \mathbb{R}$ مركز الثقل (barycentre) معرف بالشكل:

$$f_b = \int_{\mathbb{R}} \tau \, dv_x^f$$

عندئذٍ f_b تابع قابل للقياس. إذا كان $\|f\|_1 \in {}^*\mathbb{R}_{fin}$، فإن $f_b \in L_1(\Omega)$، و $\|f_b\|_1 \leq \|f\|_1$.

مثال 1: لتكن المتتالية $\{u_n\}_{n\in\mathbb{N}}$ المعرفة بالشكل $u_n = n\chi_{[1-1/n,1]}$، نلاحظ أن $\|u_n\|_\infty = n$، و بالتالي المتتالية ليس محدودة في L^∞. من أجل كل $f \in C_b^0(\mathbb{R})$ و $\varphi \in C_c^0(\mathbb{R})$، يتحقق:

$$\lim_{n\to\infty} \int_{\mathbb{R}} f(u_n)\varphi dx = f(0) \int_{\mathbb{R}} \varphi \, dx$$

لذلك المتتالية $\{u_n\}_{n\in\mathbb{N}}$ تتقارب بشكل ضعف− ⋆ من قياس يونغ ثابت $\nu_x = \delta_0$ أياً كان $x \in \mathbb{R}$.

إن المتتالية $\{u_n\}_{n\in\mathbb{N}}$ تحقق $\|u_n\|_1 = 1$ في L^1 من أجل كل $n \in \mathbb{N}$، و بما أنه من أجل كل $\varphi \in \mathfrak{D}(\mathbb{R})$ يتحقق:

$$\lim_{n\to\infty} \int_{\mathbb{R}} u_n \varphi dx = \lim_{n\to\infty} n \int_{[1-1/n,1]} \varphi dx = \varphi(1)$$

فإن المتتالية $\{u_n\}_{n\in\mathbb{N}}$ تتقارب في حالة التوزيعات من δ_1 (توزيع ديراك المتمركز عند 1).

نستنتج أن قياسات يونغ الكلاسيكية تصف ظاهرة الاهتزاز بدقة، لكنها غير كافية لوصف ظواهر التركيز و التباعد إلى اللانهاية. لذلك سنستخدم قياسات يونغ المعممة:

3.3 قياسات يونغ المعممة:

لتكن $\Omega \subseteq \mathbb{R}^k$ مجموعة مفتوحة، و $\|x\|$ النظيم الإقليدي لـ $x \in \mathbb{R}^k$.، و $\mathcal{B}(\Omega)$ هو $\sigma-$ جبر من مجموعات جزئية بوريلية من Ω. سنرمز بـ B_d لكرة الوحدة المفتوحة و بـ $\overline{\mathrm{B}}_d$ لكرة الوحدة المغلقة، و بـ S^{d-1} لسطح كرة الوحدة.

نعرف الفضاء $\mathcal{F}(\Omega \times \mathbb{R}^d)$ بأنه مجموعة كل التوابع المستمرة $g \in \Omega \times \mathbb{R}^d$ التي تحقق شرط النمو الخطي: يوجد ثابت $C > 0$ بحيث:

$$|g(x,y)| \leq C(1 + |y|)$$ من أجل كل $(x,y) \in \Omega \times \mathbb{R}^d$.

نعرف التابع $\tilde{g}: \Omega \times \overline{\mathrm{B}}_d \to \mathbb{R}$ بالشكل:

$$\tilde{g}(x,\omega) := (1-|\omega|)g\left(x, \frac{\omega}{1-|\omega|}\right) \ ; \ |\omega| < 1$$

نقول إن $g \in \mathcal{F}(\Omega \times \mathbb{R}^d)$ إذا استطعنا تمديد التابع g بصورة وحيدة إلى تابع $\tilde{g}$ مستمر و محدود معرف على $\Omega \times \overline{\mathrm{B}}_d$ (أي $\tilde{g} \in C(\Omega \times \overline{\mathrm{B}}_d)$).

إذا كان $g \in \mathcal{F}(\Omega \times \mathbb{R}^d)$، نعرف تابع الركود g^∞ الموافق لـ g بالشكل:

$$g^\infty(x,\theta) := \liminf_{t\to\infty} \frac{g(x,t\theta)}{t}$$

و على $\Omega \times S^{d-1}$ يصبح: $\quad g^\infty(x,\theta) = \tilde{g}(x,\theta) \quad ; \quad |\theta| = 1$

و بأخذ النظيم $sup\left\{\left(\frac{|f(x,y)|}{1+|y|}\right); (x,y) \in \Omega \times \mathbb{R}^d\right\}$ يكون $\mathcal{F}(\Omega \times \mathbb{R}^d)$ فضاء باناخ.

مبرهنة (4.3) (Alibert– Bouchitte')([15],[13]): لتكن (u_n) متتالية محدودة في $L^1(\Omega, \mu, \mathbb{R}^d)$، عندئذٍ توجد متتالية جزئية $\left(u_{n_k}\right)$، و قياس رادون λ غير سالب معرف على Ω و أسرة من القياسات الوسيطية الاحتمالية

$(\nu_x) \in \mathbb{M}^{\mathbb{P}}(\mathbb{R}^d)$، و $(\nu_x^\infty) \in \mathbb{M}^{\mathbb{P}}(S^{d-1})$، بحيث إنه من أجل كل $g \in \mathcal{F}(\Omega \times \mathbb{R}^d)$ يكون:

$$\int_\Omega g\left(x, u_{n_k}(x)\right)\varphi(x)d\mu \rightharpoonup^\star \int_\Omega\left(\int_{\mathbb{R}^d} g(x,y)d\nu_x(y)\right)dx + \int_\Omega\left(\int_{S^{d-1}} g^\infty(x,\theta)d\nu_x^\infty(\theta)\right)d\lambda(x)$$

حيث يفهم التكامل وفق نظرية القياس، بأن $d\nu_x^\infty(\xi)$ يمثل التكامل بالنسبة إلى القياس الاحتمالي الاتجاهي عند النقطة x، بينما يمثل $d\lambda(x)$ التكامل بالنسبة لقياس التركيز.

4. النتائج و مناقشتها:

إن قياسات يونغ الكلاسيكية تصف السلوك الاهتزازي للمتتاليات المحدودة في L^p، إلا أنها غير كافية لتمثيل ظواهر التركيز و التباعد نحو اللانهاية التي تظهر في المتتاليات غير المحدودة. في التحليل غير القياسي تسمح توابع الشبكة بوصف هذه الظاهرة داخلياً، إذ يمكن تمثيل القيم غير المحدودة مباشرة على نقاط الشبكة المعرّف عليها التابع الشبكي. من أجل بناء صياغة مماثلة لقياسات يونغ المعممة ضمن إطار توابع الشبكة، سنقوم بتفكيك تابع الشبكة إلى جزأين: جزء محدود يصف السلوك الاهتزازي، و جزء غير محدود يصف ظواهر التركيز و التباعد نحو اللانهاية.

لتكن $\Omega \subset \mathbb{R}^k$ مجموعة مفتوحة، و لتكن $\{u_n\}_{n\in\mathbb{N}} \subset L^1(\Omega)$ متتالية غير محدودة. عند الانتقال إلى التحليل غير القياسي سنقوم بتمثيل هذه المتتالية بتابع شبكة $f \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})$.

ليكن $f \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})$،عندئذٍ سنقوم بتصنيف نقاط الشبكة لكل $x \in \Omega_{\mathbb{X}}$ و لنعرف:

الجزء المنتهي $$\Omega_{\mathbb{X}}^{fin} = \{x \in \Omega_{\mathbb{X}}: \ |f(x)| \in {}^*\mathbb{R}_{fin}\}$$

و الجزء غير المنتهي $$\Omega_{\mathbb{X}}^{\infty} = \{x \in \Omega_{\mathbb{X}}: |f(x)| \notin {}^*\mathbb{R}_{fin}\}$$

بحيث : $$\Omega_{\mathbb{X}} = \Omega_{\mathbb{X}}^{fin} \cup \Omega_{\mathbb{X}}^{\infty} \ , \ \Omega_{\mathbb{X}}^{fin} \cap \Omega_{\mathbb{X}}^{\infty} = \emptyset$$

و بالتالي نحصل على تفكيك داخلي لتابع الشبكة $f \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})$ بالشكل $f = f_{fin} + f_{\infty}$ حيث:

$$f_{fin}(x) = \begin{cases} f(x) \, ; x \in \Omega_{\mathbb{X}}^{fin} \\ 0 \ ; \ x \in \Omega_{\mathbb{X}}^{\infty} \end{cases} , f_{\infty}(x) = \begin{cases} 0 \ ; \ x \in \Omega_{\mathbb{X}}^{fin} \\ f(x) \ ; \ x \in \Omega_{\mathbb{X}}^{\infty} \end{cases} \quad (1)$$

بما أن هدف هذا البحث دراسة المتتالية غير المحدودة، فإن أي شرط من النوع $\|u_n\|_p \leq C$ حيث $1 \leq p \leq \infty$ يؤول مباشرة إلى دراسة المفهوم الكلاسيكي. لذلك نسعى إلى بناء فرضية أكثر عمومية لا تمنع التباعد نحو اللانهاية، و إنما تتحكم بسلوكه فقط. من أجل ذلك نبحث عن تابع مناسب من الشكل: $\rho: [0,\infty[\to [0,\infty[$، يتمتع بالخواص التالية:

1. متزايد.
2. $\rho(t) \to \infty$ عندما $t \to \infty$.
3. $\lim_{t\to\infty} \frac{\rho(t)}{t} = 0$.

و لهذا الغرض نختار التابع $\rho(t) = log(1+t)$ لأنه يحقق جميع الشروط السابقة.

بالتالي تصبح الفرضية الأساسية لهذا العمل:

$$\varepsilon^k \sum_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}^{\infty}} log(1+|f(x)|) \in {}^*\mathbb{R}_{fin} \qquad (2)$$

إن الفرضية اللوغارتمية لا تمنع التباعد نحو اللانهاية، و إنما تحكم ضعيف بالجزء المتباعد نحو اللانهاية بدلاً من التحكم بحجم المتتالية نفسها من أجل الحصول على تمثيل ثلاثي معمم.

تمهيدية (1.4): ليكن $f \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})$، يحقق الشرط الأساسي (2)، نعرف من أجل كل مجموعة داخلية $A \subset \Omega_{\mathbb{X}}$، القياس الداخلي:

$$\mu_f(A) = \varepsilon^k \sum_{x\in A\cap\Omega_{\mathbb{X}}^{\infty}} log(1+|f(x)|)$$

عندئذٍ يوجد قياس لوب وحيد L_{μ_f} يمدد القياس الداخلي μ_f:

$$L_{\mu_f} = st(\mu_f(A))$$

الإثبات: بما أن $\mu_f(\Omega_{\mathbb{X}}^{\infty}) \in {}^*\mathbb{R}_{fin}$، فإنه من أجل كل مجموعة داخلية $A \subset \Omega_{\mathbb{X}}$ يكون $0 \leq \mu_f(A) \leq \mu_f(\Omega_{\mathbb{X}}^{\infty})$ و بالتالي $\mu_f(A) \in {}^*\mathbb{R}_{fin}$. إذاً $\mu_f(A)$ قياس جمعي داخلي منتهٍ، و بالتالي يوجد قياس لوب وحيد L_{μ_f} يمدد القياس الداخلي μ_f معرف على σ – جبر المولّد من أسرة كل المجموعات الداخلية بعد اتمامها بقياس لوب، بحيث يكون:

$$L_{\mu_f} = st(\mu_f(A)) \qquad \blacksquare$$

يمثل القياس الداخلي $\mu_f(A)$ مجموع قيم التابع اللوغارتمي المتولد عن الجزء غير المنتهي من التابع الشبكي داخل المجموعة A، و من ثم فإنه يمكن حساب مقدار التباعد نحو اللانهاية مباشرة، و إنما إيجاد معدل نموه اللوغارتمي بما يسمح بتمثيله ضمن إطار قياسي قابل للقياس. بينما يمثل قياس لوب L_{μ_f} الامتداد القياسي لـ $\mu_f(A)$ إلى قياس بوريلي على Ω عبر تطبيق الجزء القياسي، بما يضمن صلة وثيقة بين البنية غير القياسية و البنية القياسية.

تمهيدية (2.4): (قياس التركيز): ليكن $f \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})$، يحقق شروط التمهيدية السابقة، عندئذٍ يوجد قياس بوريلي λ معرف على Ω بالشكل : $\lambda(B) = L_{\mu_f}({}^*B \cap \Omega_{\mathbb{X}}^{\infty})$ من أجل كل مجموعة بوريلية $B \subset \Omega$.

الإثبات: بما أن قياس لوب L_{μ_f} منتهٍ على $\Omega_{\mathbb{X}}$، فإن ${}^*B \cap \Omega_{\mathbb{X}}^{\infty}$ قابلة للقياس بالنسبة لجبر لوب من أجل كل مجموعة بوريلية $B \subset \Omega$ و بالتالي $\lambda(B) = L_{\mu_f}({}^*B \cap \Omega_{\mathbb{X}}^{\infty})$ يعرف قياساً غير سالب، و يحقق $\lambda(\Omega) = L_{\mu_f}(\Omega_{\mathbb{X}}) < \infty$ إذاً λ قياس بوريلي منتهٍ على Ω، و بما أن Ω مفتوحة في $\mathbb{R}^k$، فإن λ قياس رادون . ■

تبين هذه التمهيدية أن الشرط الأساسي (2) شرط كافٍ لإيجاد قياس رادون λ غير السالب معرف على Ω يصف تموضع التباعد نحو اللانهاية داخل المجال Ω ، أي أنه يحدد أين يتركز هذا التباعد.

تمهيدية (3.4): (بناء قياس اتجاه التباعد نحو اللانهاية)

ليكن $f \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})$ تابعاً شبكياً، يحقق الشرط الأساسي (2)، عندئذٍ يوجد قياس احتمالي بوريلي وحيد $\nu^{\infty} \in \mathbb{M}^{\mathbb{P}}(S^0)$ بحيث من أجل كل $\psi \in C(S^0)$ يكون:

$$\int_{S^0} \psi(\xi) d\nu^{\infty}(\xi) = st\left(\frac{\varepsilon^N \sum_{x \in \Omega_{\mathbb{X}}^{\infty}} {}^*\psi(\theta_f(x)) log(1+|f(x)|)}{\varepsilon^k \sum_{x \in \Omega_{\mathbb{X}}^{\infty}} log(1+|f(x)|)}\right)$$

حيث : $\theta_f(x) = \frac{f(x)}{|f(x)|}$، و $\theta_f(x) \in {}^*S^0 = \{-1,1\}$

الإثبات: أياً كان $\psi \in C(S^0)$ لنضع:

$$R_\psi = \frac{\varepsilon^k \sum_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}^\infty} {}^*\psi(\theta_f(x)) log(1+|f(x)|)}{\varepsilon^k \sum_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}^\infty} log(1+|f(x)|)}$$

بما أن ψ تابع مستمر معرف على فضاء متراص S^0 فإن ψ محدود، أي يوجد ثابت $M > 0$ بحيث :

$$|\psi(\xi)| \leq M \quad , \xi \in S^0$$

و بالتالي $R_\psi \in {}^*\mathbb{R}_{fin}$، وبأخذ الجزء القياسي نحصل على:

$$T(\psi) = st(R_\psi)$$

سنبرهن أن T يحقق شروط مبرهنة رايس: أياً كان $a, b \in \mathbb{R}$ و $\psi_1, \psi_2 \in C(S^0)$، و لدينا:

$$R_{a\psi_1+b\psi_2} = aR_{\psi_1} + bR_{\psi_2} \Rightarrow T(a\psi_1 + b\psi_2) = aT(\psi_1) + bT(\psi_2)$$

إذاً T تطبيق خطي. إذا كانت $\psi \geq 0$ فإن ${}^*\psi(\theta_f(x)) \geq 0$ أياً كانت $x \in \Omega_{\mathbb{X}}^\infty$ و بالتالي $R_\psi \geq 0$ إذاً $T(\psi) \geq 0$. و بأخذ $\psi \equiv 1$ يكون $T(1) = 1$. عندئذٍ حسب مبرهنة التمثيل لرايس يوجد قياس احتمالي بوريلي وحيد $\nu^\infty \in \mathbb{M}^{\mathbb{P}}(S^0)$ بحيث:

$$T(\psi) = \int_{S^0} \psi(\xi) d\nu^\infty(\xi) \quad \blacksquare$$

تبين هذه التمهيدية أن الشرط الأساسي (2) ليس كافياً فقط لوصف تموضع التباعد نحو اللانهاية بواسطة λ، بل يسمح أيضاً بوصف اتجاهي التباعد بواسطة قياس احتمالي ν^∞ معرف على S^0.

تمهيدية (4.4): (التمثيل الاتجاهي للتباعد نحو اللانهاية)

ليكن $f \in \mathbb{G}(\Omega_{\mathbb{X}})$ تابعاً شبكياً، يحقق الشرط الأساسي (2)، عندئذٍ توجد أسرة من القياسات الاحتمالية $(\nu_x^{\infty})_{x\in\Omega} \in \mathbb{M}^{\mathbb{P}}(S^0)$، و قياس رادون غير سالب λ معرف على Ω بحيث إنه من أجل كل $\Phi \in C_c(\Omega \times S^0)$ يكون:

$$st\left(\varepsilon^N \sum_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}^{\infty}} {}^*\Phi\left(x,\theta_f(x)\right) log(1+|f(x)|)\right) =$$

$$= \int_{\Omega}\left(\int_{S^0} \Phi(x,\xi) d\nu_x^{\infty}(\xi)\right) d\lambda(x)$$

الإثبات: نعرف:

$$L_{\Phi} = \varepsilon^N \sum_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}^{\infty}} {}^*\Phi(x,\theta_f(x)) log(1+|f(x)|)$$

حيث $\theta_f(x) = \frac{f(x)}{|f(x)|}$. بما أن $\Phi \in C_c(\Omega \times S^0)$ فإن $|{}^*\Phi(x,\xi)| \le M$، و بالتالي:

$$|L_{\Phi}| \le M.\varepsilon^k \sum_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}^{\infty}} log(1+|f(x)|)$$

إذاً $L_{\Phi} \in {}^*\mathbb{R}_{fin}$. عندئذٍ يوجد قياس لوب وحيد $\Lambda(\Phi) = st(L_{\Phi})$ إذاً:

$$\Lambda: C_c(\Omega \times S^0) \to \mathbb{R}$$

نلاحظ أن Λ خطي لأنه من أجل كل $\Phi_1, \Phi_2 \in C_c(\Omega \times S^0)$ و $a, b \in \mathbb{R}$ يكون:

$$L_{a\Phi_1+b\Phi_2} = aL_{\Phi_1} + bR_{\Phi_2} \Rightarrow \Lambda(a\Phi_1 + b\Phi_2) = a\Lambda(\Phi_1) + b\Lambda(\Phi_2)$$

إذا كان $\Phi \ge 0$ فإن ${}^*\Phi(x,\theta_f(x)) \ge 0$ و بالتالي $L_{\Phi} \ge 0$ إذاً $\Lambda(\Phi) \ge 0$.

حسب مبرهنة ريس يوجد قياس رادون غير سالب Γ معرف على $\Omega \times S^0$ بحيث:

$$\Lambda(\Phi) = \int_{\Omega\times S^0} \Phi(x,\xi) d\Gamma(x,\xi)$$

و حسب مبرهنة التفكيك نحصل على قياس λ معرف على Ω و أسرة من القياسات الاحتمالية $(\nu_x^\infty)_{x\in\Omega} \in \mathbb{M}^{\mathbb{P}}(S^0)$ بحيث:

$$\Gamma(dx, d\xi) = \nu_x^\infty(d\xi)\lambda(dx)$$

و بالتالي

■ $$\Lambda(\Phi) = \int_\Omega \left(\int_{S^0} \Phi(x,\xi) d\nu_x^\infty(\xi)\right) d\lambda(x)$$

تبين هذه التمهيدية أن السلوك غير المحدود للتابع الشبكي يقبل تمثيلاً كاملاً من خلال مكونين متكاملين: الأول: المتمثل في قياس التركيز λ الذي يصف كيفية توزع ظاهرة التباعد نحو اللانهاية على المجال Ω، و الثاني: تصف الأسرة $(\nu_x^\infty)_{x\in\Omega}$ توزيع اتجاهي التباعد عند كل نقطة بالنسبة إلى λ. و من ثم فإن ظاهرة التباعد نحو اللانهاية لا توصف بمقدار النمو وحده، و إنما بالاقتران بين توزعه على المجال و توزعه بين اتجاهي التباعد نحو اللانهاية، مما يوفر وصفاً كاملاً للسلوك غير المحدود ضمن إطار قياسي واحد.

بعد أن تم بناء قياس التركيز و قياس اتجاه التباعد نحو اللانهاية في حالة التوابع ذات القيم العددية، يصبح من الطبيعي تمديد هذا البناء إلى التوابع الشبكية ذات القيم متجهية. و لا يهدف هذا الانتقال إلى تغير البنية الرياضية السابقة ، و إنما إلى توسيع مجال تطبيقها لتشمل الأنظمة المتجهية، حيث لا يقتصر وصف التباعد نحو اللانهاية على مقدار النمو فقط، بل يشمل الاتجاه الهندسي الذي يحدث وفقه هذا التباعد. من أجل ذلك نفترض أن:

$$f: \Omega_{\mathbb{X}} \to {}^*\mathbb{R}^m \ , \ m \geq 1$$

و النظيم الإقليدي: $$\|z\| = \left(\sum_{i=1}^m z_i^2\right)^{1/2} \ , \ z \in {}^*\mathbb{R}^m$$

و يصبح الشرط الأساسي بالشكل: $$\varepsilon^k \sum_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}^\infty} log(1 + \|f(x)\|) \in {}^*\mathbb{R}_{fin}$$

أما اتجاه التباعد: $$\theta_f(x) = \frac{f(x)}{\|f(x)\|}$$

و بالتالي ${}^*S^{m-1} \in {}^*S^{m-1}$ حيث ${}^*S^{m-1}$ النظير غير القياسي لكرة الوحدة:

$$ {}^*S^{m-1} = \{\xi \in {}^*\mathbb{R}^m;\ \|\xi\| = 1\} $$

إن الانتقال من الحالة العددية إلى الحالة المتجهية يتم فقط باستبدال المجموعة $S^0 = \{-1,1\}$ بكرة الوحدة S^{m-1}، و سندعو S^{m-1} فضاء الاتجاهات (space of directions) لأن عناصره لا تمثل قيماً فعلية للتابع و إنما تمثل الاتجاهات الممكنة لتباعد قيم التابع نحو اللانهاية في $\mathbb{R}^m$. و لا يؤثر هذه التعميم على البنية التحليلية للبراهين السابقة، لأن جميع خطوات البناء تعتمد أساساً على فصل مقدار النمو عن الجزء الاتجاهي لسلوك لتابع عند اللانهاية، و بالتالي فإن استبدال المجموعة $S^0 = \{-1,1\}$ بكرة الوحدة S^{m-1} لا يغير طبيعة التحليل، و إنما يوسع فقط مجموعة الاتجاهات الممكنة للتباعد نحو اللانهاية.

بعد بناء قياسات يونغ التي تصف السلوك المحدود، و قياس التركيز و قياسات الاتجاه نحو اللانهاية اللذين يصفان السلوك غير المحدود، يتضح أن الوصف الكامل للسلوك الحدي يتطلب توحيد هذه المكونات ضمن فضاء معمم واحد يحتوي القيم المنتهية و الاتجاهات الحدية في إطار طبولوجي واحد.

تعريف (1.4): (الاتحاد المنفصل لفضاءين طبولوجيين):

ليكن (A, τ_A) و (B, τ_B) فضاءين طبولوجيين. يعرّف الاتحاد المنفصل لهما بالفضاء:

$$ A \sqcup B \coloneqq (A \times \{0\}) \cup (B \times \{1\}) $$

كل عنصر من الفضاء $A \sqcup B$ يكون من أحد الشكلين:

$$ (a,0) \in A \times \{0\} \quad \text{أو} \quad (b,1) \in B \times \{1\} $$

أما الطبولوجيا المعرفة على $A \sqcup B$، نرمز لها بـ $\tau_{A \sqcup B}$ هي طبولوجيا الاتحاد المنفصل حيث تكون المجموعة $U \subset A \sqcup B$ مفتوحة إذا و فقط إذا تحقق $U \cap (A \times \{0\})$ مفتوحة في $A \times \{0\}$ و $U \cap (B \times \{1\})$ مفتوحة في $B \times \{1\}$.

نزود الفضاء $\mathbb{R}^m$ بالطبولوجيا الإقليدية $\tau_{\mathbb{R}^m}$، و الطبولوجيا المعرفة على S^{m-1} بالطبولوجيا الجزئية من $\tau_{\mathbb{R}^m}$ بالشكل:

$$\tau_{S^{m-1}} = \{V \cap S^{m-1} : V \in \tau_{\mathbb{R}^m}\}$$

و هذا يعني أن المجموعة $W \subset S^{m-1}$ تكون مفتوحة في S^{m-1} إذا وجدت مجموعة مفتوحة V في $\mathbb{R}^m$ بحيث $W = V \cap S^{m-1}$.

تعريف الفضاء المعمم الموحد (2.4): يُعرف هذا الفضاء الموحد بالاتحاد المنفصل بين $\mathbb{R}^m$ و S^{m-1} بالشكل: $\mathcal{K}_{log} := \mathbb{R}^m \sqcup S^{m-1}$ ، أي:

$$\mathcal{K}_{log} = (\mathbb{R}^m \times \{0\}) \cup (S^{m-1} \times \{1\})$$

و عناصر هذا الفضاء تكون من أحد الشكلين:

1. العناصر المنتهية: $(y, 0), \quad y \in \mathbb{R}^m$.
2. العناصر الاتجاهية الحدية: $(\xi, 1), \quad \xi \in S^{m-1}$.

نزود الفضاء $\mathcal{K}_{log}$ بطبولوجيا الاتحاد المنفصل $\tau_{\mathcal{K}_{log}} = \tau_{\mathbb{R}^m} \sqcup \tau_{S^{m-1}}$، حيث تكون كل من $\mathbb{R}^m \times \{0\}$ و $S^{m-1} \times \{1\}$ مفتوحة في $\mathcal{K}_{log}$، و تحافظ كل منهما على بنيتها الأصلية عند تضمينها في الفضاء المذكور.

يعكس الفضاء المعمم الموحد الفرق بين القيم المنتهية التي تنتمي إلى $\mathbb{R}^m$، و الاتجاهات الحدية الناتجة عن التباعد نحو اللانهاية و التي تنتمي إلى S^{m-1}، مما يسمح بتمثيل كلا السلوكين ضمن إطار واحد.

تمهيدية (5.4): (خواص الفضاء المعمم الموحد)

ليكن $\mathcal{K}_{log}$ مزوداً بطبولوجيا الاتحاد المنفصل المعرفة سابقاً، عندئذٍ تتحقق الخواص التالية:

1. إن كل من $\mathbb{R}^m \times \{0\}$ و $S^{m-1} \times \{1\}$ مجموعة مفتوحة و مغلقة في $\mathcal{K}_{log}$.

2. التطبيقان: $i_{\mathbb{R}}: \mathbb{R}^m \to \mathcal{K}_{log}$ و $i_S: S^{m-1} \to \mathcal{K}_{log}$ حيث $i_{\mathbb{R}}(y) = (y, 0)$ و $i_S(\xi) = (\xi, 1)$، هما مستمران.

3. إذا كان التابعين $u: \mathbb{R}^m \to \mathbb{R}$ و $v: S^{m-1} \to \mathbb{R}$ مستمرين فإن التابع $g: \mathcal{K}_{log} \to \mathbb{R}$ المعرف بالشكل:

$$g(y, 0) = u(y), y \in \mathbb{R}^m \text{ و } g(\xi, 1) = v(\xi), \xi \in S^{m-1}$$

مستمر على $\mathcal{K}_{log}$.

الإثبات: 1. نلاحظ أن كل من

$\mathbb{R}^m \times \{0\} = (\mathbb{R}^m \times \{0\}) \cap \mathcal{K}_{log}$ و $S^{m-1} \times \{1\} = (S^{m-1} \times \{1\}) \cap \mathcal{K}_{log}$ مفتوحة، و كل منهما متممة للأخرى فإن $\mathbb{R}^m \times \{0\}$ و $S^{m-1} \times \{1\}$ مغلقتين.

2 . لتكن $U \subset \mathcal{K}_{log}$ مجموعة مفتوحة. حسب تعريف طبولوجيا الاتحاد المنفصل فإن $U \cap \mathbb{R}^m$ مفتوحة في $\mathbb{R}^m$ و بالتالي $i_{\mathbb{R}}^{-1}(U) = U \cap \mathbb{R}^m$ مفتوحة، إذاً $i_{\mathbb{R}}$ مستمر. بالمثل $i_S^{-1}(U) = U \cap S^{m-1}$ أي i_S مستمر.

3. بما أن $g = u$ مستمر على $\mathbb{R}^m$ و $g = v$ مستمر على S^{m-1} فرضاً، كما أن كل من $\mathbb{R}^m \times \{0\}$ و $S^{m-1} \times \{1\}$ مفتوحة في طبولوجيا الاتحاد المنفصل، فإن g مستمر على $\mathcal{K}_{log}$

تبين الخاصية الأولى أن الجزء المحدود و الجزء الاتجاهي يبقيان منفصلين طبولوجياً، فلا يحدث أي تداخل بين القيم المنتهية و اتجاهات اللانهاية، و مع ذلك فهما ينتميان إلى فضاء معمم واحد. كما أن الخاصية الثانية تبين أن كلا الجزأين يحتفظ ببنيته الطبولوجية الأصلية داخل فضاء الوصول، فلا تتغير مفاهيم الاستمرار أو التقارب عند الانتقال إلى الفضاء الموحد. أما الخاصية الثالثة تسمح لنا ببناء فضاء الاختبارات اللوغارتمي.

إن مبرهنة التمثيل الموحد تتطلب صف من توابع الاختبار يمكن من خلاله وصف السلوكين المحدود و غير المحدود في آن واحد. لذلك نعرف فضاء اختبار يعتمد على شرط النمو اللوغارتمي مع شرط إضافي وجود نهاية اتجاهية مستمرة:

تعريف (3.4): (فضاء الاختبار اللوغارتمي):

لتكن $\Omega \in \mathbb{R}^k$ مجموعة مفتوحة، نعرف الفضاء $\mathcal{F}_{log}(\Omega \times \mathcal{K}_{log})$ بأنه مجموعة كل التوابع المستمرة:

$$(\Phi \in \mathrm{C}(\Omega \times \mathbb{R}^m))\ \Phi: \Omega \times \mathcal{K}_{log} \to \mathbb{R}$$

التي تحقق الشروط التالية من أجل كل $x \in \Omega$:

1. شرط النمو اللوغارتمي: يوجد ثابت $C > 0$ بحيث:

$$|\Phi(x,y)| \le C\big(1 + log(1 + \|y\|)\big) \quad , \quad \forall\, (x,y) \in \Omega \times \mathbb{R}^m$$

2. وجود النهاية الاتجاهية: أياً كان $(x,\xi) \in \Omega \times S^{m-1}$، توجد نهاية:

$$\Phi^{\infty}(x,\xi) = \lim_{r\to\infty} \frac{g(x,r\xi)}{log(1+r)}$$

3. استمرارية النهاية الاتجاهية: $\Phi^{\infty} \in C(\Omega \times S^{m-1})$

إن الشرطين (2) و (3) يضمنان أن سلوك تابع الاختبار عند اللانهاية يوصف بتابع مستمر معرف على فضاء الاتجاهات.

مبرهنة (1.4): (التمثيل الموحد):

ليكن $f: \Omega_{\mathbb{X}} \to {}^*\mathbb{R}^m$ تابعاً شبكياً يمثل متتالية غير محدودة، بحيث يمكن تفكيكه بالشكل $f = f_{fin} +$ f_{∞} المعرف في (1)، و يحقق الشرط الأساسي (2)، عندئذٍ من أجل كل $x \in \Omega$ يوجد ثلاثية $(\nu_x, \lambda, \nu_x^{\infty})$ أي:

- أسرة قياسات احتمالية $\{\nu_x\}_{x\in\Omega}$ معرفة على $\mathbb{R}^m$.
- قياس رادون موجب λ معرف على Ω.
- أسرة قياسات احتمالية $\{\nu_x^\infty\}_{x\in\Omega}$ معرفة على S^{m-1}.

بحيث أياً كان $\Phi \in \mathcal{F}_{log}(\Omega \times \mathcal{K}_{log})$، يتحقق:

$$st\left(\varepsilon^k \sum_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}} {}^*\Phi(x, f(x))\right) = \int_\Omega \left(\int_{\mathbb{R}^m} \Phi(x,y) d\nu_x(y)\right) dx + \int_\Omega \left(\int_{S^{m-1}} \Phi^\infty(x,\xi) d\nu_x^\infty(\xi)\right) d\lambda(x)$$

الإثبات:

لدينا $f = f_{fin} + f_\infty$ المعرف في (1)، بما أن $\Phi \in \mathcal{F}_{log}(\Omega \times \mathcal{K}_{log})$ يكون:

$$\varepsilon^k \sum_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}} {}^*\Phi(x, f(x)) = \varepsilon^k \sum_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}} {}^*\Phi(x, (f_{fin}(x) + f_\infty(x)) = \varepsilon^k \sum_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}^{fin}} {}^*\Phi(x, f_{fin}(x)) + \varepsilon^k \sum_{\Omega_{\mathbb{X}}^\infty} {}^*\Phi(x, f_\infty(x))$$

إن الحد الأول في الطرف الأيمن يمثل الجزء المحدود، بما أن f_{fin} تابع داخلي منتهٍ، أي $f(x) \in {}^*\mathbb{R}_{fin}^m$، و بتطبيق المبرهنة (3.3) ((Bottazzi)) فإنه من أجل كل $x \in \Omega_{\mathbb{X}}^{fin}$، يوجد قياس يونغ ν_x معرف على $\mathbb{R}^m$، يكون:

$$st\left(\varepsilon^k \sum_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}^{fin}} {}^*\Phi(x, f_b(x))\right) = \int_\Omega \left(\int_{\mathbb{R}^m} \Phi(x,y) d\nu_x(y)\right) dx \qquad (3)$$

هذا يمثل الجزء الاهتزازي فقط. أما الحد الثاني يمثل الجزء غير المحدود، حسب تمهيدية (5)، توجد أسرة من القياسات الاحتمالية $(\nu_x^\infty)_{x\in\Omega} \in \mathbb{M}^{\mathbb{P}}(S^{m-1})$، و قياس رادون غير سالب λ معرف على Ω بحيث إنه من أجل كل $\Phi \in C(\Omega \times S^{m-1})$ يكون:

$$st\left(\varepsilon^k \sum_{\Omega_{\mathbb{X}}^\infty} {}^*\Phi(x, f_\infty(x))\right) = st\left(\varepsilon^N \sum_{x\in\Omega_{\mathbb{X}}^\infty} {}^*\Phi(x, \theta_f(x)) log(1 + \|f(x)\|)\right)$$

و بما أن $\Phi \in \mathcal{F}_{log}(\Omega \times \mathcal{K}_{log})$، فإن النهاية الاتجاهية Φ^{∞} معرفة و مستمرة حسب تعريف فضاء الاختبارات اللوغارتمي، و بالتالي:

$$st\left(\varepsilon^{k} \sum_{\Omega_{\mathbb{X}}^{\infty}} {}^{*}\Phi(x, f_{\infty}(x))\right) = \int_{\Omega}\left(\int_{S^{m-1}} \Phi^{\infty}(x,\xi) d\nu_{x}^{\infty}(\xi)\right) d\lambda(x) \qquad (4)$$

يمثل هذا الجزء التركيز و التباعد إلى اللانهاية.

و بجمع العلاقتين (3) و (4) نحصل على صيغة التمثيل الموحد:

$$st\left(\varepsilon^{k} \sum_{x \in \Omega_{\mathbb{X}}} {}^{*}\Phi(x, f(x))\right) = \int_{\Omega}\left(\int_{\mathbb{R}^{m}} \Phi(x,y) d\nu_{x}(y)\right) dx$$

$$+ \int_{\Omega}\left(\int_{S^{m-1}} \Phi^{\infty}(x,\xi) d\nu_{x}^{\infty}(\xi)\right) d\lambda(x) \qquad \blacksquare$$

5. الاستنتاجات و التوصيات:

تم الحصول في هذا البحث على ثلاث نتائج رئيسية مترابطة تشكل معاً إطاراً موحداً لدراسة السلوك المحدود و غير المحدود للتوابع الشبكية في التحليل غير القياسي.

1. التمثيل الموحد للسلوك المحدود و غير المحدود: من خلال إثبات مبرهنة التمثيل الموحد تبين أن الجزء المنتهي من التابع الشبكي نتيجة مباشرة لـ [12]، و من ثم يولد قياس يونغ الاحتمالي الذي يصف ظاهرة الاهتزاز. أما الجزء غير المنتهي، فقد تم تمثيله بواسطة قياس التركيز λ الذي يصف توزيع التباعد نحو اللانهاية على المجال Ω ، و أسرة من القياسات الاحتمالية ν_{x}^{∞} التي تصف الاتجاهات التي يحدث وفقها هذا التباعد. و بهذا أصبح من الممكن وصف جميع الظواهر ضمن صيغة تمثيل واحدة.

2. تم بناء الفضاء المعمم الموحد $\mathcal{K}_{log}$ باتحاد منفصل بين القيم المنتهية و فضاء الاتجاهات نحو اللانهاية، مما وفر إطاراً طبولوجياً واحداً يسمح بتمثيل القيم المنتهية و الاتجاهات الحدية دون التداخل بينهما، مع احتفاظ كل جزء ببنيته الطبولوجية الأصلية.
3. توحيد البناء غير القياسي: بدلاً من التعامل مع قياسات يونغ و قياسات التركيز و قياسات الاتجاه بوصفها كيانات مستقلة كما في النظريات الكلاسيكية، بين هذا البحث أن جميع هذه المكونات يمكن استخلاصها بصورة طبيعية من تابع شبكي واحد بعد تفكيكه إلى جزء منتهٍ و جزء غير منتهٍ. و من ثم أصبح التابع الشبكي نفسه يمثل الكائن الرياضي المركزي الذي تنبثق عنه جميع مكونات التمثيل.

توصي هذه الدراسة بتوسيع الإطار غير القياسي المقترح و تطبيقه على مسائل حساب التغيرات و المعادلات التفاضلية الجزئية التي تظهر فيها ظواهر التركيز أو التباعد نحو اللانهاية، مع تعميمه على فضاءات توابع أكثر عمومية.

6. المراجع:

1. Arkeryd, L.O., Cutland, N.J., Henson, C.W. (eds.): Nonstandard Analysis—Theory and Applications. Kluwer Academic Publications, Amsterdam (1997).
2. Balder, E.J.: Lectures on Young Measures, Cahiers de mathe'matiques de la de´cision 9514. Universite´ Paris-Dauphine, CEREMADE, Paris (1995).
3. Ball, J. M.: A version of the fundamental theorem for Young measures, PDEs and Continuum Models of Phase Transitions: Proceedings of an NSF-CNRS Joint Seminar Held in Nice, France, January 18–22, (1988), https://doi.org/10.1007/BFb0024945
4. Davis, M.: Appl. Nonstandard Anal. Dover Publications Inc, Mineola (2005)
5. Keiser, H.J.: Elementary Calculus—An Infinitesimal Approach, On-line Edition. Courier Corporation, Chelmsford (2000)
6. Loeb, P.A., Wolff, M. (eds.): Nonstandard analysis for the working mathematician. Kluwer Academic, Publishers, Amsterdam (2000)
7. Robinson, A.: Non-standard Analysis. North-Holland, Amsterdam (1966)
8. Webb, M.: Classical Young Measures in the Calculus of Variations. https://personalpages.manchester.ac.uk/staff/marcus.webb/pdfs/webbyoungmeasures.pdf (2013), equations. Adv. Math. 345, 429–482 (2019)
9. Bonnetier, E., Conca, C.: Approximation of Young measures by functions and application to a problem of optimal design for plates with variable thickness. Proc. R. Soc. Edin. Sect. A Math. 124(3), 399–422 (1994). https://doi.org/10.1017/S0308210500028717

10. Cutland, N.J.: Infinitesimal methods in control theory: deterministic and stochastic. Acta Applicandae Mathematicae 5, 105–135 (1986)
11. Bottazzi, E.: A grid function formulation of a class of ill–posed parabolic equations. J. Differ. Equ. 271, 39–75 (2021)
12. Bottazzi, E.: Grid functions of nonstandard analysis in the theory of distributions and in partial differential, 2017.
13. Journal of Convex Analysis Volume 4 (1997), No. 1, 129 –147
14. Goldblatt, R.: Lectures on the Hyperreals–An Introduction to Nonstandard Analysis, Graduate Texts in Mathematics, vol. 188. Springer, New York (1998). https://doi.org/10.1007/978-1-4612-0615-6
15. R.J.Di Perna,A.J.Majda: Oscillations and concentrations in weak solutions of the incompressible fluid equations, Com. Math. Phys. 108 (1987) 667{689.

تأثير زيادة تركيز بخار الميثانول على الخصائص التحسسية لأفلام سميكة من مساحيق أكسيد الزنك النانوية

مياده حبوس[1]

الملخص

حُضّر مسحوق أكسيد الزنك النانوي باستخدام مطحنة الكرات العالية الطاقة، وذلك لفترات زمنية مختلفة تراوحت بين 1 و18 ساعة.

بعد ذلك، حُضّرت ثلاثة أفلام سميكة من مسحوق أكسيد الزنك النانوي باستخدام طريقة الطلاء الكيميائي، وترسيبها على ركائز زجاجية ضمن شروط محددة من الضغط ودرجة الحرارة. وقد بلغت أبعاد الحبيبات للأفلام المحضّرة حوالي 166.47 و34.7 و36.23 نانومتر، على التوالي.

دُرست خصائص التيار–الجهد (I–V) للأفلام المحضّرة باستخدام جهاز Keithley 237، وذلك في وجود الهواء وفي وجود 200 جزء بالمليون (ppm) من بخار الميثانول، وعند درجات حرارة مختلفة تراوحت بين 50 الى 350°C. كما حُسبت حساسية الأفلام تجاه بخار الميثانول بتركيز 200 ppm.

أظهرت النتائج تحسنًا في حساسية الأفلام الثلاثة مع ارتفاع درجة الحرارة حتى الوصول إلى درجة حرارة محددة، ثم بدأت الحساسية بالانخفاض عند درجات الحرارة الأعلى. كما أظهر الفلم ذو حجم الحبيبات 34.7 نانومتر أعلى حساسية بين الأفلام الثلاثة عند درجة حرارة تشغيل بلغت 250°C، إضافةً إلى امتلاكه قدرة أكبر على امتصاص بخار الميثانول.

وقورنت حساسية الأفلام المحضّرة عند تركيز 200 ppm من بخار الميثانول بحساسيتها عند تركيز 100 ppm، كما ورد في الدراسة السابقة. وأظهرت المقارنة تحسنًا واضحًا في حساسية الفلم ذي حجم الحبيبات 34.7 نانومتر عند زيادة تركيز بخار الميثانول من 100 إلى 200 ppm، إلى جانب انخفاض درجة حرارة التشغيل من 300°C إلى 250°C مع زيادة تركيز بخار الميثانول.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك النانوي (ZnO)، بخار الميثانول، الحساسية ، التركيز، درجة حرارة التشغيل.

[1] مشرف على الأعمال، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة حمص

The Effect of Increasing Methanol Vapor Concentration on the Sensing Properties of Zinc Oxide Nanopowder Thick Films

MAYADA HBOUS[2]

Abstract

Zinc oxide nanopowder was prepared by grinding in a high-energy ball mill for varying durations (from 1 to 18 hours). Three thick films of zinc oxide nanopowder were then prepared using chemical coating as the substrate on glass substrates under specific pressure and temperature conditions. The particle sizes were approximately 166.47, 34.7, and 36.23 nm. The current-voltage (I-V) characteristics of the prepared films were investigated using a Keithley 237 spectrometer in the presence of air and 200 ppm methanol vapor at different temperatures (from 50°C to 350°C). The sensitivity of the films in the presence of 200 ppm was calculated, and an improvement in the sensitivity of all three films was observed with increasing temperature up to a certain point. The 34.7 nm film exhibited the highest sensitivity among the three films at 250°C and demonstrated the greatest methanol vapor absorption capacity. The sensitivity of the films prepared in the presence of 200ppm of methanol vapor was compared with the sensitivity of the same films in the presence of 100ppm of methanol vapor (previous study). A clear improvement in the sensitivity of the 34.7nm film was observed with increasing methanol vapor concentration, in

[2] **Supervisor, Department of Physics, Faculty of Science, University Homs**

addition to a decrease in operating temperature from 300°C to 250°C with increasing methanol vapor concentration.

Key words: Keywords: Zinc oxide nanoparticles (ZnO), methanol vapor, sensitivity, concentration, operating temperature.

1. المقدمة:

1.1. الحساسات النانوية للحالة الصلبة وتقنية النانو:

تدرس تقنية النانو الجزيئات والمركبات التي لا يتجاوز حجم حبيباتها ١٠٠ نانومتر، وتتميز بدقة عالية في إنتاج هذه المواد وفي تفاعلاتها الداخلية لتوجيه هذه الجزيئات نحو الحصول على المادة المطلوبة.

تحظى تقنية النانو بأهمية بالغة باعتبارها من أنظف التقنيات المستخدمة في الإنتاج، مما يساهم في تقليل النفايات الصناعية والتلوث، ورفع كفاءة الصناعات الإلكترونية ومعالجة المياه والبيئية [1,2].

تعتبر أجهزة استشعار الغاز من أفضل مخرجات تكنولوجيا النانو، وخاصة تلك المصنوعة من أكسيد المعادن [3،4]، وذلك لتمتعها بالحساسية العالية، والمرونة الكيميائية الجيدة، والتكلفة المنخفضة، والحجم الصغير، وانخفاض استهلاك الطاقة، وانخفاض حد الكشف (بضع أجزاء في المليون)، والاستقرار، بالإضافة إلى إمكانية تصنيعها للكشف عن أكثر من غاز واحد في نفس الوقت [5]، لذلك، نجد أنه من المهم دراسة أجهزة الاستشعار وخصائصها الحساسة للأبخرة العضوية، وهو أمر بالغ الأهمية في العديد من المجالات الصناعية [6].

1.2. تعريف الحساسات الغازية:

هي أجهزة استشعار تستخدم للكشف عن وجود غاز معين أو قياس تركيزه في الوسط المحيط، وذلك من خلال تحويل التفاعل بين الغاز ومادة الحساس إلى إشارة كهربائية يمكن قياسها وتحليلها. وتعد الحساسات الغازية من الأدوات المهمة في المجالات الصناعية والبيئية والطبية لأنها تساعد على رصد الغازات والابخرة بدقة وتحسين السلامة وجودة المراقبة.

1.3. مبدأ عمل أجهزة الاستشعار:

يعتمد مبدأ عمل أجهزة الاستشعار الغازية المعتمدة على أكاسيد المعادن شبه الناقلة على تغير خواصها الكهربائية، ولا سيما مقاومتها الكهربائية، عند تعرض سطح المادة الحساسة لجزيئات الغاز المستهدف [7،8]. وتعتمد عملية التحسس بصورة أساسية على امتزاز جزيئات الغاز وتفاعلها فيزيائيًا أو كيميائيًا على سطح مادة الاستشعار، مما يؤدي إلى تغير في تركيز حوامل الشحنة، وبالتالي حدوث تغير في الخواص الكهربائية للمادة. ويمكن رصد هذا التغير من خلال قياس الإشارة الكهربائية الناتجة، مثل التغير في المقاومة أو الناقلية الكهربائية.

1.4. بارامترات أداء الحساس:

(a) الحساسية (Sensitivity): هي النسبة بين مقاومة مادة الحساس بوجود الهواء وبين مقاومة مادة الحساس بوجود الغاز أي Rair/Rgas في حالات الغازات الملوثة المرجعة أو النسبة بين مقاومة مادة الحساس بوجود الغاز و مقاومة مادة الحساس بوجود الهواء في حالات الغازات الملوثة المؤكسدة، مع العلم أن كلاً من Rair و Rgas لها علاقة كبيرة مع التفاعلات التي تحدث على السطح وهي نسبة مميزة لكل حساس وبالتالي كلما ازداد التغير في إشارة الخرج من أجل تغير معلوم للدخل يكون الحساس أكثر حساسية.

(b) زمن الاستجابة (Time Response): هو الزمن اللازم حتى يستجيب الحساس أي يحدث تغير في إشارة الخرج من أجل مجال محدد لإشارات الدخل وهو زمن مميز لكل حساس.

(c) زمن الاسترجاع (Time Recovery): هو الزمن اللازم حتى ينعدم التغير في إشارة الخرج في غياب الغاز.

(d) حد الكشف الأدنى (Low limit of Detection): هو أقل مستوى من الدخل يمكن أن نحصل من خلاله على تغير في إشارات الخرج.

(e) حرارة التشغيل (Temperature Operating): هي درجة الحرارة التي نحصل عندها على أكبر تغير في إشارة الخرج.

(f) عمر الحساس (Sensor Lifespan): هو أطول فترة زمنية يحافظ فيها الحساس على استقراره وحسن أداء عمله (يحافظ فيها على الحساسية، زمن الاستجابة وغيرها من البارامترات) [9].

2. هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى تحضير أفلام سميكة من مسحوق ZnO النانوي باستخدام طريقة الطلاء الكيميائي، ودراسة خصائص التيار–الجهد (I–V) في الهواء وفي بخار الميثانول بتركيز 200ppm ، ثم مقارنة

حساسية هذه الأفلام مع حساسية نفس الأفلام بوجود 100ppm من بخار الميثانول التي تمت دراستها سابقًا [14].

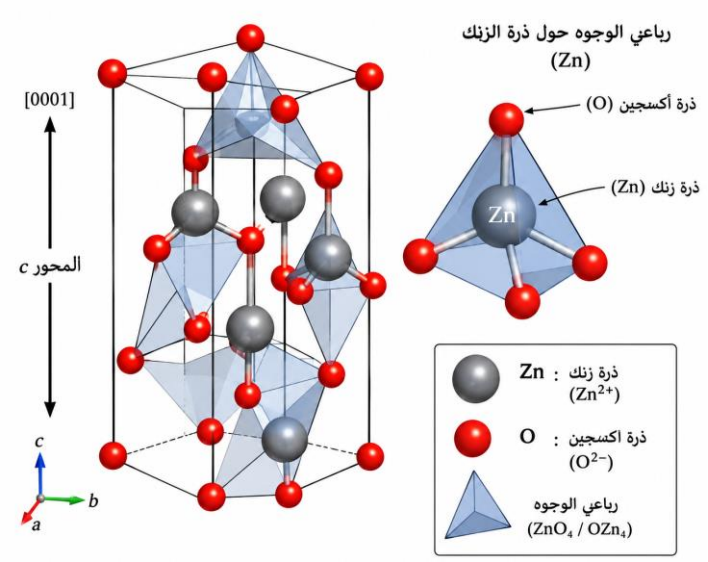
3. المواد والأجهزة المستخدمة وطرائق البحث:

3.1. المواد المستخدمة:

أكسيد الزنك (ZnO) [10]:

وهو مركب غير عضوي يظهر عادةً على شكل مسحوق أبيض، وقد يميل لونه إلى الاصفرار عند التسخين، ثم يعود إلى لونه الأصلي عند التبريد. ويُعد أكسيد الزنك من الأكاسيد ذات الخواص المذبذبة، إذ يمكنه التفاعل مع الأحماض مكوّنًا أملاح الزنك، كما يتفاعل في الأوساط القلوية مكوّنًا أنواع الزنكات في المحلول.

الشكل 1: البنية البلورية لأكسيد الزنك.



-الميثانول CH3OH [11، 12]:

وهو مركب هيدروكربوني ينتمي إلى مجموعة الكحولات، قابل للامتزاج بالماء. يُعتبر الميثانول ملوثًا بيئيًا؛ إذ يتحلل بسهولة في الماء والتربة بسرعة وبتركيزات عالية، وعندما يُترك ليتبخر في الهواء، يتفاعل معه مُكَوِّنًا الفورم ألدهيد وحمض الفورميك، اللذين يُساهمان أيضًا في تلوث الهواء ويُسببان ضررًا للكائنات الحية، وخاصةً الإنسان، لأنه يُتلف العديد من خلايا الجسم، ولا سيما شبكية العين.

3.2. الأجهزة المستخدمة:

-جهاز طحن بالكرات عالية الطاقة HEBM:



الشكل (2): إحدى نماذج مطاحن الكرات عالية الطاقة (HEBM) المطحنة الكواكبية متغيرة السرعة.

-جهاز القياسات الكهربائية (قياس الخصائص التيار-الجهد (I-V)):



الشكل (3): صورة عامة لجهاز قياس الخصائص التيار-الجهد (I-V) .

الجدول (1): بارامترات جهاز KEITHLEY 237 المطبقة عند دراسة المميزات تيار-جهد.

Start Value (V) =	−100
Stop Value (V) =	+100
Steps Count =	20
Current Limit (A) =	0.1
Time Interval (ms) =	500
Bias (v) =	0

3.3. تحضير مساحيق أكسيد الزنك النانوية:

في هذه الدراسة، حُضِّرت مساحيق أكسيد الزنك النانوية (ZnO) بالطحن الميكانيكي والتنشيط الميكانيكي للمادة الصلبة وذلك باستخدام مطحنة الكرات عالية الطاقة (Activator 2S، روسيا) ويؤدي الطحن عالي الطاقة إلى تكرار عمليات التصادم والاحتكاك بين كرات الطحن والمسحوق، مما قد يسبب تكسير الجسيمات وتقليل حجمها، إلى جانب حدوث تشوهات بلورية وزيادة في العيوب البلورية، وبالتالي حدوث تغير في الحجم البلوري وحجم الجسيمات مع زيادة زمن الطحن.

وطُحنت مساحيق أكسيد الزنك لمدة تراوحت بين 1 و18 ساعة، وبفواصل زمنية مقدارها 3 ساعات بين عمليات الطحن، وذلك بهدف دراسة تأثير زمن الطحن في الخصائص البنيوية والحجمية للمسحوق [13].

الجدول (2): شروط عمل مطحنة الكرات عالية الطاقة.

سرعة القرص [rpm]	سرعة الحجرة [rpm]	أقطار كرات الطحن [mm]	حجم الحجرة [ml]	نسبة وزن الكرات إلى المسحوق	نوع مادة الحجرة والكرات	المادة الأولية
640	320	10	80	1:20	كربيد التنغستين	ZnO

3.4. تحضير الأفلام السميكة من مسحوق أكسيد الزنك النانوي:

تم تحضير هذه الأفلام باستخدام طريقة الطلاء الكيميائي، والتي مراحلها على النحو التالي:

أولاً- تنظيف الركائز الزجاجية:

قبل تحضير الأفلام من مساحيق الأكاسيد المعدنية المستخدمة يجب تحضير الركائز وتنظيفها. تُقسّم إجراءات التنظيف إلى: تنظيف حامضي، تنظيف قلوي، والتنظيف الجاف.

حيث يتضمن كل من التنظيف الحمضي والقلوي تنظيفاً سائلاً مع ملاحظة إن إزالة الجزيئات الملوثة قد تقوم في نفس الوقت بتنشيط سطحي، أما التنظيف الجاف فله تأثير كبير في إزالة الملوث دون تنشيط للسطوح.

تم تنظيف الشرائح الزجاجية المستخدمة في هذه الدراسة على النحو التالي:

a) وضع الشرائح الزجاجية في جهاز الأمواج فوق الصوتية في محلول منظف عادي.
b) وضع الشرائح الزجاجية في محلول 1M HCL لمدة 15 دقيقة.
c) نقل الشرائح إلى حوض فيه ماء نقي للشطف وإزالة آثار الحمض المتعلقة به لمدة 20 دقيقة.
d) تجفيف الشرائح الزجاجية بوساطة ورق تنشيف خاص بغية عدم ترك أي آثار للغبار على الشريحة [14].

ثانياً- تثبيت الأقطاب الكهربائية:

بعد الانتهاء من تنظيف الركائز نقوم بتثبيت الأقطاب الكهربائية المخصصة لإجراء القياسات الكهربائية ويتم ذلك بخلط معجون الفضة مع اللاصق المرفق به ووضعه على الركيزة بعد ذلك نضع القطب

الكهربائي فوقه (وهو سـلك رفيع من معدن الفضــة والنحاس) ونحاول تثبيته يدوياً، بعد الانتهاء من تثبيته نضـع الركائز المثبت عليها الأقطاب على سـخان بدرجة حرارة 25°C لمدة سـاعتين، بعد ذلك نتركهم في الهواء الجوي لمدة يومين حتى تتثبت الأقطاب بشكل جيد على الركائز [14].

ثالثاً- الطلاء الكيميائي:

بعد تثبيت الأقطاب على الركائز نقوم بتنظيفها بالإيثانول ثم بالماء المقطر ثم نجففها بورق تنشيف خاص بعد ذلك تم مزج مساحيق الأكاسيد المعدنية (غير المطحونة والمطحونة) بالماء المقطر لتشكيل عجينة منها ثم نقوم بعد ذلك بطليها على الركائز المسخنة من 20°C وحتى 30°C ثم نتركها في الهواء الجوي لليوم الثاني حتى تجف ومن ثم يتم استخدامها في الدارات الكهربائية الموجودة ضمن الحجرة الغازية الشكل (3) [14].

4. نتائج البحث ومناقشتها:

4.1. دراسة الخصائص التحسسية للأفلام المُحضّرة:

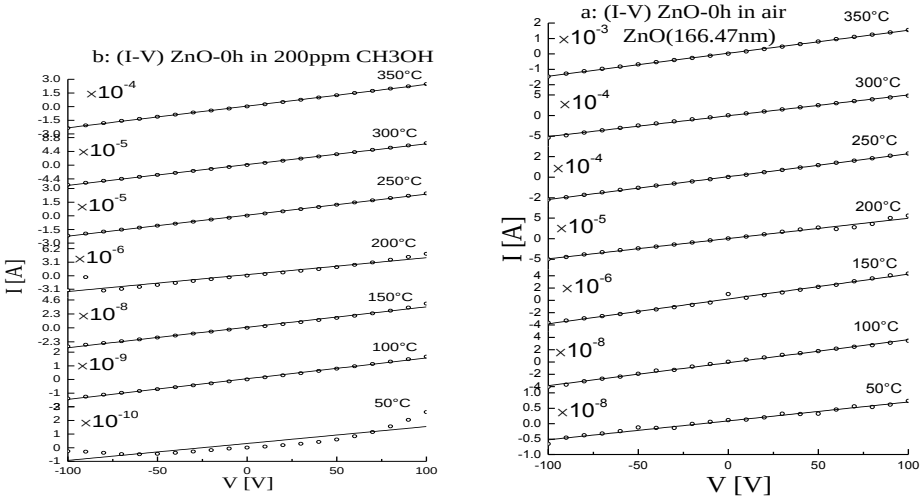
أُجريت القياسات الكهربائية داخل حجرة ذات ضغط متحكَّم به، مصنَّعة محليًا (F3–L16–Chal–GS)، تتيح التحكم في نوع الغاز المُدخل إليها وكميته. كما رُبطت المزدوجة الحرارية، المستخدمة في تسخين حوامل الأفلام، بهذه الحوامل بهدف التحكم في درجة الحرارة ومراقبتها خلال عمليات القياس.

قِيست مقاومة الأفلام باستخدام طريقة المسبارين، وتم التحقق من أومية التلامس الكهربائي من خلال إجراء قياسات التيار–الجهد (I–V). كما جرت مراقبة التغيرات في المقاومة الكهربائية للأفلام المحضَّرة في الهواء الجوي، حيث رُمز إلى المقاومة المقاسة في الهواء بالرمز Rair، وكذلك في وجود تركيز محدد من الغاز المدروس مع الهواء، حيث رُمز إلى المقاومة المقاسة في وجود الغاز بالرمز Rgas. وخُزِّنت جميع البيانات المقاسة باستخدام جهاز حاسوب.

أُخضعت جميع الأفلام المحضَّرة من مسحوق أكسيد الزنك لظروف ومعاملات القياس الكهربائي نفسها باستخدام جهاز Keithley 237، وذلك في وجود بخار الميثانول. وقد استُخدمت هذه الطريقة سابقًا من قِبل باحثين آخرين لدراسة تحسس العديد من المواد ذات البنى النانوية للرطوبة والغازات وأبخرة المواد العضوية [15،16].

دُرست الخصائص التيار–الجهد (I–V) لكل فيلم مُحضَّر في الهواء وفي وجود تركيز قدره 200 ppm من بخار الميثانول، وذلك عند درجات حرارة مختلفة تراوحت بين 50 و350 °م.

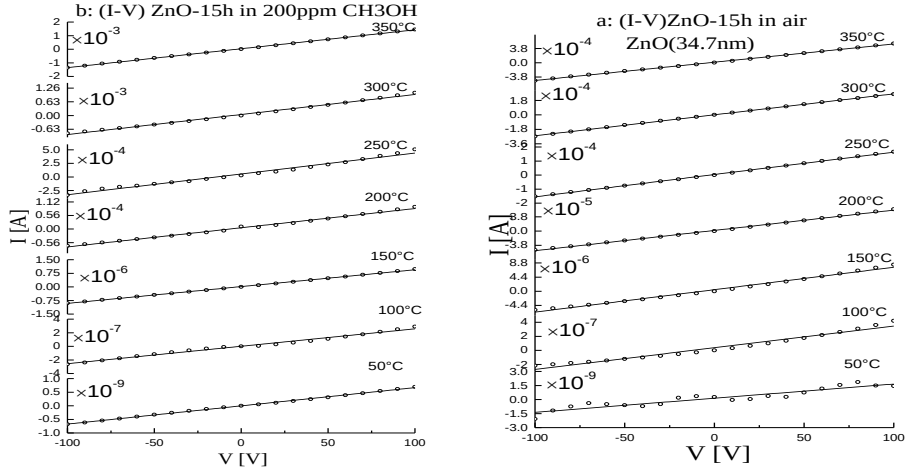
4.2. الخصائص التحسسية لفلم من ZnO ذو البعد الحبيبي 166.47 نانومتر (قبل الطحن):



الشكل 4. تغير الخصائص التيار–الجهد لفلم من ZnO (166.47 نانومتر)

أ: في الهواء، ب: بوجود 200ppm من بخار الميثانول

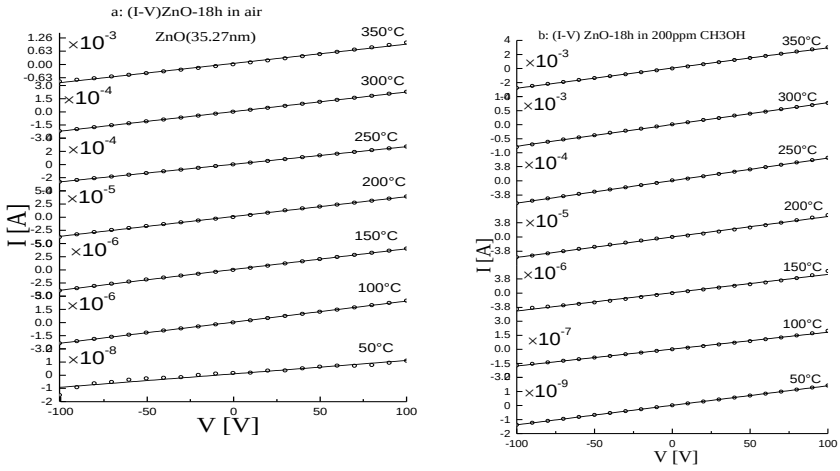
4.3. الخصائص التحسسية لفلم من ZnO ذو البعد الحبيبي 34.7 نانومتر بعد 15 ساعة من الطحن:



الشكل 5. تغير الخصائص التيار–الجهد لفلم من ZnO (34.7 نانومتر)

أ: في الهواء، ب: بوجود 200ppm من بخار الميثانول.

4.4. الخصائص التحسسية لفلم من ZnO ذو البعد الحبيبي 36.23 نانومتر بعد 18 ساعة من الطحن:



الشكل 6 تغير الخصائص التيار–الجهد لفلم من ZnO (36.23 نانومتر)
أ: في الهواء، ب: بوجود 200ppm من بخار الميثانول.

نلاحظ من الأشكال السابقة أن مقاومة جميع الأفلام تتأثر بتغير درجات الحرارة المطبقة أثناء القياسات، ولها مقاومة أومية، حيث تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى زيادة التيار من ميكرو أمبير عند 50 درجة مئوية إلى بضعة أجزاء من الميلي أمبير عند 350 درجة مئوية، ومن هذه الأشكال يمكننا حساب المقاومة في الهواء وفي 200ppm من بخار الميثانول في الجداول (5، 4، 3)على النحو التالي:

الجدول 3: قيم المقاومة للفلم (166.47nm) ZnO في الهواء وفي 200ppm من بخار الميثانول

T[°C]	50	100	150	200	250	300	350
Rair[Ω]	1.60E+10	2.68E+09	2.47E+07	2.00E+06	4.49E+05	1.97E+05	6.72E+04
Rgas[Ω]	1.03E+12	5.65E+10	3.88E+08	1.76E+07	2.86E+06	1.23E+06	5.76E+05

الجدول 4: قيم المقاومة للفلم ((34.7 nm) ZnO في الهواء وفي 200pp من بخار الميثانول

T[°C]	50	100	150	200	250	300	350
Rair[Ω]	5.83E+10	3.15E+08	1.42E+07	1.84E+06	6.28E+05	3.83E+05	2.05E+05
Rgas[Ω]	3.98E+11	6.99E+08	1.25E+07	1.02E+06	2.50E+05	1.59E+05	1.06E+05

الجدول 5: قيم المقاومة للفلم (36.23nm) ZnO في الهواء وفي 200ppm من بخار الميثانول

T[°C]	50	100	150	200	250	300	350
Rair[Ω]	9.21E+09	4.16E+07	2.52E+07	2.66E+06	3.74E+05	4.47E+05	1.09E+05
Rgas[Ω]	4.69E+10	8.99E+07	2.47E+07	1.61E+06	1.59E+05	1.99E+05	5.93E+04

4.5. حساب حساسية أفلام أكسيد الزنك السميكة لبخار الميثانول:

حُسبت حساسية أفلام أكسيد الزنك السميكة لبخار الميثانول باستخدام المعادلة التالية:

$$S = \frac{Rair}{Rgas} \times 100 \quad [19,18]$$

حيث: Rair: مقاومة الفلم في الهواء (Ω)

Rgas: مقاومة الفلم في 200 جزء في المليون من بخار الميثانول (Ω)

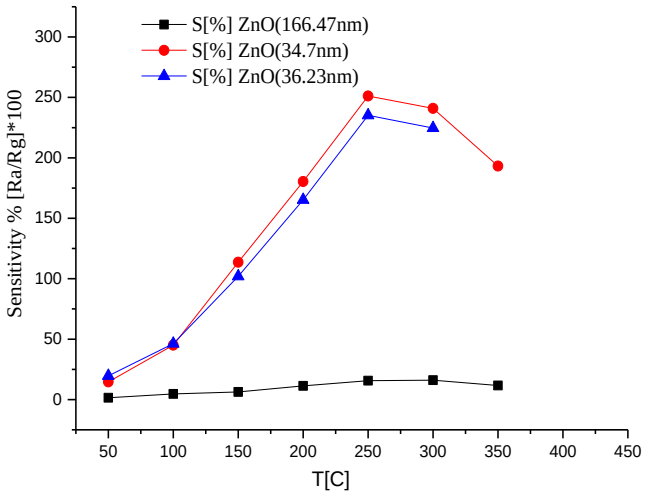
S: الحساسية (%).

لذلك، فإن القيم التي تزيد عن 100% أو تقل عنها لا تمثل خطأً في الحساب، وإنما تعكس اتجاه تغير مقاومة الفلم عند تعرضه لبخار الميثانول مقارنةً بمقاومته في الهواء.

الجدول (6): قيم الحساسية لأفلام أكسيد الزنك النانوية بوجود بخار 200ppm من بخار الميثانول مع تغيرات T.

T[°C]	S[%]ZnO(166.47nm)	S[%]ZnO(34.7nm)	S[%]ZnO(36.23nm)
50	1.56	14.65	19.64
100	4.74	45.06	46.27
150	6.37	113.60	102.02
200	11.36	180.39	165.22
250	15.70	251.20	235.22
300	16.08	240.88	224.62
350	11.67	193.21	183.81

تم رسم الحساسية كتابع لدرجة الحرارة للأفلام لثلاثة ذات البعد الحبيبي (166.47، 34.7، 36.23 نانومتر) على النحو التالي الشكل (7).



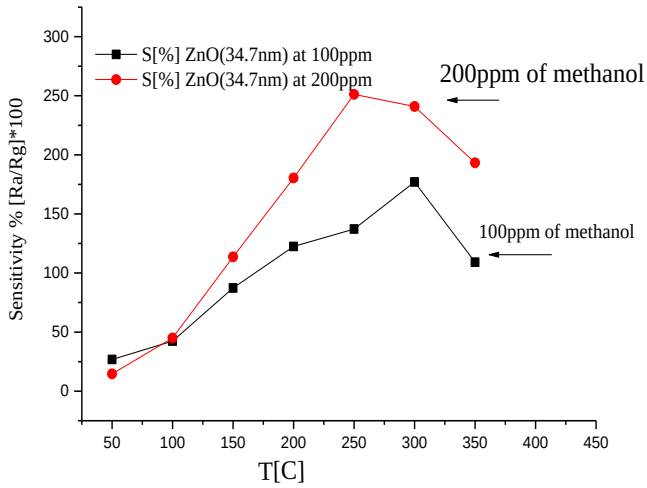
الشكل 7. تغير الحساسية كتابع لدرجة الحرارة للأفلام أكسيد الزنك ذات البعد الحبيبي (166.47، 34.7، 36.23 نانومتر) بوجود 200ppm من بخار الميثانول

نلاحظ من الشكل (7) أن الفلم ذو الحجم الحبيبي الأصغر هو الذي يملك أعلا حساسية كما نلاحظ تحسنًا في حساسية الأفلام الثلاثة مع ارتفاع درجة الحرارة حتى الوصول إلى درجة حرارة معينة، ويُعزى ذلك إلى زيادة نشاط السطح وتسهّل التفاعلات بين سطح الفلم وجزيئات الأكسجين والميثانول، إضافةً إلى زيادة العيوب الذاتية السطحية، ومنها الفجوات الأكسجينية، التي يمكن أن تسهم في توفير مواقع نشطة لامتزاز جزيئات الغاز والتفاعل معها. وتستمر الحساسية بالارتفاع مع زيادة درجة الحرارة حتى الوصول إلى درجة حرارة مثلى، تُعرف بدرجة حرارة التشغيل، والتي تكون عندها الحساسية أعلى ما يمكن.

بعد تجاوز درجة حرارة التشغيل، تنخفض الحساسية مع زيادة درجة الحرارة، وذلك لأن ارتفاع درجة الحرارة لا يؤدي بالضرورة إلى زيادة مستمرة في عدد المواقع النشطة أو الفجوات الأكسجينية الفعالة، بل قد يؤدي إلى زيادة سرعة امتزاز الأنواع السطحية وإزالة أو انفصال بعض الأنواع الممتزة عن السطح، وانخفاض زمن بقائها عليه، مما يقلل من التفاعل الفعال بين سطح الفلم وجزيئات بخار الميثانول، وبالتالي يؤدي إلى انخفاض الحساسية. ويتوافق هذا السلوك مع ما ورد في بعض الأبحاث العلمية [17,20]. كما نلاحظ أن الفلم ذي الحجم الحبيبي (34.7 نانومتر) أظهر أعلى حساسية تجاه بخار الميثانول بين الأفلام الثلاثة المدروسة، مما يشير إلى أن البنية النانوية وخصائص السطح يمكن أن يكون لها دور مهم في تحسين الاستجابة للغاز، نتيجة زيادة عدد المواقع السطحية الفعالة، وذلك بما يتوافق مع ما ورد في الأبحاث العلمية [19].

4.6. مقارنة الخصائص التحسسية للفيلم السميك من أكسيد الزنك ذي الحجم الحبيبي 34.7 نانومتر بوجود 100 ppm و200 ppm من بخار الميثانول:

في دراسة سابقة [14]، قمنا بدراسة الخصائص التحسسية لأفلام سميكة محضرة من مساحيق أكسيد الزنك النانوية تجاه بخار الميثانول بتركيز 100 ppm، وتبين أن الفلم السميك من أكسيد الزنك ذي الحجم الحبيبي 34.7 نانومتر أظهر أعلى حساسية تجاه بخار الميثانول بتركيز 100 ppm. لذلك، قمنا في هذه الدراسة بمقارنة حساسية الفلم ذي الحجم الحبيبي 34.7 نانومتر تجاه بخار الميثانول بتركيزي 100 ppm و200 ppm، وذلك بهدف دراسة تأثير زيادة تركيز بخار الميثانول في حساسية الفلم. وقد تم تمثيل النتائج في الشكل التالي:



الشكل 8: مقارنة حساسية ZnO (34.7 نانومتر) بوجود 100ppmو 200ppm من بخار CH3OH كدالة لـ (T).

نلاحظ من الشكل السابق أن حساسية الفلم تزداد بزيادة تركيز بخار الميثانول، كما تنخفض درجة حرارة التشغيل مع زيادة التركيز. ويمكن تفسير ذلك بأن زيادة تركيز بخار الميثانول تؤدي إلى زيادة عدد جزيئات الميثانول التي تصل إلى سطح الفلم، وبالتالي تزداد احتمالية وصولها إلى المواقع السطحية الفعالة وحدوث التفاعل مع الأنواع الممتزة على سطح أكسيد الزنك. لذلك يمكن الوصول إلى استجابة حساسة عند درجة حرارة أقل عند استخدام تركيز أعلى من بخار الميثانول.

وتجدر الإشارة إلى أن زيادة تركيز الغاز لا تعني زيادة المساحة السطحية الفيزيائية للفيلم، وإنما تؤدي إلى زيادة إشغال المواقع السطحية الفعالة بجزيئات الغاز. ومع زيادة التركيز، يزداد إشغال هذه المواقع تدريجيًا حتى الوصول إلى حالة قريبة من التشبع، وعندها تصبح الزيادة الإضافية في عدد جزيئات الغاز غير مصحوبة بزيادة كبيرة في عدد المواقع الفعالة المتاحة للتفاعل، وبالتالي تصبح الزيادة في الحساسية محدودة. وعند تجاوز تركيز معين، قد يؤدي ارتفاع تغطية السطح بجزيئات الميثانول إلى الحد من التفاعل الفعال بين جزيئات الغاز والمواقع السطحية، كما قد تبقى بعض الجزيئات الزائدة غير متفاعلة، مما يفسر انخفاض معدل زيادة الحساسية عند التراكيز المرتفعة، بما يتوافق مع ما ورد في الدراسات السابقة [21].

5. الخلاصة:

تم تحضير ثلاثة أفلام سميكة من مسحوق أكسيد الزنك النانوي (ZnO) باستخدام طريقة الطلاء الكيميائي، دُرست المميزات التيار–الجهد لهذه الأفلام الثلاثة وحُسبت حساسية هذه الأفلام اتجاه 200ppm من بخار الميثانول، حيث أظهرت الدراسة أن أفلام أكسيد الزنك النانوية التي تملك البعد الحبيبي 34.7 نانومتر تملك أعلى كفاءة وقدرة على امتصاص بخار الميثانول، وبمقارنة حساسية الفلم من أكسيد الزنك النانوي ذو البعد الحبيبي 34.7 نانوي متر بوجود 100ppm من بخار الميثانول مع حساسية نفس الفلم بوجود 200ppm من بخار الميثانول تبين أن حساسية الفلم قد ازدادت مع زيادة التركيز كما انخفضت درجة حرارة تشغيل فلم أكسيد الزنك (34.7 نانومتر) إلى 250 درجة مئوية مع زيادة تركيز الميثانول.

6. مقترحات البحث:

1. إجراء دراسات لاحقة على حساسات من أكسيد الزنك النانوي اتجاه غازات وأبخرة عضوية أخرى مع تغير التراكيز.
2. دراسة تأثير تركيز الغازات على زمن الاستجابة وزمن الاسترجاع لحساسات من أكسيد الزنك.
3. يُقترح مقارنة أكسيد الزنك بمواد نانوية أخرى.

٧. قائمة المصادر والمراجع والملاحق:

المراجع العربية:

[10] دكلر، هنري، وبيرقدار، هيام. (1971). الكيمياء اللاعضوية: الجزء الثاني لطلاب شهادة الكيمياء اللاعضوية. مطبعة محمد هاشم الكتبي.

[11] عبد الله، ع. هـ. (دون تاريخ). الكيمياء الفيزيائية. الجامعة الأمريكية في بيروت، دار الراتب الجامعية.

[1] الإسكندراني، محمد شريف. (2010). تكنولوجيا النانو: من أجل غدٍ أفضل. المجلس الوطني للثقافة والفنون والآداب.

[12] مؤسسة أعمال الموسوعة للنشر والتوزيع. (1999). الموسوعة العربية العالمية (الطبعة الثانية، 30 مجلدًا).

المراجع الأجنبية:

[2] **قائمة المصادر والمراجع والملاحق:** . Nagar, A., & Pradeep, T. (2020). Clean Water through Nanotechnology: Needs, Gaps, and Fulfillment. ACS Nano, 14(6), 6420–6435. https://doi.org/10.1021/acsnano.9b01730

[3] Kim, D.-G., Min, K. H., Chang, S.-Y., Oh, S.-T., Lee, B.-H., & Kim, Y.-D. (2005). Effect of pre-reduced Cu particles on hydrogen-reduction of W-oxide in WO_3–CuO powder mixtures. Materials Science and Engineering: A, 399(1–2), 326–331. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.010

[4] Wang, C.-N., Li, Y.-L., Gong, F.-L., Zhang, Y.-H., Fang, S.-M., & Zhang, H.-L. (2020). Advances in doped ZnO nanostructures for gas sensor. The Chemical Record, 20(12), 1553–1567. DOI: 10.1002/tcr.202000088

[5] Miller, T. A., Bakrania, S. D., Perez, C., & Wooldridge, M. S. (2006). Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications. In K. E. Geckeler & E. Rosenberg (Eds.), Functional nanomaterials (pp. 453–476). American Scientific Publishers.

[6] Saloum, S., & Alkhaled, B. (2010). Growth rate and sensing properties of plasma deposited silicon organic thin films from hexamethyldisilazane compound. Acta Physica Polonica A, 117(3), 484–489. https://doi.org/10.12693/APhysPolA.117.484

[7] Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., & Gao, R. (2010). Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. Sensors, 10(3), 2088–2106. https://doi.org/10.3390/s100302088

[8] Lee, G.-H., & Kang, S. (2006). Sintering of nano-sized WC–Co powders produced by a gas reduction–carburization process. Journal of Alloys and Compounds, 419(1–2), 281–289. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.060

[9] Huang, J., & Wan, Q. (2009). Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures. Sensors, 9(12), 9903–9924. https://doi.org/10.3390/s91209903

[13] SHERIF M, 2001- **Mechanical Alloying For Fabrication Of Advanced Engineering Materials,** Noyes publications william andrew publishing Norwich, New York, U.S.A, pp254.

[14] Hbous, M.(2015).preparing films from nano metals oxids powders and studing their properties as sensors for gases which pollute environment.doctoral dissertation, Homs university.

[15] Strandwitz, N., Fornash, S., & Li, H. (2003). Nano-scale gas/vapor sensor. NNUN REU Program at Pennsylvania State Nanofabrication Facility, USA, 68–69.

[16] Khoshnevis, S., Dariani, R. S., Azim-Araghi, M. E., Bayindir, Z., & Robbie, K. (2006). Observation of oxygen gas effect on porous silicon-based sensors. Thin Solid Films, 515(4), 2650–2654. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.05.044

[17] Chen, D., Hou, X., Wen, H., Wang, Y., Wang, H., Li, X., Zhang, R., Lu, H., Xu, H., Guan, S., Sun, J., & Gao, L. (2010). The enhanced alcohol-sensing response of ultrathin WO_3 nanoplates. Nanotechnology, 21(3), 035501.

[18] Wang, K. Kalyanasundaram, M. Stanacevic, and P. Gouma; 2010- **Nanosensor Device for Breath Acetone Detection L,** SENSOR LETTERS. Vol.8. pp1-4.

[19] **Xu, F., Zhou, C., & Ho, H.-P. (2021). A rule for operation temperature selection of a conductometric VOC gas sensor based on ZnO nanotetrapods. Journal of Alloys and Compounds, 858, 158294. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020**

[20] S K GUPTA, ADITEE JOSHI and MANMEET KAUR.;. Development of gas sensors using ZnO nanostructures, J. Chem. Sci., Vol. 122, No. 1, (2010) 57–62.

[21] Dixit, S., Misra, K. P., Srivastava, A., Srivastava, A., & Shukla, R. K. (2007). An Optoelectronic Sensor Configuration Using ZnO Thick Film for Detection of Methanol. Sensors & Transducers Journal, 82(8), 1443–1449