



Al-Mustansiriyah

ISSN 1814 - 635X

Journal of Science

Vol. 20, No. 5, 2009



Issued by College of Science - Mustansiriyah University

Al- Mustansiriya Journal of Science

Issued by College of Science- Al- Mustansiriya
University

Head Editor

Prof. Dr. Redha I. AL-Bayati

General Editor

Dr. Ikbāl khider Al- joofy

Editorial Board

Dr. Ramzy Rasheed Al-Ani	Member
Dr. Iman Tarik Al -Alawy	Member
Dr. Majid M. Mahmood	Member
Dr. Inaam A- Malloki	Member
Dr. Awni Edwar Abdulahad	Member
Dr. Saad Najm Bashikh Al Saad	Member

Consultant Committee

Dr. Mehdi S. Abbas	Member
Dr. Kadhīm H. H. Al-Mossawi	Member
Dr. Nama Muhsin Al- Fatlawi	Member
Dr. Yosif Kadhīm Al-Haidari	Member
Dr. Hussein I. Abdullah	Member
Dr. Amir Sadiq Al-Malah	Member
Dr. Nazar Edward Nasser	Member

INSTRUCTION FOR AUTHORS

1. The journal accepts manuscripts in Arabic and English languages. Which had not been published before.
2. Author (s) has to introduce an application requesting publication of his manuscript in the journal. Four copies (one original) of the manuscript should be submitted. Should be printed by on the computer by laser printer and re produced on A4 white paper in three coppice with floppy disc should be also submitted.
3. The title of the manuscript together with the name and address of the author (s) should typed on a separate sheet in both Arabic and English. Only manuscripts title to be typed again with the manuscript.
4. For manuscripts written in English, full name (S) of author (s) and only first letters of the words (except prepositions and auxiliaries) forming title of the manuscript should be written in capital letters. Author (s) address (es) to be written in small letters.
5. Both Arabic and English abstracts are required for each manuscript. They should be typed on two separate sheets (not more then 250 words each).
6. References should be denoted by a number between two bracket on the same level of the line and directly at the end of the sentence. A list of references should be given on a separate sheet of paper, following the interactional style for names and abbreviations of journals.
7. Whenever possible, research papers should follow this pattem: INTRODUCTION, EXPERIMENTAL (MATERIALS AND METHODS), RESULTS, DISCUSSION and REFERENCES. All written in capital letters at the middle of the page. Without numbers or underneath lines.
8. The following pattern should be followed upon writing the references on the reference sheet: Sumame (s), initials of author (s), title of the paper, name or abbreviation of the journal, volume, number, pages and (Year). For books give the author(s) name(s), the title, edition, pages, publisher, place of publication and (Year).
9. A publication fees in the amount of ID. 25 thousand is charged upon a Receipt of the paper and 25 thousand upon the acceptance for publication for their ID. 50 thousand should be paid for the editorial board.

CONTENTS

ITEM	Page No.
Serum CEA and IL-6 Levels in Patients with Ulcerative Colitis Batool H. Al-Ghurabi, Ahmed A. Al-Hassan, Haider Faisal Ghazi	1-7
Grape Seeds Extract Protects Peroxynitrite Induced- DNA Damage of Calf-Thymus and Human Lymphocytes: <i>In Vitro</i> Study Majid Mohammed Mahmood	8-15
Study of Some Changes in Sera of Diabetic Patients Khamael Majeed Khadim	16-22
<i>Vincent Angina</i> Distribution Among Children Khalida A. Ibraheem, Raghad H. Hussein and Zuhair N. Hamed	23-27
Preparation of Dry Solid Lubricant for Drawing of Welding Steel Wires from Local Iraqi Materials Saadi M. Dhaher	28-34
Synthesis, Characterization of Complexes of Some Transition Elements with 4,4-Bis(2,4-Dihydroxy Phenyl Azo)-O-Tolidine and its Adsorption Studies in Carbon Activation and Some Ion Exchangers Resin Ahmed F. Kadhier, Haitham D. Hanoon and Tha'er M. Madloul	35-50
Synthesis of New 5-Fluorouracil Derivatives as possible Prodrug for Targeting Cancer Cells Mohammad H. Mohammad, Monther F. Mahdi and Ameer M. Salih	51-68
Synthesis of New Derivatives of 1,3,4 - Thiadiazoles Containing Pyrimidino and Imadazo Moieties Mohammad M. Saleh, Abdul-Jabar A. Mukhlis and Redha I. Albayati	69-77
<i>Speckle Image Simulation Methods</i> Luma M. Shaquli	78-83
Some Electrical Properties of Flash Evaporated InSb _{0.97} Bi _{0.03} Thin Films Zineb J. Alsudany, Ali K. Albderi and Batool D. Balwa	84-90
Modified Euclidian Distance to Improve Word Recognition System Ahmed Humod Fliet	91-96
Study of Transmission Laser Based on Standard Deviation of Intensity in Single-Mode Optical Fiber Mahasin F. Hadi, Zainab I. H. Alassadi, and Farah J. Kathem	97-104
Photoluminescence of Lattice Matched of Alinas Layers Ibrahim R. Agool	105-115
Modeling Program for Temperature Dependence of the Urbach Energy in Ordered Defect Compounds Cu-III3-VI5 and Cu-III5-VI8 Bassaad H. Hamza and Waffa M. Saleh	116-123
The Effect of the Annealing on the Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Technique Nada M. Saeed	124-136

Serum CEA and IL-6 Levels in Patients with Ulcerative Colitis

Batool H. Al-Ghurabi¹, Ahmed A. Al-Hassan², Haider Faisal Ghazi³

¹College of Dentistry/ University of Baghdad

^{2,3}Medical College/ Al-Nahrain University

Received 6/4/2009 – Accepted 5/10/2009

الخلاصة

التهاب القولون المتقرح هو مرض التهابي أمعائي مزمن. أمراضه هذا المرض متعلقة بعدد من العوامل الوراثية والبيئية والمناعية. الدراسة الحالية هي محاولة لتقييم المستوى المصلي لمستضد السرطان الجيني كعامل يعكس فعالية المرض، وكذلك دراسة الدور المحتمل للبين بياضي-6 في أمراضية التهاب القولون المتقرح.

أن تحليل المستوى المصلي لكل من مستضد السرطان الجيني و البين بياضي-6 تم باستخدام تقنية مقايصة الأنظمة المرتبط المتمز المناعية (ELISA) في 35 مريضاً مصاباً بالتهاب القولون المتقرح مقارنة بـ 20 فرداً من الأصحاء ظاهرياً.

أظهرت هذه الدراسة ارتفاع معنوي في المستوى المصلي لكل من مستضد السرطان الجيني والبين بياضي-6 بين مجموعة المرضى المصابين بالتهاب القولون المتقرح مقارنة بمجموعة السيطرة ($P < 0.001$)، بالإضافة إلى ذلك هناك فروقات معنوية في المستوى المصلي لكل من مستضد السرطان الجيني والبين بياضي-6 اعتماداً على فعالية المرض ($P < 0.001$)، ومن جانب آخر كان هناك ارتباط خطي قوي بين المستوى المصلي لكل من مستضد السرطان الجيني و البين بياضي-6. يستنتج من ذلك أن مستضد السرطان الجيني يمكن أن يعمل كمؤشر على فعالية المرض لالتهاب القولون المتقرح كما و أن البين بياضي-6 ربما يلعب دور في أمراضية هذا المرض. علاوة على ذلك وجد أن هناك ارتباط قوي بين مستويات كل من البين بياضي-6 و مستضد السرطان الجيني في مصل الدم و هذا ربما يساعدنا على فهم أمراضية هذا المرض و قد يستخدم كذلك في تطوير تقنية علاج جديدة.

ABSTRACT

Ulcerative colitis is a chronic inflammatory bowel disease. The pathogenesis of this disease is related to several genetic, environmental and immunological factors. The current study is a trial to evaluate serum CEA measurement as a parameter monitoring disease activity and study the possible role of IL-6 in pathogenesis of UC.

Serum CEA and IL-6 analysis were performed by using ELISA technique for 35 patients with ulcerative colitis compared to 20 apparently healthy controls.

This study revealed a significant elevation in serum CEA and IL-6 levels among ulcerative colitis patients in comparison with healthy control. As well as an interesting significant differences ($P < 0.001$) in serum CEA and IL-6 levels depending on disease activity. On the other hand there was strong linear association between serum level of these two parameters ($P < 0.001$).

In conclusion these finding suggest that CEA may be use as an indicator of disease activity in ulcerative colitis, and IL-6 may play an important role in pathogenesis of this disease. Moreover, positive association was found between serum levels of CEA and IL-6 and this may help in the understanding the pathogenesis of this disease and ultimately may be use in the development of a new therapeutic technique.

Key words: Ulcerative colitis, CEA, IL-6.

INTRODUCTION

Inflammatory bowel disease (IBD), which consist of Crohn's and ulcerative colitis (UC), is defined as a chronic inflammation of the gastrointestinal tract. The etiopathogenesis mechanisms underlying the development of IBD are still not completely understood (1). Carcinoembryonic antigen (CEA) is a protein that is normally not detected in the blood of healthy person. It is often used to monitor patients with cancers of the gastrointestinal tract such as colorectal cancer, CEA can also be raised in benign conditions such as liver disease and IBD (2). Previous studies have reported elevated CEA levels in IBD, some of them suggesting a possible association between CEA levels and the extent of the activity of disease (3 and 4). Michael *et al.*, (5) have measured serum CEA in 78 patients with chronic IBD, and they found that all patients with increased levels had symptomatic disease. So they suggested that single measurement of serum CEA will be of value as a screening test for early carcinoma of the colon in the presence of chronic IBD. On the other hand, Loewenstein and Zamcheck (6) mentioned that it is not known whether circulating CEA levels are useful in helping to detect malignancy or to measure disease activity in patients with IBD.

Immunological abnormality has been demonstrated in IBD patients, as well as cytokines mediated tissue injury in various forms of colitis and play a key role in the pathogenesis of UC and are the most revealing of the immune defects found in IBD (7). In an experimental study, each of the pro-inflammatory cytokines (IL-1 β , IL-6 and IL-8) was injected into the colonic mucosa of rats, all of these pro-inflammatory cytokines, except for IL-1 β induced colonic mucosal damage that showed some histological features similar to those of UC (8). So these results suggest that the increased production of pro-inflammatory cytokines, particularly IL-6 and IL-8, and the decreased production of IL-2 and IFN- γ , probably down regulated by the enhanced production of IL-10 which play an important role in the pathogenesis of UC (8 and 9).

The current study is a trial to evaluate serum CEA measurement as a parameter monitoring disease activity and study the possible role of IL-6 in pathogenesis of UC.

MATERIALS AND METHODS

The present study included 35 patients with UC (16 females and 19 males), mean age of (41.4 ± 15.7) years, ranged between (18-83 years). They were attending the Gastroenterology and Hepatology teaching hospital, compared with 20 apparently healthy individuals

considered as a controls. Patient's group was divided in to two groups according to the severity of disease (21 patients with mild to moderate UC and 14 with sever UC). Levels of CEA and IL-6 have been estimated by using commercially available Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ELISA) and performed as recommended in leaflet with kit. [IL-6 kit, Immunotech, Beckman Coalter, France, CEA kit, Equipar, srI.Italy]. Statistical analysis: It was assessed using P (Mann-Whitney-test) and P (Bonferroni-test) (10).

RESULTS AND DISCUSSION

I. Detection of Serum CEA level:

The present study revealed a significant elevation in serum CEA levels among UC patients (mean= 4.9 ± 2.8 ng/ml) in comparison with healthy control (mean= 2.4 ± 0.9 ng/ml) $P < 0.001$, as shown in table (1). An anticipated, the current study revealed positive correlation between serum CEA level and the degree of disease progression $P < 0.001$. Since table (2) showed that the concentration of CEA in UC patients increased in sever patients group (mean= 6.2 ± 3.9 ng/ml) than in mild to moderate group (2.5 ± 1.8 ng/ml).

Table-1: The difference in serum CEA (ng/ml) levels between the two studied groups.

<i>Serum CEA</i>	<i>Ulcerative colitis</i>	<i>Healthy control</i>	<i>P (Bonferroni t-test)</i>
Minimum	1.5	1	
Maximum	12	4	
Mean	4.9	2.4	<0.001
Median	4	2.5	
SD	2.8	0.9	
SE	0.6	0.28	
No.	35	20	

Table-2: The difference in levels of CEA (ng/ml) according to the severity of disease.

<i>Serum CEA</i>	<i>Mild to Moderate UC</i>	<i>Sever UC</i>	<i>P(Mann-Whitney test)</i>
Minimum	1.5	3.0	
Maximum	6.0	12	
Mean	2.5	6.2	<0.001
Median	3.0	6.0	
SD	1.83	3.9	
NO.	21	14	

The risk of developing a carcinoma of the colon is clearly increased in patients with UC, the basis for this relationship, however, is unknown, since the pathogenesis of both the predisposing colitis and the complicating carcinoma remain undefined. Most recent studies have attempted to implicate some type of immune response in the etiology of UC (11).

There is an interesting discrepancy in results of studies on serum levels of CEA in UC. The high level of serum CEA in UC patients observed in this study was comparable with other studies (3 and 12) that reported similar increase of this tumor marker. Lowenstein and Zamcheck (6) interestingly mentioned that increased in circulating CEA observed in some patients with active UC tends to correlate with severity and extent of disease and usually returns to normal with remission. On the other hand Zamcheck and associates (13) failed to detect CEA in patients with uncomplicated UC, moreover, Moore *et al.*, (14) found only transient positivity in six of 60 cases. Differences in case selection and varying degrees of disease activity or method have been considered as a factors to explain this difference.

II. Detection of Serum IL-6 level:

The results of the median serum level of IL-6 are clearly shown in table (3). An interesting significant increase of median serum IL-6 level in UC patients (7.3pg/ml) as compared to healthy control (4.8pg/ml), $P < 0.001$. Concerning the correlation of serum IL-6 level with the severity of the disease, table (4) showed that significant elevation of this cytokine was observed in patients with sever UC, (median= 12.4pg/ml, $P < 0.001$). Moreover, Fig (1) shows graphically that there was strong linear association between serum CEA level and IL-6 level, $P < 0.001$.

Table-3: Levels of IL-6 (pg/ml) in the study groups.

<i>Baseline serum IL-6</i>	<i>Ulcerative colitis</i>	<i>Healthy control</i>	<i>P (Bonferroni t-test)</i>
Minimum	2.4	1.9	
Maximum	23.4	8.2	
Median	7.3	4.8	<0.001
NO.	35	20	

Table 4: The difference in serum IL-6 (pg/ml) levels according to the severity of disease.

<i>Baseline serum IL-6</i>	<i>Mild to Moderate UC</i>	<i>Sever UC</i>	<i>(Mann-Whitney test)</i>
Minimum	2.4	10.6	
Maximum	7.9	23.4	
Median	5.1	12.4	0.001<
No.	21	14	

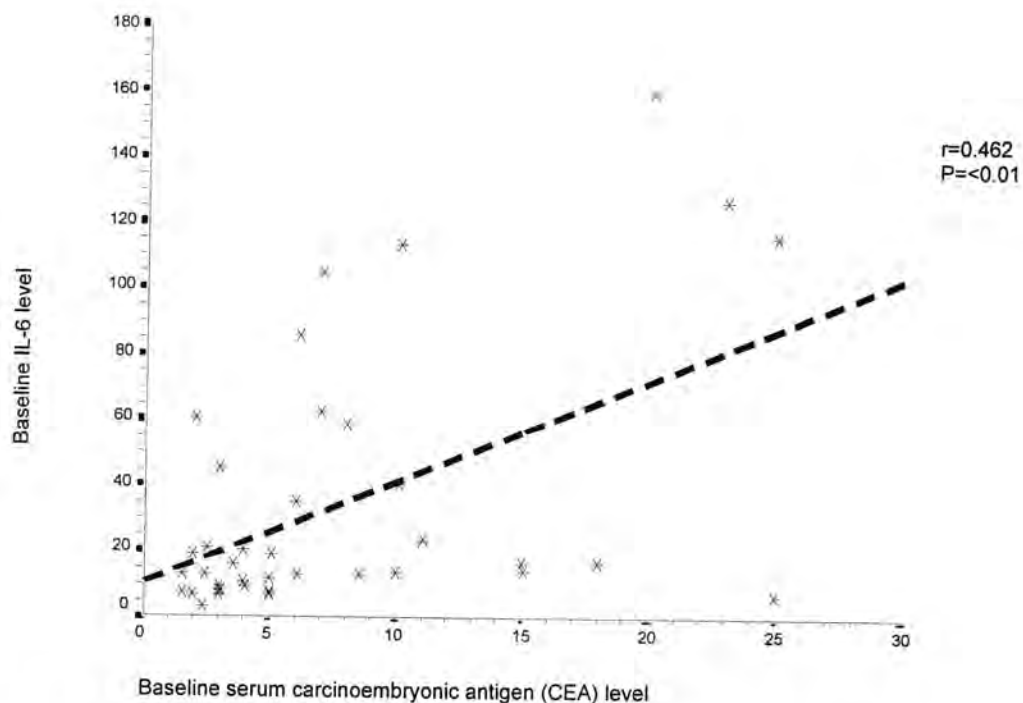


Fig-1: Linear positive association between serum levels of CEA and IL-6.

There is growing evidence that pro-inflammatory cytokine IL-6 play a crucial part in uncontrolled intestinal inflammatory process which is a main characteristic of IBD (15). The results obtained from the present study were similar to that reported by other workers (8 and 16) who showed that high levels of IL-6 when compared with healthy control as well as the levels were positively correlated with the severity of disease.

There is elevated production of IL-6 and it's soluble receptor (sIL-6R) by intestinal macrophages and CD4 T-cells. The increased formation of [IL-6-sIL-6R] complexes that interact with glycoprotein 130 (gp130) on the membrane of CD4 T-cells (trans-signaling) lead to an increased expression and nuclear translocation of STAT3, which causes the induction of anti-apoptosis genes, such as Bcl-xl, this lead to an augmented resistance of lamina propria T-cells to apoptosis. The ensuing T-cell expansion contributes to the perpetuation of chronic intestinal inflammation. This understanding of the concerning predominant inflammatory cascade may lead to the development of new therapeutic strategies in the treatment of this disease (17).

The possible explanation for the higher levels of serum CEA may be due to release IL-6 by liver cells which might increase CEA expression. On the other hand up regulation of CEA could in turn cause further increase of the IL-6 release by Kupffer cells (18). Interestingly, this support the result of the present study in Fig. (1) regarding the presence

of positive linear correlation between serum CEA and serum IL-6 levels. From the present data we conclude that CEA may behave as an indicator of disease activity in ulcerative colitis and IL-6 may play an important role in pathogenesis of this disease. Moreover, positive association was found between CEA and IL-6 and this may help in understanding the pathogenesis of this disease and ultimately may be use in the development of a new therapeutic technique.

REFERENCES

1. Eksteen B, Liakou E, David A. "Lymphocyte homing and its role in pathogenesis of inflammatory bowel disease". *Inflamm. Bowel. Dis.* 14(9):1298-1312, (2008).
2. Lab test online. CEA. "What is being testing"?. (2007). <http://labtestsonline.org.au/understanding/analytes/cea/sample.html>.
3. Rule A, Goleski C, Sachar D, et al., "circulating CAE: relationship to clinical status of patients with inflammatory bowel disease". *Gut.* 14(11):880-4, (1973).
4. Richared C, Arthur E, Paul A, et al., "Serial CEA blood levels in patients with ulcerative colitis". *Dig. Dis. Scie.* 23(2):129-33, (1978).
5. Michael D, Martin S, Thayer W. "Serum CEA in patients with inflammatory bowel disease". *Digestion.* 9:116-23, (1973).
6. Lowenstein M and Zamcheck N. "CEA levels in benign gastrointestinal disease status". *Cancer. Cytopathol.* 42(s3):1412-18, (2006).
7. Mohamed S, Gamal E, Rabab F, et al., " The role of TNF- α and IL-2 in ulcerative colitis". *Arab. J. Gastroenterol.* 7(3):107-11, (2006).
8. Murata Y, Ishiguro Y, Itoh J, et al., "The role of proinflammatory and immunoregulatory cytokines in pathogenesis of ulcerative colitis". *J. Gastroenterol.* 30(8):56-60, (1995).
9. Jonas M and Markus F. "IL-6 signaling in IBD: pathophysiological role and clinical relevance. *Inflam.bowel.Dis.* 13(8):1016-23, (2007).
10. Sorlie DE."Medical biostatistics and epidemiology:Examination and broad review". 1st Ed, 74-88; Appleton and Lange Com; Norwalk Connecticut, (1995).
11. David W." Ulcerative colitis; autoimmune epiphenomena, and colonic cancer". *Cancer. Cytopathol.* 23(3):867-71, (2006).
12. Khoo S, Hunt P, Mackay I. "Studies of CEA activity of whole and extracted serum in ulcerative colitis". *Gut.* 14(7):545-8, (1973).
13. Zamchek N, Moore T, Dhar P, et al., "Immunological diagnosis and prognosis of human digestive tract cancer: CEA". *N. Engl. J. Med.* 286(2):83-86, (1972).

14. Moore T, Kantrowitz P, Zamcheck N. "CEA in inflammatory bowel disease". JAMA. 222(8):944-47, (1972).
15. Konstantions A and Stephan R. "Role of cytokines in pathogenesis of inflammatory bowel disease". Annual Review of Medicine. 51:289-98, (2000).
16. Holtkamp W, Stollberg T, Reis HE. "Serum IL-6 is related to disease activity but not disease in inflammatory bowel disease". J. Clin. Gastroenterol. 20(2): 123-26, (1995).
17. Atreya R, and Neurath M. "involvement of IL-6 in the pathogenesis of inflammatory bowel disease and colon cancer". Clin. Rev. Allergy. Immunol. 28(3):187-96, (2005).
18. Thomas P, Hayashi H, Zimmer R & Forse R. "Regulation of cytokine production in CEA stimulated Kupffer cell by beta;-2 adrenergic receptors: implications for hepatic metastasis". Can. Let. 209(2):251-70, (2003).

Grape Seeds Extract Protects Peroxynitrite Induced- DNA Damage of Calf-Thymus and Human Lymphocytes: *In Vitro* Study

Majid Mohammed Mahmood

Department of Biology, College of Science, University of Al-Mustansiriya, P.O. Box 14132

E mail: majidmahmood93@yahoo.com

Received 25/6/2009 – Accepted 5/10/2009

الخلاصة

تحتوي بذور العنب على مكونات فعالة عديدة ذات طيف واسع من التأثيرات الصيدلانية والعلاجية. هدفت هذه الدراسة الى التقصي عن الفعالية الكيموحيوية لمستخلص بذور العنب الكحولي ، وتقييم تأثيره في جزيئي الدنا للغدة التوتية للعجل و دنا المعزول من الخلايا اللعفاوية البشرية. تم مسح المستخلص الكحولي طيفيا " بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية وقياس مكوناته من الفينولات المتعددة والفلافينولات والالنتوين وقدرة المستخلص على وهب أكسيد النتريك ، كما تم دراسة تأثيره في تلف الدنا المحرض بالجذر بيروكسي نترت. أظهرت النتائج أن المستخلص الكحولي غني بالفينولات المتعددة والفلافينولات وعمل على تقليل التلف في جزيئي الدنا للغدة التوتية للعجل المحرض بالجذر بيروكسي نترت كما منع حصول التلف في الدنا المعزول من الخلايا اللعفاوية البشرية. نستنتج من ذلك ان المستخلص الكحولي لبذور العنب يكسح الجذر بيروكسي نترت وبذلك يحمي جزيئي الدنا من الجذور النتروجينية المسببة للتلف بالرغم من أنه يحرر الجذر اكسيد النتريك

ABSTRACT

Grape seeds contain several active components that possess a broad spectrum of pharmacological and therapeutic effects. The objective of this study is to investigate the biochemical activity of ethanolic grape seeds extract and to evaluate its effect on calf thymus double strands DNA (ctdsDNA) and DNA isolated from human lymphocytes. The UV-Visible spectra of ethanolic extract , its contents of polyphenols, flavanoids, allantoin and its ability of nitric oxide donating property were investigated. Its effects on peroxynitrite-induced DNA damage were also investigated using isolated human lymphocytes and ctds DNA of calf thymus. The results showed that grape seeds extract is rich in polyphenols and flavanoids. Grape seeds extract protected ctdsDNA damage induced by peroxynitrite and it prevented peroxynitrite induced-DNA damage in isolated human lymphocytes. It concluded that grape seeds extract had the property of scavenging the peroxynitrite, despite its ability to donate nitric oxide, and thereby it protected DNA from nitrogen species induced-damage.

Key words: Grape seed, DNA, lymphocytes

INTRODUCTION

Grape seeds and skin contain several active components including flavonoids, polyphenols, anthocyanidins, proanthocyanidins, procyanidines, and the stilbene derivative resveratrol. Grape seed extract in particular has been reported to possess a broad spectrum of pharmacological and therapeutic effects such as antioxidative, anti-inflammatory [1], and antimicrobial activities [2], as well as having cardioprotective [3], hepatoprotective, and neuroprotective effects [4].

Grape seed extract attenuates the ionizing radiation-induced oxidative stress in heart tissues (by a significant amelioration of serum lactate dehydrogenase, creatine phosphokinase and aspartate aminotransferase enzymes activity and attenuates the oxidative stress in pancreas tissues in rats (by significant improvement in hyperglycemia and hyperinsulinemia) [5]. Also it protects the rat liver and inhibits methotrexate-induced oxidative stress [6]. It reversed the alterations in malondialdehyde level, superoxide dismutase and catalase enzyme activity that induced by methotrexate.

Moreover, grape seeds polyphenols would protect cardiomyocytes against doxorubicin-induced toxicity by decreasing reactive oxygen species generation as well as the number of apoptotic cells and preventing DNA fragmentation [7]. In *in vitro*, incubation of different concentrations of grape seeds extract (100, 200 and 300 $\mu\text{g/mL}$) with prostatic cancer PC-3 cells for 24, 48 and 72 hours resulted in classical morphological characteristics of apoptosis and cell necrosis [8]. Grape seeds proanthocyanidins suppressed the DNA damage induced by doxorubicin, the anthracycline antibiotic adriamycin, in a dose-dependent manner using the standard and high bioactivation versions of the wing somatic mutation and recombination test in *Drosophila melanogaster* [9]. This study is aimed to investigate the biochemical activity of ethanolic grape seed extract and to evaluate its effect on calf thymus double strands DNA (ctdsDNA) and DNA isolated from human lymphocytes.

MATERIALS and METHODS

This study was conducted at Department of Biology, College of Science in cooperation with Department of Pharmacology, College of Medicine, University of Al-Mustansiriya in Baghdad, Iraq. Red gapes were obtained from local sources during summer 2008.

Preparation of Extract

The seeds from grape berries were removed, dried and grinded by electrical machine and then sieved. A 1 g dried fine seeds powder was extracted with 100 mL of absolute ethanol for 24 hours in dark place at room temperature. The extraction was followed by filtration. The UV-Visible spectra of ethanolic extract was obtained by scanning the diluted extract (1:80 v/v distilled water) using UV-Visible spectrophotometer (Aquarius, France, Cecil series with scanning ability)

Determination of The Amount of Total Polyphenolic Compounds

This was carried out as described previously [10]. Briefly ethanolic grape seeds extract (1 mL) was mixed with 5 mL distilled water and 0.5 mL of Folin-Ciocalteu reagent (50%). Then allowed the mixture to stand and after 5 minutes 1 mL of Na_2CO_3 (2%) was added. Subsequently the mixture was shaken for 1 hour at room temperature in dark place. Afterward the absorbance was measured at 725 nm. Gallic acid was used as the standard for calibration curve.

Quantification of Total Flavanoids

The method is based on the quantification of the yellow color produced by the interaction of flavonoids with AlCl_3 reagent [11] Aliquots of 1.5 mL of extracts were added to equal volumes of a solution of 2% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 g in 100 mL methanol). The mixture was vigorously shaken, and absorbance at 367 nm was read after 10 min of incubation. Catechin was used as a standard for the calibration curve. The flavonoid contents were calibrated using the linear equation base on the calibration curve. Flavonoid contents were expressed as mg catechin equivalent/g dry weight.

Reducing Power

Ethanolic grape seeds extract (50 μL of 1%) mixed with 2.5 mL of phosphate buffer (0.2M, pH 6.6) and 2.5 mL potassium ferricyanide (1%) , then incubated at 50°C for 30 min. Afterward 2.5 mL of trichloroacetic acid (10%) was added to the mixture, then centrifuged at 3000 rpm for 10 min. The upper layer of mixture was obtained and mixed with 2.5 mL of distilled water and 0.5 mL of FeCl_3 (0.1%) and the absorbance was measured at 700 nm of the reaction mixture [12].

Determination of Allantoin

This was carried out as described previously [13] by using Ehrlich's reagent, which consists of 1 g p -dimethylaminobenzaldehyde (pDMAB) in a mixture of 25 mL concentrated HCl and 75 mL methanol. Known volume of grape seeds extract was mixed with Elrich's reagent (1:2 v/v), incubated at room temperature and read the absorbance at 440nm. The allantoin content was calibrated using the linear equation based on the standard allantoin calibration curve

Nitric Oxide Assay

Nitric oxide donating activity was determined as describe by Newaz et al [14]. Briefly, 4 mL of extract was added to 400 μL HCl (6.5M) and 400 μL sulfunalic acid (37.5mM), After incubation of 10 min, 400 μL naphthylethylenediamine hydrochloride (12.5 mM) was added and

incubated for further 30 min, centrifuged for 10 minutes at 3000 rpm. The reference nitric oxide donating compound was 5 mM sodium nitroprusside. The absorbance was immediately recorded at 540nm. Experiments were performed in triplicate.

Effect of Grape Seed Extract on DNA

The effects of grape seeds extract on ctdsDNA and DNA isolated from human peripheral lymphocytes were studied. Purified highly polymerized ctdsDNA which its appearance is white threads purchased from BDH chemicals, UK. ctdsDNA aqueous solutions (5-25 $\mu\text{g/mL}$ final concentration) were prepared using sodium chloride sodium citrate buffer (0.0015M NaCl, 0.00015M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pH 7.5). The aqueous ctdsDNA solutions were incubated with grape seeds extract (50 μl) for 10 minutes before targeted with synthetic peroxynitrite (50 μmol). Peroxynitrite (ONOO^-) was prepared by mixing 1 volume cooled hydrogen peroxide (1M) and 1 volume cooled sodium nitrite (1M) in dark room, then 2 volumes cooled NaOH (1.5M) added to the mixture as prescribed by Whiteman and Halliwell [15]. Peroxynitrite (ONOO^-) was quantified spectrophotometrically at 302 nm. The effects of grape seeds extract and peroxynitrite on ctdsDNA aqueous solution were quantified by measuring optic density of each sample spectrophotometrically at wavelength 260 nm. Five samples for each group were used. Human lymphocytes were isolated by lymphoprep-Ficol paque. The method of isolation is based on density gradient sedimentation [16]. The viability of lymphocytes was determine by 0.5% trypan blue dye test and a 95% viable isolated lymphocytes were used. The isolation and purification of human lymphocytes DNA were done according to John et al, [17] and Sawhney & Singh [18]. The isolated DNA was dissolved in saline citrate solution. Human lymphocytes DNA solutions (O.D at λ 260nm ranged between 0.07 and 0.08) were incubated with grape seeds extract (10 – 50 μL) were targeted with peroxynitrite (50 μmol). The effects of grape seeds extract and peroxynitrite on human lymphocytes DNA aqueous solution were quantified by measuring optic density of each sample spectrophotometrically at wavelength 260 nm. Five samples for each group were used.

Statistical Analysis

The results are presented as absolute numbers. The data were analyzed using two tailed t test taking $p \leq 0.05$ as the lowest limit of significance.

RESULTS AND DISCUSSION

UV-visible spectra showed that there are two peaks at 192.5 nm and 277.5 indicating the presence of active substances. The antioxidative property of grape seed extract was demonstrated by having a reducing power equivalent to optic density 0.243 for each 0.5 mg of extract. Each 1 mg of grape seeds extract contained an equivalent concentration of 80 μg gallic acid. Total flavonoid was found in extract in concentration of 4 μg catechin for each 1 mg grape seeds extract. Grape seeds contain 5-8% polyphenols depending on the variety and they are mainly flavonoids, including gallic acid, the monomeric flavan-3-ols catechin, epicatechin, gallo catechin, epigallocatechin, and epicatechin 3-O-gallate, and procyanidin dimers, trimers, and more highly polymerized procyanidins [19]. The allantoin content in ethanolic extract was 100 μg for each 10 mg. In this study, grape seeds extract contains allantoin, an important antioxidant that protects the body from premature aging, disease, and decay. Ethanolic extract of grape seeds has the ability to donate nitric oxide that is equivalent to 4 μmol for each 10 mg. Table 1 showed that grape seeds extract protect ctdsDNA damage induced by peroxynitrite. Peroxynitrite induced ctdsDNA damage by 5-25% depending on the concentration of ctdsDNA in solution. This percent is reduced to 3-7% by grape seeds extract. Grape seed extract prevented the lymphocytes DNA damage that induced by peroxynitrite. Up to 18% of DNA damage induced by peroxynitrite is prevented by grape seeds extract when it incubated with DNA solutions before targeted by peroxynitrite (Table 2). In this study, grape seeds extract does not produce any significant effect, *per se*, on the intact DNA. Experimentally, grape seed proanthocyanidins themselves did not show genotoxicity at the doses 1.680, 3.375, or 6.750mg/mL but it suppressed the DNA damage induced by cytotoxic drugs in a dose-dependent manner in somatic cells of *Drosophila melanogaster* [20]. Jia et al [21] demonstrated that incubation of phiX-174 plasmid DNA with the 3-morpholinosydnonimine (SIN-1), a peroxynitrite generator, led to the formation of both single- and double-stranded DNA breaks in a concentration- and time-dependent fashion. The presence of grape seeds extract inhibits significantly the exogenous peroxynitrite-induced DNA damage despite its ability to donate nitric oxide. It may scavenge the available peroxynitrite or inhibit electron transport [22]. Therefore, these findings support previous studies stated that grape seeds extract protects the neurons from cell death induced by hydrogen peroxide in

oxidative stress-induced neuronal cell death model, *in vitro* using a neuron rich culture of the hippocampus by up-regulated various mRNAs for cytokines[23]. Moreover, rats ingesting grape seeds extract would experience changes in expression or modifications of specific brain proteins that might protect against pathologic events either Alzheimer disease or models of neurodegeneration [24] in which peroxynitrite is implicated in such disorders [25]. It concludes that grape seeds extract has the property of scavenging the peroxynitrite, despite its ability to donate nitric oxide, and thereby protects DNA from damage induced by nitrogen species.

Table-1. Effect of grape seeds extract on ctdsDNA (O.D.) treated with peroxynitrite

ctdsDNA concentration (μg/mL)	Aqueous solution of ctdsDNA	ONOO ⁻ (50 μmol)	Grape seeds extract (50 μL)	ONOO ⁻ (50 μmol) and grape seeds extract (50 μL)
5	0.080 ± 0.002	0.060 ± 0.005*	0.084 ± 0.005	0.075 ± 0.008†
10	0.158 ± 0.004	0.132 ± 0.012*	0.165 ± 0.004	0.148 ± 0.004†
15	0.243 ± 0.005	0.207 ± 0.014*	0.250 ± 0.004	0.238 ± 0.006†
20	0.317 ± 0.004	0.292 ± 0.006*	0.320 ± 0.004	0.313 ± 0.003†
25	0.410 ± 0.005	0.395 ± 0.008*	0.418 ± 0.003	0.406 ± 0.002†

The results are expressed as mean ± SD of five experiments

* $p < 0.01$ compared without ONOO⁻ treatment

† $p < 0.05$ compared with ONOO⁻ treatment

Table -2: Effect of grape seeds extract on the optic density of human lymphocytes DNA targeted with peroxynitrite.

(μl) extract	Lymphocytes DNA (O.D) treated with grape seeds extract			
	Before	Treated with grape seeds extract	Treated with ONOO ⁻	Treated with extract and ONOO ⁻
10	0.072± 0.001	0.080 ± 0.005	0.062± 0.001 *	0.075± 0.002†
20	0.076± 0.002	0.083 ± 0.004	0.063± 0.004 *	0.072± 0.003†
30	0.074± 0.002	0.085 ± 0.003	0.060± 0.003 *	0.073± 0.004†
40	0.075± 0.002	0.084 ± 0.006	0.062± 0.002 *	0.072± 0.001†
50	0.078± 0.003	0.088 ± 0.005	0.066± 0.003 *	0.074± 0.004†

The results are expressed as mean ± SD of five experiments

* $p < 0.05$ compared without treatment

† $p < 0.05$ compared with ONOO⁻ treatment

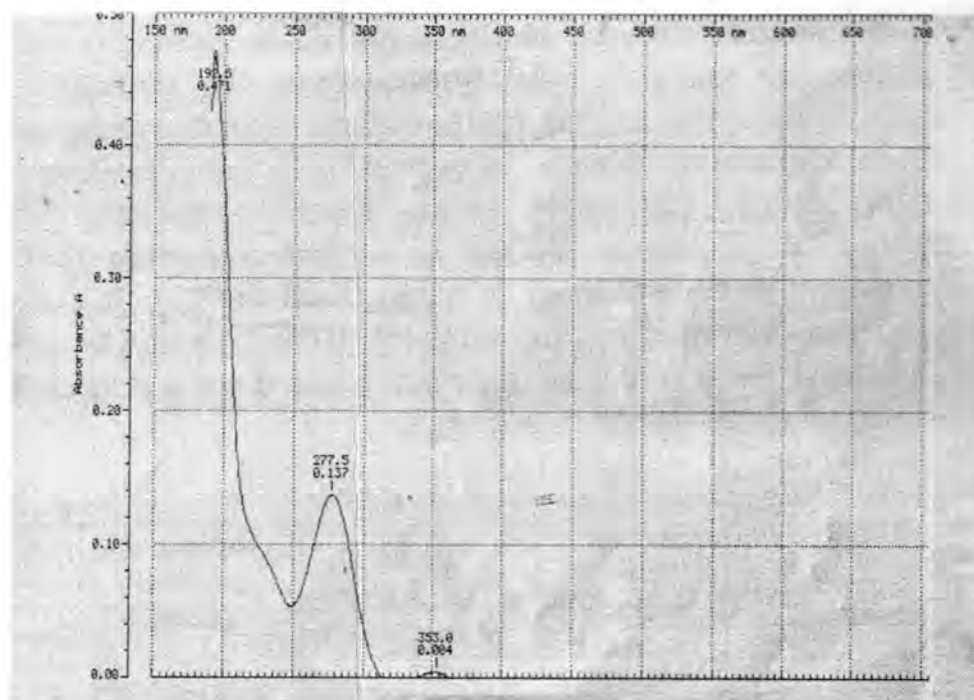


Figure-1: UV-Visible spectra of grape seeds ethanolic extract

REFERENCES

1. Terra X, Fernández-Larrea J, Pujadas G, Ardèvol A, Bladé C, Salvadó J, Arola L, Blay M. Inhibitory effects of grape seed procyanidins on foam cell formation in vitro. *J Agric Food Chem.* **57**:2588-2594 (2009).
2. Palma M, Taylor LT, Varela RM, Cutler SJ, Cutler HG . Fractional extraction of compounds from grape seeds by supercritical fluid extraction and analysis for antimicrobial and agrochemical activities. *J Agric Food Chem.* **47**:5044-5048(1999).
3. Leifert WR, Abeywardena MY. Cardioprotective actions of grape polyphenols. *Nutr Res.* **28**:729-737 (2008).
4. Nassiri-Asl M, Hosseinzadeh H . Review of the pharmacological effects of *Vitis vinifera* (Grape) and its bioactive compounds. *Phytother Res.* Jan 12 (2009).
5. Saada HN, Said UZ, Meky NH, Azime AS. Grape seed extract *Vitis vinifera* protects against radiation-induced oxidative damage and metabolic disorders in rats. *Phytother Res.* Nov 11 (2008).
6. Cetin A, Kaynar L, Kocyigit I, Hacioglu SK, Saraymen R, Ozturk A, Sari I, Sagdic O. Role of grape seed extract on methotrexate induced oxidative stress in rat liver. *Am J Chin Med.* **36**:861-872 (2008)
7. Du Y, Lou H. Catechin and proanthocyanidin B4 from grape seeds prevent doxorubicin-induced toxicity in cardiomyocytes. *Eur J Pharmacol.* **591**(1-3):96-101 (2008)
8. Shang XJ, Yin HL, Ge JP, Sun Y, Teng WH, Huang YF. Grape seed extract induces morphological changes of prostate cancer PC-3 cells. *Zhonghua Nan Ke Xue.* **14**:1090-1093 (2008)
9. Alves de Rezende AA, Graf U, da Rosa Guterres Z, Kerr WE, Spanó MA Protective effects of proanthocyanidins of grape (*Vitis vinifera* L.) seeds on DNA damage induced by Doxorubicin in somatic cells of *Drosophila melanogaster*. *Food Chem Toxicol.* Mar 30 (2009).

10. Chandler SF, Dodds JH. The effect of phosphate, nitrogen and sucrose on the production of phenolics and solasidine in callus cultures of *Solanum laciniatum*. *Plant Cell Reports* **2**:1005-1110 (1993).
11. Lamaison, J.L.C. and A. Carnet. Teneurs en principaux flavonoids des fleurs de *Crataegus monogyna* Jacq et de *Crataegus laevigata* (Poiret D. C) en fonction de la vegetation. *Pharm Acta Helv.* **65**: 315-320 (1990).
12. Yen GH, Chen HY. Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity. *J Agric Food Chem.* **43**: 27-32 (1995).
13. Vrbaski M, Injac GB, Gajic A. A new method for allantoin determination and its application in *Agrostemma githago* L. seed. *Analytical biochemistry.* **91**: 304-308 (1978).
14. Newaz MA, Yousefipour Z, Nawal N, Adeeb N. Nitric oxide synthase ctivityin blood vessels of spontaneously hypertensive rats: Antioxidant protection by gamma-tocotrienol. *J Physiol Pharmacol.* **54**: 319-327 (2003)
15. Whiteman M, Halliwell B: Protection against peroxynitrite-dependent tyrosine nitration and alpha 1-antiproteinase inactivation by ascorbic acid. A comparison with other biological antioxidants. *Free Radic Res.* **25**, 275-283 (1996).
16. Boyum A. Isolation of mononuclear cells and granulocytes from human blood. Isolation of mononuclear cells by centrifugation and granulocytes by combined centrifugation and sedimentation of immunoglobulins. *Scand J Clin Lab Invest.* **21**:77-78 (1968)
17. John SWM, Weitzner G, Rozen R, Scriver CR. A rapid procedure for extracting genomic DNAfrom leukocytes. *Nucleac Acids Research.* **19**: 408-409 (1991)
18. Sawhney SK, Singh R. Molecular biology technique. In: *Introductory Practical Biochemistry* , S.K. Sawhney and Randhir Singh (eds.), chapter 14, (2000), Narosa Publising House, New Delhi, pp 390-433.
19. Shi J, Yu J, Pohorly JE, Kakuda Y. Polyphenolics in grape seeds-biochemistry and functionality. *J Med Food.* **26**:291-299 (2003).
20. de Rezende AA, Graf U, Guterres ZD, Kerr WE, Spanó MA. Protective effects of proanthocyanidins of grape (*Vitis vinifera* L.) seeds on DNA damage induced by Doxorubicin in somatic cells of *Drosophila melanogaster*. *Food Chem Toxicol.* Mar 31 (2009).
21. Jia Z, Zhu H, Vitto MJ, Misra BR, Li Y, Misra HP. Alpha-lipoic acid potently inhibits peroxynitrite-mediated DNA strand breakage and hydroxyl radical formation: implications for the neuroprotective effects of alpha-lipoic acid. *Mol Cell Biochem.* **323**:131-138 (2009)
22. Stowe DF. Mitochondrial Reactive Oxygen Species Production in Excitable Cells: Modulators of Mitochondrial and Cell Function. *Antioxid Redox Signal.* Jan 15 (2009).
23. Fujishita K, Ozawa T, Shibata K, Tanabe S, Sato Y, Hisamoto M, Okuda T, Koizumi S. Grape Seed Extract Acting on Astrocytes Reveals Neuronal Protection Against Oxidative Stress via Interleukin-6-mediated Mechanisms. *Cell Mol Neurobiol.* Apr 21 (2009).
24. Deshane J, Chaves L, Sarikonda KV, Isbell S, Wilson L, Kirk M, Grubbs C, Barnes S, Meleth S, Kim H. Proteomics analysis of rat brain protein modulations by grape seed extract. *J Agric Food Chem.* **52**:7872-7883 (2004)
25. Golden TR, Patel M. Catalytic Antioxidants and Neurodegeneration. *Antioxid Redox Signal.* Aug 28 (2008).

Study of Some Changes in Sera of Diabetic Patients

Khamael Majeed Khadim

AL-Mustansiriya University – College of Science – Biology department

Received 30/5/2006 – Accepted 5/10/2009

الخلاصة

أجريت هذه الدراسة على خمسين مريضاً يعانون من الإصابة بداء السكري، خمسة وعشرين منهم يعانون من داء السكري النوع الأول المعتمد على الأنسولين والخمسة والعشرين الأخرى من النوع الثاني الغير معتمد على الأنسولين والذين يراجعون المركز الوطني لبحوث وعلاج السكري/ كلية الطب/الجامعة المستنصرية. يعاني مريضى السكري من النوع الأول والثاني من ارتفاع مستويات الـ Glucose في الدم وكذلك ارتفاع (IL-6) في المصل، الذي يكون مسئول عن زيادة الالتهابات وتطور الأمراض الوعائية والقلبية. قدرت هذه الدراسة مستويات كل من السكر و (IL-6) والاجسام الكيتونية Ketone body. أظهرت نتائج هذه الدراسة ارتفاع مستوى Glucose و (IL-6) و Ketone body في مصل مريضى (IDDM), (NIDDM).

ABSTRACT

Fifty of diabetic patients were examined and tested. Twenty five patients were insulin dependent diabetes mellitus (IDDM) with age range about (6-30) years which were considered to be first group while the second group was twenty five, non insulin dependent diabetes mellitus (NIDDM) with age (31-60) years. Diabetic patients (IDDM), (NIDDM) have elevated interleukins 6 (IL-6) levels in the blood which is known to increase inflammation and the development of vascular disease and arthrosclerosis. This study examined the increased level of fasting blood glucose, ketone body, (IL-6) in the sera of (IDDM), (NIDDM) patients. The result of this study showed that the increased level of fasting blood glucose, (IL-6), ketone body in the serum of (IDDM) and (NIDDM) patients.

INTRODUCTION

Diabetes mellitus is a common endocrine disease with metabolic, vascular, neuropathic complications which is characterized by alterations in carbohydrate, fat and protein metabolism, secondary to absent or markedly diminished insulin secretion or ineffective insulin action.(1)

Diabetes mellitus is a clinical syndrome characterized by hyperglycemia, due to absolute or relative deficiency of insulin. A study denoted that at least 100 million individuals suffering from type II diabetes and by 2010 this will have risen to 215 million.(2)

Inflammatory mechanisms play a key role in the pathogenesis of type 1 diabetes individual who progress to type 2 diabetes display features of Low-grade inflammation has been proposed to be involved in the pathogenic processes causing type2.(3) The term cytokine has been designated to include soluble mediators secreted by lymphocytes (Lymphokines) and those secreted by monocytes and macrophages known as (monokines), while cytokines synthesized and secreted by leukocytes are named (interleukins).(4) All are secreted in extremely low concentration (picomolar to nanomolar range), and most manifest

their biological effect through specific receptors, with high binding affinities, expressed at the surface of their target cell. Cytokines participate in all phases of immune responses they affect proliferation, differentiation and migration of various cells in immune system and regulate both humoral and cellular immune responses.(5)(6)

Interleukins are a group of cytokines that were first seen to be expressed by white blood cells as means of communication. The function of immune system depends in a large part on interleukins.(7)

(IL-6) is involved in both amplification of and protection against inflammation.(8)

Liver mitochondria have the capacity to convert acetyl CoA derived from fatty acid oxidation into ketone bodies. The compounds categorized as ketone bodies are acetoacetate, 3-hydroxyl-butyrate (formerly called B-hydroxy butyrate) and acetone (a non-metabolizable side product).

Acetoacetate and 3-hydroxy butyrate are transported in the blood to the peripheral tissues. There, they can be reconverted to acetyl CoA, which can be oxidized by the TCA cycle. ketone bodies are important sources of energy for the peripheral tissues because they are soluble in aqueous solution and; therefore, do not need to be incorporated into lipoproteins or carried by albumin as the other lipids do and they are product in the liver during periods when the present amount of acetyl CoA exceeds the oxidative capacity of the liver, also they are used in proportion to their concentration in the blood by extra hepatic tissues, such as the skeletal and cardiac muscle and renal cortex. Even the brain can use ketone bodies to help meet its energy needs if the blood levels rise sufficiently (lippincotts).(9)

Diabetic keto- acidosis (DKA) is the acidification of the blood because of certain byproduct of energy producing mechanism, called as the ketone bodies. The normal ketone body production in the body is negligible that they are safely eliminated in urine, but when they are produced in large quantities, they overwhelm our waste disposable mechanism, the kidneys start accumulation in the blood resulting in (DKA).(9)(10)

MATERIALS AND METHODS

Patients:

Fifty diabetic patients were examined. Twenty five patients were insulin dependent diabetes mellitus (IDDM) with age range 6-30 years, while the other twenty five were insulin nondependent diabetes mellitus (NIDDM) with age range 31- 60 years. All the patients were registered in the National Diabetes Center – AL Mustansirya College of Medicine. The control group was twenty healthy volunteers, with age range from 6 – 60 years.

Biochemical Determination:

- 1 Glucose- kit (Biomaghreb, Tunisia).
- 2 IL-6 Enzyme Immunoassay kit (Immunotech company, France).
- 3 Serum level of ketone body was determined according to instructions of the company (Biomereux / France) within the kit.

RESULTS AND DISCUSSIONS

This study shows high levels in glucose concentration as in table (1) , showed a significant increase ($P < 0.001$) in type 1 and type II patients (195.3 ± 32.64) mg/100ml, (260.5 ± 38.59) mg/100ml respectively compared to healthy control group (95.4 ± 10.3) mg /100ml, (104 ± 13.83) mg /100ml.

Fasting glucose concentration was markedly low in healthy control subjects versus the diabetic individuals.(11)

If the fasting glucose level exceeds (200-220) mg/100ml, the plasma response becomes markedly blunted, although the basal rate of insulin secretion remains elevated and hyperinsulinemia persists.(12) Statistical analysis revealed a significant elevation in serum (IL-6) level of (D.M.) as (21.15 ± 313) (IDDM), (14.57 ± 553) (NIDDM) as compared to healthy control group (10.58 ± 226), (10.58 ± 226) respectively. IL-6 is multifunctional protein produced by monocyte, macrophage, Th2 cell, fibroblast, endothelial cell, granulocyte, chondrocyte, mast cell and osteoblast. It is pleiotropic cytokine with central roles in the regulation of inflammatory and immune reactions and induces a variety of biological responses and influences the growth of several target cells.(13)

So, evaluation of this cytokine may indicate the activities of certain immune cells in addition to its action on other cells, examples promotes B cell differentiation into plasma cells and stimulates antibody secretion.

We can conclude that in (D.M.) the changes in physiological state may change the activity of immune system to the immune cells. The patients of (IDDM) in this study were children who did not show signs of clinical complications.(14)

This is in agreement of others, who shows that the elevated level of (IL-6) in diabetic patients are not due to the complications.(15)(16)

Jain who refers that ketosis can significantly increase the effect of hyperglycemia on IL-6 secretion in type 1 dietetic patients as well Su Shill, Morohoshi show that the (IL-6) secretion was stimulated by both acetoacetate and high glucose level.(17)

This study also show that high level of (IL-6) in (NIDDM). Morohoshi who suggests that reactive oxygen species (ROS) and superoxide

production play an important role in the increased level of (IL-6) secretion in ace to acetate treated monocytes, of which, this increase were related to complication.(18)(19)

The body cells are continuously generated Rose via the action of a variety of oxidizes, such as xanthines' oxidase, NADPH oxidases, and urate oxidase, or by the autooxidation of many chemicals by molecular oxygen or mitochondrial respiration.(20)(21)(22) In addition, oxidative stress in diabetes can arise from a variety of mechanisms as excessive oxygen radical production result from auto-oxidation at glucose.(23) This increase is related to complication, also they shows that diabetes and atherosclerosis are associated with increased level of (IL-6).(24)

Also, we see the high level of ketone body in type 1 as shown in table (3), comparison in healthy control. When the rate of ketone bodies is greater than the rate of their use, their levels begin to rise in blood (ketonemia) and eventually in the urine (ketonuria). These two conditions are seen most often increases of uncontrolled, type 1(insulin – dependent diabetes mellitus).(9)(25)

In such individuals, high fatty acid degradation produces excessive amounts of acetyl CoA. It also depletes the (NAD⁺) pool and increases the (NADH) pool, which slows the TCA cycle .This forces the excess acetyl CoA into the ketone body pathway. In diabetic individuals with sever ketosis, urinary excretion of the ketone bodies may be as high as 500 mg/dl, and the blood concentration may reach 90 mg/dl.(9)

Table-1: The level of fasting blood glucose in serum of (IDDM), (NIDDM) and control groups.

Groups	NO.	M ± SE	Age rang / years
(IDDM)fasting blood glucose	25	195.3± 32.64	6-30
(NIDDM) fasting blood glucose	25	260.5±38.5	31-60
Control group	10	95.4± 10.3	6-30
	10	104.5± 13.83	31-60

Table-2: Level (IL-6) in serum of (IDDM), (NIDDM) and control groups.

Groups	NO.	M ± SE	Age rang / years
(IDDM)	25	21.157 ± 313	6-30
Control	10	10.5805 ± 226	6-30
		Significant deference P<0.01	
(NIDDM)	25	14.57±553	31-60
Control	10	10.58 ± 2267	31-60
		Significant deference P<0.01	
(IDDM)	25	21.15 ± 313	6-30
(NIDDM)	25	14.57 ± 553	31-60
		Significant deference P<0.01	

Table -3: The relationship between (IL-6) level and ketone body in serum of (IDDM), (NIDDM) and control groups.

Groups	NO.	M $\pm$ SE	Age rang / years
(IDDM)			
(IL-6) Level	25	21.157 $\pm$ 313	6-30
Ketone body	25	9.939 $\pm$ 191	6-30
(NIDDM)			
(IL-6) Level	25	14.575 $\pm$ 553	31-60
Ketone body	25	1.855 $\pm$ 147	31-60
Control child			
(IL-6) Level	10	10.580 $\pm$ 226	6-30
Ketone body	10	1.855 $\pm$ 147	6-30

(IDDM): Insulin Dependent Diabetes Mellitus.

(NIDDM): Non Insulin Dependent Diabetes Mellitus.

(IL-6): Interlukin-6.

REFERENCES

- 1- Golds Gy , R. A. and T. J. Kindt (eds.). Kuty Immunology, 4th ed. W.H. Free man and company, New York(2000).
- 2- Michael W. King: Return to medical Biochemistry I I U School of Medicine / mikingat iupui. edu. last modified; oct. 22, (2008).
- 3- SV. Joshi, SR, Tamt weakar, K khadalia, Hl Dhar: Role of informatory marker interleukin 6 (IL – 6) and insulin in Diabetes and Diabetic Neuropathy. Bombay hospital Journal, vol.50, No.3, (2008).
- 4- Roitt I., Brostoff J. , Male D., Immunology 5th ed. mosgy international ltd(1998).
- 5- Chapel H, Haeney M, Mistah S Snowden N. Essential of clinical Immunology 4th ed. Black well Science; P. 10(1998).
- 6- Mavridis G, Soulious E, Diza E, Symeonidis. Inflammatory cytokines in insulin – treated patients with type 2 diabetes. Nutr Mutab cardiovasc Dis Oct 30(2007).
- 7- Kamimura D, Ishihara K, Hirano T: IL-6 signal transduction and its Physiological roles : the signal of the stration model . Rev Physiol. Biochem. Pharmacol. 149:1-38,(2003).
- 8- White NH: Diabetic ketoacidosis in children Endocrinal Meta b clin North Am. 29: 657- 682, (2000).
- 9- Kannan K, Alvare z – Hernand e ZX; Jain SK, Alvare Z; Hernandes z X: Evidence for induction of apoptosis by endo sulan in a human T-cell lenkemic line Mol cell Biochem 205: 53-66 , (2000).
- 10- Sushil K. Jain; Janice M. Greer: Elevateal Blood interleukin -6 levels in hyperketonemic type 1 Diabetic Patients and secretion by A ceto actate treated cultured U937 Monocytes. Diabetes Care, vol. 26 number 7, (2003).

- 11- Jones SA, Horiuchi S, Topley N, Yamamoto N, Fuller GM: The Soluble interleukin b receptor: mechanisms of production and implications in disease. *FASEB J* 15:43-58, (2001).
- 12- Pamela C. Champe , Richard A. Harvey , Denise R. Ferrier : Lippin Cotts illustrated Reviews: Biochemistry. Lippincott Williams and wilkins wolters kluwer company. Philadelphia, New York. P. 195.
- 13- Jain SK, kannan k, Mcvie R: Effect of 1yper. Ketonemia on blood monocytes in type 1 diabetic patients and apoptosis in cultured U937 monocytes. *Antioridants Rodox Signal* 1: 211-220, (1990).
- 14- Malen H; claus B. J.; Steven M. p. ; Jeppe, S; Johannes and Ole, S. Failure of physiological plasma glucose excursion to entrain high Frequency pulsatile insuln Secretion in Type II diabetes . 49 : 1334 – 1340(2000) .
- 15- Nishi, C.M.; and Lynda, S. Mortality and morbidity associated with body weight in people with Iddm. *Diabetes cares.* 18: 761-765(1995).
- 16- Mistsayama, K; Toyonaga; sasaki, E.; Ishida, Iked, H.; Tsuruta, O.; Harada, K.; Tateishi, H.; Nishiyama, T. and Tanikwawa, k. soluble interleukin –b receptors in inflammatory bowel disease: relation to circulating interleukin b. *Gut*; 36: 45- 49(1995).
- 17- Ole P. Kristiansen; and Thomas M. poulsen. interleukin –b and Diabetes the good, the bad, or the indifferent ? *Diabetes*, vol. 54, Supplement 2 December(2005).
- 18- Oho Y.; Aoki N., Nishimura. A.: Invitro Production of interleukin – 1 , interleu – b, and tumer necrosis factor – x in insulin – dependent diabetes , mellitus *Jclin Endocrinol Meta b* 77: 1072 – 1077(1993).
- 19- Sushil K. Jain.: Elevated Blood interleukin – b levels in by porketonemic type 1 diabetic patients and Secretion by acetoacetate – treated cultured monocyte. *Diabetes Car* 26: 2139 – 2143(2003).
- 20- Jain SK, kannan k, R: chromium chloride Inhibits Oxidative stress and Tnf- Alpha Secretion Caused by exposure to high glucose in culture U937 monocytes . *Bio Chem. Biophys Res commun* 289687-691(2001).
- 21- Yasar D.; Saadet A.; Bilal V.; Erdal y.; and Meyink.: serum 1L – 1 B, 1L- 2, and IL – b in insulin dependent diabetic children . Department of pediatrics, Medical Faculty, Firat University, 23119 elazig, Turkey(2005).
- 22- Siminliu, MD.; Lesley, T.; Yiaing MD: A prospective Study of inflammatory cytokines and Diabetes mellitus in a multiethnic colort of post menopausal Women . *Arch intern . Med.* 167 (15): 1676-1685(2007).
- 23- Morohoshi M.; Fujisawa , K.; Uchimura I; Numano, F.: The Effect of Glucose and advanced Glycosylation and Products on IL-b

- Production by human monocytes . Ann N Y Acad Sci 748: 562-570(1995).
- 24- Jialal I.; Devaraj S.: the role of oxidized low density lipoprotein in a atherogenesis. J Nutr 126: 1053 s – 1057 s(1996).
- 25- Boveris A.: Mitochondrial production of superoxide radical and hydrogen peroxide . Adv. Exp. Med. Biol. 78: 67- 82(1977).
- 26- Kannan K. ; Jain Sk.: oxidative stress and apoptosis. pathph, siology. 7 : 153 – 163(2000).
- 27- Joshi Sv.; SR. Tambwekar; K. Khadalia; HL.Dhar; Role of inflammatory Marker interleukin- b and insulin in Diabetes and Diabetic neuropathy. Bombay Hospital Journal, Vol 50, no. 3(2008).
- 28- White Nh.: Diabetic ketoacidosis in children. Endocrinal metab. Clin. North Am 29: 652 – 682(2000).

Vincent angina Distribution Among Children

Khalida A. Ibraheem, Raghad H. Hussein and Zuhair N. Hamed
College of Health and Medical Technology.

Received 26/1/2009 – Accepted 5/10/2009

الخلاصة

يهدف البحث الى معرفة مدى انتشار بكتريا ال *Vincent angina* لدى الاطفال من فئات عمرية مختلفة وعلاقتها بامراض الجهاز التنفسي العلوي. تتضمن الدراسة 32 عينة (مسحات البلعوم والفم) لاطفال اصحاء او يعانون من مشاكل في الجهاز التنفسي العلوي. اظهرت الدراسة ان 59% من العينات قيد البحث كانت لأشخاص يعانون من مشاكل في الجهاز التنفسي العلوي او تقرحات في الفم كما بينت الدراسة ان هؤلاء الاطفال المصابين قد اظهروا نتائج موجبة لوجود بكتريا ال *Vincent angina* في منطقة الفم كما بينت الدراسة ان نسبة الذكور المصابين ببكتريا *Vincent angina* هم أكثر من نسبة الإناث على مستوى هذا البحث. كانت الفئة العمرية خمس سنوات هي أكثر الفئات تعرضا للأصابة ببكتريا *Vincent angina* مع وجود دليل على تواجد هذه البكتريا لدى الفئات العمرية الأخرى والتي تقل بأزدياد الفئة العمرية. نستنتج من هذا البحث أن الذكور أكثر عرضة للأصابة بهذه البكتريا من الإناث وأن الفئة العمرية خمس سنوات هي أكثر الفئات العمرية عرضة للأصابة بهذه البكتريا. نقترح إجراء المزيد من الدراسة على هذه البكتريا على نطاق واسع كونها بكتريا ممكن أن تشترك بأمراضيتها بأحداث أخماج الجهاز التنفسي العلوي لدى اطفال دون سن السادسة.

ABSTRACT

This study aimed to investigate the distribution of fusiform bacteria (*Vincent angina*) among children of different age groups and its relationship with other infections of upper respiratory tract (URT). The study included the investigation of 32 samples of throat and mouth swabs for apparently healthy or ill children who suffer from URT infections. The result of this study indicated that 59% of samples belong to children suffering from URT or mouth problem, also the result of this study cleared out that all patients gave positive results for the presence of *Vincent angina* in their buccal cavity.

Male subjects were at high risks of getting infected with *Vincent angina* more than females and age group of 5 years was the most affected group by these bacteria with clear evidence of the existence of these bacteria among other age groups. It could be concluded, depending on the result of this study that *Vincent angina* is widely distributed among the preschool age children specially of 5 years old, male subjects are infected with these bacteria more than females.

It is wise to recommend the investigation of such bacteria on large scale among preschool age children, since the potentiality of *Vincent angina* as a possible causative agent of upper respiratory tract infection is on increase.

INTRODUCTION

A number of spirochetes occurs in every normal mouth, some of them have been named *Borrelia Vincent*. Under certain circumstances particularly injury to mucous membranes, nutritional deficiency or concomitant infection in the epithelium, the normal spirochetes of the mouth together with cigar shaped, banded, anaerobic fusiform bacilli find suitable conditions for vast increase in numbers. This occurs in ulcerative gingivostomatitis (trench mouth), often called Vincent's

stomatitis or Vincent infection [1].

Acute necrotizing ulcerative gingivitis (trench mouth, Vincent infection) is a distinct condition in which there is necrosis of the interdental papillae with variable spread to other parts of the gingiva. There is over growth of two commensal organisms *Fusobacterium fusiform* and *Borrelia vincenti*, but the exact relationship of these to the disease is unclear. A similar but more destructive type of gingivitis is seen in acquired immunodeficiency syndrome [2] . The diagnosis is established by examining gram stains of smears from clinical infection that will demonstrate fusiform bacteria and numerous spirochetes [3].

Certain germs (including fusiform bacteria and spirochetes) have been thought to be involved, but the full story behind this long known disease is still not clear. This condition is also called Vincent (or Vincent's) angina after the French physician Henri Vincent (1862-1950). The word "angina" comes from the latin "angere" "meaning to choke or throttle" as with most poorly understood diseases [4].

In all of these instances, necrotic tissue provides the anaerobic environment required by the fusospirochetal flora. Fusospirochetal disease is generally not transmissible through direct contact, since everybody carries the organisms in his mouth .however outbreaks occur occasionally in children or young adults. This is attributed to poor hygiene and nutritional deficiency "trench mouth" or to the transmission of a viral agent (e.g., herpes simplex virus) in a susceptible population group [1].

Ulcerative gingivitis is a non-transmissible endogenous opportunistic infection. The bacteria associated with the disease are gram-negative bacilli-fusobacterium species and a spirochetes (fusospirochaetal complex). Smears from depths of the lesion show numerous leucocytes, spirochetes and fusobacteria. The differential diagnosis includes primary herpetic stomatitis, and more rarely acute leukemia. In some cases acute ulcerative gingivitis is superimposed on both these diseases [5].

We took the effort to study the distribution of *Vincent angina* among children, inspite of the poor cooperation of the staff who were responsible for providing samples because we think that infections are going to rise among children especially below school age, for that this study is aimed to detect Vincent angina infection among children below 10 years of age.

MATERIALS AND METHODS

Sample collection:

Thirty two throat swabs were collected from apparently healthy individuals (children) aged 6-12 years old from both genders and from children having mouth ulcer during the period from 1/11/2008 to 1/2/2009.

Treating of samples:

All swabs were treated laboratory as soon as possible after taking the swabs. Culturing of fusobacterium such as Vincent angina is highly recommended [6,7]. For that reason gram staining or a simple stain could confirm or rule out the presence of fusobacterium in the sample. A standard method of gram staining was used in detecting *Vincent angina* in the throat swabs [8].

RESULTS AND DISCUSSION:

The present study included the investigation of Vincent angina in 32 swab samples collected from both genders and from health or otherwise individuals (having soar throat or other symptoms of mouth infection).

The results of table (1) showed that males consisted the largest percentage of individuals participated in the research with a percentage of 62.5 while females subjects were in a percentage of 32.5.

Table -1: Distribution of samples among males and females

Health status	males	%	Females	%
H.	8	40	5	41
P.	12	60	7	59
Total	20	62.5	12	32.5

H= healthy without URT problem.

P= with URT problem.

The results cleared out in table (2) that similar percentage of males and females having URT infection (soar throat or mouth ulceration), patient males were at percentage of 60% while female patient were in the range of 59% as regard to total number of participated individuals.

Table -2 : Distribution of *Vincent angina* among ill children

Health tatus	males	%	females	%
H	8	40	5	41
p	12	60	7	59

H= healthy without URT problem.

P= with URT problem.

On the other hand, investigation for the presence of Vincent angina

among both genders showed that male subjects were at high risk of getting infection with Vincent angina with percentage of 63% while female subjects were of the range of 37% as regard to total positive cases as indicated by table (3).

Table -3: Distribution of *V.angina* among the samples of the study.

No.	males	%	females	%
19	12	63	7	37

This result is in agreement with the result indicated by [9] who stated that male subjects prone to be infected to Vincent angina more than females. In our opinion this could be due to physiological reasons since we could not put a clear difference for the hygiene level of both genders as far as this research is considered.

It is obvious from the results showed in table (4) that age group 4-6 was more pronounced in showing infection with Vincent angina. According to our results children of age 6-8 showed elevated percentage of having Vincent angina while age 8-10 showed the lowest percentage of this infection and this result is in consistence with [10] who declared that Vincent angina could be a childhood disease.

Table -4: Distribution of samples according to age groups

No.	Age group (years)	No. of infected cases	%	Mean age	SD
1	2-4	6	31.6	5.2	1.9
2	4-6	7	36.8		
3	6-8	4	21.1		
4	8-10	2	10.5		

V.angina is common among children below the school age.

Age five is a suitable age for getting infection with *V.angina*.

V.angina infection is common in males more than females.

A study should be carried out to reconsider *V.angina* as a common and life-threatening pathogen especially among children below school age.

REFERENCES

1. Cruickshank,R., Duguid,J.P, Marmion,B.P. and Swain,R.H., Medical microbiology, Churchill Livingstone, Edinburgh,(1975).

2. Henry,B.D., Clinical diagnosis and management by laboratory methods, W.B.sanders company, Philadelphia,(1984).
3. Livinson, D. and Reid,R. Muirs textbook of pathology, Hachette UK, (2008).
4. Gwendolyu,J.B., Microbiology for the health sciences, J.B.lippincott company, London, (1988).
5. Brooks,G., Butel,J.S. and Morse,S.A, Medical microbiology, Lange medical books, Mc Grewhill New york, (1995).
6. Hollandt,J.H and Hollandt, H. Necrotizing mucosal ulcers caused by anaerobic bacteria, Fusiform bacterial and spirochete infections. HNO. Dec; 44(12):694-8(1996).
7. Bermejo-Fenoli,A. and Sanchez-Perez,A. Necrotizing periodontal disease. Med oral patol oral cir bucal,9:108-19(2004).
8. Henry, J., Clinical diagnosis and management by laboratory methods. 20 th edition, New York, (2008).
9. Arendorf,T., Bredekamp,b., Cloete, C., and Joshipura,K. Seasonal variation of acute necrotizing ulcerative gingivitis in south Africans. Oral dis. May;7(3):150-4(2001).
10. Okolo ,S., Chukwu,G., Egbuonu,I., Ezeogu,F., Onwuanaku,C., Adeleke,O., Hassan,A. and Ngoe-Nesoah,A. Oral Hygiene and Nutritional Status of Children Aged1- 7 Years in a Rural Community. Ghana Med J .March ;40(1):22-25(2006)

Preparation of Dry Solid Lubricant for Drawing of Welding Steel Wires from Local Iraqi Materials

Saadi M. Dhaher

Chemistry Department, College of Science, Al-Mustansiriya University

E-mail: saadidhaheer@yahoo.com

Received 28/9/2006 – Accepted 5/10/2009

الخلاصة

تم تحضير وتطوير مزيت صلب للسحب الجاف لأسلاك اللحام الفولاذية من مواد محلية عراقية لصالح معمل أسلاك اللحام/شركة الهلال الصناعية في جنوب بغداد. ولعدم توفر مواصفة دولية خاصة بهذا المزيت جرى اللجوء الى فحص أداء وجبات صغيرة من التركيبات المقترحة للمزيت معملياً بوزن 5.0 كغم لإنتاج أسلاك فولاذية بقطر 5.0 ملم في مكان السحب للخطوط الإنتاجية. جمعت تقارير فحص المزيت والملاحظات المتعلقة بكفاءة الإنجاز لكل خلطة ومن ثم طور الأداء عن طريق تغيير المكونات الكيميائية للمزيت أو نسب المكونات الداخلة فيه أو صفاته الفيزيائية النهائية حتى تم التوصل الى التركيبة المناسبة معملياً. درس تأثير توزيع الحجم الدقائقي المناسب للمزيت والذي يساعد على توزيعه الكفوء على سطح السلك الفولاذي ومن ثم الحصول على أسلاك مطابقة للمواصفات (بحدود حجم شبكي 20-100 Mesh size). جرت مقارنة أداء هذا المزيت المطور مع أداء مزيت أجنبي (ألماني المنشأ) وتبين أن كفاءة إنتاجيته من الأسلاك مضاهية له وتم تزويد المعمل المذكور باحتياجاته التشغيلية من هذا المزيت كبديل عن المستورد. تضمن العمل كذلك طريقة لتحضير مادة ستيارات الكالسيوم وهي المادة الأساسية في التركيبة تصلح للتطبيق الصناعي من القشور الصابونية، كاربونات الكالسيوم، وحامض الهيدروكلوريك وجميعها متوفرة محلياً.

ABSTRACT

Dry solid lubricant for steel wire drawing was prepared and improved from locally available raw materials for the benefit of Al-Hilal Welding Wire Factory/South of Baghdad. Due to the unavailability of international specifications for such lubricants, small proposed batches of 5.0 kilogram were tested each time in 5.0 mm steel wire drawing, and the observations on its performance were recorded. The reports of the performance of every designed batch were obtained and examined, then improved. After many trails in the actual production line of the factory by tuning the lubricant constituents, their proportions, and physical composition, the convenient performance was achieved. The convenient particle size distribution of the lubricant was studied, and monitored to get efficient application of the lubricant particulates around the wire surface, and found to be within certain limits (mesh size rang of 20-100) for the recommended wire specification. The product performance was compared to that of the imported lubricant, of German origin, and found to be identical; the above factory was supplied with its operational requirements of this lubricant. The work includes, as well a synthetic method useful for large scale production of calcium stearate, the essential component of the steel wire drawing lubricant, from industrial grade soap lump, calcium carbonate, and hydrochloric acid.

INTRODUCTION

In steel wire drawing operation, a wire rod is pulled through the die blocks reducing its size and extending its length, and the reduction in size is known as draft and is expressed in percentage of original rod size. This draft or reduction in size is usually 10 % to 45 % per drawing,

and fine wires require several drawings to reach the desired finish gauge. Various materials are utilized as lubricants to produce different finishes on the surface of the wire and to minimize die wear.

In dry drawing the coating frequently is an organic compound baked on the surface of cleaned wire and drawn through dry lubricants of various types in the die box. Stainless steel round wire is normally produced within a size range of 0.025 mm to 12.7 mm, inclusive^[1]. The size of the wire to be drawn determines the diameter of the number of blocks to be employed. Coarse wire is drawn on large diameter blocks and fine wire on relatively smaller blocks, and the diameter of wire is specified in fractions of an inch or by decimal.

Lubrication is used mainly to reduce the resistance to sliding between the work piece (the wire) and the tool (the die). The reduction in resistance manifests itself in several ways, among which are the following^[2-5]:

1. Reduced drawing force due to reduced values of the coefficient of friction.
2. Reduced wear on the die.
3. Reduced surface temperature on the die and on the wire.
4. Altered appearance of the wire surface.
5. Improved draw ability, deterred wire tearing, etc.

Each one of these factors can be measured and serve as a criterion for the evaluation of, and for the comparison among, lubricants. By any criterion there is no ideal lubricant or single lubricant that is superior to all others for all applications. For example, a lubricant that is best for the drawing of steel wire with a carbide die may be a poor choice for the drawing of copper wire, or even for steel wire with a diamond die. Furthermore, even for an identical set of work piece and tool, the lubricant performing best during wire drawing may not be the best, and may even prove very poor, for other processes such as rolling. Lubricants for large diameter wire differ from those recommended for fine wire, etc.

Lubricant performance evaluation must be performed under conditions that are as close to the actual production conditions as possible. There are good reasons for evaluating lubricants on production equipment, during production runs. The selection of the lubricant depends on other factors such as price, toxicity, safety and residual film advantages and shortcomings^[6-9].

In this work, an attempt was made to produce steel wire lubricant as a substitute to a German product, which was used by an Iraqi plant (Al-Hillal Factory for Welding Wires, south of Baghdad).

MATERIALS AND METHODS

A. Chemicals and equipments:

Commercial soap lumps were obtained from the State Company of Vegetable Oil Industry (Baghdad, Iraq), calcium carbonate, calcium oxide, and hydrochloric acid were obtained from local industrial Iraqi origin, used without purification.

B. Calcium stearate preparation:

Soap lump (15.0 Kg) were dissolved in 60 liter hot tap water, in 100 liter aluminum vessel, and the mixture heated with aid of a propane flame to 90-95°C with the aid of 0.5 horse power mechanical stirrer. A small portion quantity of 5.0 kg calcium carbonate was dissolved in 30 liter plastic container containing 10.0 liter of commercial hydrochloric acid. The pH of the resulting solution was adjusted by treating the solution with a small quantity of calcium carbonate (not more than 5 % of the required stoichometric amount). The mixture was filtered through cloth to remove insoluble solid. The resulted solution was treated with the hot soap lump solution with efficient stirring, while keeping the temperature at 60-70°C. White precipitate of calcium stearate was formed with time. After the completeness of the addition, the white solid was filtered drum centrifuge, washed with large amount of tepid water, and then left for longer time to remove wetting water. The product was spreaded on aluminum trays and dried at 80°C for 24 hour, to yield 14-15 Kg of calcium stearate.

C. Preparation of the lubricant formula:

Different weights of each of calcium stearate, sodium stearate, and calcium oxide (both dried at 80°C) were mixed together as different six batches, as shown in Table-3. Each batch was milled with the help of seed miller with three different sizes (0.5, 3, and 4) according to the stated mesh size. An amount of 5.0 kg of each batch was tested in the production line used to produce 5 mm size stainless steel wire drawing of five blocks. The result of the test was reported by the factory, compared to the German lubricant.

RESULTS AND DISCUSSION:

Al-Hillal factory used the wire lubricant under the trade name TRACTOL 2963 from (Carl Bechem, GmbH, Germany) for seven years^[10], is especially used for electrode core wire for pre drawn wire, clean wire surfaces. It was considered by this factory as a reference steel wire lubricant for their routine requirements. During the embargo on Iraq 1990-2004, there was big need for welding wires, and it was difficult to import this product. There was a need for local substitute,

and sample of this lubricant was supplied to our laboratory to find the possibility to prepare such substitute.

A set of preliminary tests were performed to identify the major chemical composition of this solid lubricant. It was found to be water insoluble, and on treatment with hot dilute acid solutions release an oily product, which solidify at 55-60°C. A sample of 0.50 g weight in 50 ml 1:1 HCl solution gave the analysis for metal ions presented in Table-1. The sample consist of 23.56 % of calcium salt, sodium metal come next to it with 6.70 %, while other metals such as lithium and magnesium exist with very small percentage. From this result, it is very obvious that the major constituent of the sample is calcium salt. The qualitative analysis of other anions, such as sulfate, chlorides, phosphates, etc were negative.

Other chemical and physical analyses were performed, among them the is the loss on drying and the loss on ignition, and the results were presented in Table-2, respectively. On exposing the sample to a temperature of 100°C for 3h, it gave 15.0 % loss on drying. When ignited at 1000°C for 5h, it loss 41.0 % of its weight. It is worth mentioning that the following analyses were performed on sample of the prepared calcium stearate: the loss on drying and the loss on ignition. The result obtained was 5.0 %, and 55.0 % respectively.

Table-1: The metal ion analysis of the German sample of the steel wire lubricant TRACTOL 2963 (Carl Bechem, GmbH) by flame emission photometry.

No.	Metal ion	Conc. (ppm)	Metal%
1	Calcium	2244	23.56
2	Sodium	553	6.70
3	Magnesium	18.5	1.56
4	Lithium	15	1.48

Evaluation of lubricant mechanical performance should be conducted under conditions that are as close as possible to that of the actual production process. Due to the lack of the international specifications for dry solid wire drawing lubricant, the practical try and error methodology was followed to prepare its formula. Samples of varying constituents and proportions of calcium stearate, calcium oxide were prepared as presented in Table-3 and tested in the steel wire drawing machines of five blocks in the production line. A quantity of 5.0 kg of each batch was equally divided into five die compartments of the drawing machine in Al-Hilal factory. The machine were turned on by the factory staff and the observations of its performance were recorded by the workers. The lubricant performance was compared with that of the imported lubricant viz Tractol 2963 as the reference material.

The following were considered the most important parameter for this comparison:

1. The temperature of the die should not exceed the melting point of the lubricant.
2. The lubricant should not stick to the wire as scales.
3. The sample particle size distribution should enable agitation of the lubricant particle around itself, and hence to expose fresh lubricant to the wire continuously.
4. The surface of the produced wire should be clean and free from rust and lubricant scales.

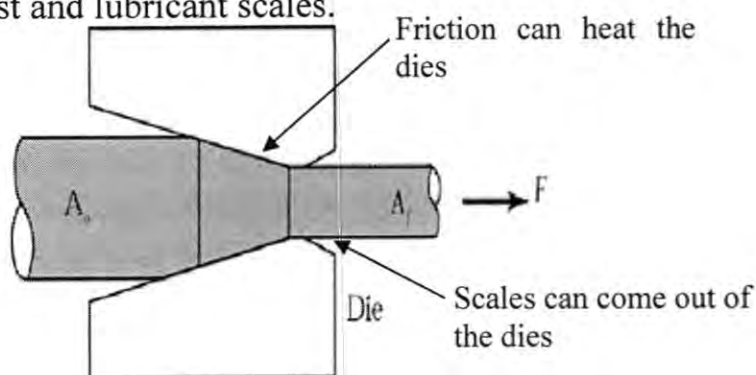


Figure-1: Characteristic shape features of a typical die design for drawing.

Sample prepared according to formula No. 1, presented in Table-2 was found to give bad performance. It consist of lower melting points $<150^{\circ}\text{C}$ will stick to the wire after leaving the die area of each step. The temperature of the die was high as compared with German lubricant, it melt the lubricant in contact (Figure-1). The consequence of that is the bad quality of drawn wire, and the lubricant stick to the wire as scales. It is possible to feel this scale on the wire when it leave the die. Scales of the drawing lubricant has to be removed, since it form layer that prevent the fresh part of the lubricant to come in contact with the wire. It require additional step to clean. The temperature of the dies was reported to be higher, according to the workers. Excess heat is not recommended by the worker, since it ends with the some mechanical defects in the wires.

Some calcium oxide was added to the formula as shown in formula No. 2 to improve the performance. Formulae having melting point $>190^{\circ}\text{C}$ gave better performance, regarding the formation of scales. No sticking behavior was observed, and much better wire mechanical quality was obtained. However the excess heat liberation was still observed, but only in the last block. Generally the performance was inferior to the recommended one.

Sodium stearate was added to the formula up to 25 %, to improve its performance, as shown in formula No. 3. Much better performance, except that that the sample in the die lubricant compartments requires to be remixed by hand from time to time to expose the wire to fresh lubricant. The physical constitution has to be improved to achieve the required mechanical behavior.

The sample particle size distribution is of great importance, because it help to agitate to sample around itself, and hence to expose fresh lubricant continuously. The particle size distribution of the German solid lubricant was examined by taking 150.0 g, and divided by using set of different size sieves. The weight of the particle that went through each mesh size was weighed. Generally, it is possible to recognize four ranges of particle size, as shown in Table-2, less than 18, 20-40, 40-80, and more than 80 mesh size. The presence of large grain in the lubricant is important to achieve good sample agitation, and hence fresh lubricant to contact with wire when it pass through die compartment. The performance of formula No. 7 was approved by the Al-Hilal factory, and they consider it as good as the German lubricant Tractol 2963. All the disadvantages of the other formulae were excluded from it.

Table-2: The constituents and proportions of many formulae of the batches tested in Al-Hillal factory for welding wire.

No.	Calcium stearate %	Sodium stearate %	Calcium oxide %	Mesh size	M.p (°C)
1	100	-	-	>100	145
2	95	-	5	>100	150
3	75	25	-	>100	180
4	75	20	5	>100	190-195
5	70	25	5	>100	195-200
6	50	45	5	>100	200-210
7	50	45	5	18-100*	210-235

Table-3: The Particle size (Mesh) distribution analysis of the reference steel wire drawing lubricant TRACTOL 2963 (Carl Bechem, GmbH) and its equivalent prepared according this study (Formula No. 7).

No.	Particle size (Mesh)	Percentage %	
		TRACTOL 2963	Formula No. 7
1	18<	17.68	27.68
2	40-20	25.29	33.50
3	80-40	35.59	31.10
4	80>	20.53	7.70

REFERENCES

1. Styczynski, L., Shi, Jian-Jun, and Avitzur, B., "The Effect of Speed on the Individual Components of Wire Drag During Augmented Hydrostatic Extrusion of Fine Wire.", *Proceedings of the 1992 NSF Design and Manufacturing Systems Conf.*, Georgia, Inst. of Tech. Atlanta GA. Jan. 8-10, pp. 1117-1123, (1992).
2. Gzesh, David P., "Dry wire drawing lubricants.", *United States Patent 5593956*, (1997).
3. Blau, P. j., "Friction, Lubrication, and Wear Technology," *ASM Handbook*, Vol. 18, printed by the ASM International, 942 pages, (1992).
4. Avitzur, B., "Metal Forming.", *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Vol. 9, Academic Press Inc., (1992).
5. Avitzur, B. "*Handbook of Metal Forming Processes*," John Wiley, New York, (1983).
6. Wistreich, J. G., "Investigation of the Mechanics of Wire Drawing, Proceedings", *The Institution of Mechanical Engineers*, Vol.169, pp. 654-670, (1955).
7. Avitzur, B., "Hydrostatic Extrusion.", *Journal of Engineering for Industry*, Trans. ASME, Series B, Vol. 87, No. 4, pp. 487-494, Nov. (1965).
8. Pugh H. L. D., "Recent Developments in Cold Forging.", *Bullied Memorial Lectures*, Vols. IIIA and IIIB, The University of Nottingham Press, (1965).
9. Bowden, F. P., and Tabor, D., "*The Friction and Lubrication of Solids*." Printed by Oxford University Press, Amen House, London E.C.4, 1ST edition, Page 372 , (1950).
10. "Drawing Lubricants for Iron, Steel and Stainless Steel Wire.", *CARL BECHEM GMBH*, <http://www.bechem.com>, (2007)

Synthesis, Characterization of Complexes of Some Transition Elements with 4,4-Bis(2,4-Dihydroxy Phenyl Azo)-O-Tolidine and Its Adsorption Studies In Carbon Activation and Some Ion Exchangers Resin

Ahmed F. Kadhier, Haitham D. Hanoon and Tha'er M. Madlool

Received 28/1/2009 – Accepted 5/10/2009

الخلاصة

يتضمن البحث تحضير معقدات فلزية لأيونات الكوبلت (II)، النيكل (II)، النحاس (II)، الخارصين (II)، الكاديوم (II)، الزنك (II) مع الليكاند (4,4'-bis(2,4-dihydroxy phenyl azo)-o-tolidine) [BDHAT]. شخص الليكاند المحضر ومعقداته بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية- المرئية كما درست التوصيلية المولارية لهذه المعقدات. لقد بينت الدراسة ان الليكاند تسلك كليكند متعادلة ثنائية المخلب (O,N) ترتبط مع جميع الأيونات الفلزية بنسبة مولية 1:2 (فلز:ليكاند). ومن خلال ماتقدم تم اقتراح الاشكال الفراغية للمعقدات المحضرة حيث بينت النتائج ان الشكل الفراغي لأيونات الكوبلت، الخارصين، الكاديوم والزنك هو رباعي السطوح بينما اعطى أيون النيكل الشكل الثماني السطوح وأيون النحاس الشكل المربع المستوي. كذلك أجريت دراسة الأمتزاز على السطوح لكل من المعقدات المحضرة وتضمنت هذه الدراسة استخدام الفحم المنشط والمبادلات الأيونية الموجبة والسالبة ووضحت الدراسة بأن أعلى نسبة أمتزاز حصلت على سطح الفحم المنشط و سطح المبادل الأيوني السالب وأقل نسبة أمتزاز لمحاليل هذه المعقدات حصلت على سطح المبادل الأيوني الموجب وقد حسبت من هذه الدراسة قيمة ثابت سرعة الأمتزاز (K_d) ومقلوب عدد المواقع الممتزة ($1/n$) وكذلك ثابت فرندلج (K).

ABSTRACT

Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) metal complexes of aryl azo (4,4'-bis(2,4-dihydroxy phenyl azo)-o-tolidine) [BDHAT] have been synthesized and characterized by IR, UV-Vis. and molar conductivity measurements. It has been found that the azo ligand behaves as neutral bidentate (N,O) ligand forming chelates with 2 : 1 (metal: ligand) stoichiometry. The conductivity measurements for all complexes are consistent with those expected for an electrolyte. The spectral studies showed the geometry around Co(II), Zn(II), Cd(II), and Hg(II) ions are tetrahedral, while the geometry around the Ni(II) ion is octahedral and the geometry around the Cu(II) ion is square planar.

The adsorption studies of these complexes in activated carbon and ion exchangers (cationic and anionic) showed that the high percentage adsorption in carbon activation and anion exchanger, while appeared the lower percentage adsorption in cation exchanger, and then calculated the adsorption rate constant (K_d), number of adsorption sites ($1/n$) and Frandlich constant adsorption (K).

INTRODUCTION

Azo compound have a great biological activity [1,2] as well as industrial importance [3]. These compounds have an azo bond (R1-N=N-R2), where R1 and R2 are aromatic groups which, in some cases, can be substituted by sulphonated groups [4]. Although azo dyes can not be easily degraded under aerobic conditions, it has been shown that the azo bond can be reduced an aerobically [4], also these compounds with hetrocyclic diazo component from colored complexes

with many metal ions in solution [5,6]. The reaction between immobilized reagents and metal ions in solution have been widely investigated [7]. Recently, Azo metal chelates have also attracted increase attention due to their interesting electronic and geometrical features in connection with their application for molecular memory storage, nonlinear optical elements, and printing systems [8,9]. Metal impregnation of charcoals results in modification of chemical properties [10] the activated charcoal has micro porous structure with high porosity and selective adsorption for ions [11] allowing utilization in various industrial applications, activated charcoal has found wide spread applications as catalysts [12,13], catalyst supports and as adsorbents [14].

The present study reports the synthesis, characterization and impregnation on activated charcoal study of azo ligand [BDHAT] and some of its metal complexes.

MATERIALS AND METHODS

All reagents and solvents were obtained from commercial sources and used as received. IR spectra were recorded using KBr discs 4000-400 cm^{-1} on FT-IR Testscan Shimadzu model 8400. UV-Vis. Spectra were recorded in DMSO on Centra 5 at college of science in karbala university. Molar conductance measurements were determined in DMSO by using WTW-Terminal 740 digital conductivity. pH measurements were carried out using WTW pH meter model 720. Gallen kamp capillary melting point apparatus was used to measure the melting points of the ligand and its complexes.

PREPARATION OF THE LIGAND [BDHAT]

O-tolidine (1.000g, 5mmole) was mixed with hydrochloric acid (5ml) in distilled water (15ml) and diazotized below 5 °C with sodium nitrite (NaNO_2) (0.276g, 4mmole) in distilled water (15ml). The diazotized o-tolidine compound was coupled with resorcinol (1.100gm, 10mmole) in alkaline media below 5 °C. Diazo compound was recrystallized several times from ethyl alcohol and the precipitated compound was dried in desicator.

PREPARATION OF COMPLEXES Co(II) [A₁], Ni(II) [A₂], Cu(II) [A₃], Zn(II) [A₄], Cd(II) [A₅] and Hg(II) [A₆]:

The complexes were prepared by dissolving (0.243g, 0.5mmol) of ligand in 25ml of ethanol which then added dropwise with stirring to (1.0mmol) of MCl_2 salts [M= Co(II) as $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2379gm), Ni(II) as $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2376gm), Cu(II) as $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1705gm), Zn(II)

as ZnCl_2 (0.1364gm), Cd(II) as CdCl_2 (0.1834gm) and Hg(II) as HgCl_2 (0.2716gm)] dissolved in 15ml hot distilled water. The mixture was left at room temperature for 30 min. The solid complex formed was filtered, washed with 5ml hot ethanol and dried in a desicator over anhydrous CaCl_2 .

ADSORPTION STUDIES

Set of solutions were prepared (20, 40, 60, 80 and 100 ppm) from each complex, then measured the absorbance of these solutions by using spectrophotometer at (455, 476, 468, 483, 480 and 470 nm) from (Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) and Hg(II)) respectively. The absorption coefficient calculated by using (Beer's-Lambert law)

$$\text{Abs.} = a \cdot c \cdot l \dots\dots\dots(1)$$

Abs. : Absorbance of solution

a : absorption coefficient

c : concentration of solution (mg/L)

l : cell thickness

Then added (2mg) from adsorbent (carbon activation, cation and anion resin) for each solution (100ml), shaker these solutions for period of time (1h:40min), filtrated and measured the absorbance for each solution after adsorption and calculated the percentage of adsorption and rate constant of adsorption (K_d) using (2) and (3) equations [15].

$$\% \text{ adsorption} = \frac{c_1 - c_2}{c_2} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

c_1 : concentration before adsorption

c_2 : concentration after adsorption

$$K_d = \frac{\text{amount of complex in adsorbent}}{\text{amount of complex in solution}} \times \frac{V \text{ ml}}{m \text{ gm}} \dots\dots\dots(3)$$

V : volume of solution

m : weight of adsorbent

Number of adsorption sites (1/n) and Freundlich adsorption constant (K)

calculated by using: $\log x/m = 1/n \log c_2 + \log k$

x/m : molar ratio of complex adsorption

c_2 : concentration of solution after the adsorption

1/n : inverse of sets absorbance

K : Freundlich constant of adsorption

RESULTS AND DISCUSSION

CHARACTERIZATION OF LIGAND AND METAL COMPLEXES:

The azo ligand was reddish-brown, but the chelat complexes of this ligand vary in color from brown to dark-red. The complexes were insoluble in water but soluble in DMSO and DMF. The physical data and the formula of the ligand and its complexes given in Table (1).

Table-1: Physical data of the [BDHAT] ligand and its complexes.

Comp.	Color	Formula	m.p.	Yield %	Solubility				
					H ₂ O	Et-OH	CHCl ₃	DMSO	DMF
[BDHAT]	Reddish brown	C ₂₆ H ₂₂ O ₆ N ₄	280-282	81	+	+	+	+	+
A ₁	Brown	[Co ₂ (C ₂₆ H ₂₄ O ₈ N ₄)Cl ₂]	>300	69	-	-	÷	+	+
A ₂	Dark brown	[Ni ₂ (C ₂₆ H ₃₀ O ₁₀ N ₄)Cl ₄]	>300	70	-	-	÷	+	+
A ₃	Light brown	[Cu ₂ (C ₂₆ H ₂₄ O ₈ N ₄)Cl ₂]	>300	75	-	-	÷	+	+
A ₄	Brown	[Zn ₂ (C ₂₆ H ₂₄ O ₈ N ₄)Cl ₂]	>300	68	-	-	÷	+	+
A ₅	Red	[Cd ₂ (C ₂₆ H ₂₄ O ₈ N ₄)Cl ₂]	>300	65	-	-	÷	+	+
A ₆	Dark red	[Hg ₂ (C ₂₆ H ₂₄ O ₈ N ₄)Cl ₂]	>300	72	-	-	÷	+	+

Soluble = + , Insoluble = - , Slightly soluble = ÷

INFRARED SPECTRA AND METAL:LIGAND

Selected IR absorption of ligand and its complexes are given in Table (2). The medium and broad band at 3342 cm⁻¹ in the spectrum of the ligand may be attributed to the $\nu(\text{O-H})$ of phenol ring [16]. This band remains in the same region in free ligand and in complexation. Thus, the remaining of hydroxyl group intact in solid complexes indicates its non-involvement in coordination of the ligand to the metal ions.

The $\nu(\text{N=N})$ stretching vibration appears at 1450 cm⁻¹ in the free ligand spectra [17], while this band appearing at (1360 – 1404)cm⁻¹ with different in shape and shifted to lower frequencies in the spectra of complexes. Both change in shape and lower frequency due to complex formation.

The spectrum of the ligand shows absorption band at 1195 cm⁻¹ due to $\nu(\text{C-O})$ of the phenolic stretching [16]. It is observed with a change in shape and shifted to higher frequencies (1219 – 1240) cm⁻¹ in the prepared complexes spectra. These differences suggest the linkage of metal ion with phenolic oxygen.

New bands in the region (522 – 592) cm⁻¹ and the region (414 – 450) cm⁻¹ were observed in the spectra of metal complexes. These bands were not present in the spectrum of ligand, and they due to $\nu(\text{M-O})$ and $\nu(\text{M-N})$ stretching respectively [18, 19] figures (3,4,5) .

Thus the above IR spectra data lead to suggest that the ligand behaves as a bidentate chelating agent, and the coordination sites are the nitrogen atom of azo group nearest to a toluene ring and phenolic oxygen, to form six-membered ring which is kinetically stable.

The (metal: ligand) ratios of complexes were determined by molar ratio method. The ratio of metal ion to ligand molecules was (2:1) at pH 6-9.

Table-2: Characteristic IR absorption bands of the ligand and it's complexes in cm^{-1} units

Comp.	ν (O-H)	ν (C-H) Ar.	ν (C-H) Aliph.	ν (Aromatic ring)	$\nu(\text{N}=\text{N})$	$\nu(\text{C-O})$ phenolic	ν (M-O)	ν (M-N)
[BDHAT]	3342	3040	2960	1618	1450	1195	-	-
A ₁	3610	3000	2870	1602	1395	1219	580	450
A ₂	3645	3020	2885	1616	1390	1230	522	447
A ₃	3576	3005	2880	1602	1360	1230	592	418
A ₄	3433	3000	2875	1610	1396	1240	560	414
A ₅	3605	3060	2900	1610	1404	1220	560	445
A ₆	3697	3005	2865	1610	1400	1226	530	445

ELECTRONIC SPECTRA AND CONDUCTIVITY EASUREMENTS

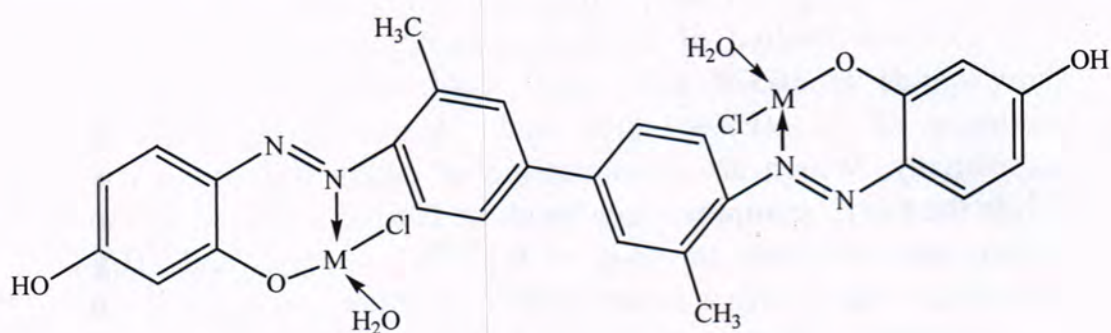
The spectral data and the conductivity of prepared complexes are listed in Table (3). The electronic spectra of Co(II) complex shows two absorption bands at 10438 and 22321 cm^{-1} , there are assigned to $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{E})$ and $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ transitions, respectively. Corresponding with previous studied of tetrahedral complexes. The Ni(II) complex show bands at 16528 and 20833 cm^{-1} , which are suggesting the existence of $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ and $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ transitions, respectively. Which are characteristic of octahedral stereo chemistry. While the Cu(II) complex show bands at 10570, 12345 and 21367 cm^{-1} , which may assigned to $^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{E}_g$, $^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{B}_{2g}$ and $^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{A}_{1g}$ transitions, suggesting a square planer structure around $\text{Cu}^{(\text{II})}$ ion [19]. The electronic spectra of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes are appeared intense bands at 22703, 37735 cm^{-1} , 20833, 36833 cm^{-1} and 21276, 38461 cm^{-1} respectively. These peaks are assigned to charge transfer figures (6,7,8,9).

The complexes are non-electrolytes as shown by their conductivity in DMSO at room temperature [20], the values are in the range 6.21- 12.21 $\text{S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Table (3).

Table-3: Electronic spectra and conductivity of chelate complexes

Comp.	λ nm	ν cm ⁻¹	Assignment	Conductivity S. mol ⁻¹ .cm ²
A ₁	276	36231	Charge transfer	6.21
	448	22321	$^4A_{2g} \longrightarrow ^4T_{1g}(P)$	
	958	10438	$^4A_{2g} \longrightarrow ^4T_{1g}(E)$	
A ₂	268	34965	Charge transfer	8.12
	480	20833	$^3A_{2g}(F) \longrightarrow ^3T_{1g}(P)$	
	605	16528	$^3A_{2g}(F) \longrightarrow ^3T_{1g}(F)$	
A ₃	282	35460	Charge transfer	9.68
	468	21367	$^2B_{1g} \longrightarrow ^2E_g$	
	810	12345	$^2B_{1g} \longrightarrow ^2B_{2g}$	
	946	10570	$^2B_{1g} \longrightarrow ^2A_{1g}$	
A ₄	265	37735	Charge transfer	11.14
	483	20703	Charge transfer	
A ₅	276	36231	Charge transfer	11.28
	480	20833	Charge transfer	
A ₆	260	38461	Charge transfer	12.21
	470	21276	Charge transfer	

According to these results the structural formula of prepared complexes may be proposed in Fig.(1) and Fig.(2).



Where M = Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II)

Fig-1: The structural formula of A₁, A₃, A₄, A₅ and A₆ complexes.

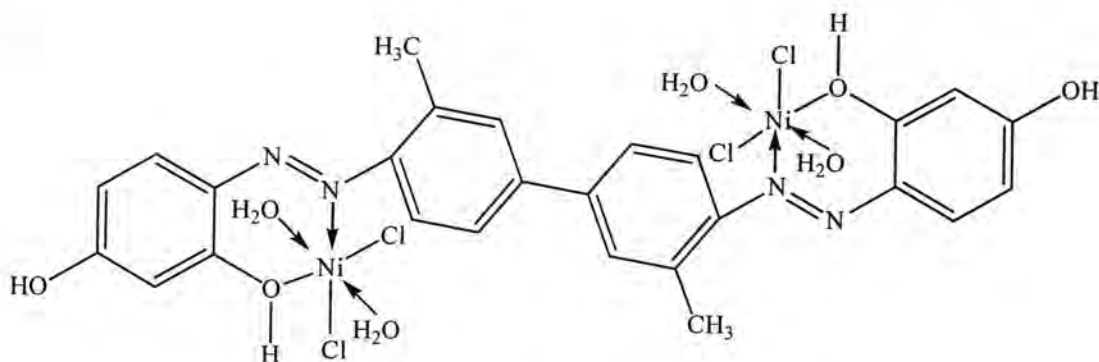


Fig-2: The structural formula of A₂ complex.

DETERMINE THE ABSORPTION COEFFICIENT

The absorption coefficient for (A₁, A₂, A₃, A₄, A₅ and A₆) complexes were determined by drawing standard curve for these complexes at limited wave length (λ), show that at figure (9)

ADSORPTION STUDIES

The adsorption of complexes on carbon activated and ion exchangers (cation and anion) were studies by varying the complexes concentration from 20 to 100 mg/L.

Freundlich adsorption equation was applied to the removal of complexes on carbon activated and ion exchangers (cation and anion resin), as the figures (10, 11, 12, 13, 14, 15, 16)

$$\log X/m = 1/n \log C_2 + \log K \quad \dots\dots\dots (1)$$

Where C_2 is the equilibrium concentration in (mg/L) and (X/m) shows that adsorption seems as follow the Freundlich isotherm model as well as the langmuir isotherm .

The constant (K) and (n) were calculated for each adsorbent (carbon, ion exchangers) Table (11). (K) is a parameter related to the temperature and (n) is a characteristic constant for the adsorption system under study.

The numerical value of $1/n < 1$ indicates that adsorption capacity is only slightly suppressed at lower equilibrium concentrations. This isotherm does not predict any saturation of the sorbent by the sorbate, thus infinite surface coverage is predicted mathematically, indicating multilayer adsorption on the surface [21].

Also the rate constant adsorption (K_d) and adsorption percentage were calculated Table (11) these results indicate all complexes having a bulky structures and high surface area due to the lower adsorption percentage and the coordination bonds between the metal and ligand are

vary strong (less removal of metals on adsorbant). Finally, these complexes prepared higher stability.

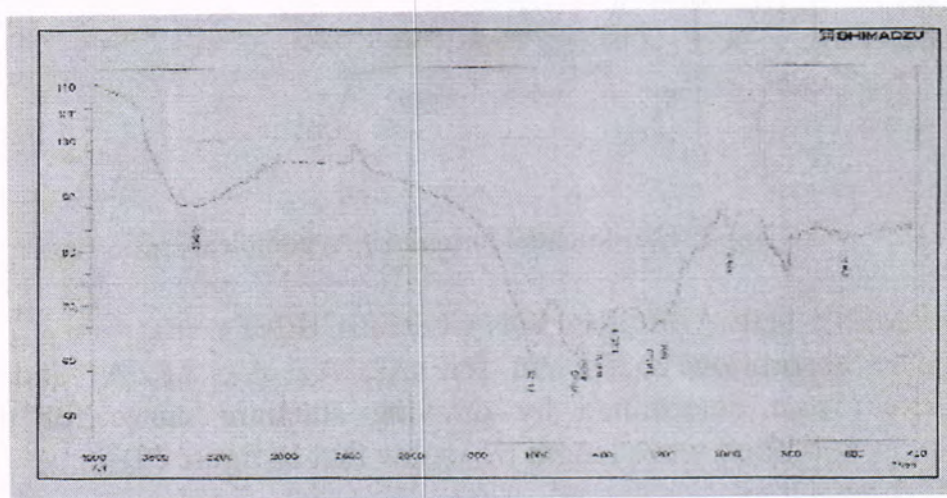


Fig-3: FT-IR spectrum of [BDHAT]

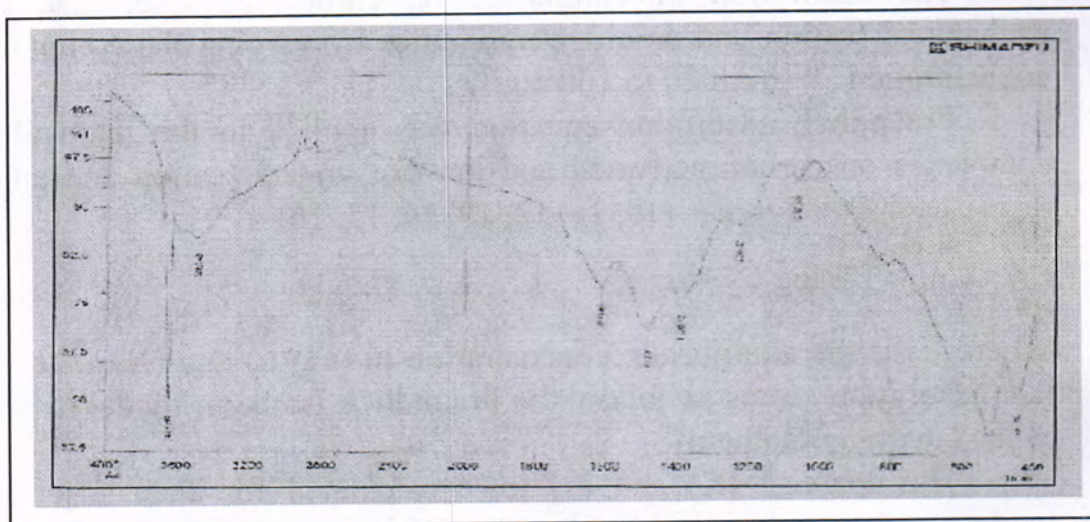


Fig.-4: FT-IR spectrum of A2 complex

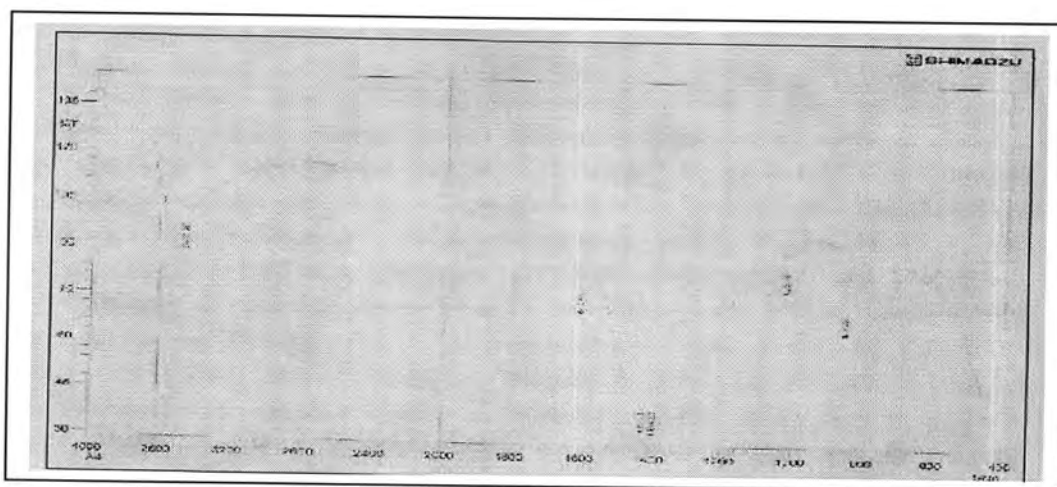


Fig.-5: FT-IR spectrum of A5 complex

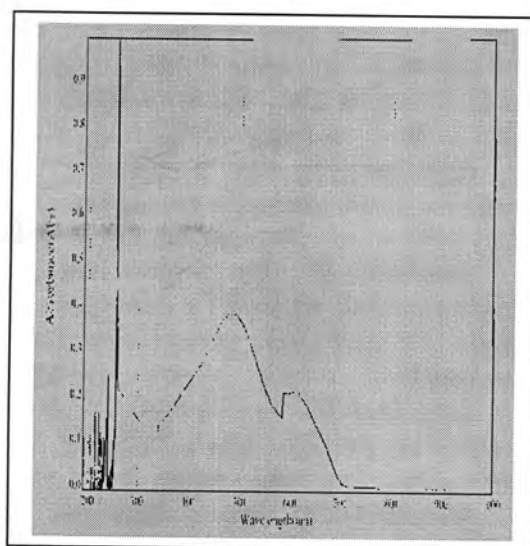


Fig.-6: UV-Vis. Spectrum of A2 complex

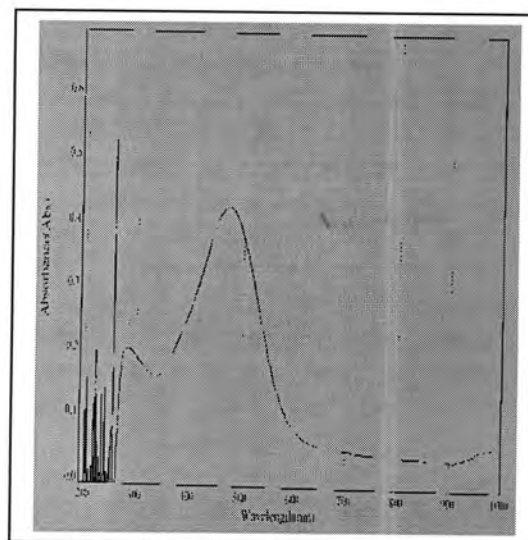


Fig.-7: UV-Vis. Spectrum of A3 complex

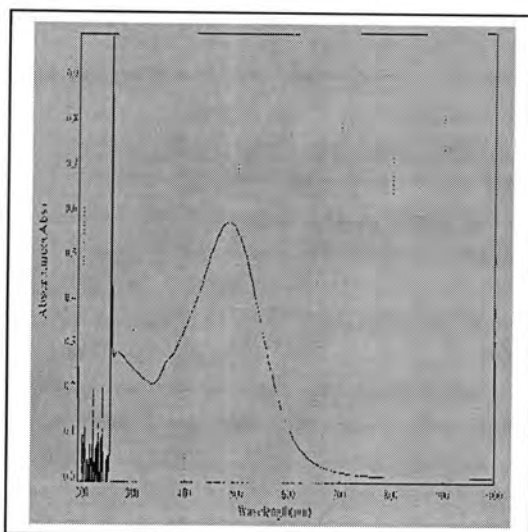


Fig.-8: UV-Vis. Spectrum of A4 complex

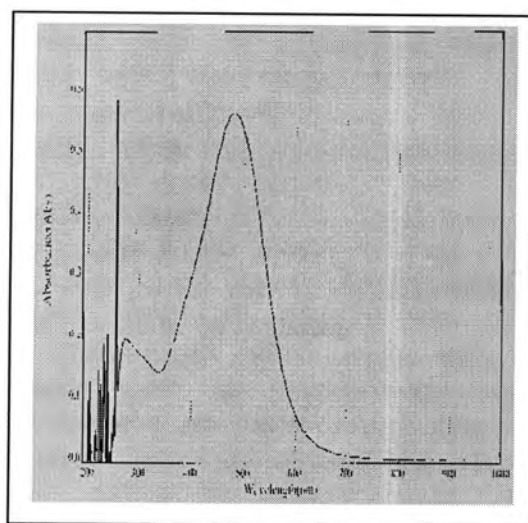


Fig.-9: UV-Vis. Spectrum of A5 complex

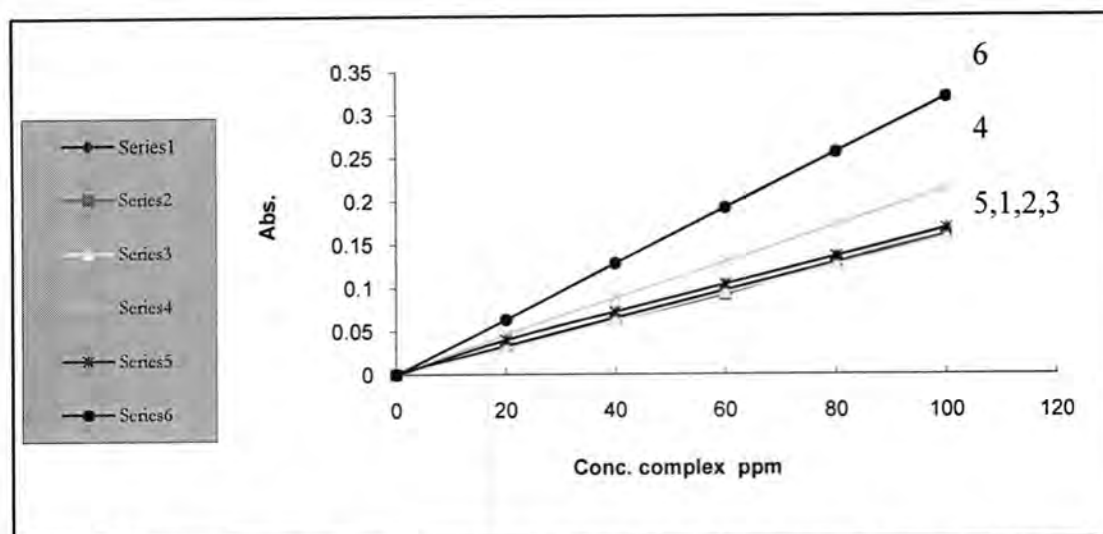


Fig-10: Calibration curves of complexes(1-A1, 2-A2, 3-A3, 4-A4,5- A5 and 6- A6)

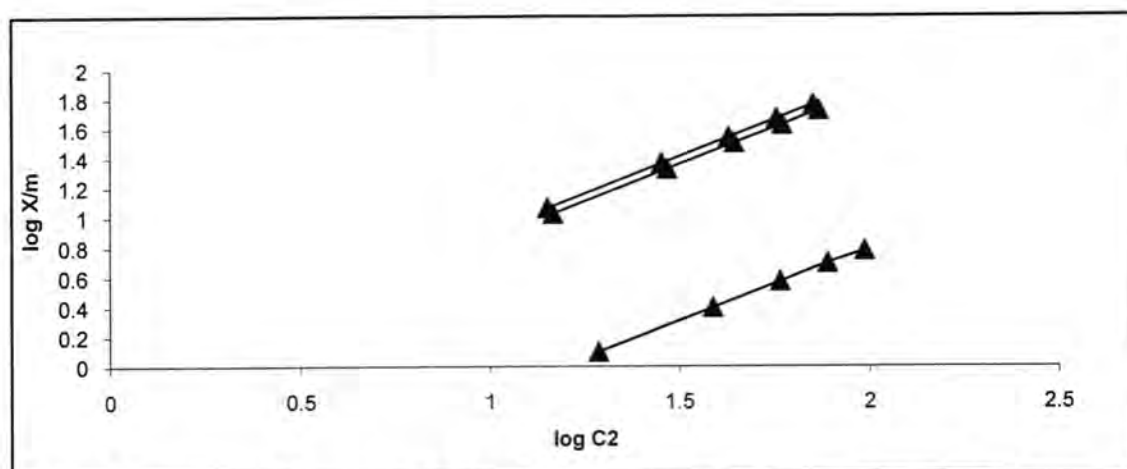


Fig. -11: Adsorption of A1 complex (1- charcoal , 2- cation resin ,3- anion resin)

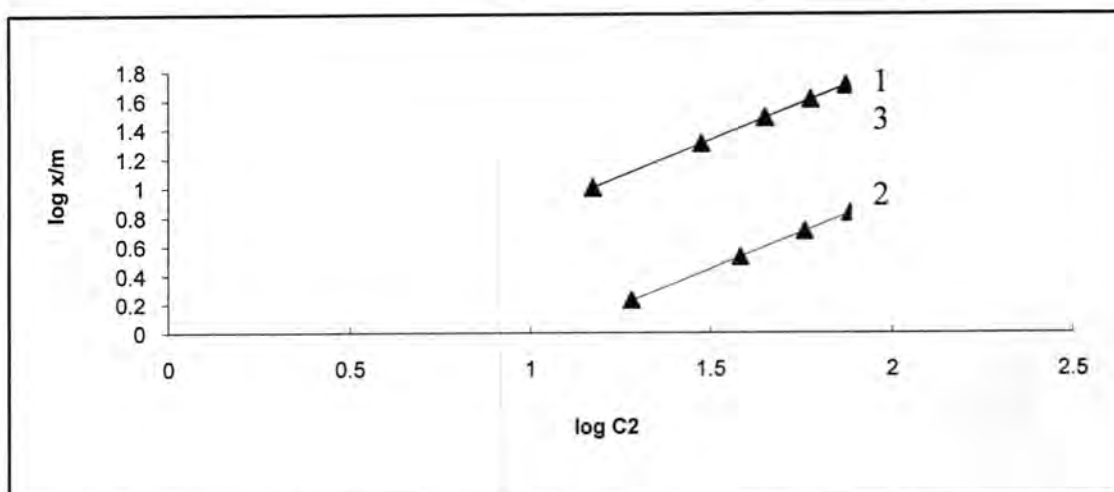


Fig. -12: Adsorption of A2 complex (1- charcoal , 2- cation resin ,3- anion resin)

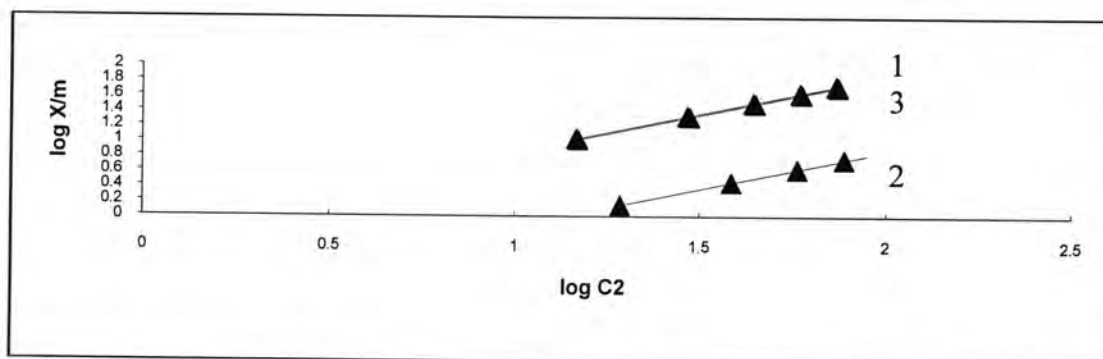


Fig. -13- Adsorption of A3 complex(1- charcoal , 2- cation resin ,3- anion resin)

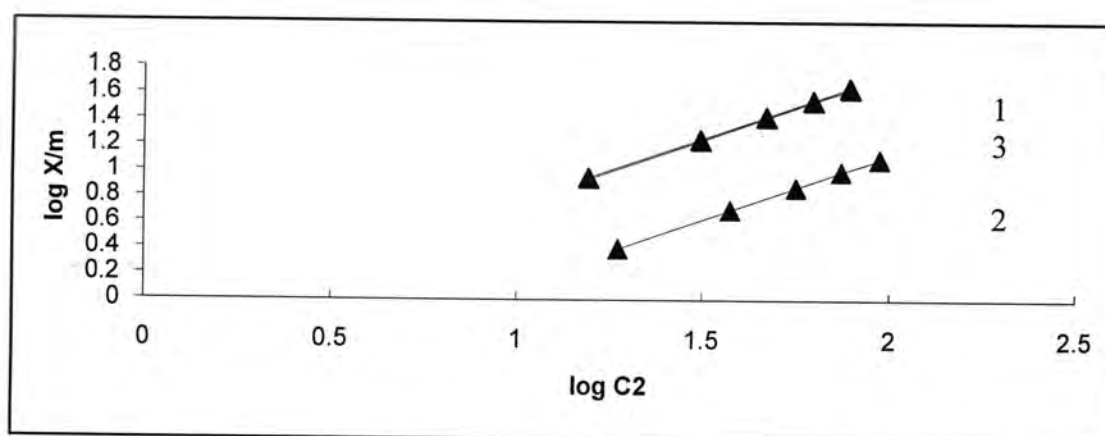


Fig. -14: Adsorption of A4 complex(1- charcoal , 2- cation resin ,3- anion resin)

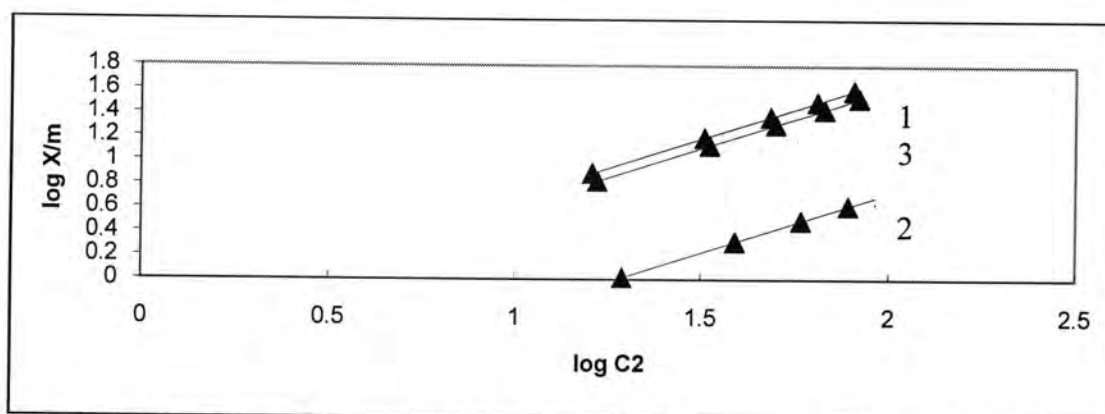


Fig. -15: Adsorption of A5 complex(1- charcoal , 2- cation resin ,3- anion resin)

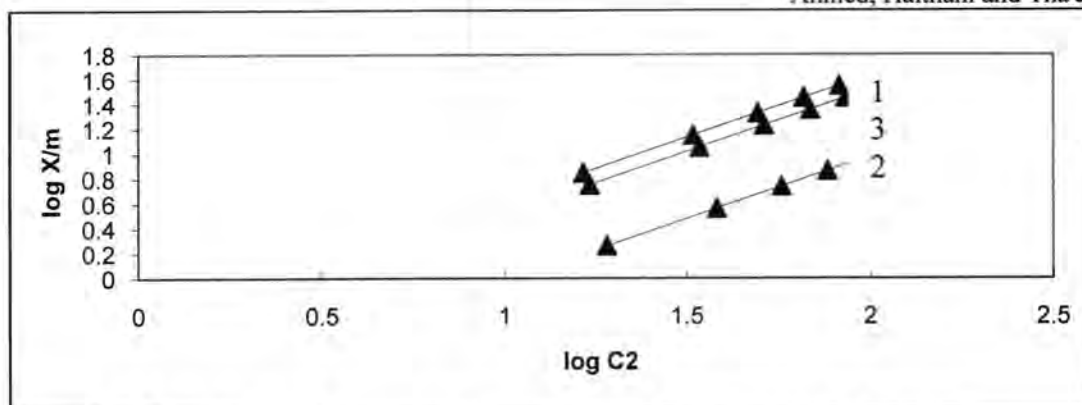


Fig. -16: Adsorption of A6 complex(1- charcoal , 2- cation resin ,3- anion

Table-4: Analytical parameter obtained from calibration curve

Comp	Correlation Coefficient(r)	Slope(a)ml. μg^{-1} Absorptivity	Intercept (b)	Equation
A1	1.0000	0.0016	0.005	$y = 0.0016x + 0.005$
A2	0.9999	0.0016	0.001	$y = 0.0016x + 0.001$
A3	1.0000	0.0064	0.0024	$y = 0.0064x + 0.0024$
A4	0.9998	0.0021	0.0019	$y = 0.0021x + 0.0019$
A5	0.9984	0.0017	0.0038	$y = 0.0017x + 0.0038$
A6	0.9984	0.9992	0.0888	$y = 0.9992x + 0.0888$

Table-5: Adsorption A1 complex in charcoal, Cation resin and Anion resin

Surface	C1 ppm	Abs1	C2 ppm	Abs.2	X/m	Log X/m	Log C2
Charcoal	20	0.033	14.2	0.023	11.6	1.064	1.152
	40	0.065	28.4	0.045	23.2	1.365	1.453
	60	0.097	42.6	0.068	34.8	1.542	1.629
	70	0.129	56.8	0.091	47.2	1.667	1.754
	80	0.161	71.00	0.114	58.0	1.763	1.851
Cation resin	20	0.033	19.375	0.031	1.26	0.100	1.287
	40	0.065	38.750	0.062	2.5	0.398	1.588
	60	0.097	58.125	0.093	3.75	0.574	1.764
	70	0.129	77.500	0.124	5.00	0.698	1.889
	80	0.161	96.875	0.155	6.25	0.796	1.986
Anion resin	20	0.033	14.7	0.024	10.60	1.025	1.167
	40	0.065	29.4	0.047	21.20	1.326	1.468
	60	0.097	44.1	0.071	31.80	1.502	1.644
	70	0.129	58.8	0.094	42.40	1.627	1.769
	80	0.161	73.5	0.118	53.01	1.724	1.866

Table -6: Adsorption A2 complex in charcoal, Cation resin and Anion resin

Surface	C1 ppm	Abs1	C2 ppm	Abs2.	X/m	Log X/m	Log C2
Charcoal	20	0.030	14.96	0.024	10.08	1.003	1.175
	40	0.062	29.92	0.048	20.16	1.304	1.476
	60	0.92	44.88	0.072	30.24	1.481	1.652
	70	0.126	59.84	0.096	40.32	1.606	1.777
	80	0.158	74.80	0.120	50.4	1.702	1.874
Cation resin	20	0.030	19.15	0.029	1.7	0.230	1.282
	40	0.062	38.30	0.061	3.4	0.531	1.583
	60	0.92	57.45	0.092	5.1	0.708	1.759
	70	0.126	76.6	0.123	6.8	0.833	1.884
	80	0.158	95.75	0.153	8.5	0.930	1.981
Anion resin	20	0.030	14.92	0.023	10.16	1.007	1.174
	40	0.062	29.89	0.047	20.32	1.307	1.475
	60	0.92	44.76	0.071	30.48	1.484	1.650
	70	0.126	59.68	0.095	40.62	1.610	1.775
	80	0.158	74.60	0.119	50.81	1.706	1.872

Table -7: Adsorption A3 complex in charcoal, Cation resin and Anion resin

Surface	C1 ppm	Abs1	C2 ppm	Abs.2	X/m	Log X/m	Log C2
Charcoal	20	0.133	14.68	0.094	10.64	1.027	1.167
	40	0.261	29.36	0.188	21.28	1.328	1.467
	60	0.389	44.04	0.282	31.92	1.504	1.644
	70	0.517	58.72	0.376	42.56	1.629	1.770
	80	0.645	73.40	0.470	53.20	1.726	1.866
Cation resin	20	0.133	19.30	0.124	1.4	0.146	1.286
	40	0.261	38.60	0.2477	2.8	0.447	1.586
	60	0.389	57.90	0.371	4.2	0.623	1.763
	70	0.517	77.20	0.494	5.8	0.748	1.888
	80	0.645	96.50	0.618	7.0	0.845	1.985
Anion resin	20	0.133	14.86	0.095	10.28	1.012	1.172
	40	0.261	29.72	0.190	20.56	1.313	1.473
	60	0.389	44.58	0.285	30.84	1.489	1.649
	70	0.517	59.44	0.381	41.12	1.614	1.774
	80	0.645	74.30	0.476	51.40	1.711	1.871

Table -8: Adsorption A4 complex in charcoal, Cation resin and Anion resin

Surface	C1 ppm	Abs1	C2 ppm	Abs.2	X/m	Log X/m	Log C2
Charcoal	20	0.046	15.56	0.033	8.88	0.948	1.192
	40	0.088	31.12	0.065	17.76	1.249	1.493
	60	0.13	46.68	0.098	26.64	1.425	1.669
	70	0.172	62.24	0.131	35.52	1.550	1.794
	80	0.214	77.80	0.163	44.40	1.647	1.891
Cation resin	20	0.046	18.76	0.039	2.48	0.394	1.273
	40	0.088	37.52	0.079	4.96	0.695	1.574
	60	0.130	56.20	0.118	7.44	0.871	1.750
	70	0.172	75.04	0.158	9.92	0.997	1.875
	80	0.214	93.80	0.197	12.40	1.094	1.972
Anion resin	20	0.046	15.66	0.032	8.68	0.939	1.195
	40	0.088	31.32	0.066	17.36	1.239	1.496
	60	0.13	46.98	0.099	26.04	1.416	1.672
	70	0.172	62.64	0.132	34.72	1.541	1.797
	80	0.214	78.30	0.164	43.40	1.637	1.894

Table -9: Adsorption A5 complex in charcoal, Cation resin and Anion resin

Surface	C1 ppm	Abs1	C2 ppm	Abs.2	X/m	Log X/m	Log C2
Charcoal	20	0.040	16.1	0.025	7.8	0.892	1.207
	40	0.072	32.2	0.052	15.6	1.193	1.508
	60	0.104	48.3	0.077	23.4	1.369	1.684
	70	0.136	64.4	0.103	31.2	1.494	1.809
	80	0.168	80.5	0.129	39.0	1.591	1.906
Cation resin	20	0.040	19.48	0.031	1.04	0.017	1.289
	40	0.072	38.96	0.062	2.08	0.318	1.591
	60	0.104	58.44	0.094	3.12	0.494	1.767
	70	0.136	77.92	0.125	4.16	0.619	1.892
	80	0.168	97.40	0.155	5.20	0.716	1.989
Anion resin	20	0.040	16.64	0.027	6.72	0.827	1.221
	40	0.072	33.28	0.053	13.44	1.128	1.522
	60	0.104	49.92	0.079	20.16	1.304	1.698
	70	0.136	66.56	0.106	26.88	1.429	1.823
	80	0.168	83.20	0.133	33.60	1.526	1.920

Table -10: Adsorption A6 complex in charcoal, Cation resin and Anion resin

Surface	C1 ppm	Abs1	C2 ppm	Abs.2	X/m	Log X/m	Log C2
Charcoal	20	0.063	16.432	0.053	7.136	0.853	1.216
	40	0.127	32.864	0.105	14.272	1.154	1.517
	60	0.192	49.296	0.157	21.408	1.331	1.693
	70	0.256	65.728	0.210	28.544	1.456	1.818
	80	0.320	82.160	0.263	35.680	1.552	1.915
Cation resin	20	0.063	19.08	0.061	1.84	0.265	1.281
	40	0.127	38.16	0.122	3.68	0.566	1.582
	60	0.192	57.24	0.183	5.52	0.742	1.758
	70	0.256	76.37	0.244	7.36	0.870	1.883
	80	0.320	95.40	0.305	9.20	0.964	1.979
Anion resin	20	0.063	17.14	0.055	5.72	0.757	1.234
	40	0.127	34.28	0.109	11.44	1.058	1.535
	60	0.192	51.42	0.165	17.16	1.235	1.711
	70	0.256	68.56	0.219	22.88	1.359	1.836
	80	0.320	85.70	0.274	28.60	1.456	1.932

Table -11: Adsorption parameter of complexes

Comp.	Adsorbent	%adsorption	Kd ml/gm	1/n	logK
A1	Charcoal	40.84	20.4	0.9992	0.0888
	Cation	3.23	1.615	1.0470	1.1872
	Anion	36.05	18.027	1.0000	0.142
A2	Charcoal	33.69	16.845	0.9992	0.1728
	Cation	4.438	2.219	1.0017	-1.0544
	Anion	34.04	17.024	1.0027	-0.1707
A3	Charcoal	36.24	18.12	0.9990	-0.1384
	Cation	3.63	1.813	0.9996	-1.1392
	Anion	34.58	17.29	1.0000	-0.160
A4	Charcoal	28.53	14.27	1.0000	-0.244
	Cation	6.61	3.31	1.0045	-0.8853
	Anion	27.71	13.86	0.9994	-0.2555
A5	Charcoal	24.22	12.11	1.0000	-0.315
	Cation	2.67	1.33	0.9986	-1.2705
	Anion	20.19	10.10	0.9969	-0.3899
A6	Charcoal	21.71	10.86	1.0008	-0.3636
	Cation	4.82	2.41	1.0028	-1.0199
	Anion	16.69	8.34	1.0011	-0.4785

REFERENCE

- 1- Awad I. M., J.Chem. Technol . Biotechnol. 53, 227 (1992).
- 2- Zidan A. S., El- Said A. I., El-meligy M.S., Aly A. A. and Mohammed O. F., J. Therm Anal. 62, 665 (2000).
- 3- Abo el Ghar M. F., Abdel-Ghani N. T., Bader Y. and El-Borady O. M., Science and Technology .320-323, (2007).

- 4- Mendez-Paz D., Omil F. and Lema J. M., *Enzyme and Microbial Technology*. 36, 264– 272, (2005).
- 5- Lazaro F., Castro M. D. and Valcarcel M., *Anal. Chem. Acta* , 214, 217- 227, (1988).
- 6- Savvin S. B. and Shvoeva V. P., *Russ Chem. Rev*, 69. 187-200, (2000)
- 7- Kuswandi B. and Narayan R., *Analytical letters* .32, 649-664 (1999).
- 8- Abe T., Mano S., Yamada Y. and Tomotake A., *J. Imag . Sci Tech*. 43, 339-344 (1999).
- 9- Wang S., Shen S. and Xu H., *Dyes Pigment*, 44, 195-198 (2000).
- 10- Hammerstorm J. L. and Sacco A., *J. Catal.* , 110, 293 (1986).
- 11- Smisek M. and Cermly S. " activated Carbon Manufacture, Properties and applications " *Elsivier publishing Company*, Amsterdam, Holland, 1, (1970).
- 12- Hassan M. M., Reghavan N. S. and Ruthven D. M., *Chem. Eng. Sci.*, 42, 2037 (1990).
- 13- Grunewald G. C. and Drago R. S., *J. Mol. Catal.*, 58, 227,(1990).
- 14- Gerald G. C. and Russel S. D., *J. Am. Chem. Soc.* , 113, 1639 ,(1991).
- 15- Erdem E., Karapinar N. and Donat R., (The removal of heavy metal cations by natural zeolites), *J. Colloid and Interface Science*, 280, 309-314 (2004).
- 16- Williams D. H. and Fleming I., "Spectroscopic methods in organic chemistry", 5th. Ed., (1995), London.
- 17- Silverstein R. M. and Webster F. X., "Spectrometric identification of organic compounds", 6th. Ed., (1998), .
- 18- Socrates G. "Infrared characteristic group frequencies", (1980), John. Wiley and sons, New York.
- 19- Nakamoto K., "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds", 4th. Ed. 289, (1996), Wiley, intr., New York.
- 20- Allah A., Ali M., Mohammed H. J. and Khadhim A. J., (Preparation, Identification and Analytical Studies of the Ligand 2-[p-(2'-pyrimidyl sulphamyI) phenylazo]-4,5-diphenyl imidazole and Some of it's Metal Complexes), *The Islamic University Journal (Series of Natural Studies and Engineering)*, 16, 1, 85-94 (2008).
- 21- Hasany S. M., Saeed M. M. and Ahmed M., *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 252, 477 (2002).

Synthesis of New 5-Fluorouracil Derivatives as Possible Prodrug for Targeting Cancer Cells

Mohammad Hassan Mohammad ¹, Monther F. Mahdi ² and Ameer M. Salih ³

^{1,2} Department of Pharmaceutical Chemistry, College of Pharmacy - University of Baghdad

³ Ministry of Health

Received 20/4/2009 – Accepted 5/10/2009

الخلاصة

ان من اهم الوسائل المستخدمة لدعم خاصية انتقاء الخلايا السرطانية لـ (5-Fluorouracil) هي تحضير مشتقات ذات خواص محسنة وقابلة لتحرر الدواء فيها بالتحلل الكيميائي او الانزيمي الموجودة في الانسجة السرطانية.

تم في هذه الدراسة تصميم ثلاثة مركبات مشتقة من الـ (5-Fluorouracil) لكي يتم تخليقها كمشتقات محسنة لا يصلح الدواء وتحريره بانتقائية في الخلايا السرطانية و هي المركبات (VI و V و II). تم تحضير هذه المركبات باتباع طريقة التفاعل متعدد الخطوات. و تم مراقبة جميع التفاعلات و التأكد من نقاوة المركبات بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (Thin layer chromatography) كما تم متابعة المركبات الوسطية و المركبات النهائية و التأكد من تحضيرها من خلال قياس درجات انصهارها، و التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، والأشعة فوق البنفسجية و التحليل الدقيق للعناصر. و قد تم دراسة تحلل المركبات (VI, V, II) في المحاليل الدارئة ذات الاس الهيدروجيني (6) و (4,7) PH. وقد اوضحت النتائج المستخلصة من هذه الدراسة ان المركبان (V, II) يملكان سرعة تحلل مقبولة في المحاليل الدارئة ذات الاس الهيدروجيني (6) PH (عمر النصف = 50.3 دقيقة و 52.4 دقيقة على التوالي) و بنباتية كافية في المحاليل الدارئة ذات الاس الهيدروجيني (4,7) PH (عمر النصف = 512.29 دقيقة و 260.32 دقيقة على التوالي).

لذلك فان هذين المركبين يستطيعان اصال الـ (5-Fluorouracil) الى الخلايا السرطانية ذات الاس الهيدروجيني المقارب (6) PH و من ناحية اخرى فان المركب VI يملك سرعة تحلل بطيئة في المحاليل الدارئة ذات الاس الهيدروجيني (6) PH و سرعة كافية للتحلل في المحاليل الدارئة ذات الاس الهيدروجيني (4,7) PH وفقاً للنتائج المبينة اعلاه، يتضح بان المركبين (V, II) مرشحان كمشتقان محسنان لـ (5-Fluorouracil) لهما القدرة على اصال الدواء بانتقائية للخلايا السرطانية و بالية تحرير تتضمن تأثير الاس الهيدروجيني.

ABSTRACT

A promising approach to improve the cancer cell selective properties of 5-fluorouracil is the chemical transformation into reversible derivatives (prodrugs) which are converted to the parent drug by virtue of enzymatic or chemical hydrolysis within the cancer tissue.

In the present study, three derivatives of 5-fluorouracil has been designed to be synthesized as 5-fluorouracil prodrugs to selectively deliver the drug into the cancer cells and these were:

The generation of the target compounds II, V, and VI were accomplished following multi step reaction procedures. The reaction and purity of the products were checked by TLC, the structure of the final compounds and their intermediates were confirmed by their melting points, infra red spectroscopy, ultra violet spectroscopy and elemental microanalysis. The hydrolysis of compounds II, V, and VI in aqueous buffer solution of pH 6 and pH 7.4 were studied.

Compounds II and V had acceptable rate of hydrolysis at pH 6 ($t_{1/2}$ = 50.3 min and $t_{1/2}$ = 52.4 min respectively) and enough stability at pH 7.4 ($t_{1/2}$ = 512.29 min and $t_{1/2}$ = 260.32 min respectively); therefore these two compounds can selectively deliver 5-fluorouracil into the tumour cells which have pH approximate to (6).

On the other hand, compound VI had lower rate of hydrolysis at pH 6 and enough rate of hydrolysis at pH 7.4 ($t_{1/2}=104.4$ min and $t_{1/2}81.6$ min respectively). According to the results mentioned above, compounds II and V can be good candidates as 5-fluorouracil prodrugs that can selectively deliver the parent drug into the cancer cells by the effect of pH.

Key word: 5-Fluorouracil, Prodrug, Cancer targeting.

INTRODUCTION

5-fluorouracil is a drug that belongs to the antimetabolite class of antineoplastic agents, it is used for gastrointestinal, pancreas, breast, ovary, and colorectal cancer(1). The use of 5-fluorouracil accompanied by several disadvantages including severe adverse effects drug(2,3) resistance(4), limitation of uses(5,6), and variable bioavailability(7).

Prodrugs are pharmacologically inactive compounds that are metabolized in vivo to yield active drug. Because quantitative or qualitative biochemical differences exist between tumors and healthy surrounding tissue, it may be possible to selectively deliver drugs to the tumors by designing prodrug that metabolized more rapidly or in greater quantities in the tumor than in the surrounding tissue (8). The liberation of drug from its prodrug could be achieved enzymatically or non-enzymatically (pH-sensitive or ionic strength cleavage).

Lowering extracellular pH (pHe) is one of the few well documented physiological differences between solid tumor and normal tissues, with an absolute value as low as 5.8(9). Prodrugs that could be selectively activated at the lower than normal pHe (occurring in tumour tissue) could have some theoretical advantage as drug for cancer therapy(10). N-nicotinoyl-2-(5-fluorouracil-1-yl)-D, L-glycine esters(11) and Ftorafur(12) are prodrug designed to improve the bioavailability of 5-fluorouracil. Capecitabine(13) and 5-fluoro-N-[4-O-(B-D-glucopyranosyl-uronic acid)-3-nitrobenzyl-Oxy carbonyl]-2, 4-di-oxo-1, 2, 3, 4-tetrahydropyrimidine-1-yl-methyl amine (5-fluorouracil glucouranide)(14).

MATERIALS AND METHODS

5-Fluorouracil was purchased from EBEWE pharma (Austria); 2-Aminopyridine and 4-Bromopyridine were purchased from Fluka ((Germany); Carbon disulfide was purchased from Riedel-Dehen (Germany). All chemicals were reagent grade and obtained from standard commercial sources. Elemental micro analysis were performed using Carlo Erba elemental analyzer 1106 (Italy); Melting points were measured on Thomas Hoover Electronic melting point apparatus; and are uncorrected; Infra red spectra were recorded as KBr disks on Beck IR spectrophotometer (College of Pharmacy, University of

Baghdad);and UV spectrophotometer (College of Pharmacy, University of Baghdad).

Synthesis of (pyridine-2-yl amino) acetic acid (Compound I):

In to two necked flask fitted with a dropping funnel and reflux condenser, a fine suspension of sodium amide (2.27 g, 66 mmol) in (15 ml xylene) was placed. Then 2-aminopyridine (5 g, 53 mmol)dissolved in 5 ml xylene was introduced through dropping funnel. The suspension was stirred and ethyl-2-chloroacetate (8 g, 65 mmol) was added over a period of 10 minute. The mixture was refluxed for 2 hours, with stirring. The xylene was removed under vacuum and the excess sodium amide was destroyed by gradual addition of distilled water (30ml). Then sodium hydroxide (40 ml) of 25% was added and reflux for 1 hr. Then the solution was cooled and acidified with hydrochloric acid 10% to pH 5. The resulted solution was extracted with ethyl acetate (20 ml x 2) and the ethyl acetate layer dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was evaporated under vacuum to give red crystal of compound I, percent yield (68%). Physical appearance, melting point are listed in table (1); and IR spectrum is shown in table (3).

Synthesis of 5-fluoro-6-oxo-1,6-dihydropyrimidine-2-yl pyridine-2-yl amino acetate (compound II):

A solution of compound I (7g, 46 mmol) and triethylamine (4.6g, 46 mmol) in toluene (10 ml) was cooled to -5°C , then ethylchloroformat(5g, 46 mmol) was added. The mixture was left at -5°C for 30 min. Then the solution of 5-fluorouracil as sodium salt was added. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature with continuous stirring for 2 hours. The aqueous phase was separated and extracted with ethylacetate (20mlx2). The combined extract were washed with solution of sodium chloride (5%) and dried over anhydrous magnesium sulphate and then the solution was evaporated to dryness under reduced pressure. The residue was recrystallized from absolute ethanol to give compound II. Percent yield (40%). Physical appearance and melting point are listed in table (1); elemental microanalysis is given in table (2); IR spectrum is shown in figure (1) and table(3).

Synthesis of TriethylammoniumN(2pyridyldithiocarbamate) (compound III):

A mixture of 2-aminopyridine (10 g, 106.3 mmol), triethylamine (10.74 g, 106.3 mmol) and carbon disulfide (8.1g, 106.3 mmol) was refluxed at 60°C for 1 hour. The resulted solution was cooled, diluted with absolute ethanol (30 ml) and then filtered over anhydrous magnesium sulfate. A precipitate was formed upon addition

of cold diethyl ether. The precipitate was filtered, washed with ether and recrystallized from ethanol-ether (3:1) to give compound III. percent yield (60%), and melting point (84 -85 °C) reported (85 °C)(15).

Synthesis of 2-pyridyl Isothiocyanate, (compound IV):

Hydrogen peroxide (1.5 g, 44.2 mmol) was added dropwise to stirred solution of compound III (10 g, 36.8 mmol) in distilled water (50 ml). The reaction mixture was stirred for 1 hour at room temperature; crease oil substance was formed. This oily substance was collected by decantation of water, washed with distilled water and dried to give compound IV. Percent yield (55%). Physical appearance and boiling point is listed in table (1). IR spectrum is shown in table(4).

Synthesis of O-5-fluoro-6-oxo-1,6-dihydropyrimidine

-2-yl-pyridine-2-yl Thionocarbamate (compound V):

A mixture of compound IV (0.5 g, 3.67 mmol) and 5-fluorouracil (4.8 g, 3.67 mol) in DMF (20 ml) was refluxed for 3 hours. A precipitate was obtained by adding the reaction mixture to distilled water. The precipitate was filtered, washed with cold solution of sodium bicarbonate (10 ml, 5%), dried and recrystallized from absolute ethanol to give compound V. Percent yield (41%), physical appearance, and melting point are listed in table (1); elemental microanalysis is given in table (3-2); IR spectrum shown in figure (2) and table(4).

Synthesis of O-5-fluoro-6-oxo-1,6-dihydropyrimidine

-2-yl-S-pyridine-4-yl-carbonodithioate (compound VI):

To a solution of 5-fluorouracil sodium salt (1 g, 6.53 mmol) in absolute ethanol (20 ml), a carbon disulfide (4.9 g, 6.53 mmol) was added and maintaining the temperature at 15-20 °C, subsequently the reaction mixture was stirred for 3 hour at 25 °C, and 4-bromopyridine (1.03 g, 6.53 mmol) dissolved in absolute ethanol was added. The reaction mixture was then refluxed for 16 hours, cooled to 25 °C and poured in to 100 ml of ice distilled water, the aqueous mixture was extracted twice with 20 ml ethyl acetate, the combined ethyl acetate extracts were washed with 20 ml distilled water and dried over anhydrous magnesium sulfate. Then the solution was evaporated to dryness and the residue was recrystallized from ethanol-water (3:1) to give compound VI. Percent yield (38%), physical appearance and melting point are listed in table (1); elemental microanalysis is given in table (2); and IR spectrum is shown in figure (3) and table(5).

Table -1: Physical appearance, melting points and Rf values of some intermediates and the final compounds.

Compound	Chemical name	Appearance	Melting point	Rf value
I	Ethyl-2-(pyridine-2-yl amino) acetic acid	Dark red crystal	185 decomposition	-----
II	5- fluoro -6-oxo- 1,6-dihydropyrimidine-2-yl-pyridine-2-yl amino acetate	Pale orange powder	220 decomposition	0.58 A 0.60 B 0.64 C
IV	2-Pyridyl isothiocyanate	Brown crease oil	b. p. 210-214	0.73 A 0.69 B 0.70 C
V	O-5-fluoro-6-oxo-1,6-dihydropyrimidine-2-yl -pyridine-2-yl carbonothioate	Pale yellow powder	235	0.88 A 0.85 B 0.84 C
VI	O-5-fluoro-6-oxo-1,6-dihydropyrimidine-2-yl-S-pyridine-4-yl-carbonodithioate	Off-white powder	275 decomposition	0.66 A 0.68 B 0.70 C

Also, Rf value of 5-fluorouracil are (0.75, 0.78, 0.80) in mobile phases (A, B, C respectively).

Table -2: Elemental microanalysis of the final compounds.

Compound number	Empirical formula	Elemental microanalysis%		
		Element	Calculated	Found
II	$C_{11}H_9FN_4O_3$	C	50.007	50.53
		H	3.430	3.68
		N	21.204	21.63
		O	18.166	18.69
V	$C_{10}H_7FN_4O_2S$	C	48.579	47.49
		H	2.851	2.90
		N	22.659	21.53
		O	12.941	12.61
		S	12.968	12.73
VI	$C_{10}H_6FN_3O_2S_2$	C	45.445	44.83
		H	2.286	2.33
		N	15.898	15.41
		O	12.106	11.91
		S	24.263	23.21

Table -3: Comparison of IR characteristic bands between compound II and its intermediate, compound I.

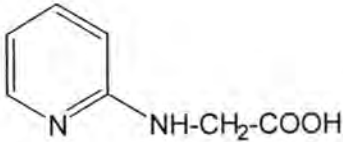
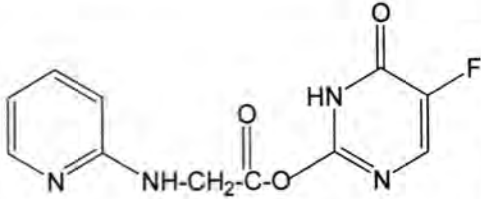
 I		 II	
<i>Bands(cm⁻¹)</i>	<i>Characterization</i>	<i>Bands(cm⁻¹)</i>	<i>Characterization</i>
		3553	<i>N-H stretching pyrimidine</i>
3433	<i>N-H stretching vibration of 2° amine</i>	3371	<i>N-H stretching vibration of 2° amine</i>
3240	<i>O-H stretching vibration of Carboxylic acid</i>		
1770	<i>C=O stretching vibration of Carboxylic acid</i>	1730	<i>C=O stretching vibration of Ester</i>
		1683	<i>C=O stretching vibration of Pyrimidine</i>
		1670,1539, 1309	<i>NH-(C=O)-C=C stretching vibration of amide I, II, and III of uracil</i>
1556, 1590, 1500,1440	<i>C=N and C=C stretching vibration of Pyridine nucleus</i>	1605,1589 1533,1445	<i>C=N and C=C stretching vibration Pyridine nucleus</i>
1224	<i>C-O stretching vibration of Carboxylic acid</i>	1172,1284	<i>C-O stretching vibration of ester</i>
		1012	<i>C-F stretching vibration</i>
950	<i>O-H bending of carboxylic</i>		
750	<i>2-substituted pyridine</i>	752	<i>2-substituted pyridine</i>

Table -4: Comparison of IR characteristic bands between compound Vand its intermediate, compound IV.

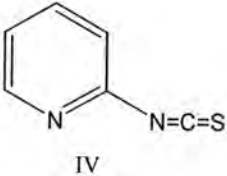
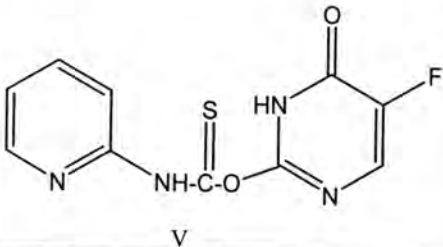
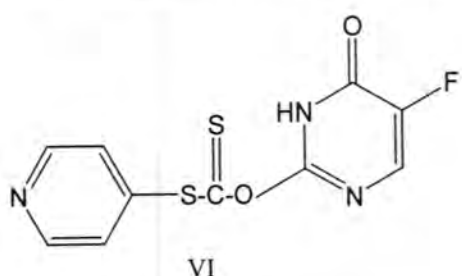
 IV		 V	
Bands (cm ⁻¹)	Characterization	Bands (cm ⁻¹)	Characterization
		3566	N-H stretching vibration of Pyrimidine
		3481	N-H stretching vibration of 2° amine
		3107	N-H stretching vibration of (HN-(C=S)-O)
		1670,1531 and 1309	NH-(C=O)-C=C stretching vibration of amide I,II and III of Uracil
		1610	N-H bending vibration of Pyrimidine
1603,1567 1526 and 1470	C=N and C=C stretching vibration of Pyridine nucleus	1603,1556 1530, 1475	C=N and C=C stretching vibration of Pyridine nucleus
		1425, 1357 and 1290	N-(C=S)-O stretching vibration Corresponding to amide I,II III
		1193	C-O stretching vibration of Ester
		1093	C-F stretching vibration
998	N=C=S stretching vibration		
774	2-Substituted pyridine	773	2-Substituted pyridine

Table -5: IR Characteristic bands of compound VI.

 VI	
Bands (cm ⁻¹)	Characterization
3504	N-H stretching vibration of uracil
1672,1537and 1309	NH(C=O)-C=C- stretching vibration of amide I,II and III of uracil
1670	C=O stretching vibration of carbonyl of uracil
1602,1570,1537 and 1417	C=N and C=C stretching vibration of pyridine Nucleus
1147	C=S stretching vibration
1179	C-O stretching vibration
1014	C-F stretching vibration
819 and 779	4-Substituted pyridine

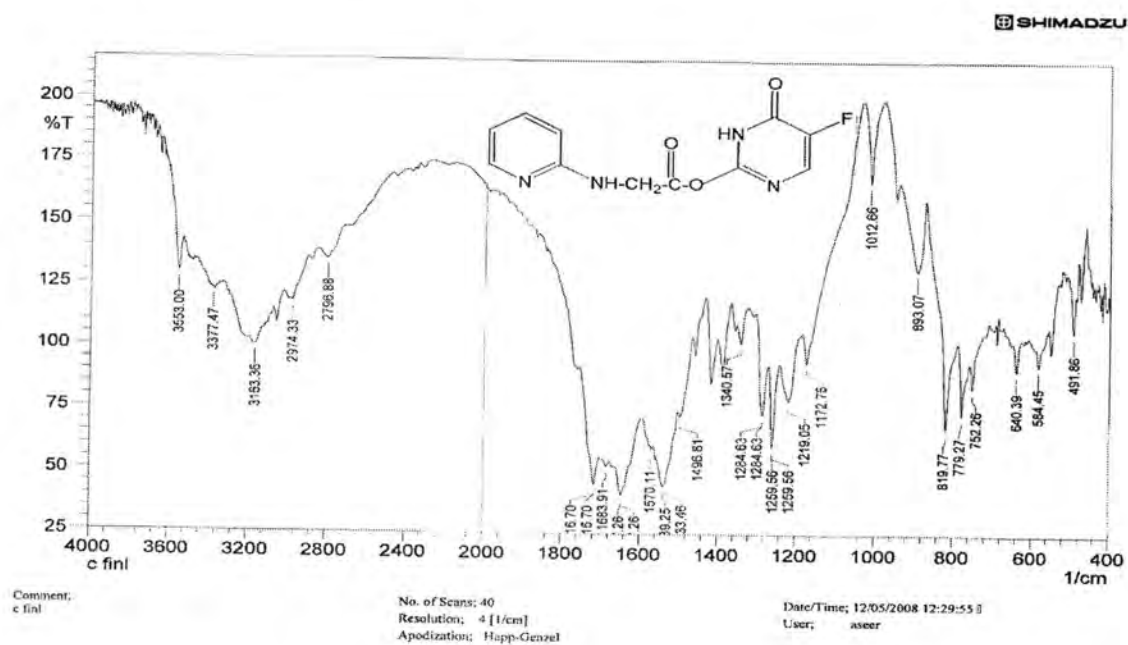


Fig-1: IR spectrum of compound II in KBr disc.

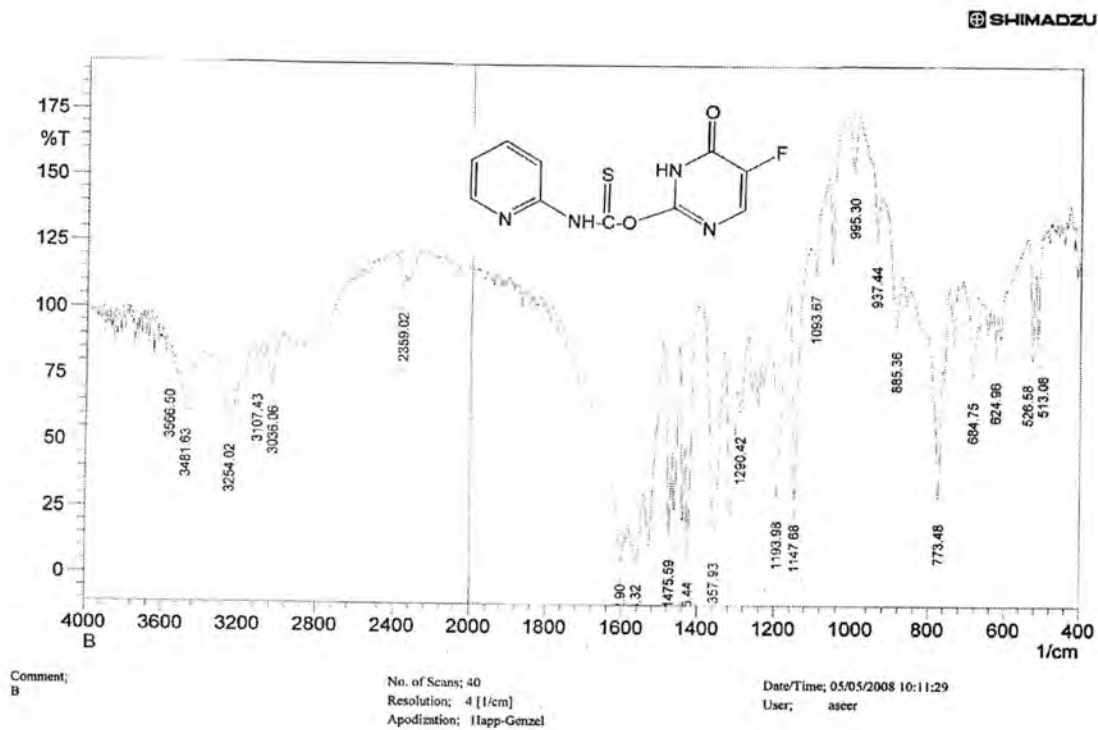


Fig-2: IR spectrum of compound Vin KBr disc.

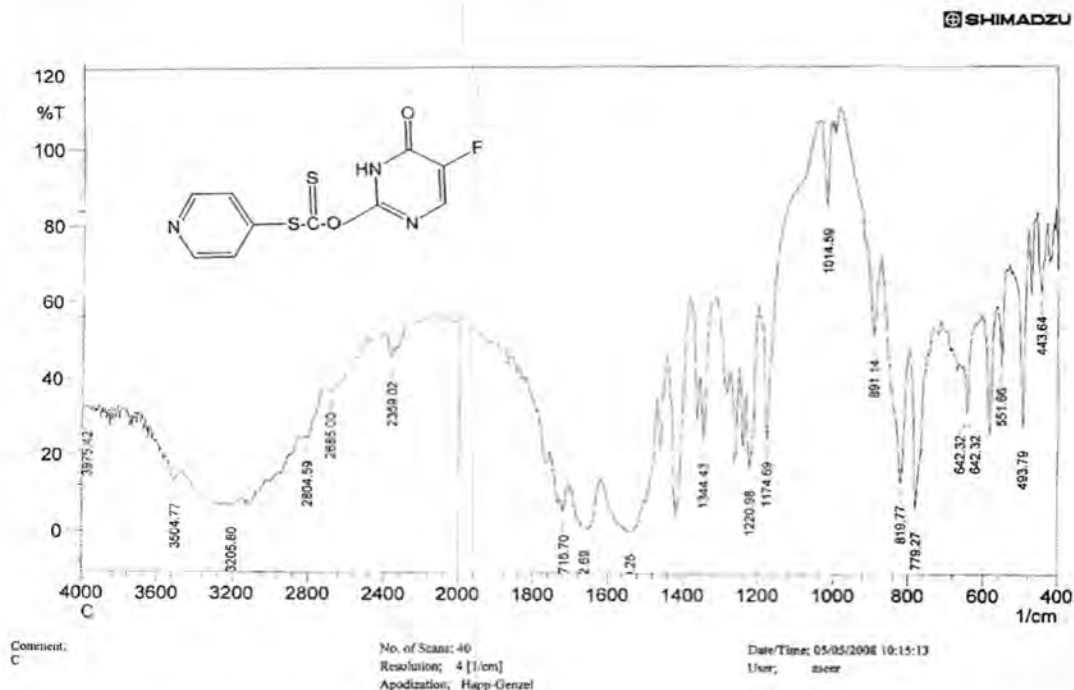


Fig-3: IR spectrum of compound VI in KBr disc.

Hydrolysis of compounds II, V and VI at pH 6 and pH 7.4.

The hydrolysis of compounds II, V and VI were carried out for the equivalent of (0.01mg/ml) in aqueous phosphate buffer solution of pH(6) and pH (7.4) at 37 C°. The total buffer concentration was 0.1M and the ionic strength (μ) of 1 was maintained by adding calculated amount of NaCl. Different samples were taken for analysis at specific time interval (15, 30, 60, 120, 240 min) and the rate of hydrolysis was followed spectrophotometrically by recording 5-fluorouracil absorbance increase accompanying the hydrolysis at 265nm pH(6) and pH(7.4). The observed pseudo-first order rate constant was determined from the slope of the linear plot of log concentration of 6-MP vs time.

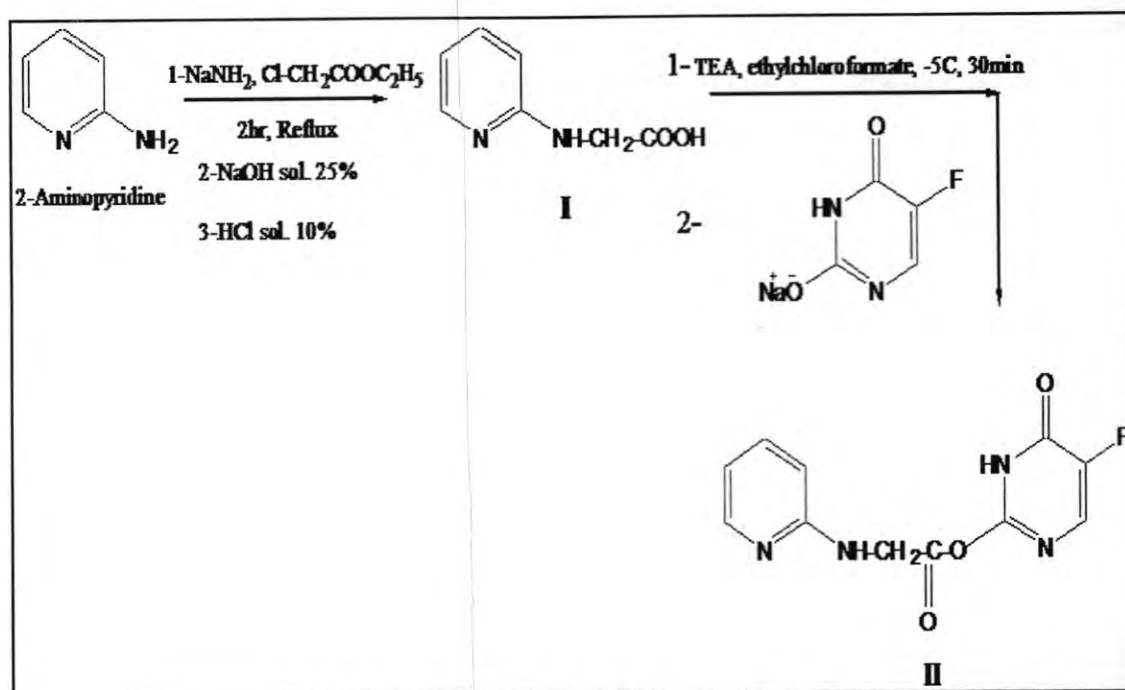
RESULTS AND DISCUSSION

The synthetic procedures for the designed target compounds II, V, and VI are illustrated in schemes [1],[2] and [3]. The starting material for generation of target compound II was 2-aminopyridine which was converted to salt by treating with sodium amide. The salt was treated with chloro ethyl acetate to give ethyl (pyridine-2-yl) amino acetate as ester. The reaction was nucleophilic substitution in which the amine anion attached the methylene moiety of ethyl chloroacetate leading to formation of ethyl (pyridine-2-yl) amino acetate with liberation of chloride.

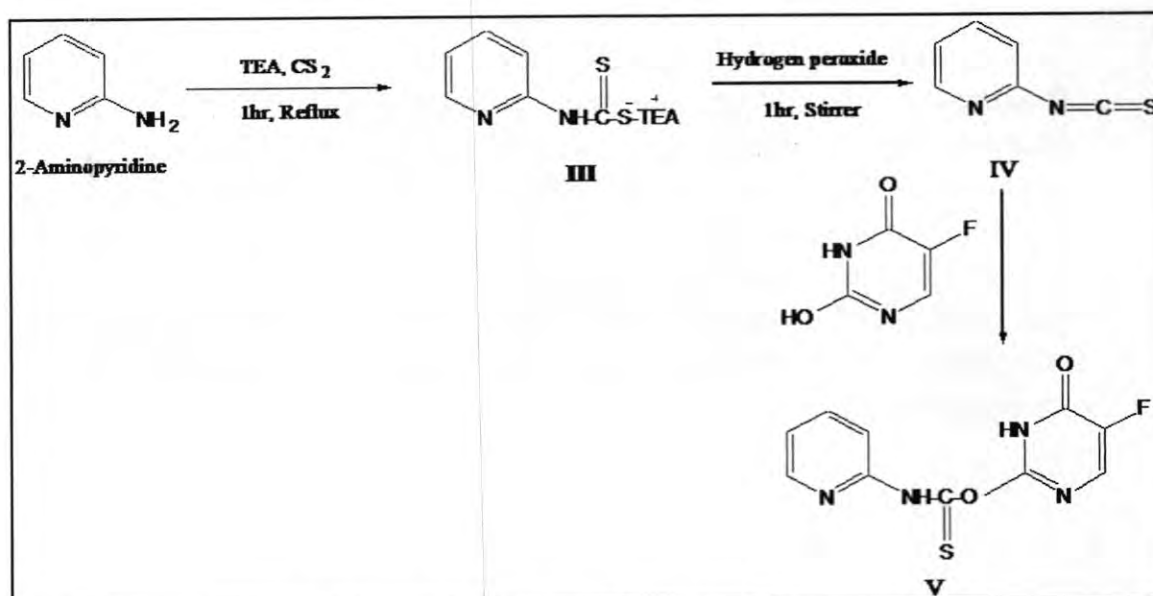
ion(16). The ethyl (pyridine-2-yl) amino acetate ester which undergo desertification process to give (pyridine-2-yl) amino acetic acid, compound I(17).Then compound II obtained by mixed anhydride method from the reaction of compound I and the sodium salt of 5-fluorouracil using triethylamine and ethylchloroformate(18).

The dithiocarbamate compound V was synthesized from reaction of isothiocyanate, compound IV and 5-fluorouracil. The oxidation of dithiocarbamate salt compound III which resulted from the reaction of amine group of 2-amino pyridine with carbon disulfide in the presence of a base(19). The reaction was a nucleophilic addition reaction in which the amine was added to the carbon atom of the disulfide. Then the dithiocarbamate salts compound III was converted to isothiocyanate, compound IV by using hydrogen peroxide as oxidizing agent(20). Then the resultant isothiocyanate, compound IV was reacted with the enol form of 5-fluorouracil to give the final compound V. the details mechanism was poorly understood, though the oxygen of the hydroxyl was certainly attacking the carbon of the isothiocyanate The reaction was nucleophilic addition reaction(21).

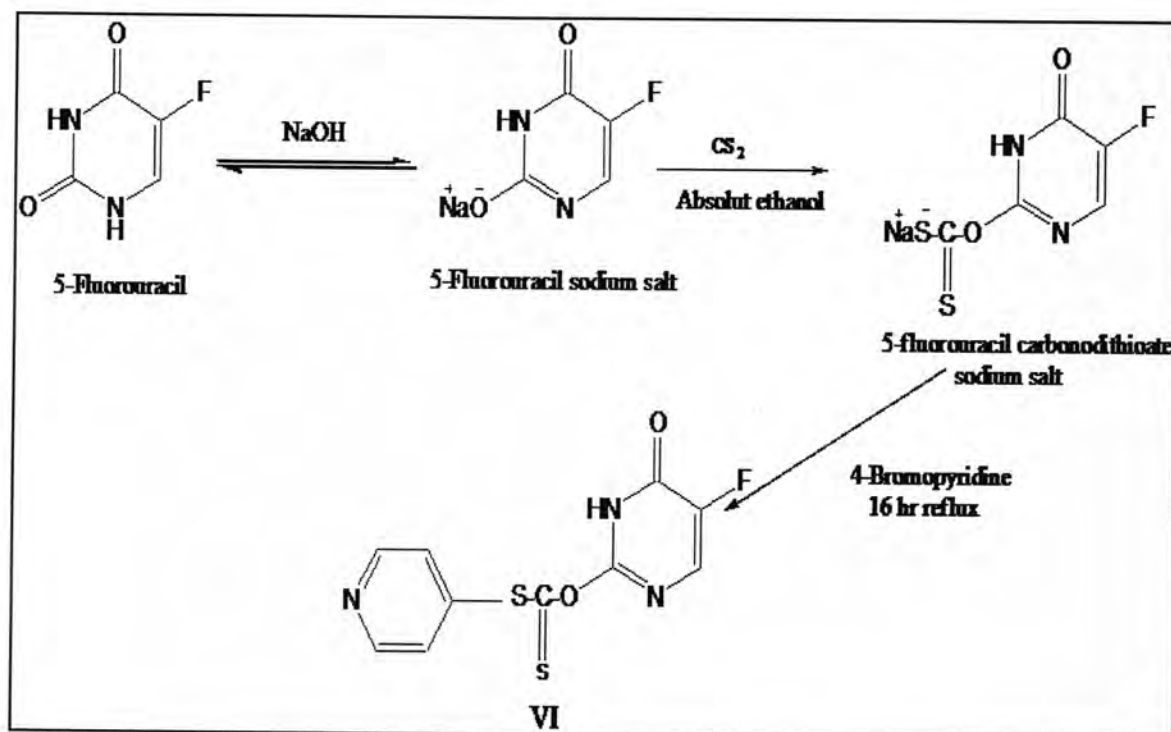
Compound VI prepared from the reaction of 5-fluorouracil thionocarbonate sodium salt with 4-bromopyridine. The 5-fluorouracil thionocarbonate sodium salt was resulted from the reaction of oxygen anion of 5-fluorouracil with carbon disulfide. The reaction was a nucleophilic addition reaction in which the oxygen anion was added to the carbon atom of the disulfide(22) . Then the thionocarbonate sodium salt react with 4-bromopyridine to give compound VI. The bromine at position-4 of pyridine was displaced by sodium salt of thionocarbonate(23).



Scheme -1: Synthesis of compound II



Scheme -2: Synthesis of compound V



Scheme -3: Synthesis of compound VI

Under experimental conditions used the hydrolysis of compounds II, V and VI followed pseudo first order kinetic, since plot of log concentration vs. time resulted in straight line. From it slope, the observed rate constant of hydrolysis was calculated.

Figures [4], [5] and [6] are representative graphs for compound II, V and VI respectively, while table [6] shows the pH values, the corresponding K_{obs} and half-lives of the hydrolysis of 5-FU derivatives. The half-life was calculated using the following equation, which derives from the first order kinetic law.

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K_{\text{obs}}}$$

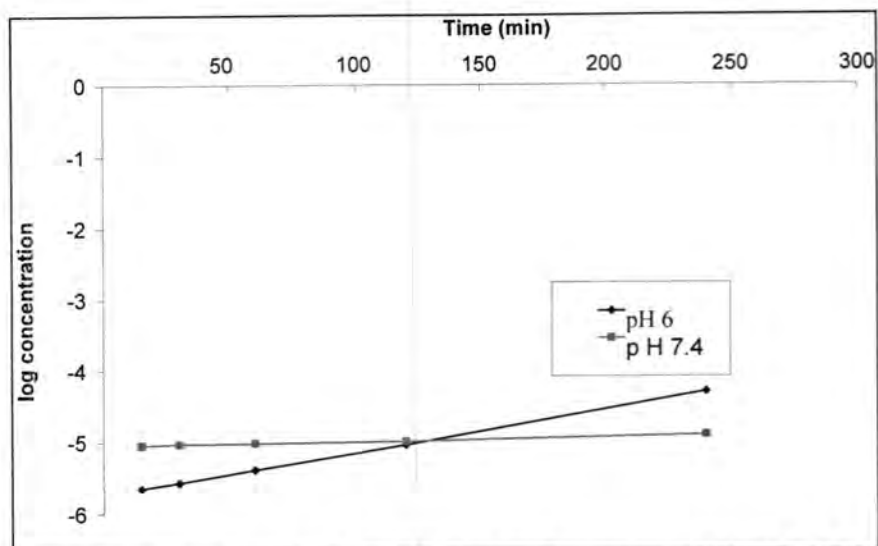


Figure -4: first order plot for the hydrolysis of compound II in 0.1M Phosphate buffer of pH (6) and (7.4) at 37°C ($\mu=1$), at pH (6) and pH (7.4), ($r = 0.9932$ and 0.9857 respectively).

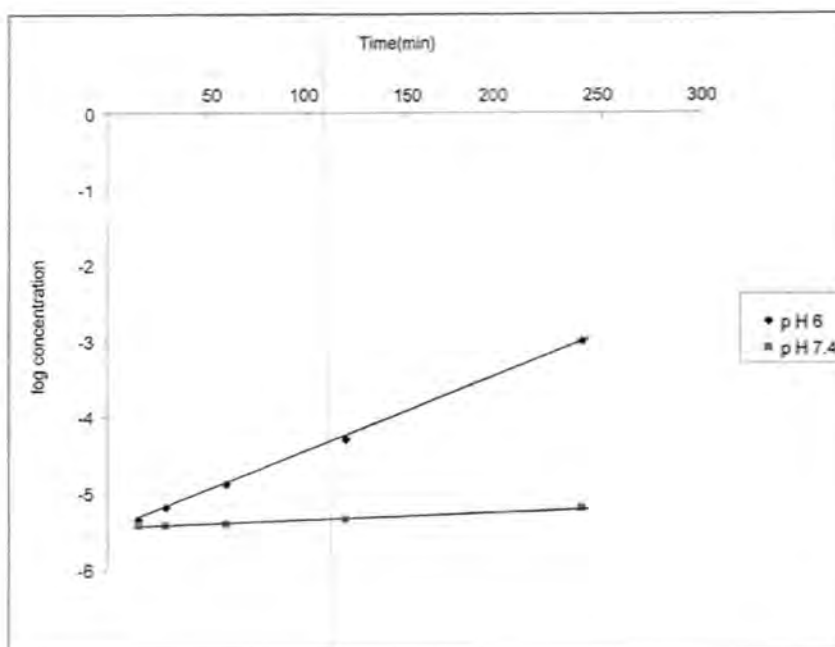


Figure-5: first order plot for the hydrolysis of compound V in 0.1M Phosphate buffer of pH (6) and (7.4) at 37°C ($\mu=1$), at pH (6) and pH (7.4), ($r = 0.9887$ and 0.9949 respectively).

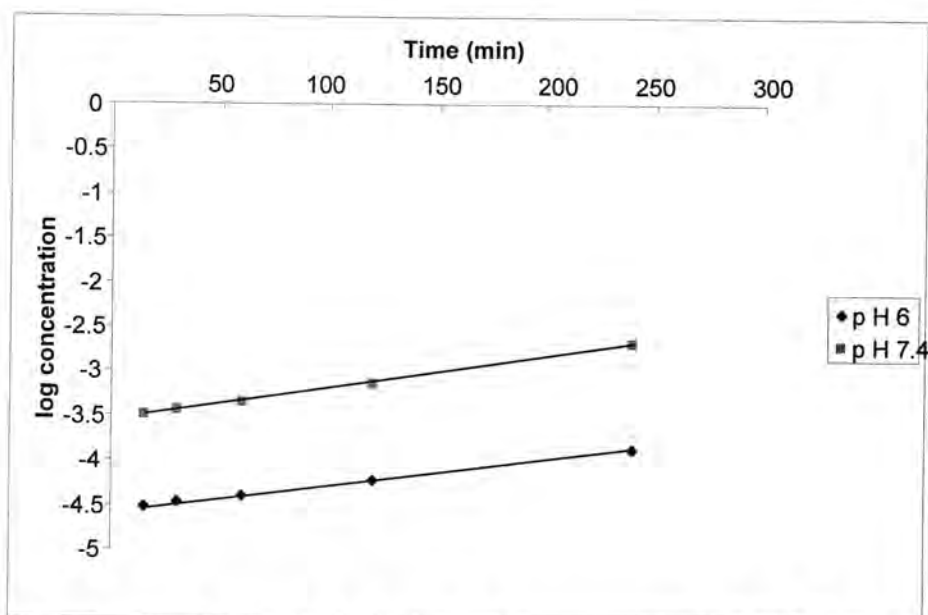
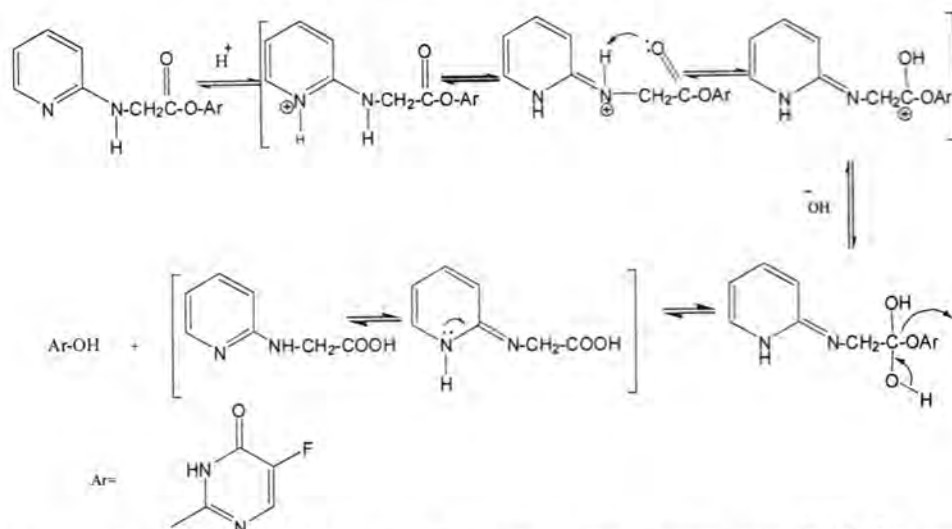


Figure-6: first order plot for the hydrolysis of compound VI in 0.1M Phosphate buffer of pH (6) and (7.4) at 37°C ($\mu=1$), at pH (6) and pH (7.4), ($r = 0.9929$ and 0.9753 respectively).

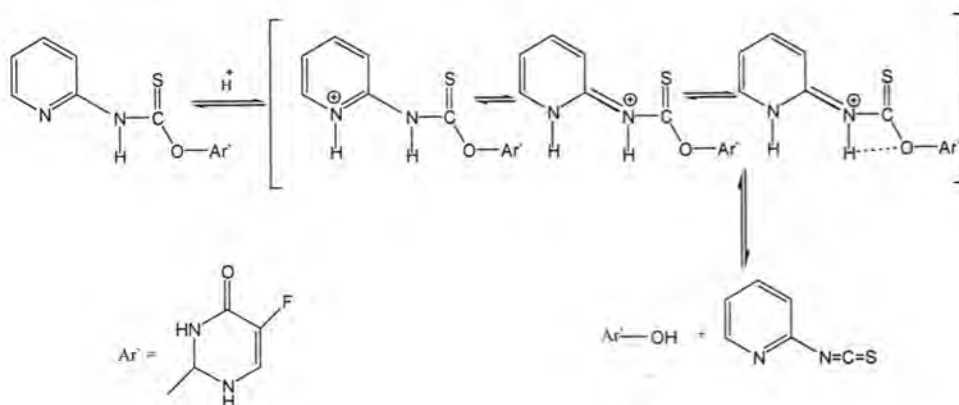
Table -6: The rate constant of hydrolysis of compounds II, V and VI at pH (6) and pH (7.4) at 37°C, and $\mu=1$.

Compound	pH	K _{obs} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
II	6	0.01382	50.3
	7.4	1.3527×10^{-3}	512.29
V	6	0.01321	52.4
	7.4	2.66313×10^{-3}	260.32
VI	6	6.6346×10^{-3}	104.4
	7.4	8.48554×10^{-3}	81.6

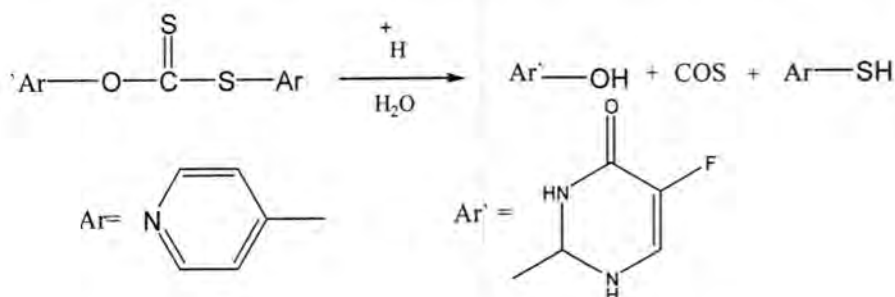
Compound II is highly susceptible to general base catalysis as by water and hydroxide ion, and this was attributed to the activation of the amino acetate carbonyl by the proton of protonated nitrogen, the pK_a of 2-substituted aminopyridine is approximately (6) so about 50% of compound II was ionized at pH (6)(24). On the other hand the relative stability of compound II at pH 7.4 could be attributed to the lower degree of ionization of compound II at this pH. The hydrolysis of compounds II is explained by the following mechanism:



The hydrolysis of thionocarbamate ester compound V in weakly acidic medium was considered to proceed intramolecularly to give isothiocyanate and alcohol(25). As explained by the following mechanism:



The hydrolysis of thionodithiocarbonate ester in an acidic medium leads to the liberation of alcohol and thiol carboxy sulphide(26) .



compound (VI) is possibly ionized at pH 6 and pH 7.4 due to para-substitution of pyridine will increase the pKa of this compound(27) . But this compound is less stable at pH 7.4 than pH 6 this is due to the increase

in the hydroxide ion concentration which causes hydrolysis of thionodithiocarbonate.

The preliminary kinetic studies showed that compounds II and V liberated the drug 5-fluorouracil at pH 6 faster than at pH 7.4 as shown in table [1]; this will make these compounds good candidates as prodrugs for targeting cancer cells since the pH of there is approximate 6; while these compounds are relatively stable at pH 7.4 which is the pH of normal cells. But compound VI showed less stability at pH 7.4 that give opposite results.

REFERENCES

1. Rang, H.P.; Dale, M.M.; Ritter, J.M. and Moore, P.K. (EDs): Cancer chemotherapy. In: pharmacology (5th ed.). Churchill Livingstone, London, pp.693; (2003).
2. Rudd JA, Andrews PLR. Mechanisms of acute, delayed, and anticipatory emesis induced by anticancer therapies. In: Hesketh PJ, editor. Management of nausea and vomiting in cancer and cancer treatment. USA: Jones and Bartlett Publishers Inc.; p. 15–66. (2005).
3. Wolfgang W, MD, Briger K, MD, Armin T, G: Occurrence of subacute cutaneous lupus erythematosus after treatment with 5-fluorouracil and capecitabine. Graze, Austria. J. Am. Acad. Dermatol; **59**: 4-6. (2008).
4. Peters GJ, Backus HH, Freemantle S, Van Triest B, Codacci-Pisanelli G, Vander Wilt CL, Smid K, Lunec J, Calvert AH, Marsh S, Mcleod HL: Induction of thymidylate synthase as a 5-fluorouracil resistance mechanism. Biochem Biophys Acta; **1587**:194-205. (2002).
5. Van Kuilenburg AB. Dihydropyrimidine dehydrogenase the efficacy and toxicity of 5-fluorouracil. Eur J Cancer; **40**:939–50 (2004).
6. Guang, XU. And Mecleod, H.L.: Strategies for enzyme prodrug cancer therapy. Clin Cancer Res.; **7**:3314(2001).
7. Kubota T. 5-Fluorouracil and dihydropyrimidine dehydrogenase. Int J Clin Oncol; **8**:127–31. (2003).
8. Dubowchick, G.M. and Walker, M.M.: Receptor-mediated and enzyme-dependent targeting of cytotoxic anticancer drugs. Pharmacol. Ther.; **83**:67. (1999)
9. Helminger, G.; Sckell, A.; Dellian, M.; Forbes, N.S. and Jian, R.K.: Clin. Cancer Res.; **8**:1284. 2002.
10. Sravorsky, S.A.; Taraban, M.B. and Barchi, J.J.: Org. Biomol. Chem.; **2**:4155. (2004).
11. Young W. Y, Jeoung S L, Inho K, Young M; synthesis and properties of N-nicotinoyl-2-(5-fluorouracil-1-yl)- D,L- glycine

- ester as a prodrug of 5-fluorouracil for rectal administration: European Journal of pharmaceuticals and Biopharmaceutics, (2006).
12. Komatsu T, Yamazaki H, Shimada N, Nagayama S, Kawaguchi Y, nakajima M, and Yokoi T: Involvement of microsomal cytochrome P-450 and cytosolic thymidine phosphorylase in 5-FU formation from tegafur in human liver. *Clin Cancer Res*; 7:675-681. (2001).
 13. Twelves C, Wong A, Nowacki MP, et al. Capecitabine as adjuvant treatment for stage III colon cancer. *N Engl J Med*; 352:2696-704 (2005).
 14. Guerquin-Kern JL, Volk A, Chenu E, Lougerstay-Madec R, Monneret C, Florent JC, Carrez D, and Croisy A; Direct in vivo observation of 5-FU release from a prodrug in human tumor heterotransplanted in nude mice: a magnetic resonance study. *NMR Biomed*; 13: 306-310 (2000).
 15. U. S. Patent 2, 839, 403; C. A.; 53:944 (1959).
 16. R. A. Barnes; Properties and reactions of pyridine and its hydrogenated derivatives. Pyridine and its derivatives (part one). Interscience publishers, Inc. New York.; pp.72. (1960)
 17. Morrison, R.T. and Boyd, R.N. (eds.): Alkaline hydrolysis of esters. In: organic chemistry (6th Ed.) Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New York; pp. 773-776. (2000).
 18. James R., Vanqhan Jr. and Ruth L.O. *J. Amer. Chem. Soc*; 74: 676. (1952).
 19. Kennard and Burness. *J. org. chem.*; 24:464. (1959)
 20. Duus, F.: Thiocarbonyl compounds In: comprehensive organic chemistry, the synthesis and reaction of organic compounds. Barton, D. and Ollis, W. D. (Eds.), Pergamon Press, New York.; 3: pp.474. (1979).
 21. Barret, G. C. In: organic compounds of Sulfur, Selenium and Tellurium, Reid, D. H., the chemical society, London; 2: chapter 1 and 2. (1970).
 22. Godt H. C. and Wann R. E., the synthesis of organic chemistry trithioCarbonates, *J. org. chem.*; 26: 4047. (1961)
 23. Ochiai and Fujimoto; *pharm. Bull. (Tokyo)*. ; 2:131. 1954 C.A.; 50:990 (1956).
 24. E.R. Garrett, Evidence for general base catalysis in an ester hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.*; 79:5206. (1957).
 25. Joris S.J., Aspila K. I. and Chokrabarti C.L., *Analyt. Chem.*; 42:647. (1970)
 26. Janssen M.J. "the chemistry of carboxylic acid and ester" Ed. S. Patai Interscience, New York; chapter 15. (1969).
 27. Adrien, A.: Heterocyclic chemistry (2nd ed.). The Athlone press university of London, chapter 13. (1968).

Synthesis of New Derivatives of 1,3,4 – Thiadiazoles Containing Pyrimidino and Imadazo Moieties

Mohammad M. Saleh¹, Abdul-Jabar A. Mukhlis² and Redha I. Albayati³

¹Dept. of Chemistry, College of Science For Women, Baghdad University.

²Dept. of Chemistry, College of Education (Ibn Al- Haitham), Baghdad University.

³Dept. of Chemistry, College of Science, Al-Mustansiriya University.

Received 30/4/2009 – Accepted 5/10/2009

الخلاصة

يتضمن البحث تفاعلات مركب 2- امينو -5- مركبتو 1-، 3، 4- ثاياديازول او مشتقاته مع ثنائي اثيل مالونات وثنائي اثيل اوكسالات وحمض الكروتونيك ومع حامض اميني اضافة الى كواشف عضوية اخرى لتحضير انظمة حلقية غير متجانسة قد تم تشخيصها طبقا بواسطة طيف تحت الحمراء وفوق البنفسجية وطيف الرنين المغناطيسي اضافة الى تحليل العناصر وتعيين درجات الانصهار.

ABSTRACT

Reactions of 2- amino-5-mercapto -1,3,4-thiadiazoles (AMT) and its derivatives with diethylmalonate, diethyl oxalate, crotonic acid, amino acid and other organic reagents were carried out to give a new fused heterocyclic systems containing pyrimidino and imadazo moieties. Thiadiazoles derivatives, were characterized by their melting points, elemental analyses, ultra violet, infrared and ¹HNMR spectra. The new compounds are expected to be biologically active.

INTRODUCTION

A wide variety of thiadiazole derivatives have been developed an anticancer and antimicrobial agents⁽¹⁻³⁾. Pyrimidines and imidazoles derivatives have been reported as potential anticonvulsants, anti-inflammatory and analgesic agents [4-5] So ,reactions of nitrogen nucleophiles with 1,3- dicarbonyl compounds lead to fused bicyclic products. ⁽⁶⁻⁷⁾ In the present work, an extension for building a new fused rings from 2- amino -5- mercapto-1,3,4- thiadazole (AMT) were synthesized.

MATERIALS AND METHODS

All melting points are uncorrected and were determined on a Stuart scientific melting point SMP. IR spectra were recorded on KBr. disc or film by shimadzu FTIR Prestige -21.U.V. spectra were recorded by computerized UV.visible , T60U. Elemental analysis and H- NMR spectra, have been carried out at Al Hashimiyah University, and Al-al-Bayt- University (Jordan).

Synthesis of 5-Hydroxy-2- mercapto[1,3,4]thiadiazolo [3,2-a] pyrimidin-7-one.[2]

Ethyl malonate (2.6g.,0.02 mol) in ethanol (7 ml) and few drops of acetic acid were stirred for 15 min. AMT (1.33, 0.01 mol) was then

added and the mixture was refluxed for 18 h.,the mixture was allowed to cooled, then filtering and recrystalization from chloroform, gave a pale brown crystal of [2]. (1.52 g,0.0074 mol, 70 %) (Found:C,29.759;H,1.462;N,20.477.Calc.:C,29.850;H,1.492;N,20.895) m.p. 218-220⁰C.

Synthesis of 2- Mercapto-imidazo [2,1-b][1,3,4] thiadiazole-5,6-dione.[3]

Solution of diethyl oxalate(8 ml)in ethanol (7 ml) catalyzed with a few drops of acetic acid was stirred at r.t. under reflux condenser for 20 min .AMT (1.3 g.,0.01 mol) was added and the reaction mixture was refluxed for 10 h. After cooling, Ethanol (3ml) was added and the crude product was filtered off and recrystalized from ethanol to get a yellow crystals of compound[3].

(1.2g.,0.006 mol ,70%) (Found: C,25.893; H,0.575; N,22.511;Calc.:C,25.668;H,0.537;N,22.458) m.p.210-213 ⁰C.

Synthesis of 2 –Mercapto – 7- methyl -6,7- dihydro [1,3,4] thiadiazolo [3,2-a] pyrimidin -5-ol-[4]

A mixture of AMT (1.33 g.,0.01 mol) and crotonic acid (0.86 g.,0.01 mol) in ethanol (20 ml) was refluxed with stirring for 9 h. Evaporation and filtering off then recrystalization from ethanol gave a white crystals of compound [4].(1.4 g, 0.0074 mol , 77 %) (Found :C,36.648 ;H,3.377;N,20.581. Calc.: C,36.00 ; H, 3.00;N,21.000).

Synthesis of 2 – Mercapto – 7- methyl – 6,7- dihydro -5-H- [1,3,4] thiadiazolo [3,2-a] pyrimdin -5- ol. [5].

A mixture of AMT (1.3 g. ,0.01 mol) and crotonaldehyde (0.7 g. ,0.01 mol) catalyzed with a few drops of acetic acid in ethanol (20ml) was refluxed for 9 h. with stirring. Then the reaction mixture was poured onto crushed ice and the separated precipitate was filtered off and recrystalized from P. ether (60 -80⁰C) to get a yellow crystals of the product [5] (1.4 g., 1.9 mol , 75%) (Found: C, 35.611; H 4.742 ;N ,20.830;Calc. : C,35.643; H,3.965; N,20.792) , m.p. 202 -204 ⁰C.

Synthesis of 2- Amino – imidazo [2,1-b] [1,3,4] thiadiazol -5-ol.[6]

A mixture of AMT (1.33 g., 0.001 mol) and glycine (0.7g. ,0.001 mol) in ethanol was refluxed for 7 h. Evaporation of the solvent under vacuo and recrystalization form p.ether gave com pound(6) (1.3 g., 0.008 mol , 86%) (Found: C, 30.512; H, 2.464; N,36.481. Clac.: C,30.769 ; H,2.564; N,35.897).

Synthesis of 6,7- Dimethyl [1,3,4] thiadiazolo [3,2-a] pyrimidin - 5-ol.[7]

An ethanolic solution (20 ml) of Acetylacetone (1.0 g., 0.01 mol) catalyzed by a few drops of acetic Acid and AMT (1.3 ,0.01 mol) was refluxed for 9 h. Evaporation then cooling to r.t. followed by filtration and recrystallization from ethanol gave a pale brown crystals of compound [7] (1.7 g., 0.0086 mol ,89%) (Found C, 39.011, H,4.186; N,19.531;Calc.: C,39.069;H,4.106 ;N,19.534) m.p. 150-152⁰C

Synthesis of 5- Hydroxyl -7- thia -1, 3a, 3b, 6- tetraza – cyclopenta [a] pentalene -2, 3- dione. [8]

A mixture of compound [3] (1.75 g., 0.001 mol) and chloroacetamide (0.93, 0.001 mol) catalysed by sodium hydroxide was refluxed in ethanol (25ml) with stirring for 8 h. After evaporation the solvent under vacuo, the crude product was recrystallized from chloroform to get a yellow crystals of compound [8] (1.3 g., 0.0064 mol, 65 %).

Synthesis of 3 – Amino -7- thia – 1, 2, 3a, 3b, 6- pentazacyclopenta [a] pentalene -4,5- dione.[9]

A mixture of compound [3] (1.75 g., 0.001 mol) and thiosemicarbazide (0.9 g., 0.001 mol) in ethanol (25ml) was refluxed for 6 h. A positive test for evolving of hydrogen sulfide by lead acetate stripe was noticed during the refluxing process. The solvent was evaporated by rotatory evaporater and the residue was recrystallized from ethanol to get a pale brown crystals of compound [9] (1.3 g., 0.006 mol, 65%) m.p. 238-240 ⁰C.

Synthesis of 2- Amino – imidazo [2,1-b] [1,3,4] thiadiazol -5-thiol. [10]

A mixture of compound [3] (0.9 g., 0.000 mol)and 0- phenylene diamine (0.5 g., 0.0005 mol) in ethanol (20 ml) catalyzed by acetic acid was refluxed for 6 h. Evaporation, filtration and recrystallization from chloroform gave product [10] (0.7 g., 0.003 mol ,65%).

Synthesis of 4- Hydroxy -1,7a dihydro -2H-7-thia -1,3a,3b,6-tetrazacyclopenta [a] pentalen -3- one [11].

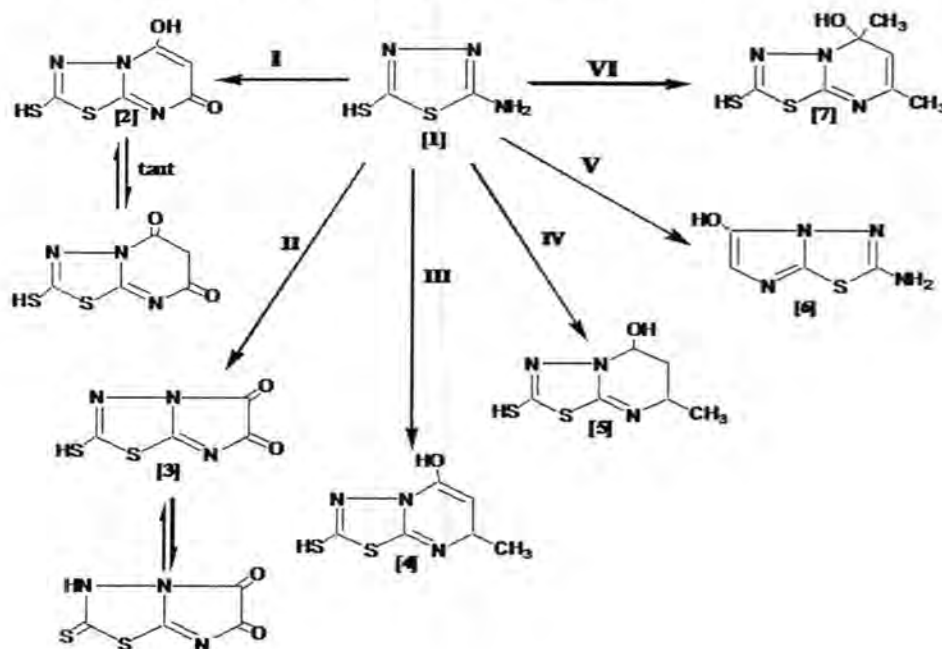
An ethanolic solution (20 ml) of compound [6] (1.9 g., 0.001 mol) and chloroacetic acid (0.9 g., 0.001 mol) was refluxed with stirring for 6 h. Evaporating the solvent by vacuo and recrystallization from chloroform gave the compound [11] (1.2 g., 0.007 mol, 75%) m.p. 204-206 ⁰C.

Synthesis of 3- (5-Hydroxy - imidazo [2,1-b][1,3,4]thiadiazol -2-ylimino -1,3- dihydro - indol -2- one. [12]

A mixture of compound [6] (1.56 g. , 0.001 mol) and isatine (1.4,0.001 mol) in ethanol (25ml) was refluxed for 5 h. After evaporation the solvent by vacuo, the residue was recrystallized from p.ether (60 -80)⁰ C. to get compound [12] (2.21 g., 0.008 mol, 78%) m.p. 174 -176 ⁰C.

RESULTS AND DISCUSSION

2- Amino -5- mercapto -1,3,4- thiadiazol [1] was considered as a starting material since it possesses two potent functional groups which are ready to react with different reagents.^(2,8) AMT was prepared according to the literature procedure ⁽⁸⁾. Cyclic condensation of compound [1] with diethyl malonate ⁽⁹⁾, diethyl oxalate, crotonic acid, crotonaldehyde, glycine⁽¹⁰⁾ and acetylacetone in refluxing ethanol gave - 5- hydroxyl -2- mercap to [1,3,4] thiadiazolo [3,2-a] purimidin -7- one [2], 2- mercapto - imidazo [2,1-b][1,3,4] thiadiazole [3,2-a] pyrimidin -5-ol [4], 2- mercapto -7- methyl -6,7- dihydro -5H- [1,3,4] thiadiazolo [3,2-a] pyrimidin -5-ol [5], 2- amin - imidazo [2,1-b] [1,3,4] thiadiazol -5-ol [6], 2- mercapto -5,7- dimethyl [1,3,4] thiadiazolo [3,2-a] pyrimidin -5-ol [7] respectively (Scheme I)

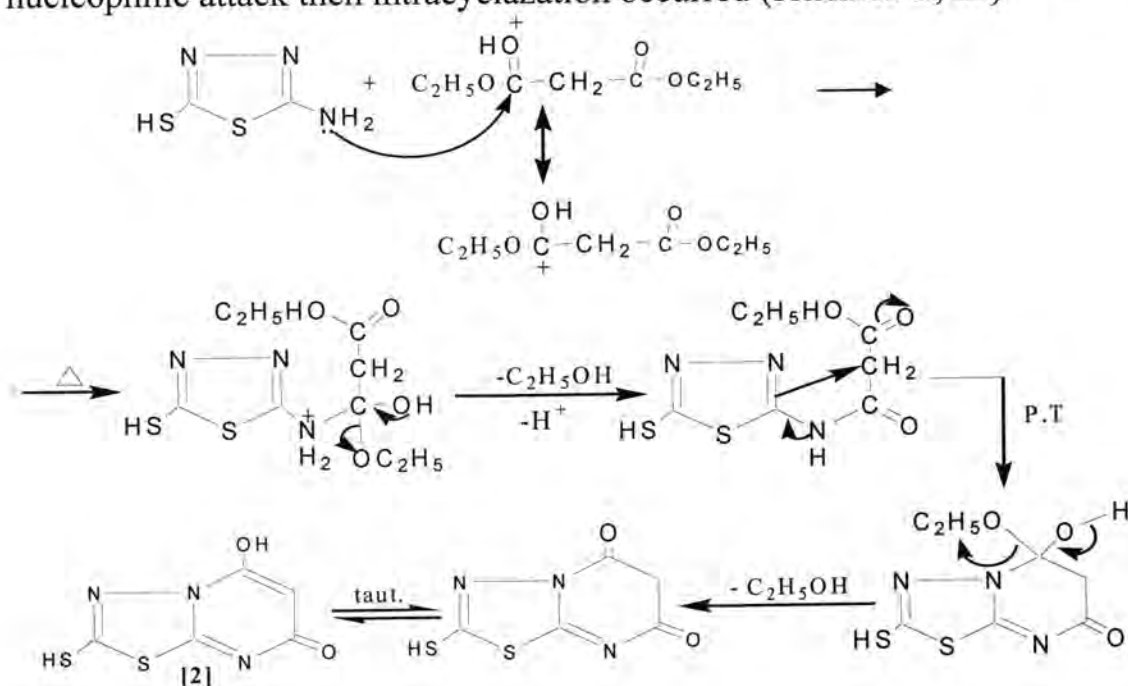


(Scheme I)

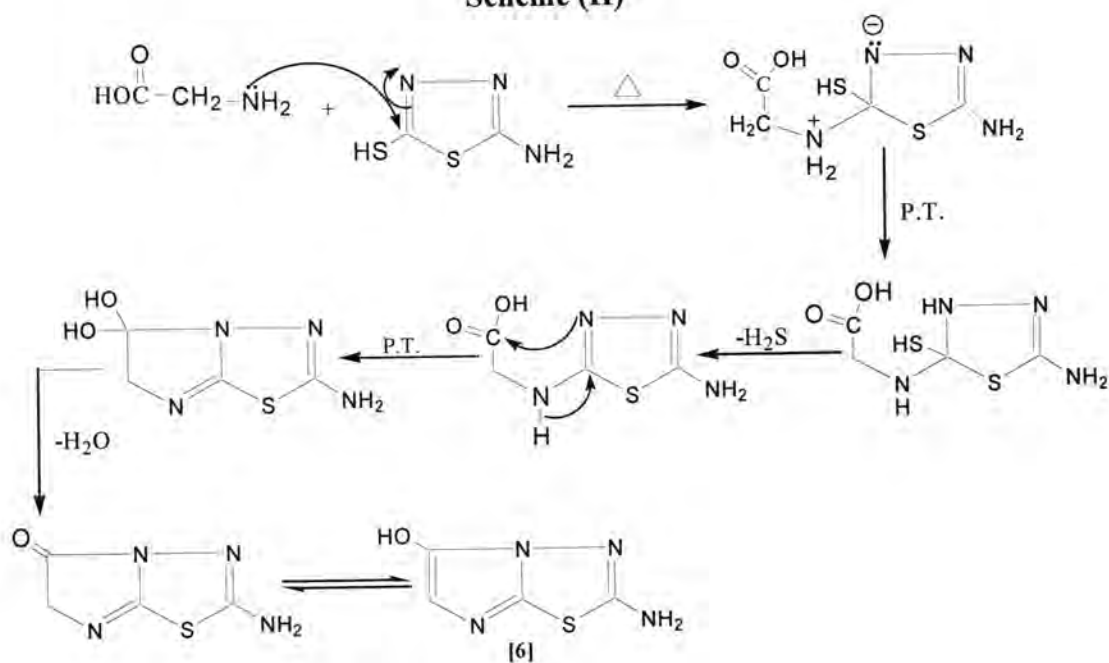
- (I) Diethylmalonate.
- (II) Diethyloxalate.
- (III) Crotonic acid.
- (IV) Crotonaldehyde.

- (V) Glycine.
(VI) Acetylacetone.

The structures of the above mentioned products were proved by i.r, uv, ^1H -NMR spectra (Tables 1, 2). In general, the mechanistic pathways of these reaction involved either nucleophilic attack of amino group in compound (1) to the catalyzed carbonyl group in the organic reagents followed by intracyclization or departure of $-\text{SH}$ in compound (1) by nucleophilic attack then intracyclization occurred (schemes II, III)

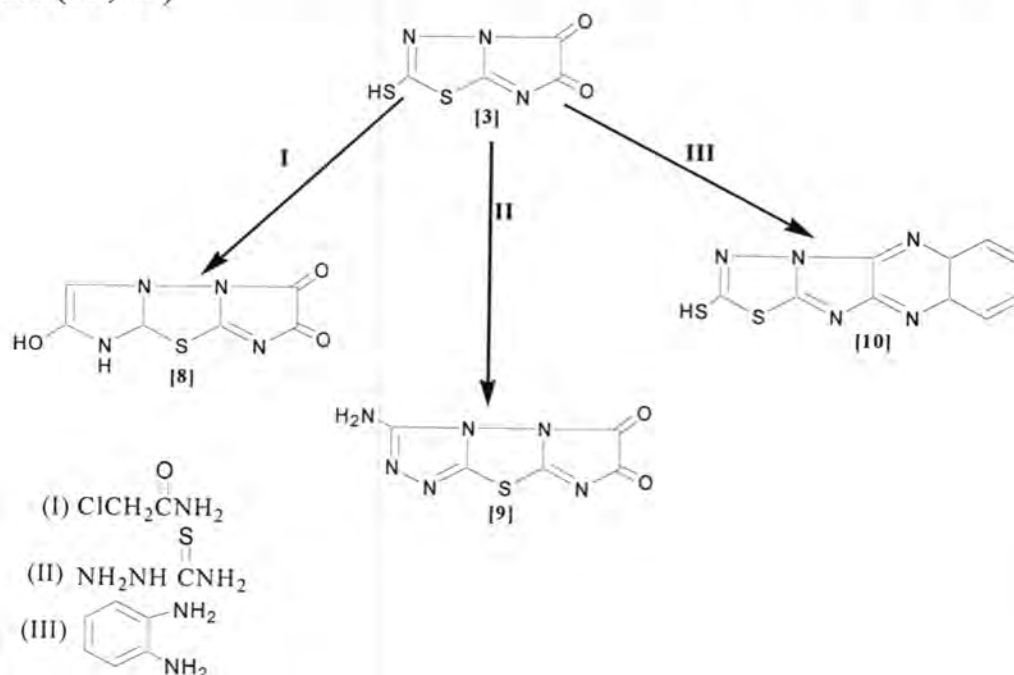


Scheme (II)

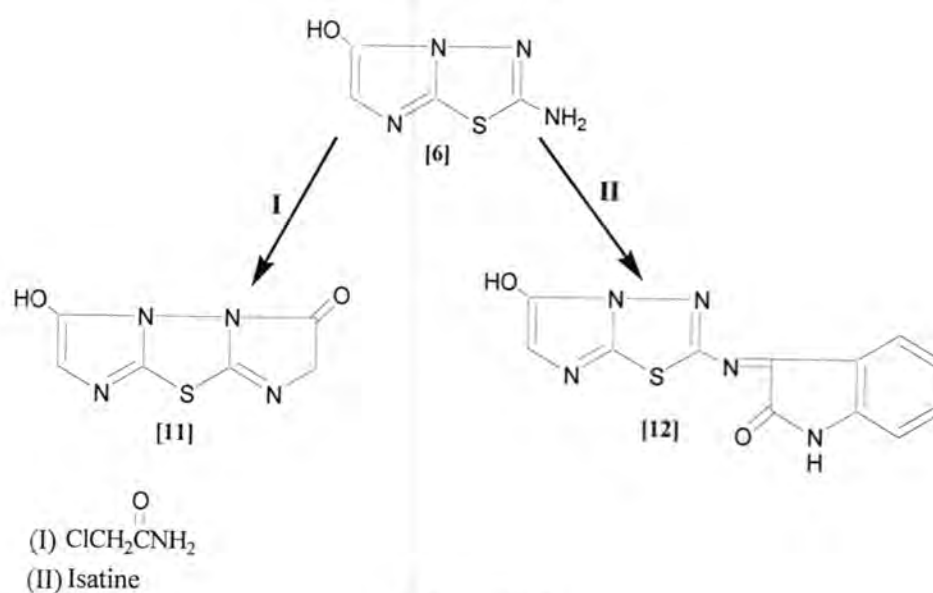


Scheme (III)

Further work was carried out considering compounds [3] and [6] as an intermediates for synthesis extra products which have been shown in schemes (IV, V)



Scheme (V)



Scheme (IV)

Structure of compound (8) showed bands at 1681 cm^{-1} (C=O) and at 1573 cm^{-1} (C=N), while compound [9] postulated bands at 1678 cm^{-1} (C=O) and 1570 cm^{-1} (C=N). Both of compound 8,9 showed deep black color with lead acetate strip indicating the liberating of H_2S . compound

(10) showed the disappearance of carbonyl band and gave negative test with lead acetate strip and band at 1597 cm^{-1} (C=N).

Table -1: FT – IR spectral data for compounds (2 -12)

Comp. No.	FT– IR (cm-1,KBr disk)
2	3356 (OH), 3255, 3136 l-(NH taut.),2935, 2804 (CH aliph.), 1739,1697, (C=O), 1612 (C=N), 1558 (NH bend.), 1145 (C - S taut.)
3	3263, 3093 (NH taut.), 1681 (C=O), 1600 (C=N),1570 (NH bend.), 1303, 1172, 1064 (NHC=S),740 (C-S)
4	3390 (OH), 3275, 3089 (NH taut.), 2920, 2854 (CH aliph.),1597 (C=N), 1496 (C=C),1330 (CN),1166 (C=S), 1026 (CH olef.bend.), 650 (C-S).
5	3400 (OH), 3275 (NH taut.), 2970 (CH olef.), 2927 (CH alph.), 1608 (C=N), 1562 (NH bend.), 1301 (C-N), 1269, 1053 (NHC=S).
6	3394 (OH str.),3272(NH str.), 3097, 3035 (NH.taut.),2919 ,2773 (CH aliph.), 1680 , 1597 (C=O, C=N),1535 (NH bend.),1126, 1026, 748 (in and out of plane CH bend.).
7	3448, 3350 (OH str.), 3263 (NH taut.), 3016 (CH olef.),2958 – 2854 (CH aliph.) 1604 (C=N),1419 (C=C), 1334 (C –N bend) 1234,1180 (C=S),1053,958 (in and out of plane CH bend), 644 (C – S).
8	3251 (OH str.),30 89 – 3151(CH olef.), 2979 -2897 (CH aliph.) 1681 (C=O) ,1573 (C=N), 1481 (C=C), 1384 (C – N), 844 (C – S).
9	3367, 3251 (NH str.),3159, 3082 (NH taut. and NH hydrogen bond.), 1678 (C=O str.), 1570 (C=N), 1307 (C – N),1064 (CH in plane bend.), 844 (C – S) .
10	3394, 3275 (NH taut. and hydrogen bond.), 3093,2920 (CH arom. Str.), 1597 (C = N),1535 (NH.bend.)1361 (C = C), 1330 (C – N),748(C – S).
11	3380 – 3128 (OH str.), 3066 (CH olef.), 2835, 2704(CH aliph.),1716 (C=O),1612 (C=N),1500 (NH bend.)1450 (C=C), 1344 (C – N),1029 (in plane CH bend.).
12	3440 (OH str.), 3271 (NH str.), 3182, 3097 (CH arom.), 2889 – 2781 (CH alip.), 1716 (C=O), 1620 (C=N), 1558 (NH bend.)1469 (C=C), 1330 (C – N),1053 (in plane CH bend.),752 (C –S).

Table -2: ¹H-NMR and UV spectral data of co pounds (2 -12)

Comp. No.	UV (nm ethanol as a solvent)	¹ H-NMR (d ₆ DMSO)
2	316 (n – π [*]), 239,206 (π – π [*])	2.15 (s,2H, CH ₂), 2.56 (s, 1H, SH), 12.3 (s,1H,NH) (taut. With SH).
3	332 (n – π [*]), 239,208 (π – π [*])	2.75 (s, 1H, SH), 6.9 -7.2 (b, 1H, NH)
4	316 (n – π [*]), 206 (π – π [*])	2.65 (s, 1H, SH),7.0 (s,1,H,OH), 5.5-4.3 (m, 5H, CH, CH ₃) 1.32 (b.1H,NH).
5	316 (n – π [*]), 255,207 (π – π [*])	2.5 (s, 1H, SH), 7.3 (s, 1H, NH or OH), 2.3 -1.2 (m, 7H, CHOH, CH ₂ , CH – CH ₃)
6	316 (n – π [*]), 207 (π – π [*])	2.65 (s, 2H, CH ₂), 6.8 -7.5 (m, 3H, NH ₂ , CH)
7	376 (n – π [*]), 258 (π – π [*])	
8	340, 324 (n – π [*]), 207 (π – π [*])	
9	316 (n – π [*]), 230,205 (π – π [*])	
10	310 (n – π [*]),238,213 (π – π [*])	
11	287 (n – π [*]),206, 201 (π – π [*])	
12	313 (n – π [*]), 237 (π – π [*])	

REFERENCES

- 1- Zamani, K.; Faghihi, K; Megrajani M. Synthesis of some new 2.5 – disub stituted -1,3,4- thiadiazoles containing isomeric pyridyl as potent antimicroval agent. Polish J. of pharmacolohy. 55:1111-1117(2003).
- 2- Al-amine, M.; Islam Md.R.; Cytotoxicity study of some ketone Schiff bases and hetro cyclic compounds. Dhaka Univ.J. of pharm. Science. V.4, No.1. 204-215(2005).
- 3- Al-amine ,M.; Islam M.R.; Synthesis of some bis – triazole derivatives as probes for cyloxicity study. Bangladish J. Pharmacology. V.1.21 -26(2006).
- 4- Hussain, S.; Sharma, J.; Mohammad A. Synthesis and antimicrobial activity of 1,2,4- triazole and 1,3,4- thiadaizole derivatives of 5- amino -2- hydroxybenzoic acid.J. of chemistry. V.5, No.4,963 -968(2008).
- 5- Vicini, P.; Geronikaki, A.; colla, P.1. Synthesis and biological evaluation of benzo [d] isothiazole, benzothiazole and thiadiazole. Bioorg Med. Chem. V(11), 4785 -4789(2003).

- 6- Joule, J; smith,G; Heterocyclic chemistry. Van Nostrand Comp. Ltd. ELBS edition, 25 -31(1979).
- 7- Salih, N.A; Ibraheem, H.A A new derivatives of benzodiazepine, imidazole, isatine, maleimide, pyrimidine and 1,2,4- triazole: synthesis and characterization. Um – Salam Science J. 5(2): 305 – 312(2008).
- 8- Luoni, P.O.; Vera, L.; Orreag – Lopezo P. Synthesis of Metallic Azolederivatives of 2- amino -5- mercapto -1,3,4- thiadiazol, J. Chil. Chem. Soc. V. (52). No.1(2007).
- 9- Sakam, W.; Harrington, H. Amino acid metabolism. A nnual Review Biochem. 32. 355 -398(1963).
- 10- Patai, S. The chemistry of thiol group. John wiley &sons. Part1. 272 -31(1974)
- 11- Maitland, J. Organic chemistry. w.w & company,Inc. 2nd .ed., 1216 -1263(2000)
- 12- Demirbas,N. Synthesis and characterization of New trihetrocyclic compounds consisting of 1,2,4- triazol -3- one, 1,3,4- thiadiazole and 1,3,4- oxadiazole rings. Turk.J. chem.. 29. 125 - 133(2005).

Speckle Image Simulation Methods

Luma M. Shaquli

Department of Physics, College of Science, Al-Mustansiriyah University

Received 12/1/2009 – Accepted 3/6/2009

الخلاصة

هذا البحث يهتم بدراسة خصائص الضوضاء الترقطية (البقعية) التي تعتبر المشكلة الرئيسية للصور التشاكهية وتم طرح بعض التقنيات المستخدمة في نمذجة الصور وتوليد نمط ضوضائي مشابه للضوضاء الترقطية والتي يمكن تطبيقها على الصور التي يكون ملف بياناتها الرقمي مضروب بملف الضوضاء التشاكهية (البقعية) مع ملاحظة توفر شرط التساوي لكلا من ملف الصورة وملف الضوضاء البقعية. هذه الخطوة تم تحقيقها عن طريق استخدام ثلاثة طرق:

(Sinusoidal Method, Two-Gaussian Method, Chi-Square Distribution Method)
وبلقطات مختلفة (1 إلى 5 لقطه).

ABSTRACT

This paper deal with studying speckle characteristic, (the main problem in coherent images), some digital techniques for simulation have been presented in this paper to generate noise similar to speckle noise, these done by adopting techniques by using three methods :
(Sinusoidal Method, Two-Gaussian Method, and Chi-Square Distribution Method) with different number of looks (1 to 5 look). Images can be simulated by multiplying, point to point, an in coherent image array by the simulated speckle data file. The size of the image and the speckle file must be equals.

INTRODUCTION

The speckle noise is usually arises as a result of implementing coherent imagery devices. However, the speckle effects are, generally, treated as an undesirable noise that degrades image quality but, sometimes, this undesirable noise is regarded as an information carrier for rough surface

properties [1,2]. For this reason, the behavior of such speckle noise can be examined by generating it with different number of looks (the simulated speckle data file can be performed by producing such statistical model that has previously, modeled as chi-square distribution). However, various digital simulation methods will be introduced to produce simulated speckle images.

METHODS FOR GENERATING AN INTENSITY SPECKLE FILES

To generate speckle patterns which have the form of chi-square distribution with various number of looks, the following three methods which their major substances based on some equations will be used.

1- Sinusoidal Method

The major substance for this method based on the eqs. (1 and 2). The observable quantity of the intensity (irradiance) of the wave at point (x,y) is, then, given by [3];

$$I(x, y) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} |E(x, y; t)|^2 dt = |A(x, y)|^2 \quad \dots(1)$$

The complex amplitude of the field at (x,y) may be regarded as resulting from the sum of contributions from many elementary scattering areas on the rough surface. Thus the phasor amplitude of the field can be represented by [3]:

$$\left. \begin{aligned} A(x, y) &= \frac{1}{\sqrt{N_o}} \sum_{K=1}^{N_o} a_K(x, y) = \frac{1}{\sqrt{N_o}} \sum_{K=1}^{N_o} |a_K| e^{i\Phi_K} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_o}} \sum_{K=1}^{N_o} |a_K| (\cos \Phi_K + i \sin \Phi_K) \end{aligned} \right\} \quad \dots(2)$$

Where; $|a_K|$ and Φ_K represent, respectively, the amplitude and phase of the contribution from the K th scattering area and N_o is the total number of such contributions [4,5]. After assuming that the amplitude of the contribution from the K th scattering area equal to one ($|a_K|=1$), the speckle pattern can be represented in which the intensity is given by[5]:

$$I = \left[\left(\sum_{K=1}^{N_b} \cos \Phi_K \right)^2 + \left(\sum_{K=1}^{N_b} \sin \Phi_K \right)^2 \right] \cdot f_a \quad \dots(3)$$

which the reflected wave will have randomly distributed phases over the primary interval $[-\pi, \pi]$, N_b is the the total number of such contributions and a (f_a) is the conservative factor which can be computed by assuming an initial value " $f_{ao}=1$ ", then the value of the conservative factor determined as the reciprocal of the mean intensity value of the generated file [5], i.e.

$$f_a = \frac{1}{\bar{I}} \quad \dots(4)$$

To generate different speckle data file of any size such as (256x256) of N -looks, eq.(3) can be utilized by adopting a fixed number of contributions (N_b) which, always, lies between 25 to 100, and a randomly varying phase in the interval $[0-2\pi]$. If an image of more than one look (N -look) is required, the average of N -files of independent speckle should be determined [6].

2- Chi-Square Distribution Method

To generate speckle data file of size (128x128) or (256x256), of any look, eq. (5) used [5]:

$$p_z(Z) = \frac{Z^{N-1} \cdot e^{-Z/2}}{2^N \Gamma(N)} \quad \dots(5)$$

where $\Gamma(N) = (N-1)!$, N is the input number of looks and Z varies from 0 to 255. Then randomly distribute the generated values (Z) in the data file.

3- Two-Gaussian Method

It's principle substance is based on eq.(6) which states that the intensity of the resultant field for a speckle pattern is related to the real and imaginary parts of the complex amplitude [5,7], i.e.

$$I = [A^{(r)}]^2 + [A^{(i)}]^2 \quad \dots(6)$$

the total number of the contributions from the K th scattering area goes to infinity ($N_o \rightarrow \infty$), the phasor amplitude of the incident field is usually assumed to have a Gaussian distribution given by [5,7]:

$$p_{r,i}(A^{(r)}, A^{(i)}) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{\left\{ -\frac{[A^{(r)}]^2 + [A^{(i)}]^2}{2\sigma^2} \right\}} \quad \dots(7)$$

with independent identically distributed components having zero means and identical variance [8] which is shown in eq.(8), where [7],

$$\sigma^2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_o} \langle |a_k|^2 \rangle \quad \dots(8)$$

A convenient parametrization consists of setting [7]:

$$\sigma^2 = \frac{1}{2} \quad \dots(9)$$

since pure speckle is being modelled without regarding terrain properties. It is also desirable to have an intensity speckle mean value equal to one [8].

By taking these considerations, the third method will be taken by generating different (random) Gaussian distribution files expressed in eq.(10) of size (256x256) each one with mean value equal to zero and variance equal to 0.5 [9]:

$$p(gl) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{gl}} \cdot e^{-\frac{(gl-\bar{gl})^2}{2\sigma_{gl}^2}} \quad \dots(10)$$

where $p(gl)$ denotes the probability of the gray level, $\bar{gl}$ and σ_{gl}^2 represent, respectively, the mean ($\bar{gl} = 0$) and variance ($\sigma_{gl}^2 = 0.5$) of the gray values for each simulated file.

In order to generate different chi-square distribution files, each one has one-look, one can use the following [9,10]:

$$a_{cl}(x, y) = g_1^2(x, y) + g_2^2(x, y) \quad \dots(11)$$

where, $a_{c1}(x,y)$, $g_1(x,y)$, $g_2(x,y)$ are, the value which belong to chi-square distribution file and has 1-look, value which belong to the first and second random Gaussian distribution files respectively.

To generate speckle data files having more than one look (N -looks), the average of N -independent speckle data files each one having one look should be determined.

SIMULATED SPECKLE IMAGE MODEL

In order to produce image like SAR image, the latter image can be simulated by multiplying, point to point, an incoherent image array by the simulated speckle data file that have been obtained. The size of the image and the speckle file must be equal. The simulated intensity SAR image:

$$I(x,y) = R(x,y) \cdot F(x,y) \quad \text{.....(12)}$$

Where, $I(x,y)$, $R(x,y)$, and $F(x,y)$ represent, respectively; the simulated speckle image, the original incoherent image, and the speckle data file array.

EXPERIMENTAL RESULTS

In this paper, three methods concerning generation of speckle data files have been studied. The results of previous speckle generation methods, shown in figures (1,2and 3) where these figures explain the relationship between Equivalent Number of Look (ENL) and the {real look(Correct Look) (L), mean (μ), variance (σ^2), and the standard deviation (STD)}.

- From the result obtained it can be prove that the speckle noise represents a multiplicative noise.
- The adopted speckle generation methods give similar results, so any one can be used as an effective speckle generation method. But the faster one is Chi-square distribution method.
- In the case of 1-look ($L=1$) Chi-square behave as exponential distribution, but in case of L -look it behave as Gamma distribution.

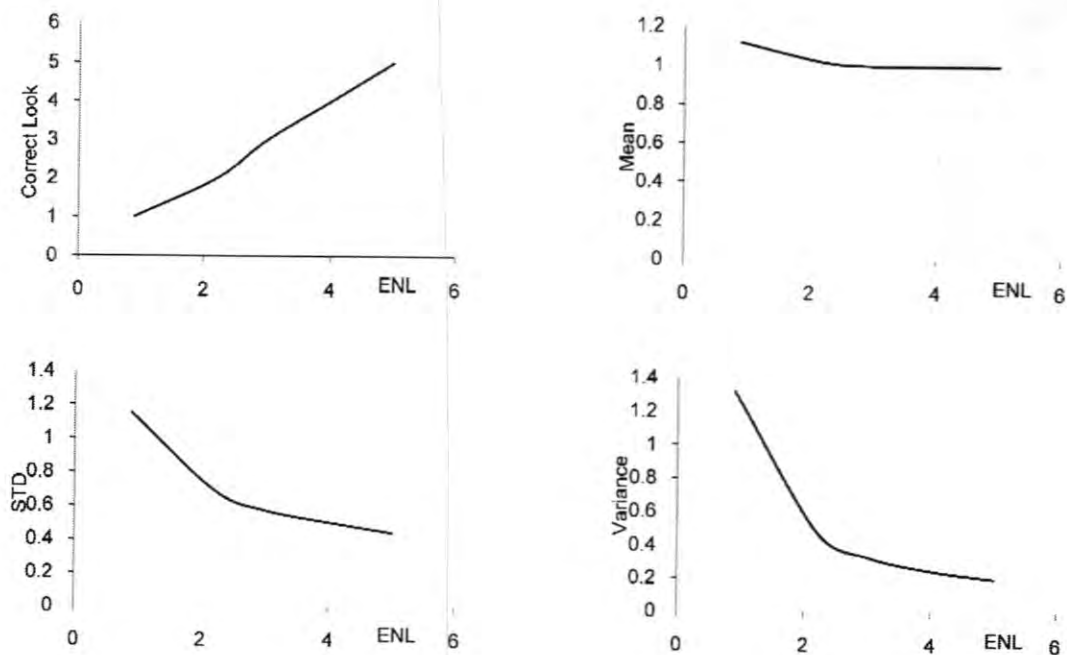


Fig.-1: The relationship between (ENL, Correct Look, Mean, and Variance) from the Sinusoidal method

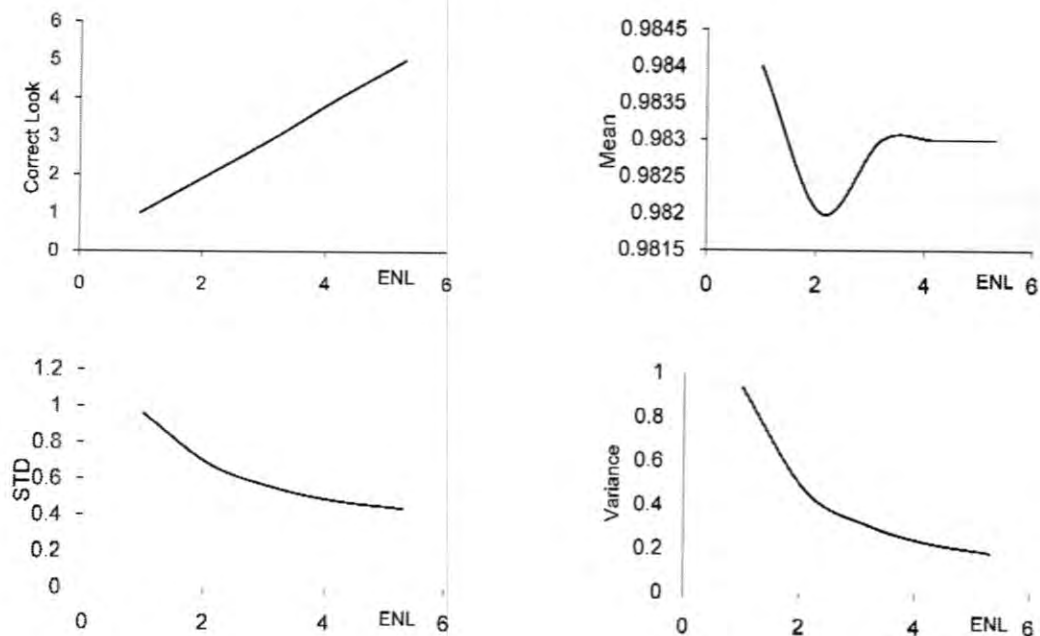


Fig.-2: The relationship between (ENL, Correct Look, Mean, and Variance) from the Chi-Square method

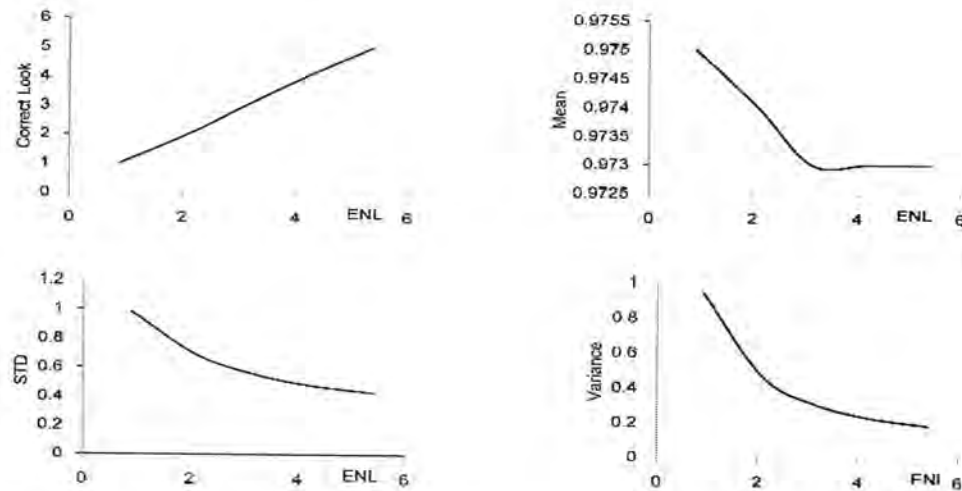


Fig.-3: The relationship between (ENL, Correct Look, Mean, and Variance) from the Two-Gaussian method

REFERENCES

- 1- Gounzalez C., Woods R. E., and Eddins S. L.; " Digital image Processing usig matlab ", Parson Prentice-Hall, (2004).
- 2- Al-Zuky A. A. D., "Quantitative Analysis of Synthetic Aperture Radar Images", Ph.D Thesis Physics Dept., College of Science, Baghdad Univ., (1998).
- 3- Carlos L. M., Xavier F., and Eric P.; "Multi Dimensional Speckle Noise Processing, p.p. 3259-3271, (2005).
- 4- Huda S. K., " Quantum analysis of noise in photonic system", M. Sc. thesis, physics Dept., College of Education for Women, Baghdad University , (2001).
- 5- Gounzalez C., Woods R. E.; " Digital image Processing ", Prentice-Hall, (2002).
- 6- Nabeel M., " A study of TV images quality for channels Broadcast Television Terrestrial ", M. Sc. Thesis, physics dept, college of science, AL-Mustansiriya Univ. (2008).
- 7- Alejandro C. F., Hans J. Müller, Corina de Costa Freitas Yanasse, & Sidnei J. Sant anna; "Amodel for Extremely Heterogeneous Clutter", IEEE. Transaction on Geoscience and Remote Sensing GE-35, No. 3, PP. 1-12, (1997).
- 8- Tur M., etal; "When is Speckle Noise Multiplicative" applied Optics, Vol. 21, No. 7, PP. 1157-1159, (1982).
- 9- Arines J. and Bana S., " Hybrid technique for High Resolution Imaging Of The Eye Fundus ", Optics Express 761, v-11, n-7, (2003).
- 10- Goodman J. W.; "Speckle Phenomena in Optics: Theory and Applications", J. Opt. Soc. Am., (2007).

Some Electrical Properties of Flash Evaporated InSb_{0.97}Bi_{0.03} Thin Films

Zineb J. Alsudany¹, Ali K. Albderi² and Batool D. Balwa³

¹University of Baghdad-College of Science for woman

²University of Wassit – College of Science

³University of Al Mustansiriya - College of Science

Received 12/3/2009 – Accepted 5/10/2009

الخلاصة

تم تحضير أغشية InSb_{0.97}Bi_{0.03} الرقيقة ولأول مرة في العراق بطريقة التبخير الوميضي. وتم قياس الخصائص الكهربائية لجميع الأغشية (تأثير هول ، والموصلية ، والقدرة الكهروحرارية) مع تغير درجة حرارة التلدين. كانت جميع الأغشية التي تم تحضيرها من نوع n تتحول إلى p عند التلدين. تركيز الحاملات قل مع زيادة درجة حرارة التلدين من $3.06 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ إلى $1.95 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. بينما تصرف التحركية كان معاكسا حيث ازدادت من $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ إلى $1.73 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ عند 373 k و 523k تحديداً. وطاقة التنشيط تم قياسه ووجدنا انها تقل مع ازدياد درجة حرارة التلدين. تم قياس القدرة الكهروحرارية وكانت تتفق مع قياس تأثير هول حيث بينت ان الفجوات هي المسيطرة على عملية التوصيل بعد التلدين.

ABSTRACT

Thin films of InSb_{0.97}Bi_{0.03} were obtained for the first time in Iraq by the flash-evaporation method. Electrical properties measured for all the films (Hall effect, conductivity, and thermoelectric power) at different annealing temperature. All prepared films was n-type and becomes p-type of after annealing. The concentration decrease from $3.06 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ to $1.95 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, while behavior of the mobility was reverse, were increase it from $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ to $1.73 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

The activation energy was measured and found to be increase with increasing annealing temperature. Thermoelectric power was measured and was agreement with the measurement of Hall effect.

INTRODUCTION

The most frequently material used in optoelectronics in the infrared window 8-12 μm is HgCdTe. However, this mixed crystal material shows an important disadvantage that its material parameters change with time [1]. Hence, the problem of finding a new stable material for this optical range is still topical. This is also a major remaining challenge for the application of III-V semiconductors in optoelectronic devices operating in the IR region [2]. Until now, most effort in this field was concentrated on obtaining mixed crystals based on InSb. In these studies the known property of the III-V compounds that the band-gap decreases with the mass of the component atoms has been exploited. This peculiar alignment causes strong fluctuation of the crystal potential, resulting in the energy gap narrowing. Narrow band gap III-V semiconductors have been searched for its applications to long-wavelength infrared photodetectors [3]. The long-wave infrared detectors have found many military as well as civilian applications in

night vision reconnaissance, guidance, ranging, industrial thermography, medical imaging, meteorological research and communication systems [3, 4]. In this paper the results of a study was devoted to of $\text{InSb}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}$ thin films obtained for the first time in Iraq by the flash-evaporation method using the mixture of powders of high purity of InSb and Bi are reported. Here, we are primarily interested in the electrical proprieties of the films at different annealing temperature

MATERIALS AND METHODS

$\text{InSb}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}$ alloy have been prepared by mixing of In , Sb and Bi high purity

(99,999%). in quartz tube evacuated at pressure of (10^{-5} mbar). The tube was sealed and heated in a furnace type Mimert. The temperature was kept at (973K°)for (4h).The tube were continuously rotated and rocked during the reaction to insure homogeneity then the temperature be reduced to 803K for (5h) then quenched by cold water.

$\text{InSb}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}$ films about $0.6\text{ }\mu\text{m}$ thick were prepared by flash-evaporation by using the same equipment which was described by Albderi [1]. in appropriate proportions In what follows the value of x denotes the average composition of the starting material (the powder) for the evaporation, and not the film composition were $x \geq 0.03$ of the films were deposited onto glass substrates at 373k and annealing at $373\text{k}, 423\text{k}, 473\text{k}$ and 523k . D.C conductivity thermoelectric power and Hall measurements were measured by coplanar electrodes techniques [1] .

RESULTS AND DISCUSSION

The surface of these films is dark and mirror smooth, but with increase in the annealing temperature the surface is more brightness. Fig.(1) shows the result for Hall measurement , all the films were p-type except at 423k was n- type .The electron concentration n and mobility μ of the films were determined from Hall measurements at 293 K . Fig. (2) shows increasing in carrier concentration with increasing annealing temperature except at $523\text{ }^\circ\text{K}$ also Hall mobility has the same behavior ,the results was shown in table (1)as shown in fig (3). The nature of the increase in the carrier concentration and small change in the mobility its found in the Hall measurements in the films between 423 k and 473 k is not quite clear. But In view of the apparent existence of inclusions in the film surface, which could be of metallic nature and thereby cause short-circuiting effect on the Hall voltage or this my be resulting from redistribution the levels in energy gap for the film from reaction between Bi and InSb this produces substitution some Sb in Bi [5]. Electrical conductivity of the film was increased with increasing temperatures (Fig-4).

This behaviors is in agreement with that reported for other compounds[6] indicating the presence of semiconductor properties of the $\text{InSb}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}$ thin films, as well as this may be due to the kinetic of the film growth and diminishing in the density of structural defects[7]. This trend is commonly observed in perfect semiconductor thin films[8] . The thermal activation energy E_a is illustrated in Fig.(5). According to the other results the investigation films of $\text{InSb}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}$ up to $T = 373$ k have an polycrystalline nature. Therefore, during the low-temperature region some sort of aggregation might occur, such aggregation might cause an increasing in the electrical conductivity. At higher temperatures, the film could start to transform from the polycrystalline state into crystalline state. In order to detect the type of the majority carrier in InSbBi thin films we used the Seebeck coefficient S , as a function of temperature . The experimental data indicate that the Seebeck coefficient, S is negative for all studied films over the whole range of temperature (313 – 423 K). Accordingly, the conduction in InSbBi thin films occurs via the holes i.e., InSbBi behaves as p-type semiconductor, converted to n-type at 423K only, this agreement with former Hall measurements , because according to the simplest model for the solid solutions, indium (In) is substituted for antimony (Sb) in the cation lattice of SbBi , while the bismuth (Bi) sub lattice remains unchanged. Each substitution of In atom for Sb atom eliminates two electrons from the lattice. From the conventional point of view these electrons would be removed from the valence band, and the free hole concentration would rise accordingly [9,10]. Fig.(6) shows that the thermoelectric power, S in the low temperature region increases with the temperature. At certain temperature, 350 K, a maximum broad peak of thermoelectric power started at appears and tends to decrease. This behavior of S has been observed before [11]. The range of temperature at which a maximum in S appeared is recognized as the transition temperature from extrinsic to intrinsic conduction [12].

Table -1 Carrier concentration and Hall mobility at different annealing temperatures.

$T(^{\circ}\text{K})$	$n(\text{cm})^{-3}$	$\square(\text{cm}^2/\text{V.s})$
373	$3.6 \cdot 10^{18}$	$1.5 \cdot 10^4$
423	$1.48 \cdot 10^{19}$	$1.9 \cdot 10^4$
473	$2.04 \cdot 10^{19}$	$2.35 \cdot 10^4$
523	$1.95 \cdot 10^{17}$	$1.73 \cdot 10^4$

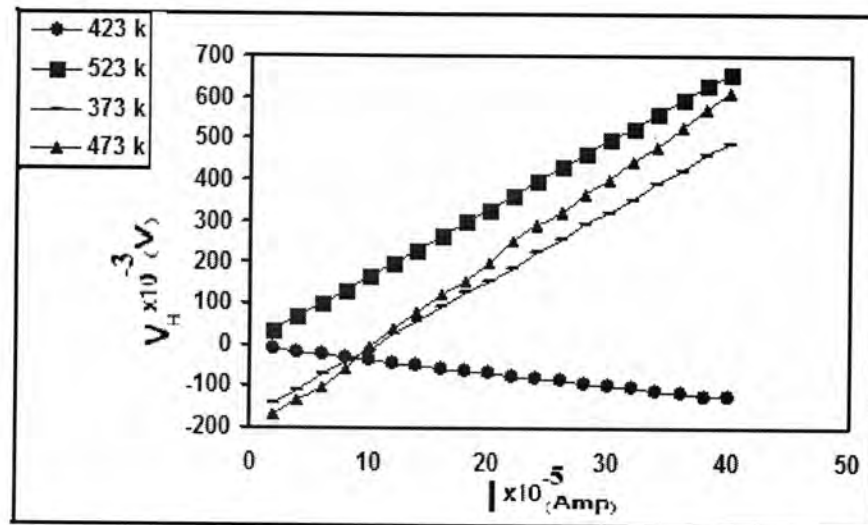
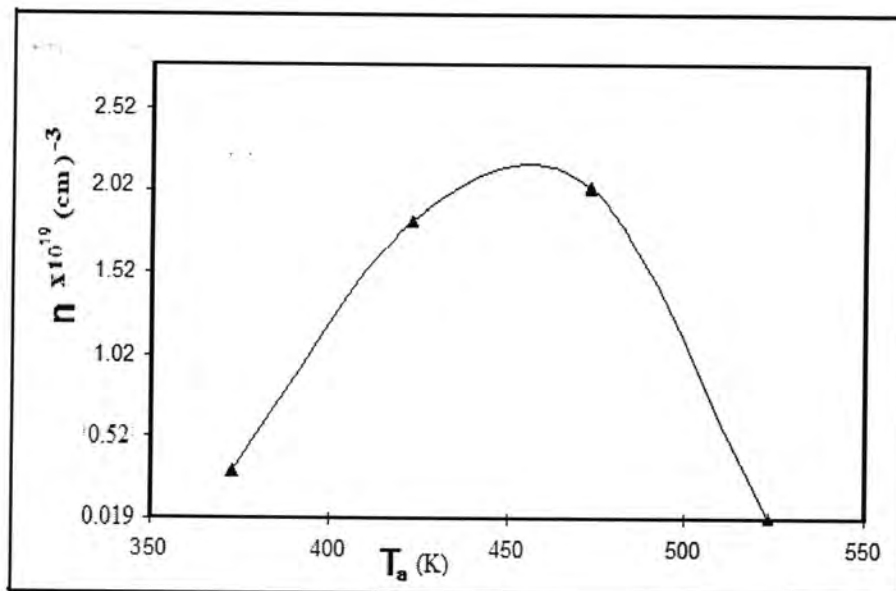
Fig. -1: Hall Effect for InSbBi thin films at different annealing temperature

Fig-2: Variation of the carrier concentration Vs. annealing temperature

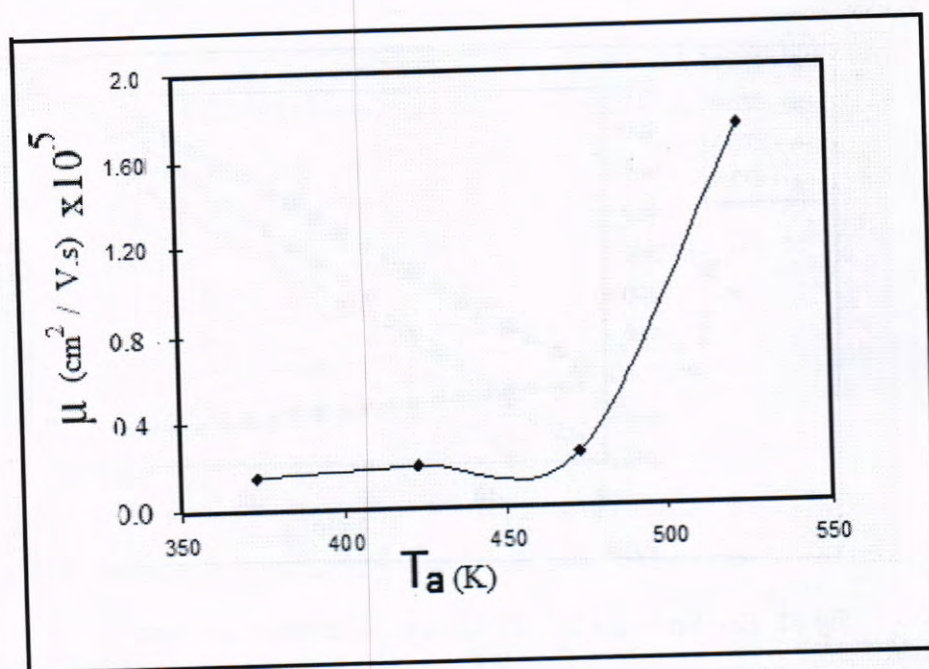
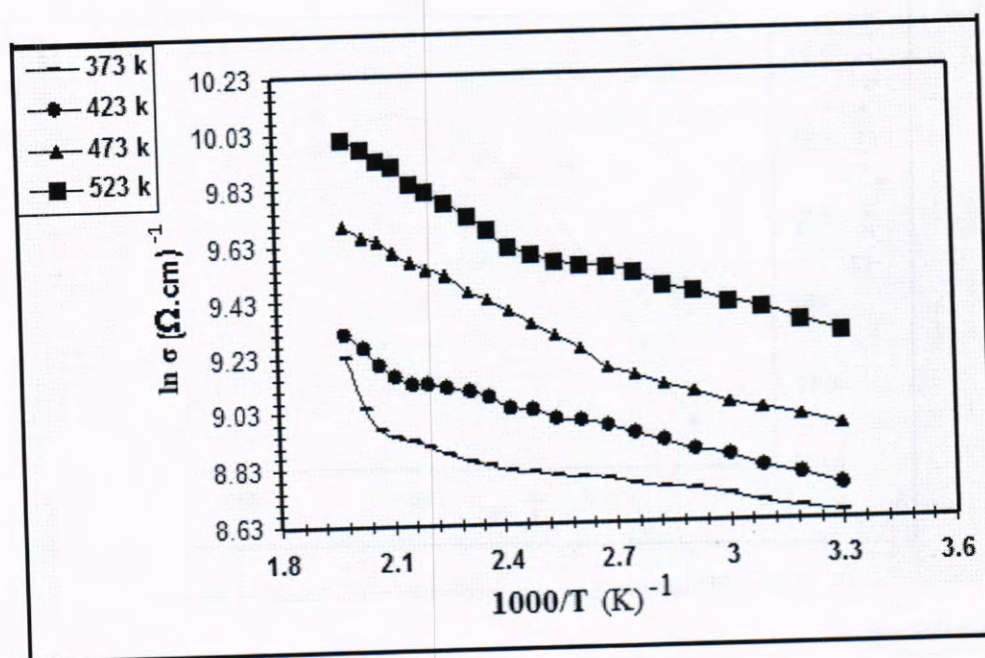
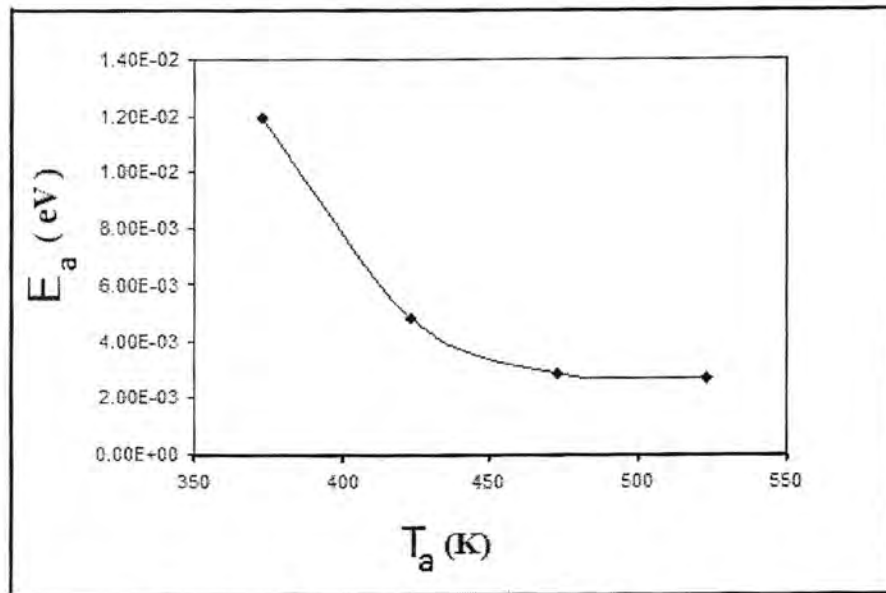
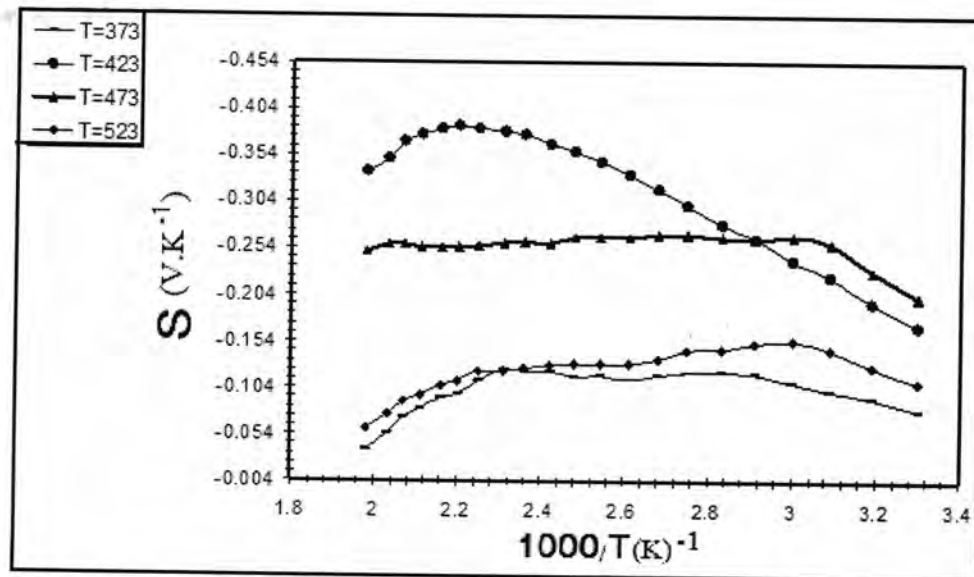


Fig.-3: Variation of the Hall mobility Vs. annealing temperature

Fig.-4: Variation of $\ln \sigma$ Vs. $1000/T$

Fig. -5: Variation in E_a Vs. annealing temperatureFig -6: Variation of thermoelectric power (S) Vs. $1000/T$

- 1- $\text{InSb}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}$ thin films were prepared for the first time in Iraq by flash – evaporation method.
- 2- The type of the films was reversed after annealing.
- 3- The concentration of carrier, behavior of the mobility and the activation energy were changed after annealing.

REFERENCES

1. Albderi A. K. "M.Sci. thesis " University of Baghdad , College of Sciences ,(2003)
2. Razeghi M. ," Overview of antimonide based III-V semiconductor epitaxial layers and their applications at the center for quantum devices", Eur. Phys. J. AP 23, 149-205 (2003).
3. Lee J.J. and Razeghi M. "Opto. Electr. Rev.". 7,1, PP 25-36,(1998).
4. Michel E. and Razeghi M. " Opto. Electr. Rev." 8,1, , pp 11-23,(1998).
5. Berus T., Goc J., Nowak M., Oszwaldowski M. and Zimpel M.," Preparation and Electrical Properties of InSb Thin Films Heavily Doped with Tellurium, Selenium and Sulphur, Thin Solid Films" ,111 , 351 -366(1984)
6. Okamoto A., Geka H., Shibasaki I. and Yoshida K.," Transport properties of InSb and InAs thin films on GaAs substrates", Journal of Crystal Growth, 278, Issues 1-4 pp 604-609, (2005).
7. Chopra L. K. "Thin film phenomena" Printed in USA,540, (1969).
8. Mangal R .K . and Vijay Y .K . , " Study of annealing effects in In-Sbbilayer thinfilms" ,Bull. Mater. Sci., 30, 2, pp. 117–121,(2007).
9. Kim Y., Divenere A., Wong G. K., Ketterson J. B., "J. Appl. Phys." **91**(2),715,(2002).
10. Oszwaldowski M., Berus T., Szade J., Jozwiak K., Olejniczak I., Konarski P., "Structural Properties of InSbBi and InSbAsBi Thin Films Prepared by the Flash-Evaporation Method", Cryst. Res. Technol., 36,8,pp 1155–1171,(2001).
11. F. Volklein, E. Kessler, "Thermoelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ films with $0 < x \leq 0.3$, Thin Solid Films **155**,197, (1987).
12. Atyia H. E., El-Barry A. M. A.," Structural Properties And Thermoelectric Power Of Thermally Evaporated InSbTe₃ Thin Films " , Chalcogenide Letters. 3, 5,pp. 41 - 48,(2006).

Modified Euclidian Distance to Improve Word Recognition System

Ahmed Humod Flieh

Thi-Qar University/ College of Science. /Physics Dept.

Received 1/4/2009 – Accepted 5/10/2009

الخلاصة

يهدف البحث إلى تحسين كفاءة تصنيف تقنية المسافة الدنيا وذلك عن طريق استخدام دالة تحويل للوزن التراكمي الناتج من الفرق بين سمات الاختبار والتدريب، طبقت الطريقتين (التقليدية والمقترحة) على نظام تمييز الكلام، وقد أظهرت النتائج العملية للطريقة المقترحة الدقة في التمييز والكفاءة.

ABSTRACT

The Research aim to improve the classification efficiency of minimum distance technique using transfer function for accumulated weight from the difference between test features and trains features. The two methods have been applied on words recognition system, the experimental results of proposed method shown accuracy of recognition and good efficiency for the suggested methods.

Keywords: Isolated Word Recognition System, Mel Frequency Cepstral Coefficient , Minimum Distance Technique.

INTRODUCTION

Speech is one of the oldest and most natural means of information exchange between human beings. We as humans speak and listen to each other in human-human interface. For centuries people have tried to develop machines that can understand and produce speech as humans do so naturally [1,2].

Automatic Speech Recognition (ASR) is a technology that allows a computer to identify the words that a person speaks into a microphone or telephone. It has a wide area of applications: Command recognition (Voice user interface with the computer), Dictation and Interactive Voice Response, it can be used to learn a foreign language. ASR can help also, handicapped people to interact with society. It is a technology which makes life easier and very promising [3]

Mel Frequency Cepstral Coefficient (MFCC)

One of the most popular frequency domain features that are used in the field of speech recognition is MFCC. Which has been used in the field of recognition as a feature-extraction method for classifying the speech audio signals. The processing sequence for finding the MFCC of an audio signal is as follows[4]:

1. Windowing the data.
2. Finding the amplitude values of the Fast Fourier Transformation(FFT) of the data.
3. Converting the amplitude values to filter bank outputs.

4. Calculating the log spectrum.
5. Performing the discrete cosine transform (DCT).

Enhancement Cepstral Coefficients

The extracted features using Mel Frequency Cepstral Coefficient method (MFCC), which it improvement by [4] shown in the following fig.(1).[4]:

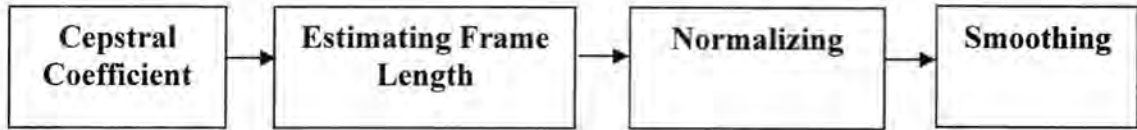


Fig-1: Explains the suggested processing steps to improve the cepstral coefficients[4]

The suggested improvement steps for cepstral features are explained as follows:

1. Frame length estimating: the speech length varies from recording to another recording operation. Also this is true for the utterance which is the same type. Hence, to get fixed vector length that represents acoustic information of a whole word, the vector length must be divided into a fixed number of parts (frames), these frames are different in length as long as the vectors lengths are varying, thus, the suitable length is to be estimated in such case that the number of frames is constant. After that, the mean of features could be determined for each one frame.

2. Normalizing process: In this step the cepstral values are normalized by using the following equation[4]:

$$NF_i = \frac{F_i}{\text{Max}(F_i)} \quad (1)$$

NF_i is the normalizing features, F_i the extracted features, $\text{Max}(F_i)$ is maximum value of F_i

The benefit of this process is to reduce the intensity shifting of weights which is resulted from the sound's height and its lessening during the recording process.

3. Smoothing operation: The signal always come associated with a time shifting for features.

Nearest Neighbour Classifiers

Suppose that a model object (ideal feature values) for each class is known and is represented for class i as f_{ij} , $j = 1, \dots, N$. Now suppose that the unknown object U must be detected and measured features and represent them as u_j , $j = 1, \dots, N$. For a 2-dimensional feature space, To decide the class of the object, it measure its similarity with each class by computing its distance from the points representing each class in the

feature space and assign it to the nearest class. The distance may be either Euclidean or any weighted combination of features. In general, the distance d_j of the unknown object from class j is computed by the following equation [5]

$$d_j = \left[\sum_{i=1}^N (u_j - f_{ij})^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

then the object is assigned to the class R such that

$$d_R = \min_{j=1}^N [d_j] \quad (3)$$

Experimental Part

The model of word recognition concentrates on two parts, these part are:

- 1- Active features: the active features play a great role in recognizing the sound of word . The MFCC method is regarded one of the most useful and usage methods which simulates the sensivity of the air to the audible sound, and response to them.
- 2- Forms classification techniques: the forms classification technique is depend ,also, on the activity of the trail and kind of application, in most applications the knowledge of predefine probability of the trial on the class may be unavailable or not enough to design the classifier, so the process of classification is done by direct matching and then calculating the better methods to classify the features.

The concentration on increasing the efficient the classification system depending on the enhancement of the features on the techniques used in abstracting them made us concentrate (in this study) on trying of increasing the ratio of classification in sound-recognition system by using the better methods of feature-recognition.

The similarity between trains vector T_j and reference R_{ij} have been done by the following methods:

- 1- The tradition method: this method depends on calculating the net difference of cumulated weight between test and references, where used the following equation:

$$D_j = \sum_{i=1}^{N_j} w_{ij} \quad (4)$$

$$w_{ij} = |R_{ij} - T_j|$$

The probability can be express as:

$$P_j = \frac{1}{D_j \cdot \sum_{j=1}^{N_j} \frac{1}{D_j}} \quad (5)$$

- 2- Suggested method: this method depend on transfer function $H(w_{ij})$, which it assume:

$$D_j = \sum_{i=1}^{N_j} H(w_{ij}) \quad (6)$$

$$w_z = \max_{j=1}^{N_j} (w_{ij}) \quad (7)$$

$$H(w_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{if } w_{ij} = w_z \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$P_j = \frac{D_j}{\sum_{j=1}^{N_j} D_j} \quad (8)$$

In both methods, the most probably category is the nearest to unknown word, which it have the sequence R from reference data base.

RESULTS AND DISCUSSION

The experimental results of the word recognition ratios for classical and suggested method are shown in table (2 and 3) which are put in appendix (A), these ratios can be summarized in following table:

Table-1: Average of recognition ratios in classical and suggested method.

	The Euclidean Distance Technique	
Classification Method	Classical Method	Proposed Method
Average of recognition ratios	78.54%	85.714%

the results of suggested technique dose not finish its results at increasing recognized ratios only, but it is doing in increase a recognition probability, which can note in figure(2):

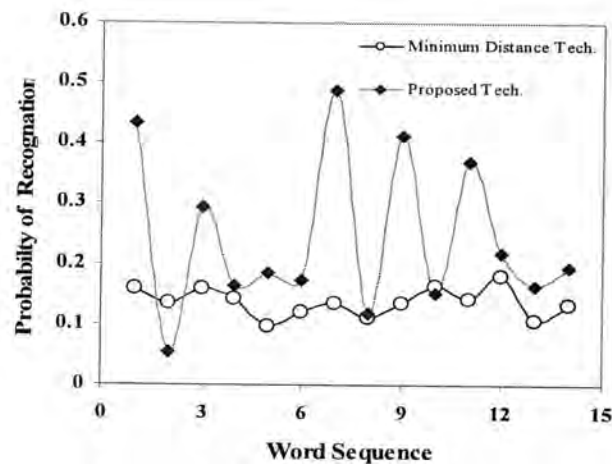


Fig-2: comparing of recognition results between minimum distance technique (MDT) and Proposed suggested technique

we could interpreted these results by depending on the highest difference of weights between features of ones class (train and test features). Those errors are yielding because the weight and time warping, which it obviously turn out in minimum distance technique, if we are neglecting or replacing these weights by transfer function $H(w_{ij})$, so, we are expected recognition errors will be decrease

Table-2: Results of recognition percent using suggested method

	Open	New	Print	Tool	Edit	View	Option	Close	Cut	Help	Paste	Play	Refresh	Start
Open	0.43478	0.0326	0.0326	0.07608	0.01086	0.02173	0.08695	0.02173	0.04347	0.01086	0.07608	0.04347	0.05434	0.05376
New	0.0326	0.05434	0.09782	0.11956	0.0326	0.09782	0.0326	0.10869	0	0.13043	0.0326	0.05434	0.08695	0.05376
Print	0.02173	0.05434	0.29347	0.02173	0.06521	0.04347	0.02173	0.08695	0	0.05434	0.07608	0.07608	0.0326	0.17204
Tool	0.04347	0.08695	0.02173	0.16304	0.09782	0.04347	0.01086	0.17391	0.01086	0.07608	0.01086	0.07608	0.09782	0.15053
Edit	0.01086	0.04347	0.0326	0.15217	0.18478	0.04347	0.11956	0.01086	0.07608	0.04347	0.02173	0.13043	0.07608	0.01075
View	0.06521	0.10869	0.06521	0.0326	0.04347	0.17391	0	0.04347	0.01086	0.06521	0.02173	0.10869	0.05434	0.03225
Option	0.13043	0.06521	0	0.04347	0.0326	0.02173	0.48913	0	0.08695	0	0.05434	0.02173	0.05434	0
Close	0	0.17391	0.04347	0.11956	0.06521	0.10869	0	0.11956	0	0.11956	0.02173	0.05434	0.06521	0.07526
Cut	0.06521	0.11956	0.06521	0.04347	0.16304	0.13043	0.09782	0.04347	0.41304	0.05434	0.21739	0.04347	0.06521	0.06451
Help	0.01086	0.0326	0.1413	0.02173	0.05434	0.01086	0	0.17390	0.01086	0.15217	0.04347	0.04347	0.04347	0.16129
Paste	0.04347	0	0.0326	0	0.09782	0.04347	0.01086	0	0.23913	0.08695	0.36956	0.01086	0.1413	0
Play	0.05434	0.07608	0.01086	0.0326	0.05434	0.15217	0	0.06521	0.02173	0.02173	0.01086	0.21739	0.06521	0.0215
Refresh	0.07608	0.08695	0.02173	0.10869	0.0326	0.10869	0.11956	0.0326	0.06521	0.06521	0.01086	0.05434	0.16304	0.01075
Start	0.01086	0.06521	0.1413	0.06521	0.06521	0	0.01086	0.11956	0.02173	0.11956	0.0326	0.06521	0	0.19354

Table-3: Results of recognition percent using classical method

	Open	New	Print	Tool	Edit	View	Option	Close	Cut	Help	Paste	Play	Refresh	Start
Open	0.15838	0.05994	0.04769	0.06633	0.06638	0.06593	0.07215	0.05406	0.0539	0.04821	0.05373	0.0654	0.06576	0.0569
New	0.08807	0.13464	0.08252	0.10813	0.06907	0.12576	0.06516	0.09387	0.05991	0.08803	0.06303	0.09806	0.11062	0.0765
Print	0.06691	0.07276	0.15847	0.0689	0.08088	0.07728	0.06264	0.10406	0.07023	0.09715	0.08355	0.09108	0.07052	0.0962
Tool	0.08716	0.08565	0.07715	0.14344	0.08029	0.07781	0.06247	0.10176	0.06261	0.11306	0.06829	0.09111	0.10217	0.1011
Edit	0.04621	0.03794	0.03441	0.04	0.09786	0.03956	0.10478	0.03412	0.06033	0.03151	0.05862	0.03251	0.04381	0.0390
View	0.07198	0.12436	0.05942	0.07476	0.06171	0.12155	0.05956	0.0702	0.05831	0.07282	0.05893	0.07788	0.07493	0.0658
Option	0.03272	0.02284	0.01889	0.02129	0.04294	0.02492	0.13611	0.01849	0.04236	0.0173	0.03457	0.019	0.02671	0.0214
Close	0.07838	0.08687	0.07689	0.10097	0.08208	0.08097	0.06329	0.11213	0.06651	0.08645	0.07313	0.0798	0.08781	0.11054
Cut	0.02667	0.02771	0.02656	0.02194	0.04667	0.03109	0.05313	0.0248	0.13474	0.02369	0.08705	0.02017	0.02934	0.03288
Help	0.07344	0.08412	0.15512	0.09096	0.0864	0.07976	0.06425	0.11798	0.07358	0.16247	0.08157	0.09816	0.08135	0.1051
Paste	0.04476	0.0436	0.05703	0.04004	0.08345	0.04682	0.06749	0.0447	0.12889	0.04785	0.14135	0.03578	0.05002	0.0500
Play	0.10047	0.08682	0.08331	0.08823	0.07573	0.09318	0.0689	0.07201	0.05867	0.08163	0.05799	0.18141	0.086	0.0663
Refresh	0.06563	0.06952	0.04353	0.06834	0.05703	0.07292	0.06362	0.04358	0.05991	0.04599	0.05476	0.04938	0.10759	0.0439
Start	0.05917	0.06315	0.07895	0.0666	0.06946	0.06238	0.05636	0.10817	0.06998	0.08377	0.08335	0.06019	0.0633	0.1337

REFERENCE

1. Jackson M. , "Automatic Speech Recognition: Human Computer Interface For Kinywanda Language." Computer Science, Makerere University, MSc Thesis, P.(1), (2005).
2. Deshmukh N., Ganapathiraju A. , Picone J., "Hierarchical Search for Large Vocabulary Conversational Speech Recognition". IEEE Signal Processing Magazine, No.1, Vol (5), P (84-107), (1999).
3. Satori H. "Introduction to Arabic Speech Recognition Using MUSphinx system", UFR Informatique et Nouvelles Technologies d'Information et de Communication Dhar Mehraz Fès Morocco, E-mail: hsnsatori@yahoo.fr, (2005).
4. AL_Zuky A. & Flich A. & Hani M., "Enhancement of Isolated_words Recognition System ", Journal of Education, Al_Mustasriyah University, No.3, P(331-332), (2008).
5. Mai L.C. , "Introduction to Computer Vision and Image Processing", Department of Pattern Recognition and Knowledge Engineering Institute of Information Technology, Hanoi, Vietnam E-mail: lcmai@ioit.ncst.ac.vn, (2001)

Study of Transmission Laser Based on Standard Deviation of Intensity in Single-Mode Optical Fiber

Mahasin F. Hadi , Zainab I. H. Alassadi , and Farah J. Kathem
Al-Mustansiriyah University, College of Science, Physics Dept

Received 8/2/2009 – Accepted 5/10/2009

الخلاصة

درست العلاقة بين عدد اللفات وتغير قطر الانحناء لليف البصري الاحادي النمط مع الانحراف المعياري (STD) للبقعة الليزرية على مسافة (247) سم من ليزر شبه موصل. الليزر المستخدم يعمل بطول موجي (630-680) نانومتر واقصى قدرة (5) ملي واط. الليف احادي النمط يلف حول اسطوانات ذات اقطار مختلفة (3، 5، و 10) سم للحصول على اقطار انحناء مختلفة لليف البصري. وتم حساب الانحراف المعياري لكل بقعة ليزرية من خلال خوارزميات حاسوبية. تم الاستنتاج بأن هناك مشاركة لونية لثلاث حزم لونية (الاحمر، الاخضر والازرق) في منطقة عمل الليزر. لقطر الانحناء (3) سم، فإن الانحراف المعياري للون الاخضر هو الاعلى والمتغلب. ونحصل في هذا القطر على اعلى تشابه للون الاحمر وبذلك يكون هذا القطر هو الافضل. بينما لاقطار الانحناء (5 و 10) سم فإن STD للون الاحمر تكون هي الاعلى والمتغلبة. لذلك فإن زيادة اقطار الانحناء لليف تؤدي الى زيادة الانحراف المعياري للون الاحمر. كذلك فإن زيادة عدد لفات الليف تؤدي الى نقصان الانحراف المعياري للألوان الثلاثة.

ABSTRACT

The relation between number of turns and variation of bending diameters of single-mode fiber optic with standard deviation of spot laser at distance (247) cm from diode laser has been investigated. The diode laser has been used with wavelength (630-680) nm and maximum power (5) mW. The single-mode fiber optic was turned over cylinders with different diameters (3, 5 and 10) cm to obtain different bending diameter of fiber. The standard deviation (STD) for each spot laser was calculated from algorithm program.

The conclusion that there are three color bands (red, green and blue) contributed in this region. At bending diameter (3) cm, the STD for green color was greater and dominant. In this diameter, we get high coherence for red color so this diameter was the best. Whereas, at (5 and 10) cm bending diameters, the standard deviation for red color was greater and dominant. So, increasing bending diameter of fiber led to increase STD for red color. Also, increasing number of turns led to decrease standard deviation of single-mode fiber for three colors.

INTRODUCTION

Optical fiber is the medium in which communication signals are transmitted from one location to another in the form of light guided through thin fibers of glass or plastic [1].

The main advantage of optical fiber is that it can transport more information for longer distances in less time than any other communications medium. In addition, it is unaffected by the interference of electromagnetic radiation, making it possible to transmit information and data with less noise and less error. There are also other applications of optical fiber that are simply not possible with metallic

conductors. These include sensors/scientific applications, medical /surgical applications, industrial applications, subject illumination, and image transport [1, 2] . In (2002) the effect of bending diameters and number of turns on the transmission coherent light through single mode optical fiber has been studied [3]. In the same year the influence of bending and the number of turns on attenuation and birefringence had been calculated experimentally [4] . The twist effect on (SMOF) studied experimentally in (2008) on the distances (85,90,95) cm from the end of fiber connected with (He-Ne) laser. A (MATLAB 7.0) program has been used to analyze some images of the out put (spot laser) for (SMOF) . The twists may result from any ignore of the fiber, any turn around the joints or connections. Its results are of negative effects on the received output signals [5] .

In our research we will study the relation between number of turns and variation of bending diameters of single-mode optical fiber with standard deviation of spot laser at distance (247) cm from the end of fiber connected with diode laser which was consider as experimental application to transmit the color images via optical fiber.

OPTICAL FIBER

Optical fiber is comprised of a light-carrying core surrounded by a cladding that traps the light in the core by the principle of total internal reflection. By making the core of the fiber of material with higher refractive index, it can cause the light in the core to be totally reflected at the boundary of the cladding for all light that strikes at greater than a critical angle. The critical angle is determined by the difference in the composition of the materials used in the core and cladding. Most optical fibers are made of glass, although some are made of plastic [6] .

The core and cladding are usually fused silica glass covered by a plastic coating; called buffer, that protects the glass fiber form physical damage and moisture. Some all plastic fibers are used for specific applications.

Glass optical fibers are the most common type used in communication applications. Glass optical fibers can be single-mode or multimode. Most of today's telecom and community antenna television (CATV) systems use single-mode fibers, whereas total area networks (LANS) use multi mode graded index fibers [1]. Almost high speed networks are using single-mode fiber, either to support giga bit data rates or long – distance links [7] .

Single mode fibers are smaller in core diameter than multimode fibers and offer much greater bandwidth, but the larger core size of multi mode fiber makes coupling to low cost sources such as LEDS

much easier. Multi-mode fibers may be of the step – index or graded – index design [8].

In the present work the single-mode fiber is used as shown in fig.(1). This fiber just shrinks the core size to a dimension about six times the wavelength of light traveling in the fiber and it has a smaller difference in the refractive index of the core and cladding ,causing all the light to travel in only one mode .

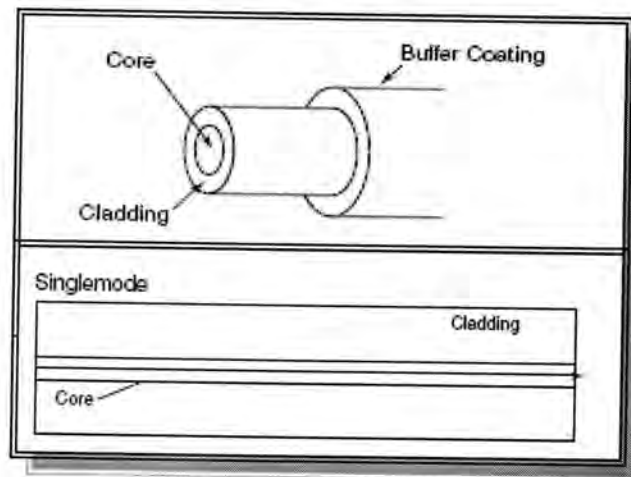


Fig. -1: Single-mode fiber optic [1]

THE ATTENUATION OF OPTICAL FIBER

The attenuation arises from intrinsic material properties and from wave-guide structure. The material attenuation sources are absorption , scattering and bending effect as shown in fig. (2). Absorption is a result of the absorption of light and conversion it to heat by molecules in the glass. The factor that is more affected of attenuation is scattering. Scattering occurs when light collides with individual atoms in the glass and is anisotropic. Scattering is proportional to the inverse fourth power of wavelength of light. So that, for long distance transmission, it is advantageous to use the longer wavelength to get minimum attenuation [9]. The wave-guide attenuation sources are micro bending and bending loss sensitivity . The attenuation of the modulation amplitude at high modulation frequencies should be considered also, as part of the bandwidth characteristics of the fiber [10].

Fiber bandwidth is usually characterized in the time-domain as pulse broadening or, more technically as dispersion. In general, there are three kinds of fiber dispersion: (1) material dispersion or chromatic dispersion, (2) wave-guide dispersion and (3) modal dispersion [11] . Single mode fibers have only intramodal dispersion. Because in SMOFs, multimode dispersion is nearly zero by its definition and guiding structure, so that the bandwidth is characterized by chromatic dispersion only, in units of (ns/nm.km) [12]. We know that glass is a

dispersive media due to the wave length dependant refractive index . Since pulse in a wave package is composed of a spectrum of components of different wavelengths travels at different speeds . The spreading of the pulse can be calculated by [13] :

$$\sigma_r = |D_\lambda| \cdot \sigma_\lambda L \quad \dots\dots (1)$$

Where σ_λ is the spectral width of the optical pulse and D_λ is the dispersions coefficient .

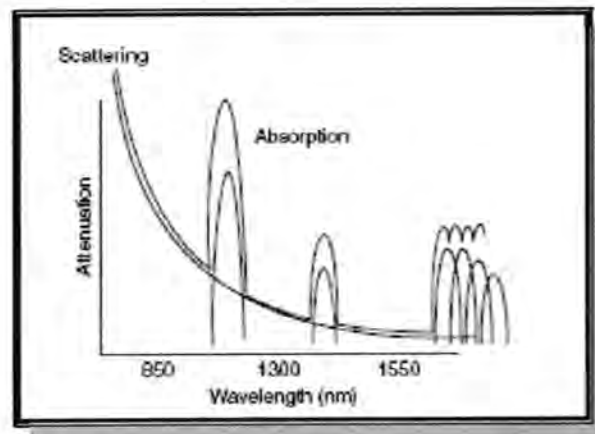


Fig-2: Attenuation of optical fiber [9]

Fiber optic systems transmit in the window created between the absorption bands at 850, 1300 and 1550 nm. As can be seen in fig. (2), with silica – based fibers the attenuation is low around 1300nm and even less around 1550nm. The manufacturing improvements and optimization of the wavelength reduced attenuation from 20 to 0.2 dB per kilometer in less than a decade. With the latter value, the attenuation of infrared light traveling through 35 kilometers of optical fiber is 7 dB, about the same as the effect of one pair of typical sunglasses on visible light [14].

STANDARD DEVIATION OF SPOT LASER

The Standard deviation (σ or STD) of spot laser for each turn of single-mode fiber optic can be calculated from the equation [15, 16] :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{x=1}^M \sum_{y=1}^N (I(x, y) - \mu)^2} \quad \dots\dots (2)$$

Where μ is the mean intensity values of spot laser . Or from the calculated average of square intensity of image S_μ [16] :-

$$S\mu = \frac{1}{MN} \sum_{x=1}^M \sum_{y=1}^N I^2(x, y) \quad \dots\dots (3)$$

$$S\mu = \sum_{I=0}^{L-1} I^2 P(I) \quad \dots\dots (4)$$

Where M and N: the length and width of image or any part of image.
 $I(x,y)$: image element in position (x, y).
 $P(I)$: probability density functions of image.
 I : the intensity of spot laser .

EXPERERIMENTAL DETAILS

This study was carried out by using the system shown in fig.(3).This equipment system contain from silica single-mode fiber optic and Cw diode laser with wavelength(630-680)nm and max. power (5)mW. Also, there is digital camera type (Web camera) to capture image for each spot laser connected with computer.

We use cylinders with different diameter (3, 5 and 10) cm to turn the fiber over them to obtain different bending diameter of fiber. The cylinder is distant from the laser source by (247) cm. This system was put in dark room to avoid any external effects.

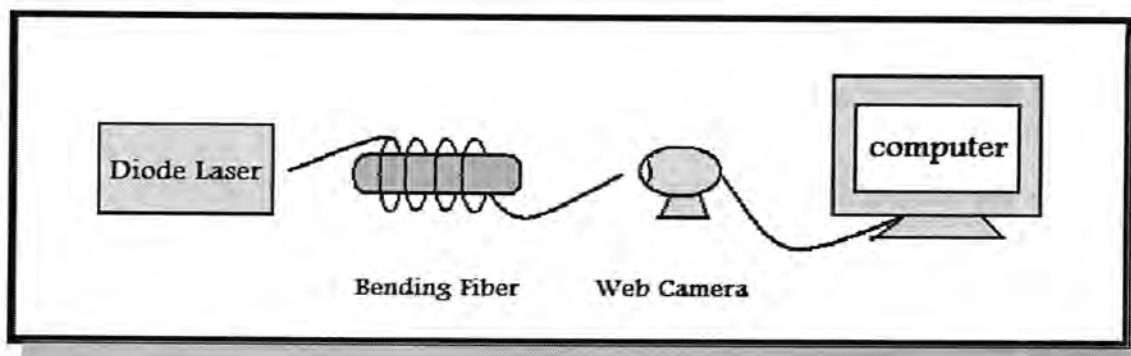


Fig-3: System design

RESULTS AND DISCUSSIONS

The relation between number of turns and standard deviation (STD) for each spot laser at fiber diameter (3)cm and distance from laser (247)cm as shown in fig.(4).There is color contribution for three colors (red, green and blue)in this region. The standard deviation for green color is greater than blue and red colors. It is about (38, 33 and 20) for (green, blue and red), respectively. From third turn to six turn, the standard deviation nearly constant about (5) led to get high coherence,

so that this diameter was the best diameter. Also, the STD for green and blue colors from third to six turn was (30, 28), respectively. At the seven turn, the STD becomes zero for three colors, the laser didn't transmit throw the fiber because the attenuation caused from the bending effect on the single mode optical fiber, so that the spot laser decays and the image becomes dark.

Increasing bending diameter of fiber to (5) cm led to increase standard deviation of red color (34) which is greater than STD for green and blue colors (10 and 8), respectively, at first turn as shown in fig.(5).

Increasing number of turns for fiber led to decrease standard deviation for all colors. After four turn, the standard deviation for red color was gradually decreased and from seven turn to ten turn was constant and will become nearly zero. For green and blue colors, the STD for four turn to eight turn will be nearly constant (3) and decreased to zero at ten turn because the intensity for spot laser disappeared. Also, at seven turn, STD for green and blue colors became greater than STD for red color.

For bending diameter (10)cm, as shown in fig.(6),the standard deviation for red color(38) and decrease with increasing number of turns to become (5)at seven turn. The STD for green and blue colors is nearly equal and lower than STD for red color. Also, it becomes (5) at seven turn. So that, the coherence in red color was better than other tow colors.

From these three figures (4, 5, 6), we can conclude that the standard deviation for red color increase with increasing bending diameter of fiber. Also, increasing number of turns led to decrease standard deviation for all three colors.

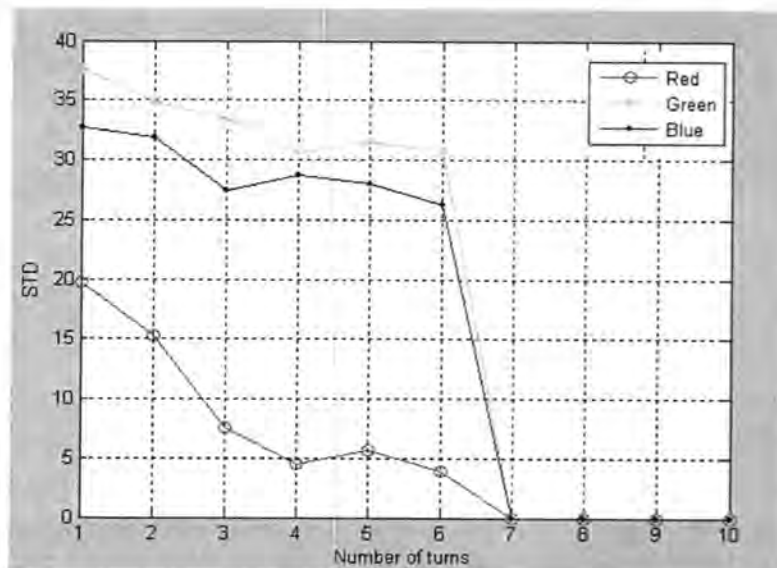


Fig-4: The relation between number of turns and standard deviation for bending diameter (3)cm

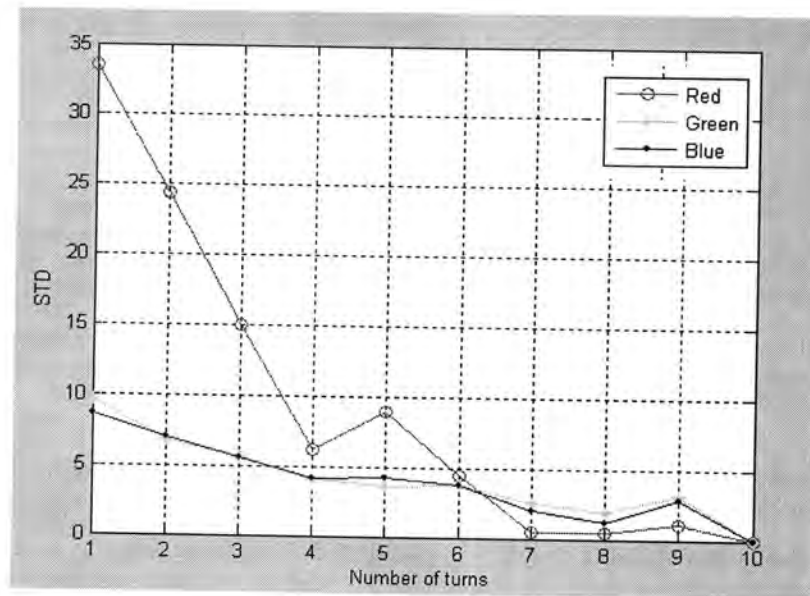


Fig-5: The relation between number of turns and standard deviation for bending diameter (5)cm

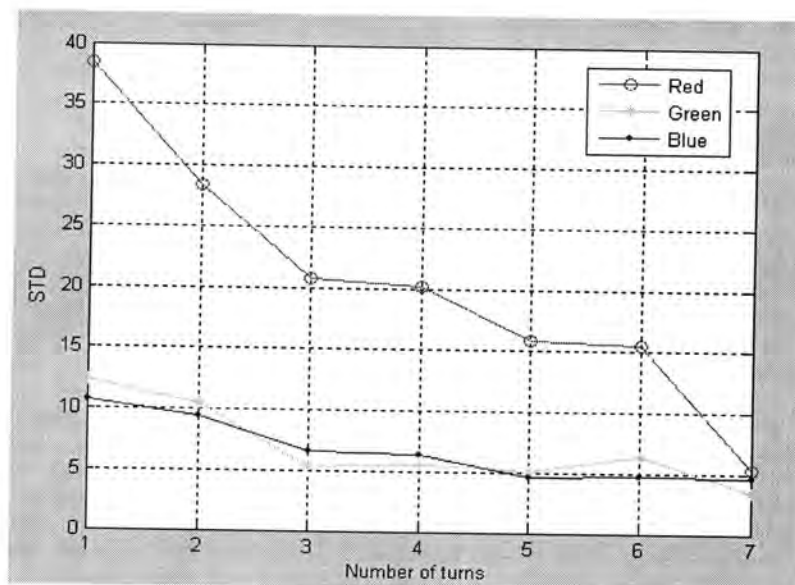


Fig-6: The relation between number of turns and standard deviation for bending diameter (10)cm

We conclude that:

There are clear color contributions for three colors (red, green and blue). At low bending diameter, the STD for green color is greater than others and with increasing bending diameter of fiber led to increase the STD for red color. Also increasing number of turns cause decrease the STD for spot of all three colors . High coherence will be obtained at (3) cm diameter of fiber led to make it the best diameter .

REFERENCES

- 1- Hayes J. , "Fiber Optics", Technician's manual, 2nd edition, (2003).
- 2- Jeff H., "City of light, the story of fiber optics", Oxford university press, New York, (1999) .
- 3- Humadi M.K. , " The Birefringence Effect on The Transmission Coherent Light Through Single Mode Optical Fiber " , MSc. Thesis , College of Science , Al-Mustansiryah University, 2002 .
- 4- Al – Azawi M.A. , " The Wave Length Effect on Birefringence in Single Mode Optical Fiber " , MSc. Thesis , College of Science , Al-Mustansiryah University, 2002 .
- 5- Al – Asady Z. I. , " Twisting Effect on The Propagation of Pulses in Optical Fiber" , MSc. Thesis , College of Science , Al-Mustansiryah University, 2008 .
- 6- Cherin A.H., "An introduction to optical fibers", MC Graw ,Hill Book company, (1983) .
- 7- [http://www. Infodotline. Com/ neets/tm/106-13. htm](http://www.infodotline.com/neets/tm/106-13.htm), "Electrical engineering training series", The most informative site on the internet, (2004).
- 8- Buck J.A., "Fiber Optics Hand book, Fiber ,Devices and systems for optical communications" , MC Graw - Hill. Telecom. Engineering , (2002) .
- 9- Greene D. , "Light and Dark" An exploration in science, nature, art and technology IOP publishing Ltd , (2003).
- 10- Anderson B.L. and Jill A. B. , "New approach to microbending fiber optic sensors: varying the spatial frequency" . Opt. Eng. Vol.34, No.1, pp.208-213, (1995).
- 11- Gloge D., "The optical fiber as a transmission medium", Report in Prog. Phys., Vol. 42, pp.1777-1824, (1979).
- 12- Bryant A. and Albin S., "Changes in the amount of core light injection for fluorescent-clad optical fiber due to variations in the fiber refractive index and core radius:experimental results" . J. Opt. Soc. Am. B. Vol.12, No.4, pp.904-996, (1995).
- 13 -<http://www.faculty.iu-bremen.de/course/c320352/> , Knipp D. , " Photonics and Optical Communication " , Optical fibers , Course number 300352 , Spring (2005) .
- 14- Max M. K. , "Principles and applications of optical communications", Quickurn. Design system, Inc., (1998).
- 15- Garari E.M. and Wechsler H., "On the difficulties involved in the segmentation of picture", IEEE. Tran. Patt. Anal. Mach. Int, Vol. PAMI-4, No.3, P.304-306, May (1982) .
- 16- [http://www. digital creation Labs. Com. Updata](http://www.digitalcreationlabs.com/updates) (2003) , " Digital creation Labs Incorporated" 2004 Rev.10 April (2004) .

Photoluminescence of Lattice Matched of AlInAs Layers

Ibrahim R. Agool

Department of physics, College of Science, Al-Mustansiriyah University, Baghdad, Iraq.

Received 23/9/2002– Accepted 13/10/2009

الخلاصة

ان اطياف ظاهرة التلألؤ (التألق) الضوئي لمادة AlInAs والمحضرة بتقنية النمو الضوئي بالحزمة الجزيئية قد استخدمت لحساب (إحصاء) الانتقالات الالكترونية الضوئية من حالة التهيج الى حالة أوطأ وعادة تكون الحالة الاساس. وان هذه التقنية قد برهنت كفاءتها في الدراسة والبحث عن الانتقالات الالكترونية الذاتية منها والمشوبة وكذلك العيوب البلورية في درجات الحرارة الواطئة جداً. وفي ظاهرة التلألؤ الضوئي يتكون من حزمة ضيقة قد تعزى الى الانتقالات بين الحزم وتعتمد في القيمة على كل مصدر وكذلك حزمة عريضة قد تكون بسبب القاعدة الاساس InP او الانتقالات بين المانح والقابل. النتائج المستحصلة تؤكد بأن القيمة تعزى الى الانبعاث من حزمتين احدها هي الواضحة في درجات الحرارة الواطئة جداً وان هاتين الحزمتين تعتمدان على القدرة وبذلك تمتلك طاقات تنشيط مختلفة. ومن هذه النتائج ايضاً تم الحصول على فجوة طاقة لمادة AlInAs بمقدار 1.55eV لهذه المادة ذات التناسق الشبكي.

ABSTRACT

The photoluminescence spectroscopy of Molecular Beam Epitaxy (MBE) grown AlInAs layers has been used for the detection of optical transition from an excited electronic state to a lower state usually, the ground state. This technique show that it is a very sensitive tool for investigating both the intrinsic electronic transitions and at impurities and defect at low temperatures.

The photoluminescence spectrum consists of a sharp line that is assumed to be a band to band transitions (which is a sample dependent) and, a broad emission band could be due to substrate InP and / or donor-acceptor transitions.

These results suggest that the peak is due to two emission bands, one is dominated at low temperature. The two bands have different power dependence and therefore this could account for different activation energies. In addition the lattice matched of AlInAs, layers has a band gap of 1.55eV.

INTRODUCTION

Photoluminescence is a non-destructive technique used in the analysis of semiconductors and provides information on both intrinsic and extrinsic semiconductor properties. The emission observed is characteristic of the material. Impurities and defects can have a strong effect on the luminescence observed and most photoluminescence is associated with them. There have been several reviews of photoluminescence[1,2].

There are various electron-hole recombination processes which produce an emission spectrum with many different compounded. The most common recombination transitions are shown [3,4,25,27] figure 1. Because of the mutual attraction between electrons and holes produced by laser excitation, they can exist as excitons which move through the

crystal. Free exciton (X) recombination gives rise to sharp transitions generally and are only seen in very pure material at low temperature[5,26,28,31]. Excitons can be trapped at donors or acceptors in either neutral or ionized states. The bound excitons (D^0, X) and (A^0, X) are the highest energy processes observed as the donor or acceptor concentrations increase from very low levels. (D^0, h) is the recombination of a loosely bound electron on a neutral donor with a hole in the valence band. The energy of the transition is $E_g - E_d$. For the electron-acceptor

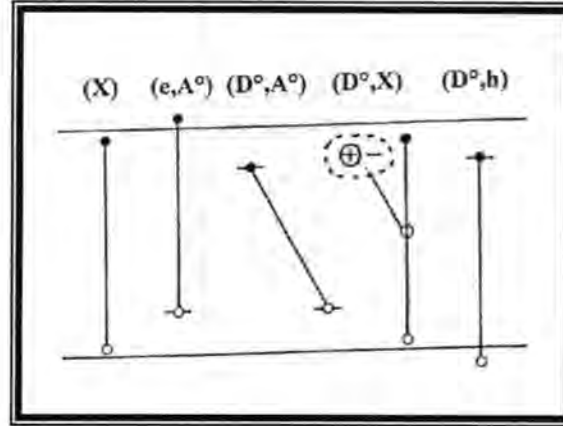


Figure -1: Schematic diagram of the common recombination transitions [3,4,25,31]

transition the energy is $E_g - E_a$. Where E_d and E_a are the donor and acceptor binding energies. The energy of the donor-acceptor (D^0, A^0) recombination depends on the donor-acceptor separation, r , because of the Coulomb interaction between ionized centers and the energy of the transition is given by:

$$E(r) = E_g - (E_d + E_a) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

When r is small, the donor and acceptor will occupy pairs of lattice sites with specific crystallographic directions which give specific values of (r) and therefore the energies $E(r)$ will be discrete. As r increases, the discrete lines merge to form a continuum. Donor-deep acceptor recombination is generally observed as a broad featureless emission. Note too that the recombination kinetics enable the various processes to be distinguished since excitonic emission will have a single lifetime while pair processes are non-exponentials since the recombination time also depends on the separation.

Sample Details:

A series of twelve samples of $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ on n+ sulphur doped InP substrates were grown by MBE at British telecom Research Laboratories using a Vacuum Generators MB288. Three-chamber MBE system with individual Al (6N), In(7N) and As(6N) effusion cells were used. After solvent cleaning and etching of the substrates, the resulting native oxides were removed prior to growth by heating the substrates to 500-510°C in an As₄ flux [7,29]. The clean surface showed (2X4) reconstruction as indicated by RHEED. $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ growth was initiated once this pattern had been observed and the growth rates were typically 0.8~0.9 $\mu\text{m h}^{-1}$. Ten of the samples were doped with silicon. The AlInAs layers were between 1 and 2 μm thick and the carrier concentrations were between $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ and $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. The indium concentration, x, was nominally 0.52, which is the alloy which lattice matches to InP. X-ray measurements were made on some of the samples and these samples were all Indium deficient by up to 2%. The growth parameters are listed in Table 1. In addition to some other parameters are: $\Delta E_c = 0.21 \text{ eV}$ and $\Delta E_v = 0.41 \text{ eV}$ [2,25]. There has been much interest in the ternary compound AlInAs as a barrier material for 0.48 and 0.52 heterostructure devices lattice matched InP. It has an advantage since it has a large conduction band discontinuity [1,2,24,29,30], a high refractive index and a lower valence band discontinuity.

Table (1): Sample growth parameters

Sample	Substrate temperature (°C)	Silicon Temperature	Arsenide Temperature (°C)
1	620	960	483
2	640	960	443
3	660	960	443
4	650	960	453
5	630	960	453
6	680	960	453
7	700	960	453
8	680	920	453
9	680	920	448
10	680	860	453
11	680	Undoped	453
12	680	Undoped	448

Energy gap of lattice matched AlInAs

A range of values for the room temperature and low temperature band gap of $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ lattice matched to InP have been reported. At room temperature, Lorentz and Onton [8] obtained a value of 1.46 eV from cathodoluminescence, while 1.45 eV was reported by Wakefield et al [9]. Using photoluminescence, Olego et al [10] and Nakajima et al

[11] measured the band gap to be 1.47eV and 1.42eV respectively. Low temperature measurements gave a band gap of 1.508eV using cathodoluminescence[9,12] and 1.53eV and 1.56eV using photoluminescence[3,14] have been reported. In all these measurements, the main emission observed in the luminescence spectrum is assumed to be a band to band transition. Wakefield et al [9] made this assignment, because of the agreement within experimental error of the band gap measured by cathodoluminescence at room temperature and that measured by photovoltage spectroscopy[15]. This technique is complementary to cathodoluminescence in that it monitors the absorption of light by the specimen as a function of wavelength. The band gap is determined from the wavelength at which; there is a sudden increase in absorption. However, Praseuth et al[16] observed a pronounced energy shift (equal to or larger than 70meV) between the photoluminescence peak and the maximum in excitation spectroscopy and assigned the main luminescence emission to a band to deep level (possibly acceptor) transition. More recently, Oertel et al[17,24,29,31] used line shape analysis on the photoluminescence spectrum from MOCVD grown $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ layers to identify the bound exciton emission energy and so obtained an energy gap 1.511eV for $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ at 4K. The latter authors assigned the main luminescence emission to the (D^0, h) transition.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure (3) shows typical low temperature photoluminescence spectra from the $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ layers. The spectrum consists of a sharp line which varies from 1.52 to, 1.57eV depending on the particular sample (see table 2) and a broad emission. The broad emission could be due to the InP substrate [15,18,23,31] and donor-acceptor transitions in the AlInAs layer [12,17,28,31]. The ratio of the peak intensity of the sharp line and the broad emission is also sample dependent. The spread in the peak energy of the sharp feature could be due to the variation in the indium mole/fraction, although, this explanation is inconsistent with x-ray measurements, since there is significant variation in the peak energy for samples with the same mole fraction. The width of the photoluminescence peak of between 16 and 26meV is typical of MBE grown material[9,15,30,31] although significantly broader than the theoretical line widths limited by alloy broadening[19]. Welch et al [20] showed that for undoped MBE layers, the line width is broadened due to degraded crystalline structure. Temperature dependent photoluminescence measurements were performed and a thermal activation energy of the order of 31meV was obtained for the sharp.

A feature (see table 2) a thermal activation energy of 17meV was obtained by Ferguson et al[21]. The peak energy of this emission decreases up to 35K and then increases. This suggests that the peak is due to two emission bands, one dominates at low temperature. It has been shown that these two bands have different power dependences[21,22,32] and therefore this could account for the different activation energies.

The photoluminescence measurements using photon counting were made for two sampler and a weak emission feature at higher energy was observed (see figure 4) for both samples, tills features was about 40meV higher in energy than the main emission. Oertel et al[17] observed an energy difference of about 30meV between the main feature and a "much weaker feature at higher energy, which they assigned to (D^0, h) and (D^0, x) respectively.

In conclusion, it was noted that the photoluminescence measurements suggest that a band gap of 1.55eV for lattice matched AlInAs layers, at low temperatures.

Table -2: Sharp line position, FWHM and activation energies obtained

Sample	Peak energy (eV)	FWHM(meV)	Activation energy (meV)
1	1.53	17.0	30±5
2	1.52	20.5	37±5
3	1.527	26.0	28±2
4	1.523	24.0	16±1
5	1.54	17.0	32±5
6	1.556	17.5	29±3
7	1.57	16.0	28±2
8	1.552	17.4	33±2
9	1.545	20.5	34±3
10	1.552	15.5	31±5
11	1.548	13.5	33±2
12	1.531	18.0	40±5

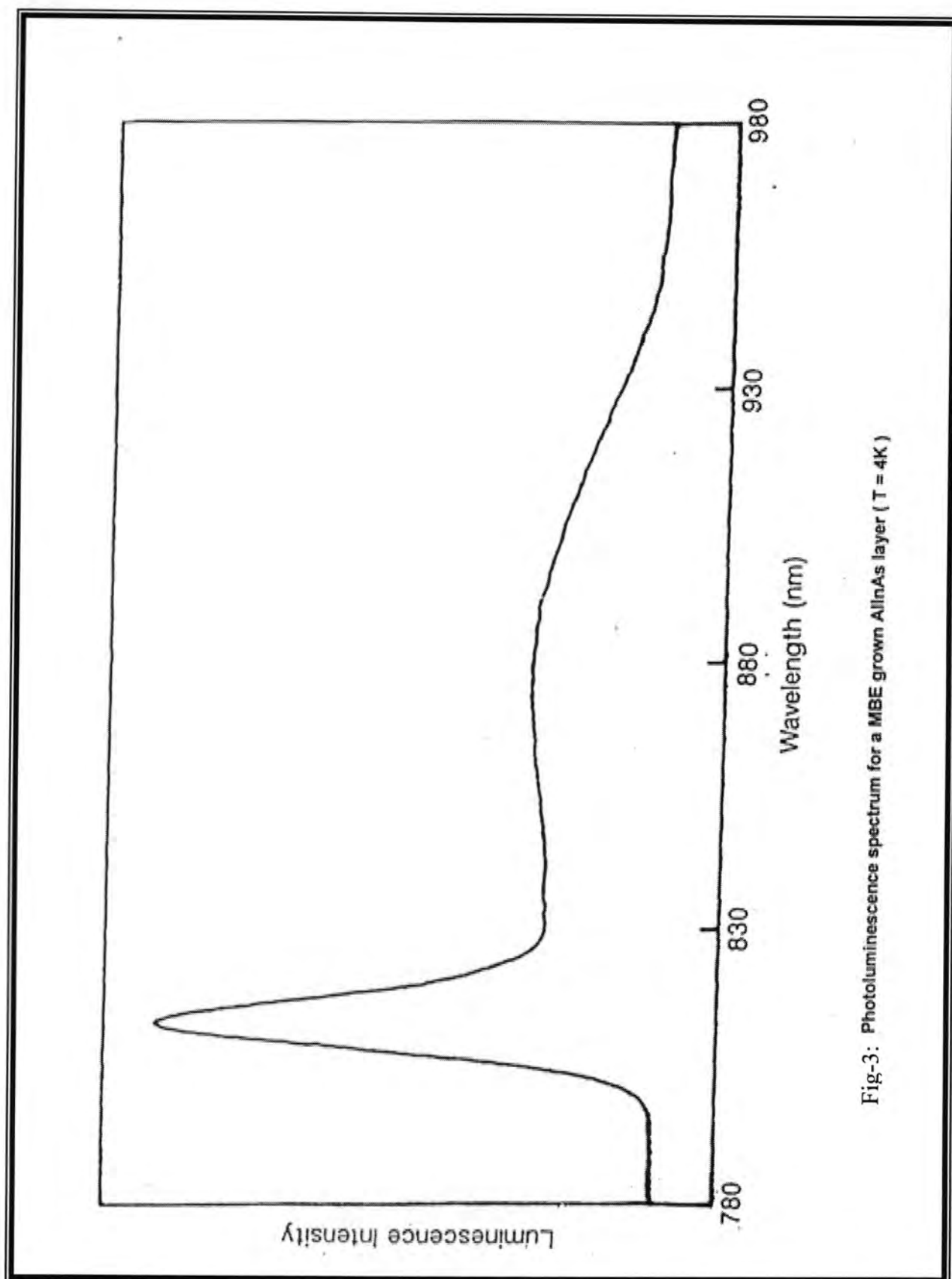


Fig-3: Photoluminescence spectrum for a MBE grown AlInAs layer ($T = 4\text{K}$)

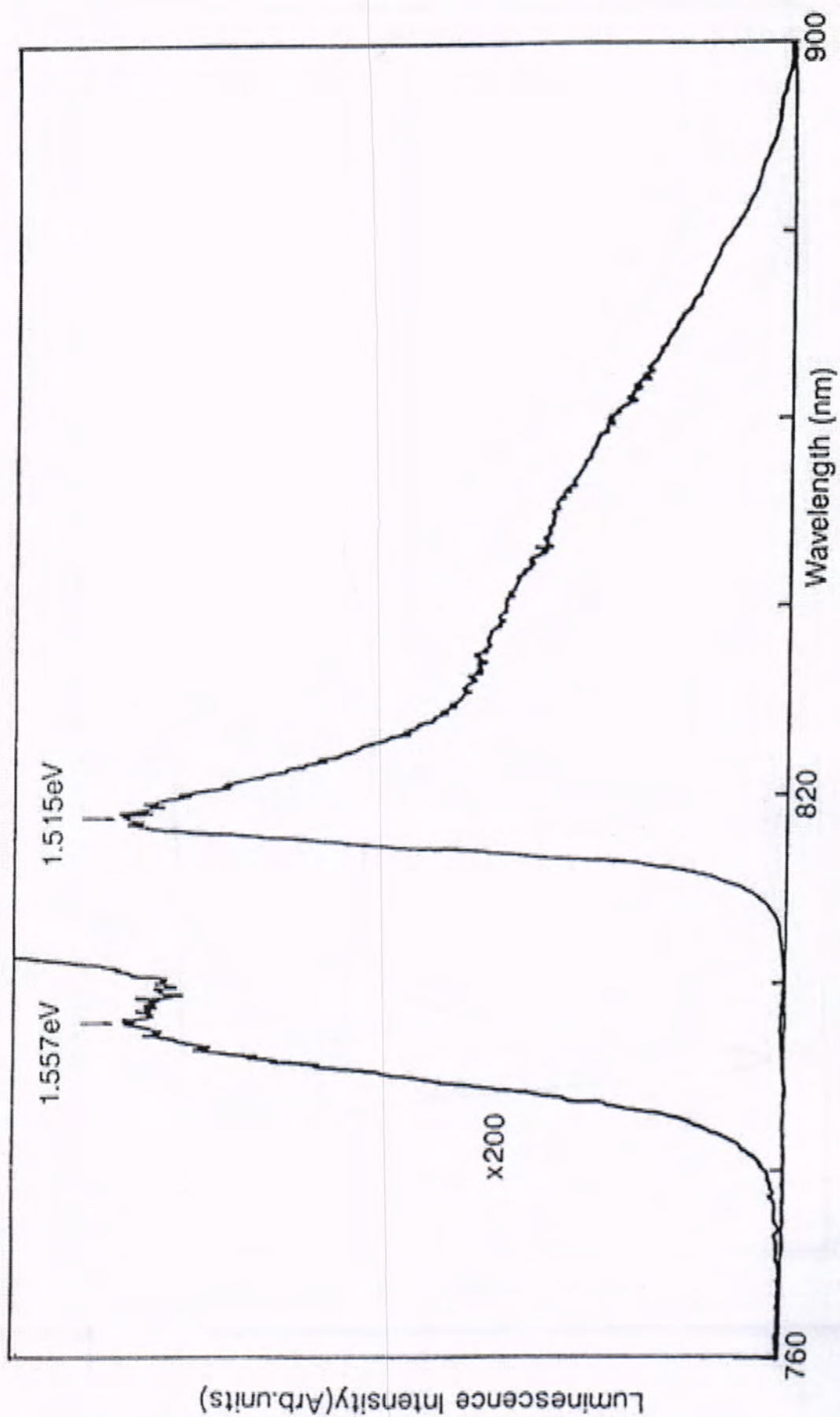


Fig-4: Photoluminescence spectrum for a MBE grown AlInAs layer using photon counting

REFERENCES

1. T.D.S. Hamiton, I.H. Hunro and G. Walker "Luminescence Spectroscopy" ed. By M.D. Lumb P.149(1978) Academic Press.
2. P.J.Dean "Prog. Crystal growth charact" 589(1982).
3. B.C. Cavenett and E.J. Pakulis. Phys. Rev. B32 8449(1985).
4. G.R. Johnson Ph.D. thesis, Hull university (1988).
5. M.T.S. Haines, N. Ahmed, N.J.A. Adams , K. Mitchell, I.R. Agool, C.R. Pidgeon and B.C. Cavenett, Physi Rev. B. Vol.43 No.14(1991).
6. I.R.Agool, Ph.D. thesis Heriot-Watt university (1991).
7. G.H.Davies, R. Heckingbottom, C.E.C. Wood, H.Ohno, and A.R. Calawa. Appl.Phys. Lett 37 290 (1980).
8. M.R. Lorenz and A. Onto: Proc 10th Conf. on physics of semiconductors, Cambridge (1970) P.444.
9. B. Wakefield, M.A.G. Hllliwell, T. Kerr, D. Andrews, G.J. Davies and D.R. Wood Appl. Phys. Lett, 44 341(1984).
10. D.Olego, T.Y. Chang, E. Sillberg, E.A. Caeidi and A. Pinczuk.Appl. Phys. 61 215 (1987).
11. N. Nakajirna, T. Tanahashi and K. Akita. Appl. Phys. Lett 41 194 (1982).
12. I.R. Agool "Low Dimensional Quantum-well structures" Al-Mustansiriyah Science J.No.3 Vol.12 (2001).
13. D.F. Welch, G.W. Wicks and F. Eastman.J. Appl. Phys. 55 3177 (1984).
14. D.F. Welch, G.W. Wicks and F. Eastman. Appl. Phys. Lett 43 762 (1983).
15. H. Ohno, C.E.C. Wood, L. Rathburn, D.V. Morgan, G.W. Wicks and L.F. Estman. J. Appl. Phys. 52 4033 (1981).
16. J.P. Praseuth, L. Goldstein, J. Primot and G. Danan.J. Appl.Phys. 61 215 (1987).
17. D. Oertel, D. Dimburg, R.F. Bauer and K.W. carey. Appl. Phys. Lett. 55 140 (1989).
18. M.D.Scott, A.G.Norman and R.R. Bradley.J. Gryst. Growth 68 319 (1984).

19. W.P. Hong, A. Chin, N. Debbar, J. Hinkley, P.K. Bhattacharya, J. Singh, and R.C. Clarke J. vac. Sci. Technol B 5 800 (1987).
20. D.F. Welch, C.W. Wicks, L.F. Eastman, P. Parayanthal and F.H. Piddack. Appl. Phys. Lett 46 169 (1985).
21. L.T. Ferguson, T.P. Beales, T.S. Chang, C.M. Sotomayor-Torres and E.G. Scott, Semicond. Sci. Technol 4 243 (1989).
22. K. Mitchell, N. Ahmed, M. Wright, I.R. Agool, M.J.L.S. Haines, S.J.A. Adams C.R. Pidgeon, B.C. Cavenett, K. Homewood D.J. Dunstan and M.T. Emang. ((20th International Conference on the physics of semiconductors V.2 Thessaloniki, Greece Aug. 6-10 1990 Ed. E.M. Anastassaki J.D. Joannopoulos.
23. I.R. Agool, M. Deiri and B.C. Cavenett Semicond. Sci. Technol. 4 48-52 (1991).
24. J.M. Martinez-Duart, R.J. Martn-plama, F. Agullo-Rueda "Nanotechnology for microelectronics and optoelectronics" First edition, Elsevier B.V., Great Britain (2006).
25. S.M. Sze "Physics semiconductor Devices" 3rd edition, John Wiley & Sons. Inc. (2007).
26. Vasyl Kunets; Ph.D. thesis University of Zn Berlin (2004).
27. C. Kittel "Introduction to solid state physics" 8th edition (Wiley) (2005).
28. Ian Bairstow Spielman, Ph.D. thesis, California Institute of Technology. May (2004).
29. Lisa A. Tracy, thesis California Institute of Technology. September (2007).
30. M.N.N. Aldein, M.C. Abdulrida, I.R. Agool, M.Sc. thesis, Al-Mustansiriyah Unveirsty, (2009).
31. N. Ahmed, I.R. Agool, M.G. Wright, K. Mitchell, A. Koohain, S.J.A. Adams, C.R. Pidgeon, B.C. Cavenett, C.R. Stanley and A.H. Kean "Far-infrared optically detected cyclotron resonance in GaAs layers and low-dimensional structures" Semicond. Sci. Technol 7 357-363 printed in U.K (1992).

32. J.Motohis, F. Nakajima, T.Fukui W.G.Vander Wiel "Fabrication and low temperature transport properties of selectively grown dual-gate transistors" Appl.Phys.Lett Vol.80 P. 2797(2002).

Modeling Program for Temperature Dependence of the Urbach Energy in Ordered Defect Compounds Cu-III3-VI5 and Cu-III5-VI8

Bassaad H. Hamza and Waffa M. Saleh

Al- Mustansiriya University, College of sciences, Physics department

Received 19/1/2009 – Accepted 3/6/2009

الخلاصة

تم عمل برنامج رياضي لدراسة الاعتماد الحراري لطاقة اورباخ لمجاميع الطاقة في مركبات النحاس بين Cu-III3-VI5 و Cu-III5-VI8. تم قياس معامل امتصاص طاقة الفوتون ودرجة الحرارة الأساسية للاستيعاب بالقرب من حافة الامتصاص. تم حساب معاملات اورباخ الاساسية مثل معامل الانحدار الحراري (σ) وطاقة اورباخ ($E_u = kBT$). وجد ان تحليل الاعتماد الحراري لهذه المعاملات يستند على عدة نماذج مع الاخذ بنظر الاعتبار الدور الذي يمكن ان تؤديه انواع مختلفة من مراتب اخرى. ونحن نخلص إلى أن النموذج الذي يحتوي على اثنين من المعاملات المتغيرة يوضح شرح كافي للبيانات لكل المدى الحراري. كما ان صفة الفراغ للزوج المانح القابل للمادة الناتجة عن عملية التحليل الكهربائي (ايون) يوفر ميزات جديدة في هذه المركبات والتي تحتاج إلى مزيد من الدراسة.

ABSTRACT

A modeling program used and have been employed to study the temperature dependence of the Urbach energy in ordered compounds Cu-III3-VI5 and Cu-III5-VI8. Dependence of the absorption coefficient on the photon energy and temperature near the fundamental absorption edge was measured. The characteristic Urbach's parameters such as steepness parameter [σ] and Urbach's energy [$E_u = kBT$] were determined. Analyzing the temperature dependence of these parameters based on the general models, which takes into account the possible role of several different types of disorder. We conclude that the model which contains two variable parameters seems to explain better the data over the whole temperature range studied. The ordered vacancy or the donor acceptor defect pair in the cation sub lattice provides new features in these compounds that need further study.

INTRODUCTION

In the physics of these compounds and in view of its possible applications in optoelectronic devices in the visible range, a great deal of attention has been devoted to the study of the structural, electrical and photoelectrical properties [1]. The optical absorption coefficient at a given temperature in semiconductors and insulators is found to vary exponentially with the incident photon energy just below the band edge [2]. This behavior, referred to in the literature as the Urbach-Martienssen or simply the Urbach rule, can be expressed as follow [3].

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp[-\sigma(E_0 - E)/kBT] \dots\dots\dots(1)$$

where E is the Urbach characteristic energy. This indicates that the logarithm of the absorption coefficient just below the band edge can be approximated by a straight line. Where α_0 and E_0 are the characteristic parameters of the material and σ is the steepness parameter given by equation (2), The steepness parameter, which characterizes the steepness or width of the straight line in the vicinity of the band edge, is described as a function of temperature [3]

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kBT}{h\nu_p} \tanh(h\nu_p / 2kBT) \dots\dots\dots(2)$$

Here, σ_0 is a temperature-independent parameter inversely proportional to the excitation /electron-phonon interaction [4]. The parameter $h\nu_p$, associated with the Urbach tail, is considered to be the energy of phonons involved in the formation of photon absorption edge. Because of the proximity of the experimental $h\nu_p$ with the longitudinal or transverse vibration modes in binary compound semiconductors, it was thought earlier that Urbach tail originates from excitation – phonon interaction that involves one of these modes [3].

Urbach's energy was found to be affected by molecular and stoichiometry in the ternary compound Cu-III-VI2. A modified version model was thereupon proposed [5]. The Urbach energy kBT/σ in Eq. (1), which represents the width of the exponential tail is a direct measure of the temperature-induced and topological disorders [5]. Recently, this energy has also been associated to structured defects in crystalline compounds [6, 7].

We proposed a phenomenological model, an extension of a previous one by Wasim et al. [6], which accounts for the structural-disorder contribution to the Urbach energy

$$E_U(T) = \frac{k_B \Theta_E}{\sigma_0} \left[\frac{1+p}{2} + \frac{N}{\exp(\Theta_E/T - 1)} \right] \dots\dots\dots(3)$$

Where N is a temperature independent-structural disorder and P is a thermal phonon modification term. Θ_E is Einstein's characteristic temperature and is related to the Debye temperature by $D \approx 4\Theta_E/3$. For Cu based ternary compounds with various composition ratios, N was found to decrease with increasing phonon energy whereas P increased. If $\sigma_0 = 1$ obtained above is used, the experimental data can be fitted using Eq. (3). The best fit was obtained with Θ_E , N , and P as represented in the table (1).

More recently, we have used a first principle approach to relate the empirical model by Wasim et al. to the thermal/disorder broadening of a harmonic oscillator with average frequency associated with the measured phonon modes [7]. In this approach we used this equation

$$E_U(T) = \frac{h\nu_p}{2\sigma_0} \coth\left(\frac{h\nu_p}{2k_B T}\right) \dots\dots\dots(4)$$

where $h\nu_p$ encodes the thermal and structural disorder contributions through either the regular modes of the defect free sample or the localized modes produced by disorder. Expression (4) describes very well the temperature dependence of the Urbach energy of Cu-III-VI2 semiconductors on the basis of the single fitting parameter $h\nu_p$ [7]. In CuGaTe2 samples, this value of $h\nu_p$ was found to be quite close to the one obtained from a combined analysis of Raman and infrared spectra [7].

In the present work, we make a comparative study of the applicability of Eqs. (3) and (4) to Cu-III3-VI5 and Cu-III5-VI8 in order to explore new physics introduced by ordered arrays of cations vacancies or donor acceptor defect pairs (DADPs) $[(In, Ga)cu^{+2}, 2Vcu^{-1}]_-$ present in these materials. Such arrays are the reason why these compounds are called 'ordered defect compounds' (ODCs).

RESULTS AND DISCUSSION

For the samples used in this work, the steepness parameter $\sigma(T)$ as a function of temperature was estimated using Eq. (2) and the data calculated is plotted as it is shown in Figure (1) The line represents a fitting curve using Eq. (2), the Urbach energy as a function of temperature in a sample of $CuIn_3Te_5$ [9] is shown in Figure (2), and in samples of $CuIn_5Se_8$ [10], $CuIn_5Te_8$ [11], $CuGa_5Se_8$ [12], in figures (3), (4) and (5). The continuous lines in Figs. are fits of Eq. (3) to the data. The three adjustable parameters Θ_E , N , and P together with $h\nu_p$ of Eq. (2) are given in Table 1. The dashed lines in the figures correspond to fits of Eq. (4) to the data, and the values of the only adjustable parameter $h\nu_p$ are also given in Table 1. For comparison $h\nu_p$ obtained from Eq. (2) is termed as $h\nu_{p1}$, whereas that from Eq. (4) as $h\dot{\nu}_{p2}$. The origin of the values of $h\nu_{p1}$ and $h\dot{\nu}_{p2}$ in $CuIn_3Te_5$ and $CuIn_5Te_8$ [13] and in $CuIn_5Se_8$ and $CuGa_5Se_8$ [14] can be explained by a combined analysis of Raman and infrared spectra [7]. For best fitting we must satisfied $k_B=0.09$ and $\sigma_0 = 1$. Also, the Einstein temperature Θ_E shows

reasonable agreement with the average phonon energy estimated in the temperature dependence of the energy band gap.

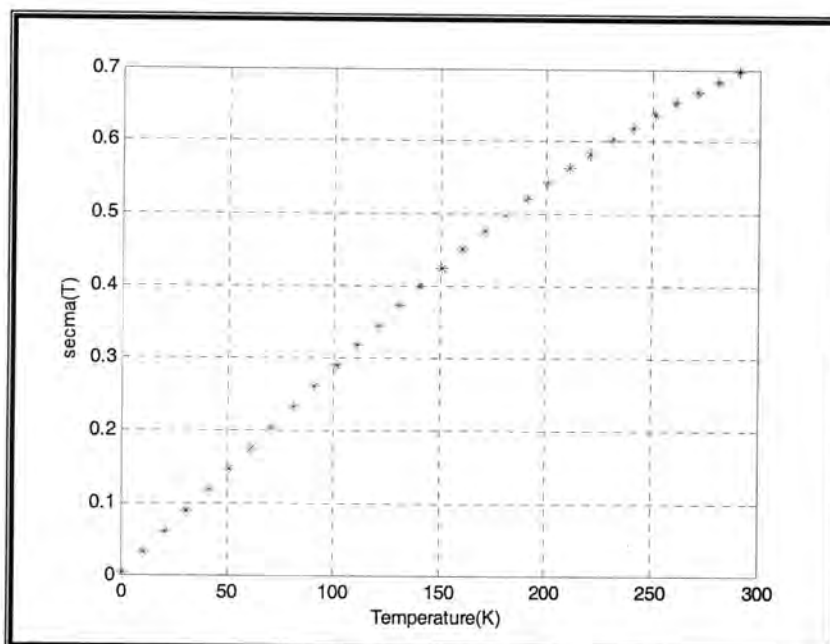


Figure -1: The steepness parameter $\sigma(T)$ as a function of temperature for CuIn_3Te_5 .

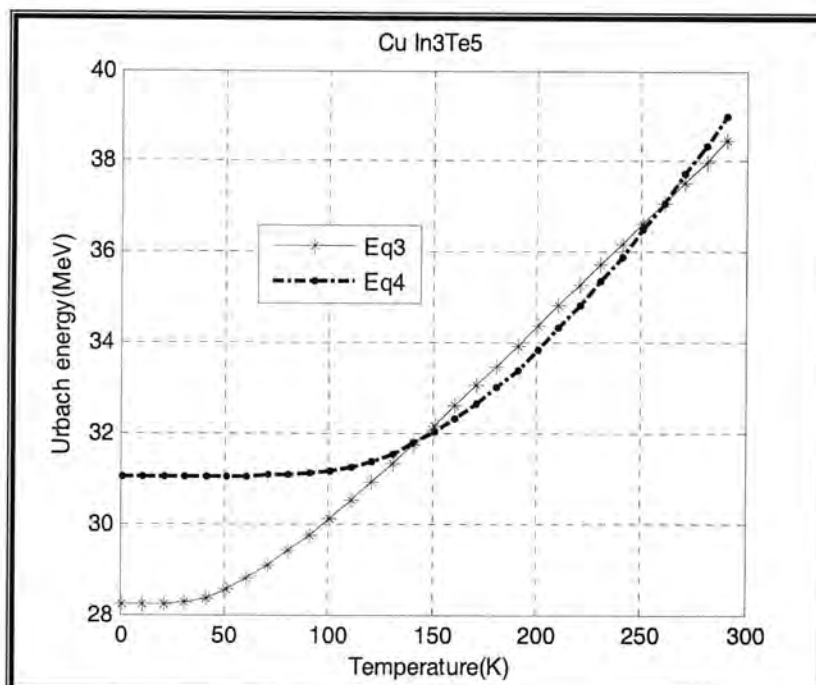


Figure -2: Urbach energy as a function of temperature in a sample of CuIn_3Te_5 . [9]

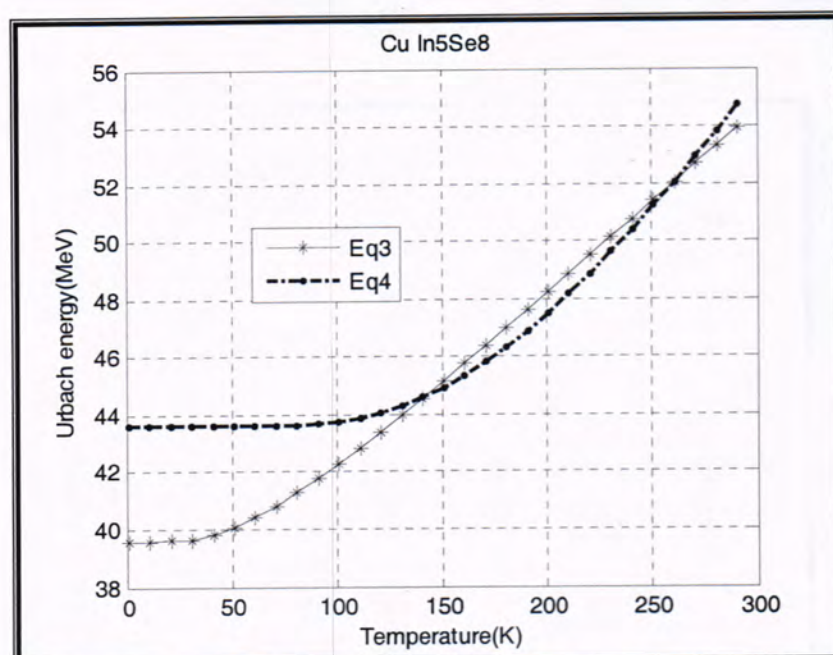


Figure -3: Urbach energy as a function of temperature in a sample of CuIn₅Se₈. [10]

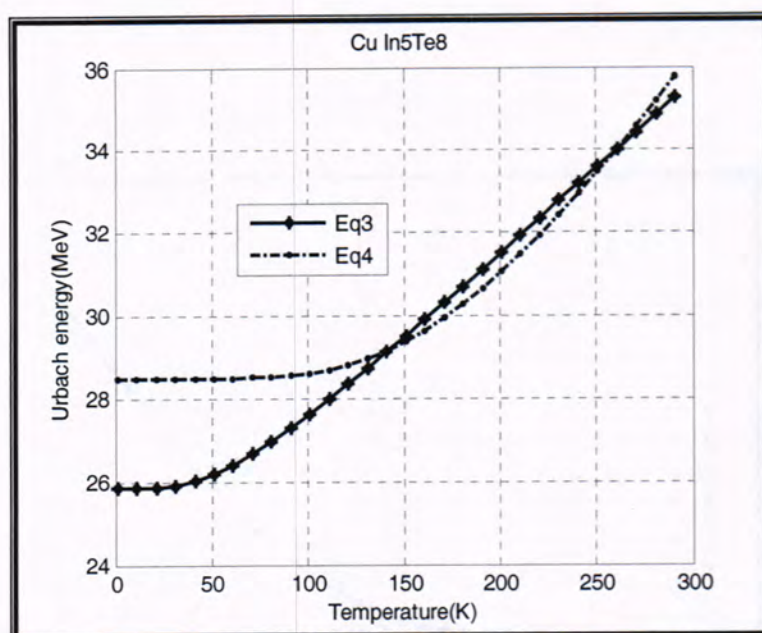


Figure -4: Urbach energy as a function of temperature in a sample of CuIn₅Te₈. [11]

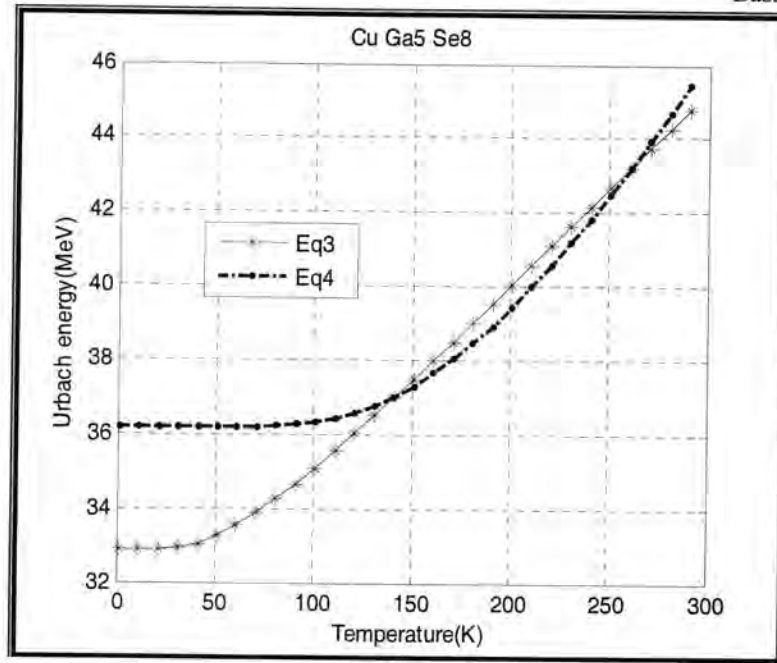


Figure -5: Urbach energy as a function of temperature in a sample of CuGa₅Se₅. [12]

Table -1: Phonon energies and adjustable parameters

compound	$h\nu_p$ 1(MeV)	$h\nu_p$ 2(MeV)	Θ_E (K)	P	N
CuIn ₃ Te ₅	63	62	130	3.80	0.58
CuIn ₅ Se ₈	58	57	162	2.55	0.48
CuIn ₅ Te ₈	45	44	160	1.45	0.57
CuGa ₅ Se ₈	54	57	213	1.72	0.50

From the figures, it is observed that, Urbach's energy data are described quite well by both Eqs. (3) and (4) in the high temperature reign it is observed that at lower T, the former follows the data down to the lowest reported temperature, whereas the latter does it only down to about 150 K. Because of the high values of $h\nu_p$, it is expected from Eq. (4) that the data reached a plateau at relatively high temperatures. Such a behavior is not observed where the theoretical value of $E_U(T)$ from Eq. (4) seems to saturate. This contrasts with what is found in Cu-III-VI₂ semiconductors, in which the temperature dependence of the Urbach energy is described precisely by Eq. (4) down to the lower reported temperatures in samples with high values of $h\nu_p$ [7] and can

also be mentioned with higher value of P and lower of N obtained from the fit of Eq. (3).

We investigated the variation in the absorption tail with temperature for utilizing optical absorption measurements at various temperatures; we determined the band gap energy. The change in the slope of the band edge was explained in terms of the Urbach tail. From the analysis of the temperature dependence of the Urbach tail, we found that the model was more appropriate in explaining the optical absorption process. From the analysis of the variation in the Urbach energy with temperature, we concluded that the effect of thermal disorder was more dominant in terms of the variation of the absorption tail at room temperature than thermally induced or structural/compositional disorder.

REFERENCE

1. P. A. Lee " Optical and Electrical Properties of Layered Materials ",ed., Reidel, Dordrecht, (1976).
2. W. Martienssen," Temperature dependence of the optical energy gap and Urbach–Martienssen's tail in the absorption spectra of the layered semiconductor $\text{Ti}_2\text{GaInSe}_4$ " J. Phys. Chem. Solids 2,257 (1957).
3. A.E. Bakhysov, etal " Urbach-Martienssen's tail in layered ternary semiconductor TiGaS_2 ". *Phys. Semicond.* 12, 320(1978).
4. H. Jeon, J. Ding, A. V. Nurmikko, H. Luo, N. Samarth, J. K. Furdyna, W. A. Bonner and R. E. Nahory "Room-temperature blue lasing action in $(\text{Zn,Cd})\text{Se}/\text{ZnSe}$ optically pumped multiple quantum well structures on lattice-matched $(\text{Ga,In})\text{As}$ substrates", *Appl. Phys. Lett.* 57, 2413(1990).
5. B. Abay, H.S. Güder, & Y.K. Yöğurt " Urbach Rule in PbWO_4 ", *Sol. State Commun.* 112, 489(1999).
6. S. M. Wasim, C. Rincon, G. Marin, P. Bocaranda, Hernandez,Ismardo Bonalde and Ernesto Medina " Effect of structural disorder on the Urbach energy in Cu ternaries ", *Phys. Rev. B* 64, 195101(2001).
7. I. Bonalde, E. Medina, M. Rodríguez, S.M. Wasim, G. Mari'n, C. Rinco'n, A. Rinco'," Urbach tail, disorder, and localized modes in ternary semiconductors" *Phys. Rev. B* 69 ,195201(2004).
8. S. M. Wasim, G. Marin, G.S. Pe'rez and A. E. Mora, " Urbach's tails in the absorption spectra of CuInTe_2 single crystals with various deviations from stoichiometry " *J. Appl. Phys.* 83, 3318(1998).
9. G. Marý'n, S.M. Wasim, C. Rinco'n, G.S. Perez, P. Bocaranda, I. Molina, " Effect of donor-acceptor defect pairs on the electrical and

- optical properties of CuIn_3Te_5 " J. Phys.: Condens. Matter 14 ,997(2002).
10. C. Rinco'n, S.M. Wasim, G. Mari'n, R. Ma'rquez, L. Nieves, G.S. Pe'rez, " Urbach's tail in the absorption spectra of CuIn_5Se_8 and CuGa_3Se_5 single crystals", J. Appl. Phys. 90 ,4423(2001).
 11. C. Rinco'n, G. Mari'n, R. Ma'rquez, L. Nieves, S.M. Wasim, E. Herna'ndez,"Optical properties of the ordered defect compound CuIn_5Te_8 ", J. Phys. Chem. Solids 63 ,581(2002).
 12. G. Mari'n, S.M. Wasim, C. Rinco'n, G.S. Perez, P. Bocaranda, I. Molina," Effect of localized modes in the absorption spectra of CuInTe_2 , CuIn_3Te_5 and CuIn_5Te_8 ", J. Appl. Phys. 95 ,8280(2004).
 13. S.M. Wasim, G. Mari'n, C. Rinco'n, R. Ma'rquez, C. Torres, A. RincR. Ma'rquez, C. Torres, A. Rinc " Temperature dependence of the optical energy band gap in CuIn_3Se_5 and CuGa_3Se_5 " J. Phys. Chem. Solids 64 (2003).

The Effect of the Annealing on the Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Technique

Nada M. Saeed

Department of Physics, College of Science, University of Baghdad,

Received 21/4/2009 – Accepted 5/10/2009

الخلاصة

يعتبر اوكسيد الخارصين (ZnO) احد أشباه الموصلات المهمة لدخوله في العديد من تطبيقات الأجهزة الكهرو بصرية. في هذا البحث، تم تحضير اوكسيد الخارصين على شكل اغشية رقيقة على أرضية زجاجية بدرجة حرارة أساس 400 °C وذلك باستعمال تقنية الرش الكيميائي الحراري، تم تحضير محلول الرش من كلوريد الخارصين بمولارية مقداره 0.1 M/L.

تم دراسة ومناقشة خواص وتركيب الأغشية المحضرة حيث تم فحص الأغشية المحضرة بواسطة حيود الأشعة السينية ومن تحليل النتائج تبين أن جميع الأغشية المحضرة هي نوع متعددة التبلور. (Polycrystalline)، تم حساب الحجم الحبيبي لها عند الاتجاه (002) وكانت قيمته 279 Å.

تم دراسة الخواص البصرية لأغشية ZnO باستعمال مطياف يعمل ضمن الأطوال الموجية المرئية وفوق البنفسجية VIS-UV. اشتملت دراسة الخواص البصرية على تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية للأغشية المحضرة لمدى الأطوال الموجية 300-1100 nm قبل وبعد التلدين، أظهرت الدراسة البصرية بان معدل النفاذية يقترب من 55% عند المدى المرئي ويزداد ليكون الغشاء أكثر شفافية بعد التلدين حيث يقترب من 85%. تم دراسة الثوابت البصرية والتي شملت حساب معامل الانكسار n ، معامل الخمود k ، وثابت العزل الحقيقي ϵ_r والخيالي ϵ_i قبل وبعد التلدين كدالة لطاقة الفوتون عند الأطوال الموجية المذكورة وقد تبين أن للتلدين أثر واضح على الخصائص البصرية للغشاء. تم حساب قيم فجوة الطاقة البصرية وكانت قيمتها 3.3 eV, 3.1 eV لكل من الانتقال الإلكتروني المباشر المسموح والانتقال الإلكتروني الغير مباشر المسموح على التوالي وقد تبين أن قيم فجوة الطاقة البصرية تقل عند التلدين.

ABSTRACT

Zinc Oxide (ZnO) is one of an important semiconductor material for its application in a wide range of optoelectronic devices. In this paper, ZnO was prepared as thin films by using chemical spray pyrolysis technique; the films were deposited onto glass substrate at 400 °C by using aqueous zinc chloride as a spray solution of molar concentration 0.1 M/L, then annealed at 550°C.

The crystallographic structure of the prepared film was analyzed with X-ray diffraction; the results shows that the film was polycrystalline in nature with preferred (002) orientation with grain size equal to 279 Å.

The optical properties of the film were studied using VIS-UV spectrophotometer at wavelength within the range (300-1100) nm. The optical characterization shows that the films have an average transmittance 55% in the VIS regions and become 85% after annealing. The optical constants such as the refractive index (n), extinction coefficient (k), real and imaginary dielectric constants (ϵ_r , ϵ_i) were studied before and after annealing as a function of the photon energy at the mention wavelength, it was noted that the annealing affected on optical properties of the films. The optical energy gap was calculated to be 3.3 eV and 3.1 eV for the direct and indirect allowed transition respectively; these values are reduced after annealing.

Key words: Zinc oxide; Spray pyrolysis; semiconductor oxide.

INTRODUCTION

II – VI compound semiconductors, such as Zinc oxide, is one of transparent conducting oxide (TCO) materials whose thin films attract much interest. It is important material due to its typical properties such as high chemical and mechanical stability and high optical transparency in the visible and near-infrared region, it can be used as antireflection coating layer for solar cells [1].

Zinc oxide (ZnO) is emerging as an important material for optoelectronic applications, it has been proposed to be used as blue-violet optical emission devices, and in the same time it can be used as wide band gap high power devices, surface acoustic devices [2].

Many researches done on zinc oxide by using of various film growth techniques such as thermal vacuum evaporation, sputtering technique, chemical bath deposition, and spray pyrolysis [3]. The spray pyrolysis is a useful alternative to the traditional methods for obtaining ZnO thin films, because of its simplicity, low cost and minimal waste production. The spray pyrolysis process allows the coating of large surface and it is easy to include in an industrial production line. Very limited work has been reported on the preparation of ZnO using chemical bath deposition technique [4].

The structure of ZnO is a mixture of cubic and hexagonal structure depending on the manufacturing conditions. The electronic transport mechanism in polycrystalline thin films strongly depends on their structure (i. e. grain size, grain boundaries, and structure defects). The X-ray diffraction technique was used to determine the crystalline structure and grain size of the thin films [5]. ZnO is on the borderline between a semiconductor and the ionic material. Under most growth conditions, ZnO is an n-type semiconductor, although p-type conductivity of ZnO has also been reported for growth under certain conditions.

ZnO exhibits a wurzite structure (hexagonal symmetry) or rock salt structure (cubic symmetry). However, ZnO crystals most commonly stable with the wurzite structure (hexagonal symmetry) [6, 7, 8].

The optical properties of thin film depend strongly on the manufacturing technique. Two of the most important optical properties; refractive index and the extinction coefficient are generally called optical constants. In many instances researches, the optical constants were measure by examining the transmission through a thin film of the material deposited on transparent substrate. The absorption of radiation that leads to electronic transitions between the valence and conduction bands is split into direct and indirect transitions [9].

ZnO is suitable for an UV photodetector because of its direct wide band gap and large photoconductivity. ZnO epitaxial film-based photoconductive and Schottky type UV photodetector has been demonstrated [10].

MATERIALS AND METHODS

ZnO films were deposited onto glass substrates by spray pyrolysis technique using solution of Zinc Chloride, the molar concentration of the spray solution was 0.1 M/L, the flow rate of solution was 2 ml/Sec and the substrate temperature was held constant at 400 °C, with spray pyrolysis, the solution is sprayed directly onto the substrate; the films also were annealed at 550°C.

Two experimental methods were used for thickness measurements; the "Weighting method" and the "Optical interference fringes method". The Weighting method gives an approximate value for the thickness of the thin films with an error 30 %. A digital balance with accuracy of ($\pm 0.1 \times 10^{-3}$ gm) was used for weighing the needed materials and for measuring the thickness of the prepared films. He-Ne laser of wavelength 632.8 nm was used for measuring the thickness of the films by optical interference fringes method, the thickness of all the prepared films were varied between 380-400 nm.

The X-ray diffraction technique was used to determine the crystalline structure and grain size of the films. X-ray has the following information: Source = Cu-K α radiation of the wavelength ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$), Current = 30 mA, Voltage = 40 kV, Scanning angle (25° to 50°).

The optical properties are conveniently measured; the optical constants of ZnO films were carried out with VIS-UV spectrophotometer by examining the transmission through the prepared film deposited on transparent glass substrate.

RESULTS AND DISCUSSIONS

X-ray diffraction pattern for ZnO thin films

The X-ray diffraction pattern of ZnO thin films deposited at 400 °C, which was obtained with 2θ from 25° to 50 glancing angle, only with one sharp and three small peaks present, as shown in fig. (1). The XRD pattern of the film shows that the film is polycrystalline, crystallized in the wurtzite phase and presents a preferential orientation along the c-axis. The result is in agreement with the literature of American Standard of Testing Materials (ASTM). The strongest peak observed at $2\theta = 34.4^\circ$ ($d = 0.2602 \text{ nm}$) can be attributed to the (002) plane of the hexagonal ZnO. The (100), (101) and (102) peaks were also observed at $2\theta = 31.5^\circ$, 36.2° and 47.5° respectively, as listed in table (1), these peaks are much lower intensity than the (002) peak.

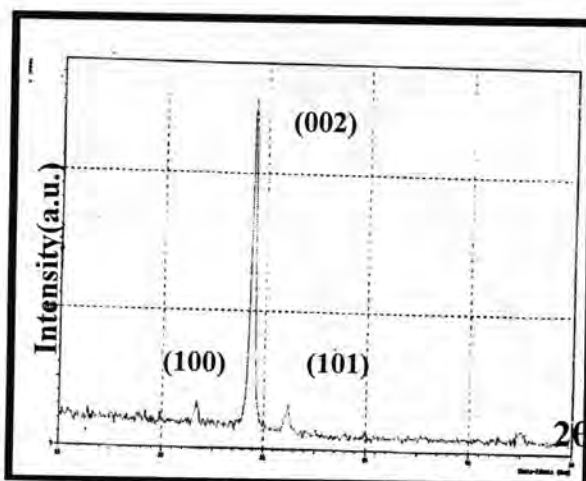


Fig. -1 : X-ray diffraction pattern (XRD) pattern of ZnO thin film before annealing

The different peaks for ZnO film are as well as the corresponding values of the interplanar spacing $d_{(hkl)}$ are in agreement with the standard values of ASTM data, as listed in table (1).

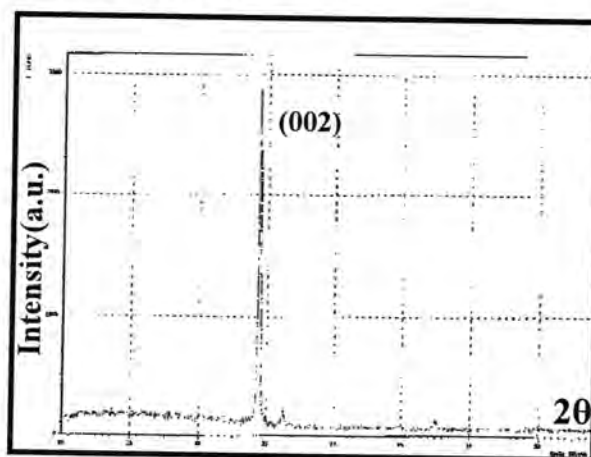


Fig. -2 : X-ray diffraction pattern (XRD) pattern of ZnO thin film after annealing

Table -1 : The value of d for all peaks of ZnO thin film from X-Ray pattern

(hkl)	(2θ) Degree	d ASTM (° Å)	d (XRD) (° Å)
(100)	31.5	2.816	2.815
(002)	34.4	2.602	2.603
(101)	36.2	2.476	2.482

The lattice constant for ZnO thin films was calculated at (002) by using the following relation [11]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a_o^2} \right] + \frac{\ell^2}{c_o^2} \text{-----(1)}$$

The lattice constant (C_0) of the ZnO thin film was calculated at (002) as 5.19 Å, The grain size (G) can be calculated using the Scherrer's formula [12]:

$$G = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \dots \dots \dots (2)$$

Where: ($\lambda = 1.54060 \text{ Å}$) The grain size (crystallite size) is estimated about 279 Å at 002 before annealing. Two peaks are disappear after annealing; as shown in fig. (2).

The Transmission Spectra

The transmission Spectra of ZnO thin films was estimated from VIS-UV spectrophotometer at wavelength within the range (300-1100) nm before and after annealing, the films have highly transparent in the visible range of the electromagnetic spectrum and present a sharp ultraviolet cut-off at approximately 380 nm, as shown in fig. (3). The transmission was increase from 55% to 85% after annealing, it is fairly agrees with the deposited film using chemical bath deposition technique and spray pyrolysis technique [13]. The moderately high transmission of film throughout the UV-VIS regions makes it a good material for applications as antireflection thermal control coating material.

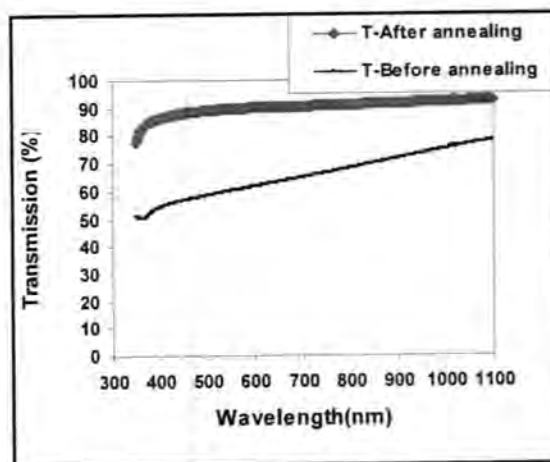


Fig. -3 : The transmission spectra of ZnO thin films before and after annealing

The Absorption Spectra

ZnO films have good absorption at short wavelength region, then the absorption spectra decreased with increasing of the wavelength, as shown in fig. (4), the annealed films showed lower absorbance in same wavelength region.

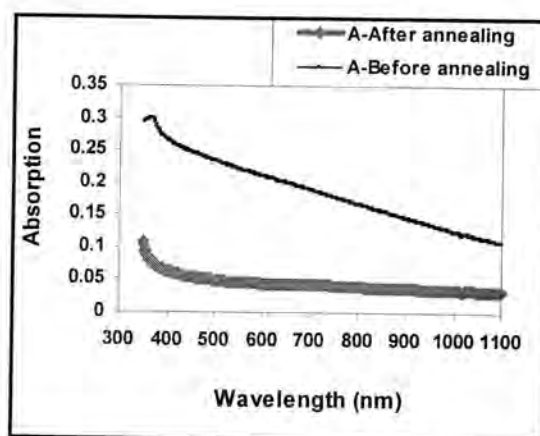


Fig. – 4 : The absorption spectra of ZnO thin films before and after annealing

The absorption coefficient (α) of ZnO film was determined from the absorption measurements, (α) was calculated using the relation; $\alpha = 2.303A/t$ Where A is the absorption, t is the thickness of the film. The absorption coefficient (α) of ZnO film was calculated to be $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ at wavelength equal 370 nm.

Fig. (5) show the absorption coefficient as function of the photon energy; (α) decrease at low photon energy because the probability of the electrical transfer between valance band and the conduction band is very rare and it will increase in the edge of the absorption toward the high energy ($h\nu > 3\text{eV}$) before and after annealing.

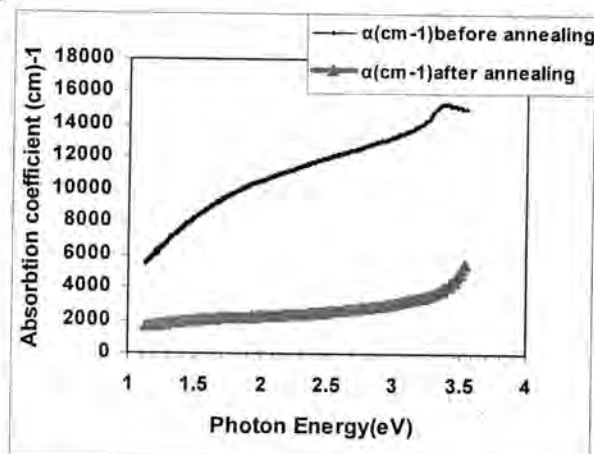


Fig. – 5 : The absorption coefficient of ZnO thin films as a function of the photon energy before and after annealing

The Reflectance Spectra

The reflectance (R) of ZnO film can be calculated from the absorption and the transmission spectrum using the relation; $R + T + A = 1$

Fig. (6) show the reflectance of ZnO film as function of the photon energy, R is almost constant in the range (1.2-3.1) eV then rapid reduction will appear in the range (3.1-3.6) eV of the photon energy, that mean the absorbance of the film will be very little amount at the photon energy less than the value of the energy gap; $h\nu < E_g$.

The absorption will increase when the photon energy be equal the energy gap ($h\nu=E_g$) that because of the electronic transfers between the valance band and the conduction band.

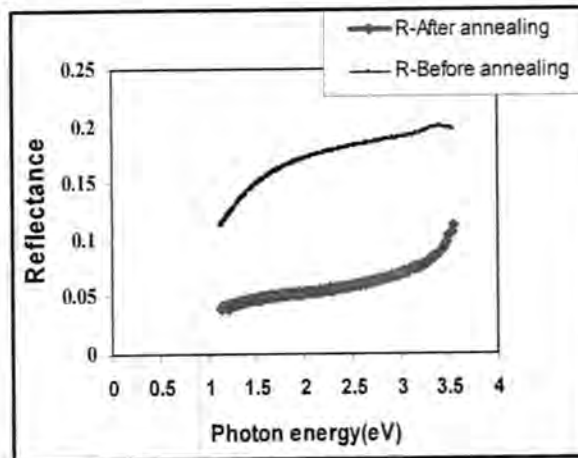


Fig. – 6 : The Reflectance Spectra of ZnO thin films as a function of the photon energy before and after annealing

The Optical Energy Gap

The value of the energy gap (E_g) of ZnO compound as a bulk is equal 3.31 eV^[13] but as thin film it is depend on the manufacturing techniques [4, 14].

The energy gap was estimated by assuming a direct and indirect allowed transition between valence and conduction bands using the fallowing equation [9]:

$$(\alpha h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^r \dots\dots\dots (3)$$

Where A^* is constant, α is the absorption coefficient, $h\nu$ is the incident photon energy, and r is constant which takes the values (1/2, 3/2, 2, and 3) depending on the material and the type of the optical transition whether it is direct or indirect. E_g is determined by extrapolating the straight line portion of the spectrum to $\alpha E = 0$. Fig. (7-a, b) shows the plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, before and after annealing.

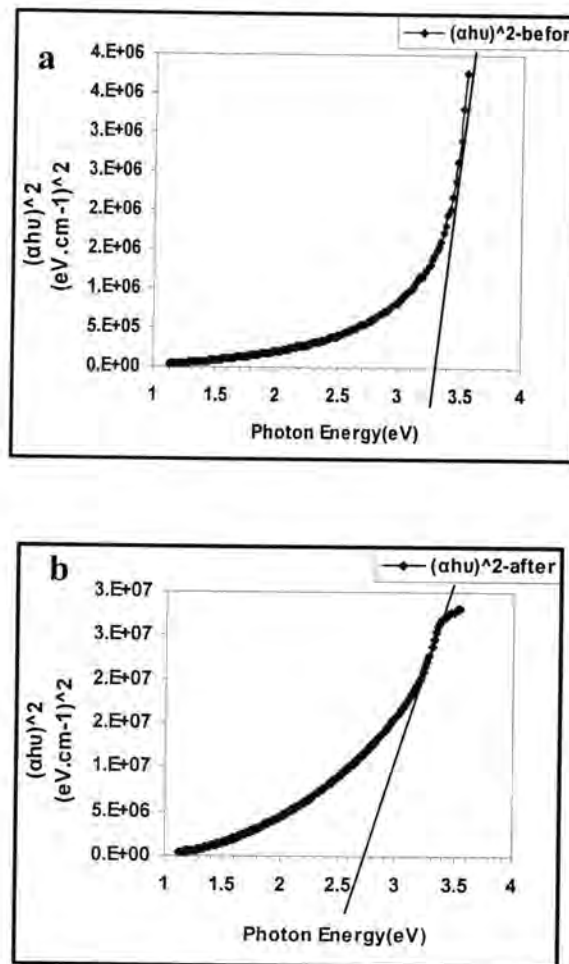


Fig. -7 :

- a : The direct allowed transition energy gap of ZnO thin films before annealing
- b : The direct allowed transition energy gap of ZnO thin films after annealing

From these drawing, the value of the optical energy gap of ZnO thin film is equal 3.3eV for the direct transition between valence and conduction bands before annealing and it become 2.7 eV after annealing; these value are in good agreement with previously reported value [14, 15].

The optical energy gap for the indirect allowed transition of ZnO thin films was calculated from equation (3) using $r=2$, it was 3.1eV before annealing, as show in fig. (8-a). It was observed that the value of the energy gap reduced after annealing to be 2.1 eV, as show in fig. (8- b).

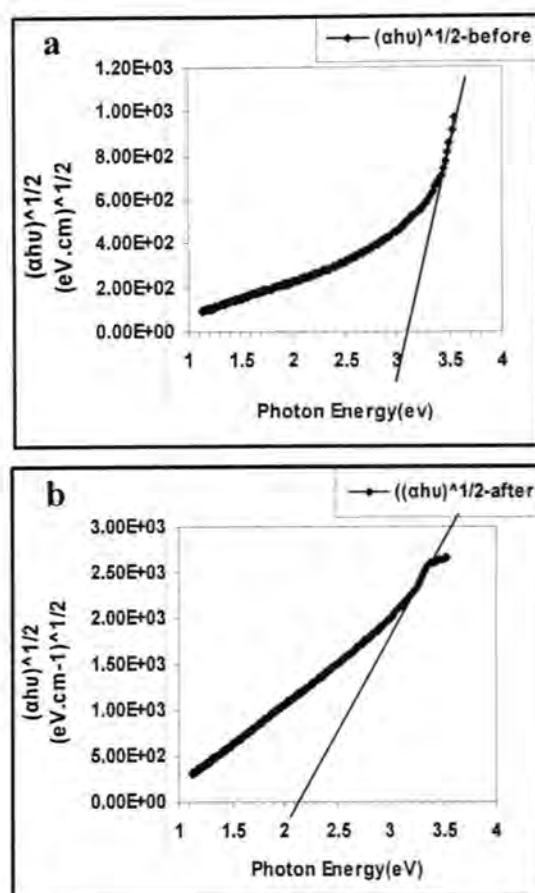


Fig. -8 :

- a- The optical energy gap of ZnO films for the indirect allowed transition before annealing
- b- The optical energy gap of ZnO films for the indirect allowed transition after annealing

Refractive Index (n) and extinction coefficient (k)

The refractive index (n) and extinction coefficient k were determined from a transmittance spectrum as a function of the wavelength within the range 300-1100 nm. The Refractive index can be determined from the following equation [9]:

$$n = [(4R/(R-1)^2) - k^2]^{1/2} - [(R+1)/(R-1)] \text{ ----(4)}$$

where; R is the reflectance.

There is a little decreasing in the refractive index in the visible range; it was estimated 1.98 at 500 nm to 1.86 at 700 nm, as show in fig. (9), these values are nearly close with the reported refractive index values which are lies between 1.68 and 2.09 at 500 nm [13]. The refractive index changes slightly and steadily, also it was observe that the refraction index decrease when film was annealed.

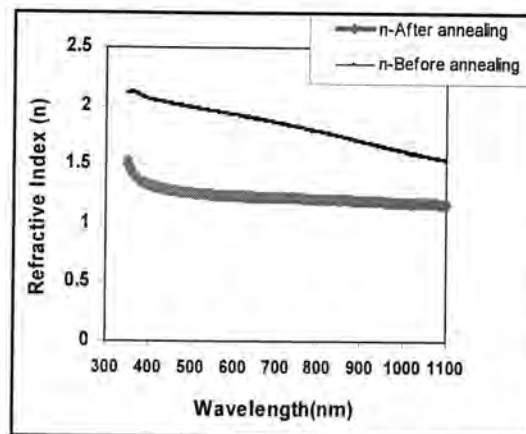


Fig. -9 : The refractive index of ZnO thin films before and after annealing

The extinction coefficient (k) was calculated as a function of the photon energy using the relation [9]:

$$k = \alpha\lambda / 4\pi \text{ -----(5)}$$

The average value of k was in the ranged between 1.40×10^{-2} and 1.50×10^{-2} after annealing where it was ranging between 4.1×10^{-2} to 4.8×10^{-2} before annealing at the same region, as show in fig. (10).

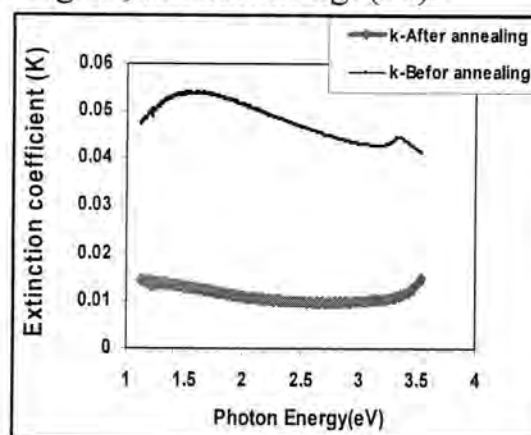


Fig. -10 : The extinction coefficient of ZnO thin films before and after annealing

Photo conductivity (σ_{ph}).

The photo conductivity of ZnO thin films was calculated by using the equation [9]:

$$\sigma_{ph} = \epsilon_i \omega \epsilon_0 \text{ -----(6)}$$

Where: ω ; are the angular frequency, ϵ_0 ; the permittivity of the air, ϵ_i ; the imaginary part of dielectric constant.

The plots of the real and the imaginary parts of the dielectric constant against photon energy are shown in fig. (11-a), (11-b).

a

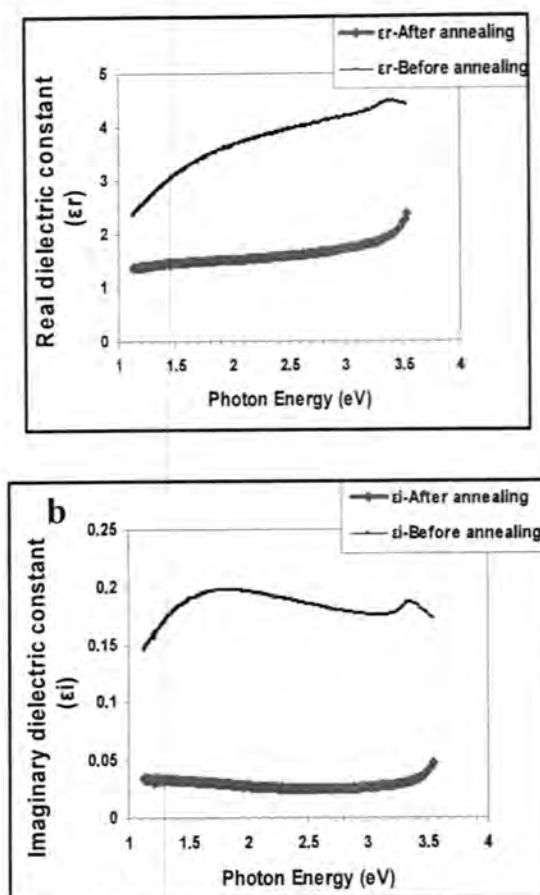


Fig. -11 :

- a- : The real part of dielectric constant of ZnO thin films before and after annealing
 b- : The imaginary part of dielectric constant of ZnO thin films before and after annealing

The photo of conductivity of the film before and after annealing against the photon energy was show in fig. (12).

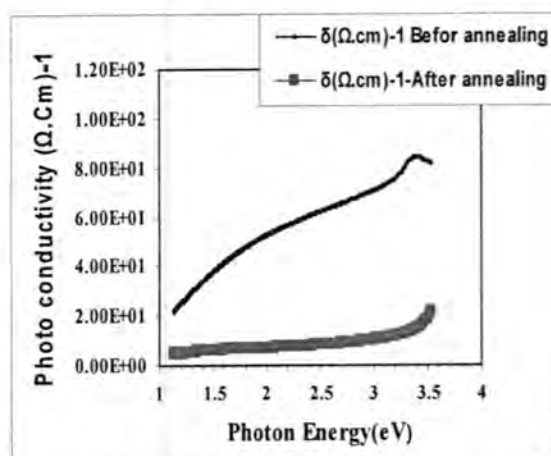


Fig. – 12 : The photo conductivity of ZnO thin films before and after annealing

Highly transparent ZnO thin films were successfully prepared by using spray pyrolysis technique onto hot glass substrate at 400 °C.

The transmittance of the film improved after annealing, the film possesses high transmittance over 85 % in the visible region and it has sharp absorption edge after annealing. It was observed that the prepared films has wide direct band gap, the wide band gap make these films good material for solar cell applications as antireflection coatings.

ACKNOWLEDGMENT

The author would like to acknowledge *Dr. Nadir Al-Habobi* (Prof. in Al-Mustanseria University) and *Prof. khudheir A. Mishjil* (the head of the thin film laboratory in

Al-Mustanseria University) and *Dr. Abdulla. M. Suhail* (the head of the optoelectronics laboratory in Baghdad University) for their useful advice during the work and due to the results analysis.

REFERENCES

1. H. Kim, C. M. Gilmore, "Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures". Appl. Phys. Lett. **V. 76**, p. 259. (2000)
2. Cruz-Vazquez, A., Rocha-Alonzo, F., BurrueI-Ibarra, S.E., Inoue, M. and Bernal R. "Fabrication, Optical properties and applications of undoped chemical bath deposited ZnO thin films" **V. 13**, pp. 89-91. (2001)
3. V. R. Shinde, C. D. Lokhandre, R. S. Mane, S. H. Han, Appl. Surf. Sci. **V. 245**, p. 407(2005).
4. C. Gümmü , O. M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe "Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis ". Journal of Optoelectronics and Advanced Materials" **V. 8**, No. 1. p. 299 – 303. (2006)
5. B. Murate, "Turk. J. Phys. " **V. 28**, pp. 379. (2004)
6. Kim, K., et al., "Realization of p-Type ZnO Thin Films Via Phosphorus Doping and Thermal Activation of the Dopant," Appl.Phys. Lett., **V. 83**, No. 1. p. 63–65. (2003)
7. Todd Steiner, "Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications". Artech House, ISBN 1-58053-751-0. Boston- London. (2004)
8. Z. L. Wang,. "Nanostructures of ZnO Materials Today", **V. 7**, No. 6, p.26. (2004).
9. S. Lindroos and G. Rusu, "J. Optoelectron. Adv. Materials", **V. 7**, No. 2. p. 817. (2005)
10. Liang, S., et al., "ZnO Schottky Ultraviolet Photodetectors," *J. Crystal Growth*, **V. 225**, p. 110–113. (2001)

- 11.M. Ren, Z. Mal, Y. Lu, "*The Effect of The Thermal Annealing On ZnO Thin Films Grown By Pulsed Laser Deposition*", J. Appl. Phys., **V. 88**, No. 1. p. 498. (2000)
- 12.S. Oktik, Prog. "*Cryst. Growth Charact*". V. **17**. pp. 171. (1988)
- 13.B. Zakariya, Journal of Research (Science), **V. 15**, No.4, December. p. 343-350. (2004)
- 14.A. M. Suhail et al." *Study the property of ZnO prepare by sputtering technique*" Third Scientific conference, Baghdad University. pp. 2004-2409, 24-26. (2009)
- 15.K. Yoshino, T. Fukushima, M. Yoneta, J. of Mater. Sci.: Mater. in Electronics **V. 16**.p. 403. (2005)

Vol. 20
No. 5
2009

مجلة علوم المستنصرية

تصدر عن كلية العلوم الجامعة المستنصرية

رئيس التحرير
أ. د. رضا ابراهيم البياتي

مدير التحرير
د. اقبال خضر الجوفي

هيئة التحرير

عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا

أ. م. رمزي رشيد العاني
أ. م. ايمان طارق العلوي
أ. م. ماجد محمد محمود
أ. م. انعام عبد الرحمن ملوكي
أ. م. عوني ادوار عبد الاحد
أ. م. سعد نجم باشخ السعد

الهيئة الاستشارية

عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا

د. مهدي صادق عباس
د. كاظم حسن حسين
د. نعمة محسن الفتلاوي
د. يوسف كاظم عبد الامير
د. حسين اسماعيل عبد الله
د. عامر صديق الملاح
د. نزار ادور ناصر

بسم الله الرحمن الرحيم

تعليمات النشر لمجلة علوم المستنصرية

1. تقوم المجلة بنشر البحوث الرصينة التي لم يسبق نشرها شي مكان آخر بعد إخضاعها للتقويم العلمي من قبل مختصين وبأي من اللغتين العربية او الانكليزية .
2. يقدم الباحث طلبا تحريريا لنشر البحث في المجلة على أن يكون مرفقا بأربع نسخ من البحث مطبوعة على الحاسوب ومسحوب بطابعة ليزيرية وعلى ورق ابيض قياس (A4) مع قرص مرن (Disk) محمل بأصل البحث ويكون عدد صفحات البحث 10 صفحات وبضمنها الاشكال والجداول على ان لا يكون الحرف اصغر من قياس 12 .
3. يطبع عنوان البحث واسماء الباحثين (كاملة) وعناوينهم باللغتين العربية والانكليزية على ورقة منفصلة شرط ان لا تكتب اسماء الباحثين وعناوينهم في أي مكان اخر من البحث ، وتعاد كتابة عنوان البحث فقط على الصفحة الاولى من البحث .
4. تكتب اسماء الباحثين كاملة بحروف كبيرة وفي حالة استخدام اللغة الانكليزية وكذلك الحروف الاولى فقط من الكلمات (عدا حروف الجر والاضافة) المكونة لعنوان البحث ، وتكتب عناوين الباحثين بحروف اعتيادية صغيرة .
5. تقدم خلاصتان وافيتان لكل بحث ، احدهما بالعربية والاخرى بالانكليزية وتطبع على ورقتين منفصلتين بما لا يزيد على (250) كلمة لكل خلاصة.
6. يشار الى المصدر برقم يوضع بين قوسين بمستوى السطر نفسه بعد الجملة مباشرة وتطبع المصادر على ورقة منفصلة ، ويستخدم الاسلوب الدولي المتعارف عليه عند ذكر مختصرات اسماء المجالات.
7. يفضل قدر الامكان تسلسل البحث ليتضمن العناوين الرئيسية الاتية : المقدمة ، طرائق العمل ، النتائج والمناقشة و الاستنتاجات، المصادر، وتوضع هذه العناوين دون ترقيم في وسط الصفحة ولا يوضع تحتها خط وتكتب بحروف كبيرة عندما تكون بالانكليزية .
8. يتبع الاسلوب الاتي عند كتابة المصادر على الصفحة الخاصة بالمصادر: ترقيم المصادر حسب تسلسل ورودها في البحث ، يكتب الاسم الاخير (اللقب) للباحث او الباحثين ثم مختصر الاسمين الاولين فعنوان البحث ، مختصر اسم المجلة ، المجلد او الحجم ، العدد ، الصفحات ، (السنة) . وفي حالة كون المصدر كتابا يكتب بعد اسم المؤلف او المؤلفين عنوان الكتاب ، الطبعة ، الصفحات ، (السنة) الشركة الناشرة ، مكان الطبع .
9. بخصوص اجور النشر يتم دفع مبلغ (25000) عشرون الف دينار عند تقديم البحث للنشر وهي غير قابلة للرد ومن ثم يدفع الباحث (25000) عشرون ألف دينار اخرى عند قبول البحث للنشر وبهذا يصبح المبلغ الكلي للنشر خمسون الف دينار .

المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع
8-1	اكتثار الزعرور <i>Crategus japonica</i> L خارج الجسم الحي هاشم كاظم محمد العبيدي وميساء حامد احمد و كاظم محمد ابراهيم
15-9	تأثير تغيير التركيز على اطياف الامتصاص لصبغة الكومارين بان رشيد علي
26-16	دراسة تأثير المذيب على الكفاءة الكمية للمركبات (1-نفثول)، (2-نفثول) وليد صلاح عبدالوهاب
41-27	معالجة الصور الثابتة بخوارزميات عملية القص علي عبد داود و إلهام جاسم محمد و هدى محمد جواد و لمى ملك شاقولي
48-42	تحضير ودراسة حاجز شوتكي للثنائي (Al-Si) محمد عودة داود
66-49	البقع الشمسية ودورها في تغير درجة الحرارة في العراق بدر جدوع احمد المعموري و احمد حسن عبدالله
72-67	معامل الخشونة ورتبة (صنف) الخشونة لمحطات مختارة في العراق حسن هاشم سلمان و بدور ياسين حمود و أماني إبراهيم محمد

اكثار الزعرور *Crategus japon L* خارج الجسم الحي

هاشم كاظم محمد العبيدي¹ وميساء حامد احمد² و كاظم محمد ابراهيم³
¹ كلية العلوم / الجامعة المستنصرية
^{2,3} كلية العلوم / جامعة النهرين

تاريخ تقديم البحث 2009/5/25 - تاريخ قبول البحث 2009/10/5

ABSTRACT

Shoots about 2cm of hawthorn (*Crategus japon L.*) contained exillary buds excited and cultured on modified MS medium were incubated at $(25 \pm 1^\circ\text{C}$ and 1000 lux light intensity for 16 Hrs/day)

Results showed that sterilizing with 95% ethanol (1-2 minutes), 1.2% NaOCl (10 minutes) and 0.1% HgCl₂ (5 minutes) were the best way for sterilization.

The addition of 2 mg / L BA to the medium significantly increased the average of length (4.25) cm , mean number of leaves (15) , fresh and dry weight of plants (345.00 , 102.50) mg respectively in comparison with other treatments after six weeks of culturing.

الخلاصة

استنصلت العقل بطول 2 سم التي تحتوي على البراعم الجانبية لنبات الزعرور *Crategus japon L.* وزرعت على الوسط الغذائي MS المحور بعد تعقيمها وحضنت تحت ظروف مسيطر عليها (درجة حرارة $25 \pm 1^\circ\text{C}$ وضاءة 1000 لوكس مدة 16 ساعة يومياً). أظهرت النتائج ان الطريقة المفضلة لتعقيم الاجزاء النباتية هي باستخدام الكحول الايثيلي بتركيز 95% لمدة 1-2 دقيقة ثم التعقيم بهايوكلورات الصوديوم NaOCl بتركيز 1.2 % لمدة 10 دقائق يعقبها الغمر بمحلول HgCl₂ بتركيز 0.1 % لمدة 5 دقائق والغسل بالماء المقطر المعقم بعد كل عملية تعقيم. أظهرت نتائج تجربة التضاعف الخضري بان اضافة Benzyl Adenine (BA) بتركيز 2 ملغم/ لتر الى الوسط الغذائي سبب زيادة معنوية في معدل اطوال التفرعات بلغ 4.25 سم ومعدل عدد الاوراق بلغ 15.00 ورقة، معدل الوزن الطري والجاف للمجموع الخضري بلغ 345.00 ، 102.50 ملغم على التوالي بعد ستة اسابيع من الزراعة .

المقدمة

بعد الزعرور Hawthorn من نباتات العائلة الوردية Rosaceae وهو نبات شجري متساقط الاوراق وثماره حمراء قانية تشبه ثمار التفاح الصغيرة، ويوجد حوالي 900 نوع من هذا النبات في اميركا الشمالية، النوع المستعمل طبيا هو الزعرور البري ويعرف علميا باسم *Crategus japon L.*

يمكن استعمال كل من الثمرة والاوراق والازهار في الاستخدامات الطبية فهو يستخدم كمقوي بصورة عامة وموسع لشرايين القلب ومخفض لضغط الدم ويستعمل في خذلان القلب ومعالجة الذبحة الصدرية وتصلب الشرايين ونوبات تسارع القلب (1). كما ان الثمار غنية بفيتامين (C) وحامض الستريك والتارتريك والنبات مدرر للبول وموقف للنزيف ومضاد للمغص ومسكن للالام .

ومن المواد الفعالة التي يحتويها الزعرور هي الكلايكوسيدات (الفلافينويد) سابونين، Isoquercitrin ، Luleoin (2).

ينمو الزعرور بشكل طبيعي في الجزر البريطانية وفي كل الاقاليم المعتدلة في نصف الكرة الشمالي. ويصعب الحصول على هذا النوع من الزعرور في العراق لعدم اهتمام اصحاب المشاتل باكثاره بسبب قلة الطلب عليه كشجرة فاكهة.

ان تقنية زراعة الانسجة مستخدمة في الاكثار الخضري السريع لكثير من اشجار الفاكهة والمحاصيل البستانية، فقد تم اكثار اصلين من اصول الحمضيات من قبل (3)، وقام (4) باكثار اصول الكمثرى، (5) باكثار اشجار السدر، (6) باكثار الحمضيات، (7) باكثار بعض اصول التفاح، فضلاً عن استخدام هذه التقنية في الدراسات الخاصة بفسلجة النبات والوراثة والكيمياء الحياتية وتربية وتحسين النبات... الخ (8). لذا فان هدف البحث هو توظيف تقنية زراعة الانسجة في اكثار هذا النبات من خلال تحديد افضل الاوساط الغذائية الملائمة لعملية النمو الخضري .

المواد وطرائق العمل

اجري البحث في مختبر زراعة الانسجة التابع لقسم التقنيات الاحيائية / كلية العلوم / جامعة النهرين

1. الاجزاء النباتية المستخدمة :

تم الحصول على نبات الزعرور البري *Crategus japonica* L من احد المشاتل الاهلية بعد استيراده من احدى الدول المجاورة. اخذت عقل غضة من اشجار الزعرور التي تم تصنيفها من قبل د.علي الموسوي/ جامعة بغداد/ كلية العلوم. ووضعت تحت الماء الجاري مدة ساعة لازالة الاتربة والاوساخ وجرى بعد ذلك اخذ عقل بطول 2سم تحتوي على برعم جانبي يقع في ابط الورقة.

2. تعقيم الاجزاء النباتية:

غسلت الاجزاء النباتية المأخوذة بالماء والصابون عدة مرات للتخلص من الاتربة والمواد العالقة بها. ثم غمرت بالكحول الايثيلي C_2H_5OH بتركيز 95% مدة 1-2 دقيقة مع التحريك المستمر ثم غسلت بالماء المقطر المعقم، حضر محلول $NaOCl$ بالتركيز (0، 0.6، 1.2، 1.8، 2.4)% وبواقع 50 مل لكل تركيز ثم جرى تغطيس الاجزاء النباتية بالتركيز اعلاه مع التحريك المستمر لمدة 10 دقائق ثم غسلت بالماء المقطر المعقم ثلاث مرات لضمان ازالة التأثير الضار للمادة المعقمة وبعدها عقت الاجزاء النباتية بغمرها بمحلول كلوريد الزئبق $HgCl_2$ بتركيز 0.1% مع التحريك المستمر لمدة (5) دقائق ثم غسلت بالماء المقطر المعقم ثلاث مرات للتخلص من اثار المادة المعقمة علماً ان هذه المادة من المواد المسرطنة ولذلك يجب اخذ الحيطة والحذر عند استخدامها في التعقيم وقد اجريت عمليات التعقيم داخل جهاز تعقيم الهواء الطبقي *Laminar air flow- cabinet* ثم نقلت الى اطباق بتري معقمة تحتوي على ورق ترشيح معقم لاستئصال الاجزاء النباتية المراد زراعتها في الوسط الغذائي وقد استخدم 10 مكررات لكل تركيز من تركيز $NaOCl$ وحضنت الزروع في الحاضنة بدرجة حرار $25 \pm 1^\circ C$ وأضاءة 1000 لوكس مدة 16 ساعة يومياً. أخذت النتائج بعد 10 أيام من الزراعة.

3. الوسط الغذائي المستخدم :

استخدم الوسط الغذائي (9) وأضيف اليه السكر ومصدر الطاقة والفيتامينات ومنظمات النمو الاخرى وكما مبين بالجدول (1)، وأكمل الحجم للوسط الغذائي الى لتر واحد ومزجت مكونات الوسط بشكل جيد ثم عدل الاس الهيدروجيني الى 5.7 ± 0.1 باستخدام هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ واحد عياري وحامض الهيدروكلوريك HCl واحد عياري وبعد ذلك أضيف الأكر بمقدار 7غم/لتر الى الوسط وتم تسخينه باستخدام جهاز التسخين الهزاز (*Hotplate stirrer*) الى درجة الغليان ثم جرى توزيعه في قناني الزراعة (*universal tubes*) بواقع 10سم³ / قنينة اغلقت القناني بالأغطية المقاومة للحرارة وجرى تعقيمها بجهاز التعقيم (*Autoclave*) بدرجة حرارة $121^\circ C$ وضغط 1.04 كغم/سم² مدة 20 دقيقة. وبعد تعقيمها تركت القناني في اماكن خاصة لتبرد ويتصلب الوسط الغذائي في درجة حرارة الغرفة ويصبح جاهز للزراعة.

جدول-1: مكونات الوسط الغذائي المستخدم في مرحلة انشاء الزروعات

ت	المادة	التركيز (ملغم/لتر)
1.	أملاح MS	قوة كاملة
2.	Thiamin- HCl	10
3.	Pyridoxine HCl	10
4.	Nicotinic acid	5
5.	Glycine	2
6.	بنزل ادنيين BA	1
7.	Inositol	100
8.	Sucrose	30000
9.	Agar-Agar	7000
10.	الرقم الهيدروجيني	5.70

4. زراعة الاجزاء النباتية:

أخذت الاجزاء النباتية المعقمة ووضعت في اطباق بتري معقمة داخل جهاز تعقيم الهواء الطبقي وتم قطع جزء من طرفي كل عقدة للتخلص من اثار المادة المعقمة التي دخلت في انسجة العقدة عند تعقيمها بحيث يكون طولها 1-1.5 سم. ثم زرعت الاجزاء النباتية في الوسط الغذائي بصورة عمودية وبمعدل عقدة واحدة في كل قنينة علماً ان جميع العدد المستخدمة من ملاقط وشفرات وأطباق بتري وغيرها قد جرى تعقيمها بجهاز التعقيم على درجة حرارة 121°م وضغط 1.04 كغم/سم² مدة ساعة مع استعمال الكحول الايثيلي بتركيز 95% ومصباح بنزل لاستخدامه في حرق نهايات الشفرات والملاقط بعد كل عملية زراعية.

5. تجارب التضاعف الخصري:

استخدمت النموات الناتجة من مرحلة انشاء الزروعات في تجارب التضاعف الخصري حيث قطعت النموات الخضرية الى قطع صغيرة ومتجانسة بطول 1-1.5 سم وزرعت على نفس الوسط الغذائي المستخدم في انشاء الزروعات مع اختلاف بتركيز BA حيث استخدمت التراكيز (0، 1، 2، 3، 4) ملغم/لتر ووزع الوسط الغذائي في قناني الزرعة بواقع جزء نباتي واحد في/ قنينة وبواقع 10 مكررات لكل تركيز. حضنت الزروعات في نفس الظروف السابقة. أخذت النتائج بعد 6 أسابيع من الزراعة من حيث أطوال النباتات وعدد الاوراق والوزن الرطب والجاف للمجموع الخصري.

6. التحليل الاحصائي :

نفذت التجارب باستخدام تصميم القطاعات العشوائية الكاملة RCBD وجرى تحليل النتائج ومقارنتها احصائياً بموجب اختبار LSD على مستوى احتمال 0.05 (10).

النتائج والمناقشة

1. تعقيم الاجزاء النباتية:

يوضح الجدول (2) تأثير التراكيز المختلفة من محلول هايبيكلورات الصوديوم NaOCl المستخدم في تعقيم الاجزاء النباتية. فقد أظهرت معاملة المحاييد control اعلى نسبة تلوث بلغت 80% وأظهرت معاملة 0.6 % NaOCl نسبة تلوث بلغت 40 % في حين أظهرت المعاملتان 1.2 ، 1.8 % NaOCl عدم وجود اي نسبة للتلوث وأظهرت معاملة 2.4 % NaOCl نسبة تلوث بلغت 60 % . اما معدل نسبة نجاح الاجزاء النباتية المزروعة فقد اعطت معاملة المحاييد نسبة نجاح 40% على الرغم من تلوثها ، وارتفعت نسبة النجاح الى 60% في المعاملتين (0.6 ، 1.8) % NaOCl . وازدادت نسبة النجاح الى 70 % في معاملة التركيز 1.2 % NaOCl ثم انخفضت الى 40 % في معاملة 2.4 % NaOCl .

ومن هذا يتضح ان المعاملتين 1.2، 1.8 % NaOCl لم تعطى اي نسبة تلوث، كما انها اعطت اعلى نسبة نجاح للاجزاء النباتية المزروعة بلغت 70، 60 % على التوالي اما المعاملة 2.4 % NaOCl فعلى الرغم من زيادة التركيز فانها اعطت نسبة تلوث بلغت 60 % وهذا ربما يفسر على ان التراكيز العالية من NaOCl قد تتحول الى تراكيز سمية قاتلة ادت الى موت الاجزاء النباتية المزروعة وانخفاض نسبة النجاح الى 40 % مما سهل من مهاجمة الاحياء المجهرية للاجزاء المزروعة بعد موتها وزيادة نسبة التلوث الى 60 % وعليه فان التعقيم بالكحول الايثيلي 95 % لمدة 1-2 دقيقة ثم تعقيمها بـ NaOCl بتركيز 1.2 % لمدة عشر دقائق ثم غسلها بالماء المقطر المعقم لثلاث مرات على التوالي يعقبها الغمر بمحلول HgCl₂ بتركيز 0.1 % لمدة 5 دقائق وغسلها بالماء المقطر المعقم ، يعتبر افضل طريقة للتعقيم وان هذه النتائج تتفق مع ما توصل اليه الكثير من الباحثين في استخدام الكحول الايثيلي ثم NaOCl يعقبها HgCl₂ بتركيز 0.1 % في تعقيم الاجزاء النباتية لكن الفترة الزمنية للتعقيم وتركيز NaOCl يختلف باختلاف اجناس الفاكهة وهذا ما أكدته (11) في دراسته على التفاح و(12) على كرمات العنب و(13) على اشجار البشملة.

جدول 2- تأثير التراكيز المختلفة من NaOCl في التعقيم ونسبة النجاح في نمو الاجزاء النباتية

معدل نسبة النجاح %	معدل نسبة التلوث %	% NaOCl
40	80	0
60	40	0.6
70	0	1.2
60	0	1.8
40	60	2.4

2. التضاعف الخضري :

تبين النتائج في الجدول (3) تأثير التراكيز المختلفة من BA في الصفات المدروسة ففي معدل اطوال التفريعات اظهرت النتائج تفوق التركيز 2 ملغم / لتر BA معنوياً على جميع التراكيز الاخرى اذ بلغ المعدل 4.25 سم ولم تختلف معنوياً عن معاملة 3 ملغم / لتر BA التي بلغ معدل الطول فيها 3.40 سم اما اقل المعدلات فكان في معاملة التركيز 1 ملغم / لتر BA قد بلغ معدل الطول 2.52 سم. وبالنسبة لمعدل عدد الاوراق فقد اعطى التركيز 2 ملغم/ لتر BA أعلى معدل بلغ 15.00 ورقة واختلف معنوياً عن جميع التراكيز الاخرى وكانت معاملة المحايد قد اعطت اقل معدل لعدد الاوراق بلغ 9.00 ورقة. وفي معدل الوزن الطري للمجموع الخضري كانت معاملة 2 ملغم / لتر BA قد اعطت اعلى معدل بلغ 345.00 ملغم واختلف معنوياً عن جميع التراكيز الاخرى وكانت اقل المعدلات في معاملة التركيز 1 ملغم / لتر اذ بلغ المعدل 182.5 ملغم وفي معدل الوزن الجاف للمجموع الخضري اعطت معاملة 2 ملغم / لتر BA اعلى المعدلات بلغ 102.5 ملغم واختلف معنوياً عن جميع المعاملات الاخرى في حين اعطت معاملة المحايد اقل المعاملات وبلغ 51.25 ملغم.

جدول-3: تأثير التراكيز المختلفة من الـ BA في التضاعف الخضري للأجزاء النباتية المزروعة للزعرور
Crategus japon L.

تراكيز الـ BA ملغم/ لتر	معدل اطوال النباتات (سم)	معدل عدد الاوراق	معدل الوزن الطري للمجموع الخضري (ملغم)	معدل الوزن الجاف للمجموع الخضري (ملغم)
0	2.92	9.00	192.50	51.25
1	2.52	10.75	182.50	57.50
2	4.25	15.00	345.00	102.50
3	3.40	11.75	235.00	56.25
4	2.55	9.50	190.00	52.50
0.05L.S.D	0.99	3.96	104.95	33.26

ومن هذا يتضح ان التركيز 2 ملغم / لتر BA قد أعطى اعلى المعدلات في معدل اطوال النباتات ومعدل عدد الاوراق ومعدل الوزن الطري والجاف للمجموع الخضري وهو نتيجة طبيعية لتأثير الـ BA في انقسام واتساع الخلايا اذ انه يؤثر بشكل ايجابي في نمو السيقان والاوراق وتطور البراعم كما انه يؤثر في تكوين الانزيمات كإنزيمات التركيب الضوئي ويؤثر في نمو ونشوء البلاستيدات الخضراء (14). وهذا يتفق مع ما وجدته بعض الباحثين (15) ان هناك علاقة طردية بين معدل النمو والتضاعف وبين تركيز الـ BA الى حد معين ويقل مع انخفاض تركيزه في الوسط الغذائي ، صورة (1).

ان التراكيز العالية من BA (3، 4) ملغم/ لتر قد أعطت زيادة في معدل الصفات المدروسة مقارنة بمعاملة المحاييد لكنها اقل من الزيادة عند التركيز 2 ملغم/ لتر ثم ان النباتات المتكونة اصبحت شاحبة وغير طبيعية بعد فترة من الوقت مقارنة بالتركيز 2 ملغم/ لتر وربما يعزى السبب الى ان التراكيز العالية تعد ذات تأثير سمي اذ ان تجمع مثل هذه المواد بتركيز كبيرة يؤدي الى زيادة في عمليات هدم مكونات الخلية مثل الكلوروفيل نسبة الى بناءها وهذا ما اكده (16).

وبذلك فان اضافة الـ BA في هذه المرحلة يعد ضرورياً كاحد الساييتوكاينينات المستخدمة بمدى واسع في اثمار التفاح (11)، الكمثرى (17)، الخوخ (18) والاجاص (19).

نستنتج من هذا البحث امكانية توظيف تقنية زراعة الانسجة في الحصول على اعداد كبيرة من نباتات *Crategus japon L.* التوصيات:

1. اجراء عمليات التجذير والأقلمة لاتخاذها كمصادر دائمية لغرض اجراء بحوث المستخلصات الطبية التي يحتويها هذا النبات.
2. نوصي باستخدام الكالس الناشيء من اجزاء مختلفة من هذا النبات لغرض استخلاص المركبات الثانوية التي يحتويها الكالس لاستخدامها كمواد طبية لمعالجة الكثير من الامراض الشائعة.

صورة -1: تأثير التراكيز المختلفة من BA (0، 1، 2، 3، 4) من اليسار الى اليمين في الصفات المدروسة



المصادر

1. الزبيدي، زهير نجم، هدى عبد الكريم بابان، فارس كاظم فليح. دليل العلاج بالاعشاب الطبية العراقية (1996).
2. المنظمة العربية للتنمية الزراعية. النباتات الطبية والعطرية والسامة في الوطن العربي (1988).
3. العبيدي، هاشم كاظم محمد، عبد الجاسم محسن جاسم الجبوري، أسعد خالد عثمان. اكثار اصليين من اصول الحمضيات خارج الجسم الحي. مجلة البحوث الزراعية العربية/ المنظمة العربية للتنمية الزراعية. المجلد 5. العدد 1 ص 105-123 (2001).
4. الجبوري، عبد الجاسم محسن جاسم، محمد خزعل حميد وعلي عبد الامير مهدي اكثار اصول الكمثرى باستخدام تقنية زراعة الانسجة. مجلة الزراعة العراقية. المجلد 2 العدد 2 ص 68-82 (1997).

5. خير الله، حسام سعد الدين محمد. الاكثار الخضري لاشجار السدر (النبق) *Zizyphus spina - chriti wild* بواسطة تقنية زراعة الأنسجة النباتية، رسالة ماجستير، كلية الزراعة، جامعة بغداد، العراق(1997).
6. Singh,S., Ray, B.K., Bahttacharryya, S. & Deka, P.C. " In Vitro propagation of *C. reticulata* Blanco and *C. lemon* Burm F. Hort Science; 29(3): 214-216(1994).
7. غزال، محمد عبد النبي اكثار بعض اصول التفاح خضريا باستخدام تقنية زراعة الانسجة النباتية، رسالة دكتوراه، كلية الزراعة، جامعة بغداد، العراق(1997).
8. Murashige, T. Plant propagation through tissue culture." Annu. Rev. plant. Physiol. 25: 135-166(1974).
9. Murashige, T.and Skoog, F. ArRevise medium for Rapid Growth and Bioassay with Tabacco Tissue cultures. Physiol – plant. 15:473 – 497(1962).
10. الراوي، خاشع محمود ومحمد خلف الله عبد العزيز. تصميم وتحليل التجارب الزراعية، جامعة الموصل- العراق(1980).
11. Skirvin, R.M., Kouider,M., Kourge. H. & Korban, S.S "Apple (*Malus domestica* Burk b) In: Bajaj. Y.P.S (ed) Biotechnology in Agriculture and Forestry" Vol. 1,Tress, Springer, Berlin. Heidlebry, Ny.183. 198(1986).
12. Bhat, S. R. & Chandel, K.P.S., "Anovel technique to overcome browning in tissue culture. Plant Cell Roperts",. 10: 358-361.13(1991).
13. Yang, YQ., Chen, GL.& Tang Dy, The culture of shoot tip from loqnat seedling. Plant physiol". Commun. 2: 39-40(1982).
14. Duttagupta, S and yasuomiibaraki. Plant Tissue Culture Engineering yamaguceri: Univ. Dep. of Biol. Scien. Japan(2008).
15. Lane, W. D & Mc Dougald " Shoot tissue culture of apple Comparative response of five cultivars to cytokinine and auxin, Can. J., plant., Sci., 62: 689- 694(1982).

16. محمد، عبد العظيم كاظم ومؤيد احمد اليونس . اساسيات فسيولوجيا النبات، الجزء الثالث ، كلية الزراعة، جامعة بغداد، العراق(1991).
17. Chevreau, Shirvin, E. R. M., Abu Qaouda, H.A., Korban S.S., & Sullivan, J. G.. Adventitious shoot regeneration from leaf tissue of three pear (*pyrus sp.*) cultivars in vitro, *plant Cell., Rept.* 7: 688 – 691(1989).
18. Hammerschlage, F.A, Bauch G.R & Scorza, R.. " Factors in fluencing in vitro multiplication and rooting of peach cultivars" *Plant cell Tiss. and Org. Cult.* 8 :235- 242(1987).
19. Cheng, T. Y., "Micropropagation of clonal fruit tree rootstocks". *Compact Fruit Trees*, 12: 127 – 137(1979).

تأثير تغيير التركيز على اطياف الامتصاص لصبغة الكومارين

بان رشيد علي
الجامعة المستنصرية / كلية العلوم / قسم الفيزياء

تاريخ تقديم البحث 2009/2/17 - تاريخ قبول البحث 2009/10/5

ABSTRACT

This research deals with a spectroscopy study of coumarin dye (C102) in chloroform solvent in different concentrations (5×10^{-4} , 1×10^{-4} , 5×10^{-5}) mole/L.

It also studies the effect of changing concentration on the characteristics of absorption spectrum of this dye.

We notice there is an increase in the intensity and the width of absorption band with the increasing of concentration.

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة طيفية لمحلول صبغة الكومارين (C102) في مذيب الكلوروفورم وبعده تراكيز $(5 \times 10^{-4}, 1 \times 10^{-4}, 5 \times 10^{-5})$ mole/L ودراسة تأثير تغيير التركيز على خصائص طيف الامتصاص لهذه الطبقة. حيث لوحظ زيادة الشدة النسبية لطيف الامتصاص بزيادة التركيز. كما ان حزم طيف الامتصاص تكون عريضة ويزداد عرض الحزمة بزيادة التركيز.

المقدمة

ان الصبغات الليزرية هي أنظمة جزيئية تحتوي على اواصر مزدوجة ومتراكبة (Conjugated double bands) [1].

وتتملك عادة حزم امتصاص قوية في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية من الطيف وعندما تثار بضوء ذي طول موجي ملائم تظهر اطياف التفلور ضمن نطاق واسع وشديد. اي ان هذه المواد لها امكانية اظهار الفعل الليزري عند الاطوال الموجية التفلورية.

الوسط الفعال في ليزر الصبغات العضوية هو عبارة عن مادة متفلورة عضوية. وتتم اثاره مثل هذه المواد بوساطة الضخ البصري مثل الضخ بوساطة المصابيح الوميضية المصممة بصورة خاصة لانتاج قدرة خرج عالية وذات فترة زمنية قصيرة لبناء النبضة [2].

اضافة الى ذلك فان ليزر الصبغة يمتلك كفاءة تحويلية عالية لذلك يمكن الحصول منه على نبضة قصيرة وكما في المعادلة

$$Y_{gain} = 1 / \Gamma \quad \dots(1)$$

حيث ان

Γ : زمن النبضة ، Y : الكسب

ويمكن ان تصل هذه النبضات الى النانوثانية والبيكوثانية لذا فان ليزر الصبغة سوف يقضي على الكثير من المعوقات التي تقف امام الدراسات الطيفية التي تحتاج الى قدرة تحليل عالية، بالاخص في مجال تخصيص العناصر، وفصل النظائر وكذلك في مجال التطبيقات الصناعية الطبية.

الجزء النظري

1. انواع الصبغات

تصنف الصبغات عادة الى مجاميع حسب طول الموجة لمدى الاشعاع الذي تبعثه حيث تبعث كل مجموعة مدى معين من الطيف وذلك اعتمادا على تركيبها الكيميائي [3].

1. صبغات بولي اثيلين (Polyethylene) ويقع انبعاثها في المنطقة الحمراء او تحت الحمراء القريبة ويتراوح ما بين (700-1000)nm.

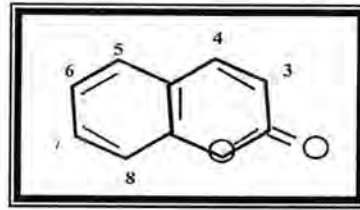
2. صبغات الزانثين (Xathen): ويقع انبعاثها في المنطقة المرئية ويتراوح مداه (500-700)nm.

3. صبغات الكومارين (Coumarin) ويقع انبعاثها في المنطقة (Blue-green) ويتراوح مداه (400-500)nm.

4. الصبغات الوميضية (Scintillator): ويقع انبعاثها في المنطقة فوق البنفسجية بطول موجي اقل من (400)nm.

2. صبغات الكومارين

وهي من المركبات المتعددة الحلقات (Hetrocyclic compounds) حيث تمتلك حلقتين (Bicyclic) تشكلان القوام الاساس لها [4, 5] ويوضح الشكل (1) التركيب الجزيئي لها.



شكل -1: التركيب الجزيئي لصبغة الكومارين

وتصنف مركبات الكومارين اعتماداً على المجموعة البديلة في الموقع (7) جذر الامين (NH_2) او جذر الاسيتوكسيل (CH_3COO) او جذر الهيدروكسيل (OH) [5, 6].

3. العوامل المؤثرة على خصائص الصبغات الليزرية

هنالك العديد من العوامل التي تؤثر بشكل مباشر او غير مباشر على خصائص الصبغات الليزرية مثل:

1. تأثير التركيب الجزيئي للمركب الليزري
 2. تأثير الامتصاص الذاتي
 3. تأثير التركيز
 4. تأثير المذيب
 5. تأثير التجمعات لجزيئات الصبغة
- اضافة الى العديد من العوامل الاخرى، سندرس في هذا البحث تأثير التركيز على الخصائص الطيفية للصبغات الليزرية.
- عند سقوط ضوء احادي الطول الموجي على مادة فان شدة الضوء الممتص دائماً تكون اقل من شدة الضوء الساقط لأن شدة الضوء الساقط تضعف أو تختزل بوساطة:

1. الانعكاسات عند سطح الهواء- النموذج.
2. تشتت الشعاع بواسطة مادة معلقة معينة موجودة في الوسط.
3. امتصاصية مباشرة في كل جزء من المادة ذي السمك المتجانس وبكميات متساوية حيث تعتمد كمية الضوء الممتص على:

- أ. تركيز المادة الممتصة (C) بوحدة (mole/litter).
 ب. طول المسار للوسط الممتص (L) بوحدة (cm).
 ت. معامل الامتصاص المولاري (ε) (mole/litter.cm).
 وهذا يعتمد على الطبيعة الفيزيائية للمادة ويمكن ملاحظة تأثير هذه العوامل من خلال معادلة بيرو لامبرت وكما يلي [7]:

$$I = I_0 e^{-\epsilon CL} \quad \dots (2)$$

I: شدة الضوء الساقط

I_0 : شدة الضوء النافذ

$$\epsilon = K / 2.303$$

K: ثابت التناسب ويكون مميزاً للمذاب المعين ويعتمد على الطول الموجي، نوع المذيب، درجة الحرارة.

الجزء العملي

يتضمن هذا الجزء من البحث وصف مبسط لجهاز طيف الامتصاص المستخدم والمواد المستخدمة في البحث.

1. جهاز طيف الامتصاص: تم استخدام مطياف ثنائي الحزمة نوع (SP800 u.v. spectrum) لغرض قياس طيف الامتصاص والمجهز من شركة (Pyeunicom) الأمريكية.
2. المواد المستخدمة في البحث: تم في هذا البحث استخدام صبغة الكومارين (C102) وهي صبغة ليزيرية تكون بشكل مسحوق اصفر اللون ذات صيغة جزيئية $C_{16}H_{17}NO_2$ ووزن جزيئي (255.31gm/mol) والمجهز من شركة (Lambda Physics) الألمانية. اما المذيب المستخدم فهو الكلوروفورم (Chloroform) وهو مذيب عضوي شائع الاستعمال والجدول (1) يوضح الصفات الفيزيائية لهذا المذيب.

جدول 1- الصفات الفيزيائية لمذيب الكلوروفورم

الصفات	الكلوروفورم
الصبغة الكيميائية	$CHCl_3$
الوزن الجزيئي غم/مول	119.38
الكثافة غم/سم ³	1.4799
درجة الانصهار (درجة مئوية)	-63.5
درجة الغليان (درجة مئوية)	61.2
القطبية	0.78
اللزوجة	0.54

تحضير المحاليل

حضرت تراكيز مختلفة من محلول صبغة الكومارين في مذيب الكلوروفورم بأذابة وزن معين من الصبغة في حجم معين من المذيب وذلك بوزن الصبغة والملائمة للتركيز المطلوب حسب العلاقة الآتية

$$W = (C * V * M) / 1000$$

W: وزن المادة (gm)

M: الوزن الجزيئي (gm/mole)

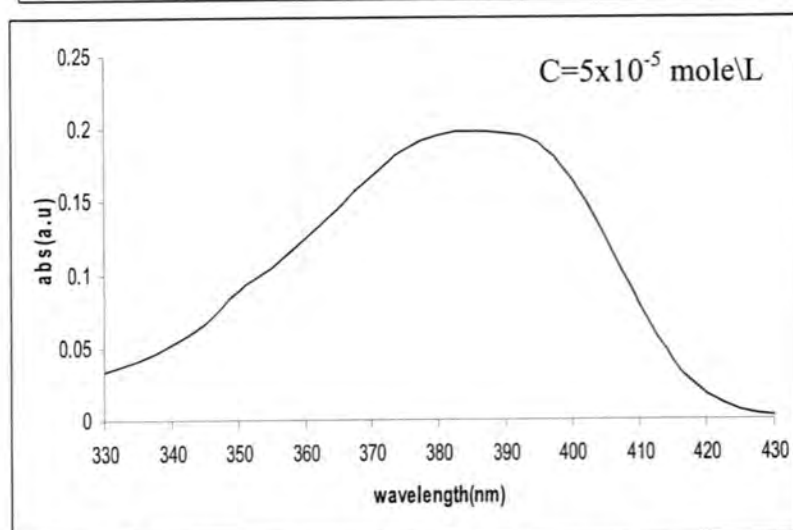
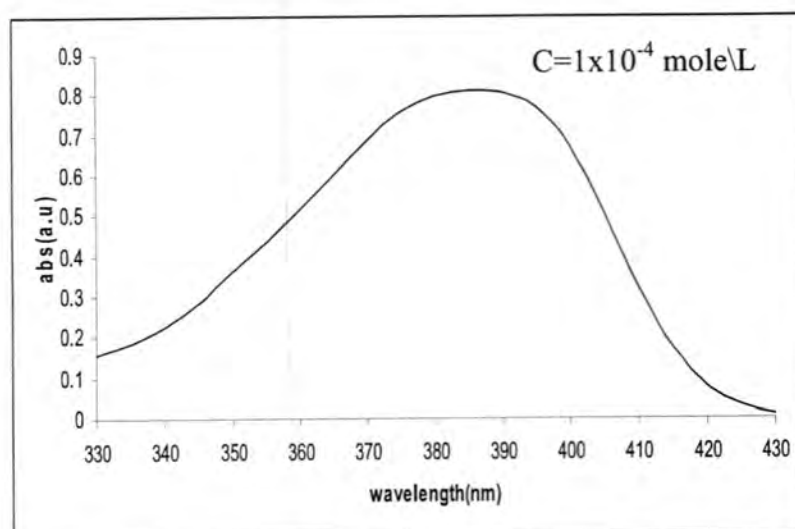
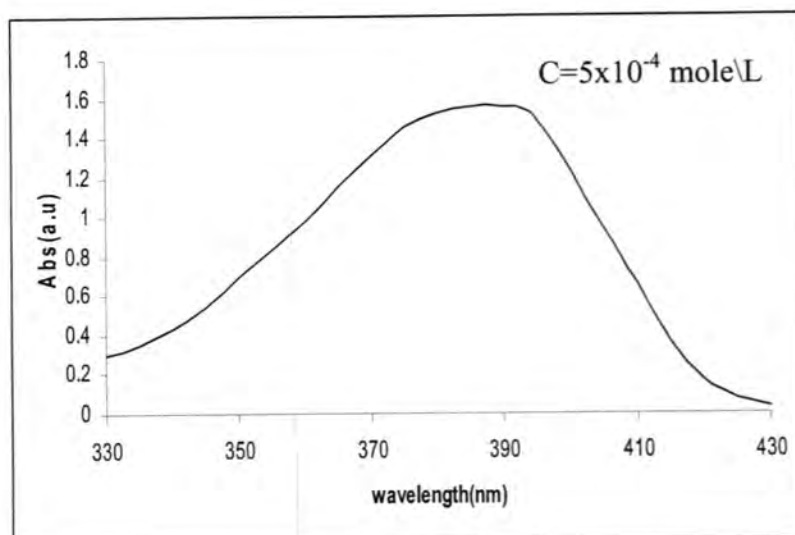
C: التركيز المولاري (mole/L)
V: حجم المذيب اللازم للحصول على التركيز (C)
وتم استخدام ميزان حساس ذي أربعة مراتب بعد الفارزة من نوع (Metter).

النتائج والمناقشة

تم في هذا البحث دراسة الخصائص الطيفية لصبغة الكومارين (C102) في مذيب الكلوروفورم وبتراكيز (5*10⁻⁵, 1*10⁻⁴, 5*10⁻⁴) mole/L وظهرت النتائج ان لهذه الصبغة طيف امتصاص واسع والجدول (2) يبين الاطوال الموجية ومايقابلها من شدة الامتصاص النسبية لصبغة الكومارين (C102) في مذيب الكلوروفورم وبعده تراكيز.

جدول -2: خصائص طيف الامتصاص لصبغة الكومارين ولعدة تراكيز

Wave length (nm)	Abs. (a.u)		
	5*10 ⁻⁴ mole\L	1*10 ⁻⁴ mole\L	5*10 ⁻⁵ mole\L
430.00	0.027	0.010	0.002
425.00	0.068	0.030	0.006
420.00	0.164	0.077	0.017
415.00	0.353	0.170	0.040
410.00	0.651	0.322	0.078
405.00	0.008	0.508	0.124
400.00	0.317	0.673	0.165
395.00	1.498	0.772	0.190
390.00	1.558	0.808	0.197
385.00	1.559	0.810	0.198
380.00	1.528	0.795	0.195
375.00	1.450	0.757	0.185
370.00	1.311	0.686	0.167
365.00	1.152	0.600	0.145
360.00	0.984	0.514	0.125
355.00	0.843	0.436	0.105
350.00	0.691	0.363	0.088
345.00	0.537	0.282	0.066
340.00	0.431	0.226	0.052
335.00	0.350	0.183	0.041
330.00	0.301	0.156	0.034



شكل 2-: أطيف الامتصاص لصبغة الكومارين وبعدة تراكيز

جدول 3: الخواص الطيفية لصبغة الكومارين

التركيز mole\L	I _{abs} a.u	λ _{Max} nm	Δλ _{Abs} F.w.H.m nm
5*10 ⁻⁴	1.559	385	54.8
1*10 ⁻⁴	0.81	385	53.3
5*10 ⁻⁵	0.198	385	51.8

نلاحظ من خلال الجدول (3) أن شدة الامتصاص تزداد بزيادة التركيز وهذا ما ينطبق مع معادلة بيرولامبرت وذلك ثبوت درجة الحرارة ونوع المذيب حيث يخضع طيف الامتصاص اعتيادياً لقانون بير ولا مبرر والزيادة في التركيز المولاري للصبغة يؤدي إلى تشكل دايمرات الحالة الأرضية المستقرة (Diners ground state) التي تنتج من التقابل المعكوس لجزيئتي مونمر غير متهيجة [8] وهي المسؤولة عن التغير في شكل طيف الامتصاص لمعظم محاليل الصبغات، كما أنه في التراكيز العالية تكون جزيئات الصبغة قريبة من بعضها وبواسطة الحركة العشوائية تتصادم مع بعضها الآخر مشكله ازدواج حيز قريبة (closed pair space) [8].

وتظهر التجمعات في المحاليل المركزة حيث يوجد المونمر معاً مع الدايمر والترايمر ويغير تشكيل التجمعات من شكل طيف الامتصاص وكذلك في الصفات الفيزيائية الضوئية للصبغة وتعتمد الشدة لهذه التجمعات على تركيب جزيئات الصبغة وطبيعة المذيب ودرجة الحرارة وتؤدي هذه الظاهرة إلى خسارة في التأثير الليزري الفعال. وتشمل التجمعات: الدايمر، والترايمر، وغيرها ويتكون الدايمر من اتحاد مونمرين حسب العلاقة:



وتتماز هذه الدايمرات بان لها حزمة امتصاص شديدة في الأطوال الموجية الأقصر من المونمرات.

أما الترايمر فيتكون في التراكيز العالية جداً وكذلك فإن زيادة التركيز تزيد من احتمالية هجرة الطاقة (Energy migration) من جزيئة إلى أخرى بواسطة العمليات اللاشعاعية (Non radiative process) [9].

الاستنتاجات

1. ان الطول الموجي عند أعلى شدة للصبغة في مذيب الكلوروفورم هو نفسه.
2. الشدة النسبية لأطراف الامتصاص تزداد بزيادة التركيز بالنسبة لمحلول الصبغة.
3. ان الصفة الأساسية لأطراف هذه الصبغة ان حزم أطراف الامتصاص تكون عريضة ويعزى ذلك الى تعريض خط الطيف للسلسلة الفردية التي تتعرض لها الجزيئات في المحاليل عند تصادمها مع جزيئات المذيب.

المصادر

1. M. Fukuda and K.Mito "Solid-state laser with photo induced distributed feed back". J. appl.Phys., Vol.39, (2000).
2. د.سهاد عفيف قندلا، "الليزر"، دار الشؤون الثقافية، ص146، الطبعة الاولى، العراق (1992).
3. حلا قدوم سعد الله، "دراسة الخواص الطيفية لغشاء بوليمري PMMA المطعم بصبغة الليزر العضوية نوع C102"، اطروحة ماجستير، كلية العلوم/ الجامعة المستنصرية، ص(10)، (2007).

4. N.P. Ernisting, M.Kashke, J. Klemsch Midt, K.H. Drexhage and V. Huth, Chem. Phys. Vol122, P431, (1988).
5. M. Maede, "Laser Dyes", Academic Press, new York, 1984.
6. K.K. Pohtg, A. kmukhopodyay, J., Photoem. Vol.,14, P.75, (1971).
7. هادي والي صاحب، "دراسة تأثير المذيبات القطبية على بعض الخواص الطيفية لليزر عامل النوعية السلبي نوع (DOTCI)"، اطروحة ماجستير، الجامعة المستنصرية/ كلية العلوم، ص(30)،(2008).
8. محاسن فاضل هادي، "الخواص الطيفية لبعض الصبغات العضوية المستخدمة في اوساط فعالة في ليزرات الصبغة"، اطروحة ماجستير، كلية العلوم/ جامعة بغداد، ص22-23، (1995).
9. Z.S.Sadil, "Energy Transfer of Laser Dyes with Polymer Thin Films", Ph.D. Thesis, University of Baghdad (2002).

دراسة تأثير المذيب على الكفاءة الكمية للمركبات (1-نفثول)، (2-نفثول)

وليد صلاح عبدالوهاب
الجامعة المستنصرية، كلية العلوم، قسم الفيزياء

تاريخ تقديم البحث 2009/4/15 - تاريخ قبول البحث 2009/10/5

ABSTRACT

The absorption and Fluorescence spectra for naphthalene solution and some derivatives of naphthalene as (1-naphthol) (2-naphthol) which dissolved in some polar and nonpolar solvents were measured and investigated, also the quantum efficiency (q_{FM}) and the radiative fluorescence lifetime were calculated, it's found that the hydroxyl group increase the rate of radiative process (K_{FM}) and the value of quantum efficiency compared with naphthalene compound, but in polar solvents found the fluorescence spectra was shifted toward the long wavelength (red shift) and decrease in intensity, hence in the value of quantum yield, Diteduted solutions was employed to eliminate the effect of the self absorption phenomena. In additional the quantum efficiency measurement (q_{FM}) was calculated relative to standard compound of naphthalene with ($q_{FM}=0.19$) when excitation wavelength ($\lambda_{ex}=270nm$) at room temperature.

الخلاصة

تم قياس ودراسة أطيف الامتصاص والفلورة لمحاليل النفثالين وبعض مشتقاته (1- نفثول) (2- نفثول) المذابة في عدد من المذيبات القطبية والغير القطبية . كما تم حساب قيمة الكفاءة الكمية وزمن عمر الفلورة الإشعاعي ووجد إن مجموعة الهيدروكسيل المعوضة تزيد من معدل العمليات الإشعاعية (K_{FM}) مقارنة مع مركب النفثالين حيث تزداد قيمة الكفاءة الكمية، ولكن في المذيبات القطبية وجد إن هناك إزاحة لقمة طيف الفلورة لمحاليل مشتقات النفثالين باتجاه الطول الموجي الطويل (إزاحة حمراء) والانخفاض في شدته وبالتالي نقصان في قيمة الناتج الكمي. تم استخدام محاليل مخففة لغرض التقليل من ظاهرة الامتصاص الذاتي وحساب قيمة الكفاءة الكمية (q_{FM}) نسبة إلى مركب النفثالين بكفاءة مقدارها ($q_{FM} = 0.19$) كمركب قياسي عند الطول الموجي المهيج ($\lambda_{ex}=270nm$) بدرجة حرارة الغرفة.

الجزء النظري:- (Theoretical part)

تعرف الكفاءة الكمية (Quantum Efficiency) لعملية الفلورة (الانتقال الإشعاعي) على إنها النسبة بين عدد الفوتونات المنبعثة بالفلورة إلى عدد الجزيئات المتهيجة (عدد الفوتونات الممتصة) وتتراوح قيمتها ما بين الصفر عندما تعود جميع الجزيئات إلى المستوى الأرضي بانتقال لا إشعاعي، والواحد بانتقال إشعاعي وتحدث العمليات الإشعاعية واللاإشعاعية ما بين المستويات الإلكترونية-الاهتزازية (vibronic-states) والتي تعرف على أنها المستويات التي تتضمن الطاقة الإلكترونية والاهتزازية وتدعى عملية الانتقال الإشعاعي بالفلورة (F) (Fluorescence) عندما تنتقل الجزيئة المتهيجة ما بين المستويات الإلكترونية التي لها نفس التعددية (S_1-S_0) (S_2-S_0) (T_q-T_1) وبالفسفرة (P) (Phosphorescence) عند انتقال الجزيئة المتهيجة ما بين المستويات الإلكترونية المختلفة بالتعددية وهو انتقال ممنوع بالبرم (T_q-S_p).

الرموز (S-Singlet) احادي و (T-Triplet) ثلاثي تشير إلى المستويات الإلكترونية الأحادية والثلاثية التعدد على التوالي. أما الانتقالات اللاإشعاعية فيدعى بالتحويل الداخلي (IC) (Internal Conversion) عندما يحدث ما بين المستويات الإلكترونية التي لها نفس التعددية، وبالعبر البيني (ISC) (Intersystem crossing) ما بين المستويات المختلفة بالتعددية، كما

وليد

إن لكل عملية ثابت معدل يحدد احتمالية حدوث تلك العملية، فالكفاءة الكمية لعملية الفلورة (q_{FM}) بالنسبة لنظام جزيئي (M) تعطى حسب العلاقة التالية [1, 2]

$$(1) q_{FM} = \frac{K_{FM}}{K_{FM} + K_{IM}} = \frac{\tau_M}{\tau_{FM}}$$

حيث إن (K_{FM}) ثابت معدل (rate constant) يحدد احتمالية حدوث عملية الانتقال الإشعاعي (الفلورة) والذي مقلوبه يساوي زمن عمر الفلورة الإشعاعي (τ_{FM} Radiative Fluorescence Lifetime) و (K_{IM}) فيمثل ثابت معدل احتمالية الانتقالات اللاشعاعية (IC) و (ISC) أما (τ_M) فيعرف بزمن عمر الفلورة الجزيئي (Molecular Fluorescence Lifetime) والذي يساوي

$$(2) \tau_M = \frac{1}{K_{FM} + K_{IM}}$$

لذا فإن الكفاءة الكمية ترتبط مع شدة طيف الفلورة $F(\tilde{\nu})$ الناتج من العينة (sample) والمتمثل بعدد الفوتونات المنبعثة عند العدد الموجي ($\tilde{\nu}$) وبالتالي فإن أي تغيير يطرأ على شدة طيف الفلورة سوف يؤثر بدوره على قيمة الكفاءة الكمية للانتقال الإشعاعي، ومن أهم هذه العوامل هي الكبت الناجم من فقدان الجزيئة المتهيجة (M^*) طاقتها بشكل لاشعاعي مع جزيئة شائبة أخرى في المحلول كالأكسجين المذاب في المحاليل والكبت الحاصل بسبب ظاهرة الامتصاص الذاتي (self-absorption) وهي ظاهرة تحصل في أغلب الجزيئات بسبب التداخل الحاصل ما بين طيفي الامتصاص والفلورة عند الانتقال (0-0)، حيث يعاد امتصاص الفوتونات المنبعثة قبل مغادرتها المحلول من قبل الجزيئات الموجودة في المستوى الأرضي (ground state) فإذا كانت (a) تمثل احتمالية الامتصاص الذاتي للفوتون المنبعث فان، (1-a) سوف تمثل احتمالية الفوتون الهارب وان الفوتونات الممتصة بسبب الامتصاص الذاتي سوف يعاد انبعاثها بكفاءة كمية (q_{FM}) وبزمن عمر (τ_M)، ويتم التقليل من ظاهرة الامتصاص الذاتي إلى حد كبير عن طريق استخدام محاليل ذات تراكيز واطئة أو بإجراء التصحيح اللازم لقيمة الكفاءة الكمية، حيث تصبح قيمة الناتج الكمي وزمن العمر الجزيئي بسبب ظاهرة الامتصاص الذاتي مساويا إلى مايلي [1, 3]

$$(3) \phi_{FM} = \frac{q_{FM}(1-a)}{1-aq_{FM}}$$

$$(4) \tau = \frac{1}{(1-a)K_{FM} + K_{IM}}$$

$$(5) \tau = \frac{\tau_M}{1-aq_{FM}}$$

وعمليا يتم حساب احتمالية الامتصاص الذاتي كما في المعادلة الآتية

$$(6) a = \frac{A_M - A_M^T}{A_M}$$

حيث A_M ، A_M^T يمثلان المساحة تحت طيف الفلورة للمحلول المركز والمخفف على التوالي والمعيّرين عند منطقة الطاقة الواطئة.

عمليا ينقسم الأسلوب في قياس الكفاءة الكمية إلى قسمين أساسيين الأول يعرف بالقياسات المطلقة للناتج الكمي (Absolute Measurements for Quantum Yield)

ولقد ظهرت طرائق عدة في القياس المطلق للنواتج الكمي. ولا يسعنا في هذا البحث شرح هذه الطرائق أو ذكر محاسنها أو مساوئها كما ويعتبر القياس المطلق معقدا نوعا ما، وذلك بسبب الصعوبات التي تظهر في قياس بعض البارامترات والعوامل البصرية والهندسية، لذا يفضل الأسلوب الثاني والذي يعرف بالقياسات النسبية للنواتج الكمي (Relative Measurements for Quantum Yield) وذلك نسبة إلى مركب يكون الناتج الكمي له معلوم بدقة كافية والذي يعرف بالمركب القياسي والشائع في هذا الأسلوب هو بالقياسات المخففة بصريا (Optically Dilute Measurements)، حيث يستند القياس المخفف بصريا على قانون (Beer)، فشدة الضوء الممتص تعطى حسب العلاقة التالية [4, 5]

$$I_0 B = I_0 (1 - 10^{-\epsilon_{(\lambda)} C \cdot L}) \quad (7)$$

حيث أن B : تمثل نسبة الضوء الممتص من قبل العينة، I_0 : شدة الضوء الساقط $\epsilon_{(\lambda)}$ (photon/sec) : معامل الإخماد المولاري عند الطول الموجي (λ) ، C : التركيز المولاري، L : طول المسار البصري بالسنتيمتر. وتعرف الكمية $(\epsilon_{(\lambda)} CL)$ بالامتصاصية (Absorbance) (A) أي إن

$$A = \epsilon_{(\lambda)} \cdot C \cdot L \quad (8)$$

فإذا كانت شدة الضوء المنبعث بالفلورة من كل مركب (المجهول والقياسي) تتناسب مع شدة الضوء الممتص ($I_0 B$) فإن صيغة الناتج الكمي تعطى كما يلي [4] .

$$(9) \phi_{FM} = \phi_{FR} \left(\frac{B_R}{B} \right) \left(\frac{I_{(\lambda R)}}{I_{(\lambda)}} \right) \left(\frac{n^2}{n_R^2} \right) \left(\frac{D}{D_R} \right)$$

حيث أن D تمثل تكامل المساحة تحت طيف الانبعاث المصحح، $I_{(\lambda)}$: شدة الضوء المهيح عند الطول الموجي (λ) ، n : معامل انكسار المحلول ، الرمز (R) يشير إلى المحلول القياسي. أما العلاقة المستخدمة والأكثر شيوعا فيتم الحصول عليها بعد فك المقدار الاسي في المعادلة (7) كمتسلسلة مرفوعة للقوى $(A_{(\lambda)} L)$ ، حيث $A_{(\lambda)}$ هي الامتصاصية بالسنتيمتر وذلك كما يلي:

$$B = (1 - 10^{-A_{(\lambda)} L}) = 1 - [2.303 AL + (2.303 AL)^2 / 2 + \dots] \quad (10)$$

وعند التراكيز الواطئة أو في المحاليل ذات الكثافات البصرية الواطئة ينتج إن

$$B \approx 2.303 A_{(\lambda)} L \quad (11)$$

وبالتعويض عن القيمة (B) التقريبية من المعادلة (11) في المعادلة (9) تصبح قيمة الكفاءة الكمية للمركب المجهول كما يلي [4, 5]

$$(12) \phi_{FM} = \phi_{FR} \left(\frac{A_{R(\lambda)}}{A_{(\lambda)}} \right) \left(\frac{I_{(\lambda R)}}{I_{(\lambda)}} \right) \left(\frac{n^2}{n_R^2} \right) \left(\frac{D}{D_R} \right)$$

تستند المعادلة الأخيرة على شروط عديدة لكلا المحلولين المجهول والقياسي أهمها، هو أن يتناسب تكامل شدة الفلورة مع جزء الضوء الممتص وأن جميع المعاملات الهندسية (Geometrical Factors) تكون متماثلة لكلا المحلولين مثل عرض الشق في مجموعة المطياف، زاوية المشاهدة لطيف الانبعاث. فضلا عن إن حزمة الضوء المهيح تكون أحادية الطول الموجي، ويعتبر من أهم الشروط الواجب مراعاتها هو تناسب شدة الضوء المنبعث مع كمية الضوء الممتص لمدى واسع نسبيا من الأطوال الموجية، فعند استخدام محاليل ذات كثافات بصرية عالية فإن امتصاصية المحلول سوف لا تكون متساوية على طول المسار البصري حيث يتركز انبعاث الضوء من جبهة السطح للعينة وبالتالي فإن شدة الفلورة سوف لا تتناسب مع كمية الضوء الممتص على طول المسار البصري داخل المحلول، لذا فالتقريب الحاصل في المعادلة (11) يستند على استخدام تراكيز واطئة وخلاف ذلك فإن خطأ سوف

يظهر في قيمة (B) وبالتالي في قيمة الناتج الكمي (ϕ_{FM}) وإذا كانت قيمة الخطأ غير مقبولة فيتحتم في هذه الحالة حساب أكثر عدد من الحدود في المعادلة (10) أو الزيادة في استمرارية تخفيف المحاليل وصولاً إلى كثافات بصرية واطنة من هذا الباب أطلق على هذا النوع من القياس بالمقاييس المخففة بصرياً، وفي حال الحصول على قيم كثافات بصرية متساوية تقريباً لكلا المحلولين المجهول والقياسي عند طول موجي مهيج معين يمكن كتابة المعادلة (12) بالشكل التالي

$$(13) \phi_{FM} = \phi_{FR} \left(\frac{n^2}{n_R^2} \right) \left(\frac{D}{D_R} \right)$$

ويمكن إعادة كتابة المعادلة الأخيرة بالشكل التالي

$$\phi_{FM} = \phi_{FR} \left(\frac{n^2}{n_R^2} \right) \frac{\int_0^\infty F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int_0^\infty F_R(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \quad (14)$$

ولقد استخدم العديد من الباحثين هذه الطريقة مثل (J. B. Birks and D. J. Dyson) [6] في قياس الكفاءة الكمية لعدد من المركبات الاورماتية كالبريلين والانثراسين وأيضاً الباحثين [7] عام (1970)، [8] (1983) كذلك قام [9] (1999) باستخدام هذا الأسلوب في حساب الناتج الكمي لمركبات (carbostyris) ودراسة تأثير المركبات المعوضة على قيمة الناتج الكمي، أيضاً أجرى (J. S. Benco) [10] (2000) دراسة لانتقال الطاقة في المركبات (polychromophoric) وحساب الناتج الكمي، فضلاً عن قيام (D. C. Ferguson) [11] عام (2006) بدراسة ظاهرة انتقال الطاقة وحساب الناتج الكمي بنفس الطريقة عند تراكيز يصل مقدار امتصاصيتها إلى (0.1) وذلك لتقليل من ظاهرة الامتصاص الذاتي. وفي هذا البحث تم اختيار مركب النفثالين كمركب قياسي وذلك لسببين أساسيين، الأول لأن مركب النفثالين يعتبر فعلاً من المركبات القياسية الذي يتناوله العديد من الباحثين في دراستهم والسبب الآخر هو من أجل المقارنة في قيمة الناتج الكمي وبقية الخواص الطيفية مع مشتقاته التي هي قيد البحث. يمتلك النفثالين المذاب في مذيبات قطبية وغير قطبية عند تراكيز مخففة كفاءة كمية مقدارها (0.14) بوجود الأوكسجين عند $(\lambda_{ex} = 270 \text{ nm})$ [12] وبعد إزالة الأوكسجين تتراوح قيمة الكفاءة ما بين (0.17 – 0.19) بتركيز 10^{-5} مولاري [12, 14] إما Berlman [15] والذي درس عدد كبير من المركبات الاورماتية وجد إن ϕ_{FM} للنفثالين تساوي (0.23) ووجد [16] للنفثالين $(\phi_{FM} = 0.20)$ وقيم أخرى مسجلة (0.24) [17] و (0.22) [18]، وتتراوح قيم الكفاءة الكمية للنفثالين بعد إزالة الأوكسجين في أغلب الدراسات والبحوث المنشورة ما بين (0.20 – 0.25) عند درجة حرارة الغرفة وفي الحالة الغازية تتراوح ما بين (0.18 – 0.38) [19]. وفي هذا البحث تم اختيار قيمة الكفاءة الكمية للنفثالين ($q_{FM} = 0.19$) لكونها أكثر قيمة متفق عليها في الدراسات الطيفية [20, 21].

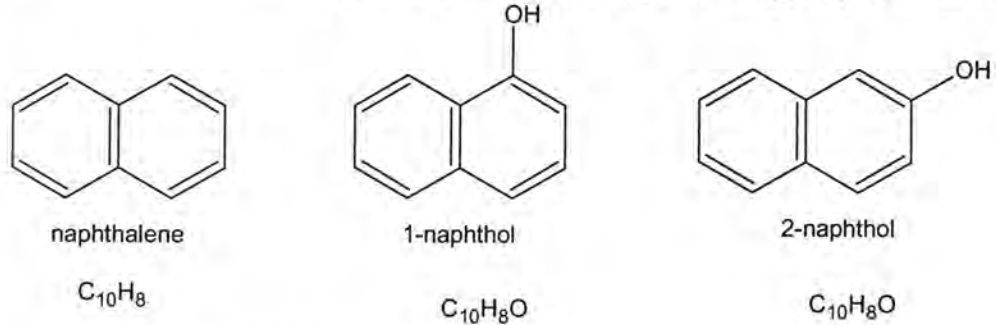
الجزء العملي:- (Experimental Part)

لقد استخدم مطياف ثنائي الحزمة (U.V spectrophotometer) من نوع (Shimadzu – model - RF – 540) لغرض قياس طيف الامتصاص والذي يتعين بالعلاقة بين معامل الإخماد المولاري (ϵ) أو بين الامتصاصية (absorbance) مع العدد الموجي $\tilde{\nu}$. أما أطيف الفلورة فلقد تم قياسها بواسطة مقياس الطيف (spectrofluorophotometer) من نوع (Shimadzu – model - RF - 500) وبسبب

حساسية (مجموعة المطياف احادي الموجة - المضاعف الضوئي) تم إجراء معايرة جهاز مقياس الطيف باستخدام العدد الكمي والذي هو محلول (الرودامين - B) المذاب في الايثيلين كلايكول فمن خلال منحنى المعايرة يتم الحصول على طيف الفلورة المصحح الناتج من العينة وذلك بسبب تباين ثلاثة عوامل أساسية والتي حاصل ضربها يعرف بحساسية المجموعة والتي هي: 1- تباين حساسية المضاعف الضوئي مع الطول الموجي للضوء الساقط عليه، 2- نفاذية مقياس الطيف للضوء، 3- التشبث البصري لمطياف الموجة الأحادي. أما التراكيز المستخدمة في البحث فلقد اختيرت بحدود (10^{-4} - 10^{-5}) مولاري بحيث تكون ظاهرة الامتصاص الذاتي قليلة بمقدار كافى لحمد إهمالها أو إذا تتطلب تصحيح فسوف يكون بمقدار بسيط. كما تم امرار غاز النيتروجين في المحلول لأجل التخلص من الأوكسجين المذاب. وأخيرا من الضروري الإشارة إلى إن جميع القياسات تمت بدرجة حرارة الغرفة.

النتائج والمناقشة

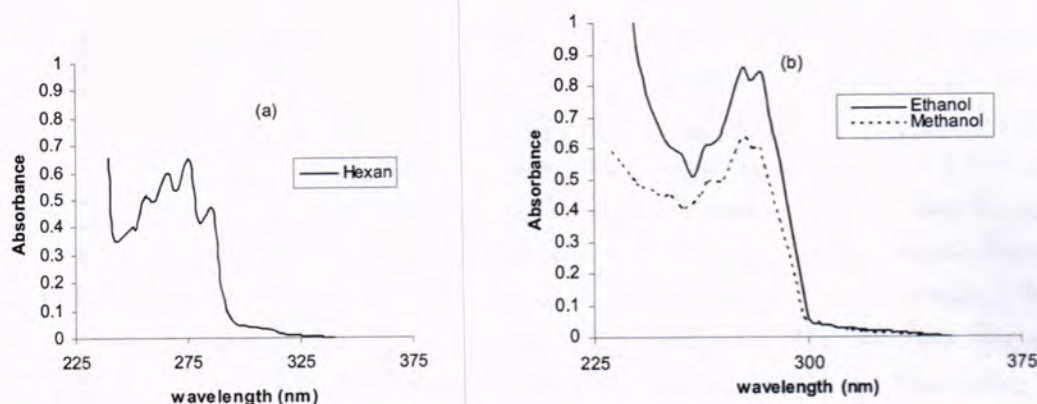
لقد تم أولا في هذا البحث دراسة محاليل النفثالين المذاب في عدد من المذيبات القطبية وغير القطبية بتركيز 10^{-4} مولاري ومن ثم دراسة بعض مشتقات جزيئة النفثالين كجزيئة (1- نفتول) (2- نفتول) والتي هي عبارة عن جزيئة النفثالين مضافة إليها مجموعة الهيدروكسيل (OH) كما موضح في الشكل [1] وملاحظة تأثير مجموعة الهيدروكسيل على طيفي الامتصاص والفلورة فضلا عن حساب قيمة الكفاءة الكمية.



شكل 1- الصيغ الكيميائية للمركبات

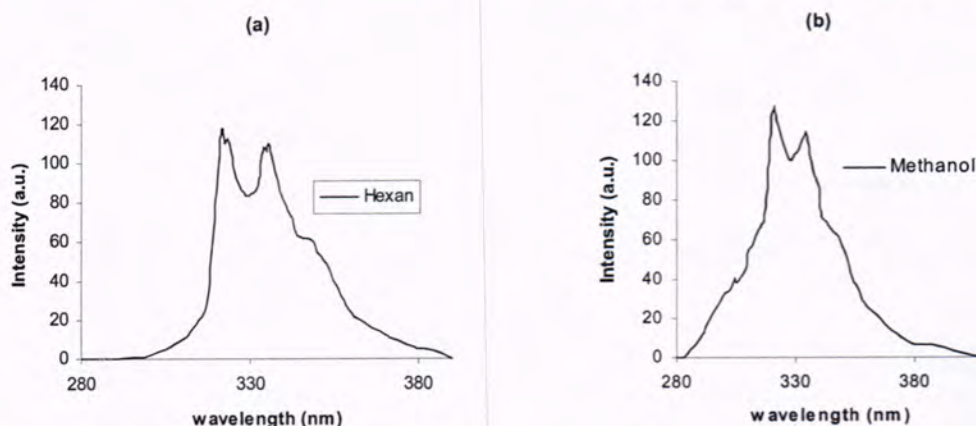
ويوضح الشكل (2- a) طيف الامتصاص لمحلول النفثالين المذاب في الهكسان والذي يتألف من أربعة حزم متحللة تناظر الانتقالات من المستوى الاهتزازي الصفري للمستوى الالكترونى الأرضي إلى المستويات الاهتزازية المثيعة للمستوى الالكترونى المثييج (S_1) والتي هي (0- 0) (1- 0) (2- 0) (3- 0) (4- 0) حيث إن الانتقال (0- 0) في جزيئة النفثالين يكون ضعيفا أو ممنوع بالتناظر [1]. أما مواقع الحزم فتقع عند الأعداد الموجية 34.96503×10^3 cm^{-1} $(37.5426 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ $(36.2438 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ $(39.0709 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ وتتفق هذه القيم من الأعداد الموجية مع القيم التي حصل عليها عدد واسع من الباحثين الذين تضمنت دراستهم جزيئة النفثالين [1, 14, 20]. ونفس النتائج أيضا تم الحصول عليها في مذيبات البنزين وثنائي اثيل ايثر الغير قطبيين.

وليد



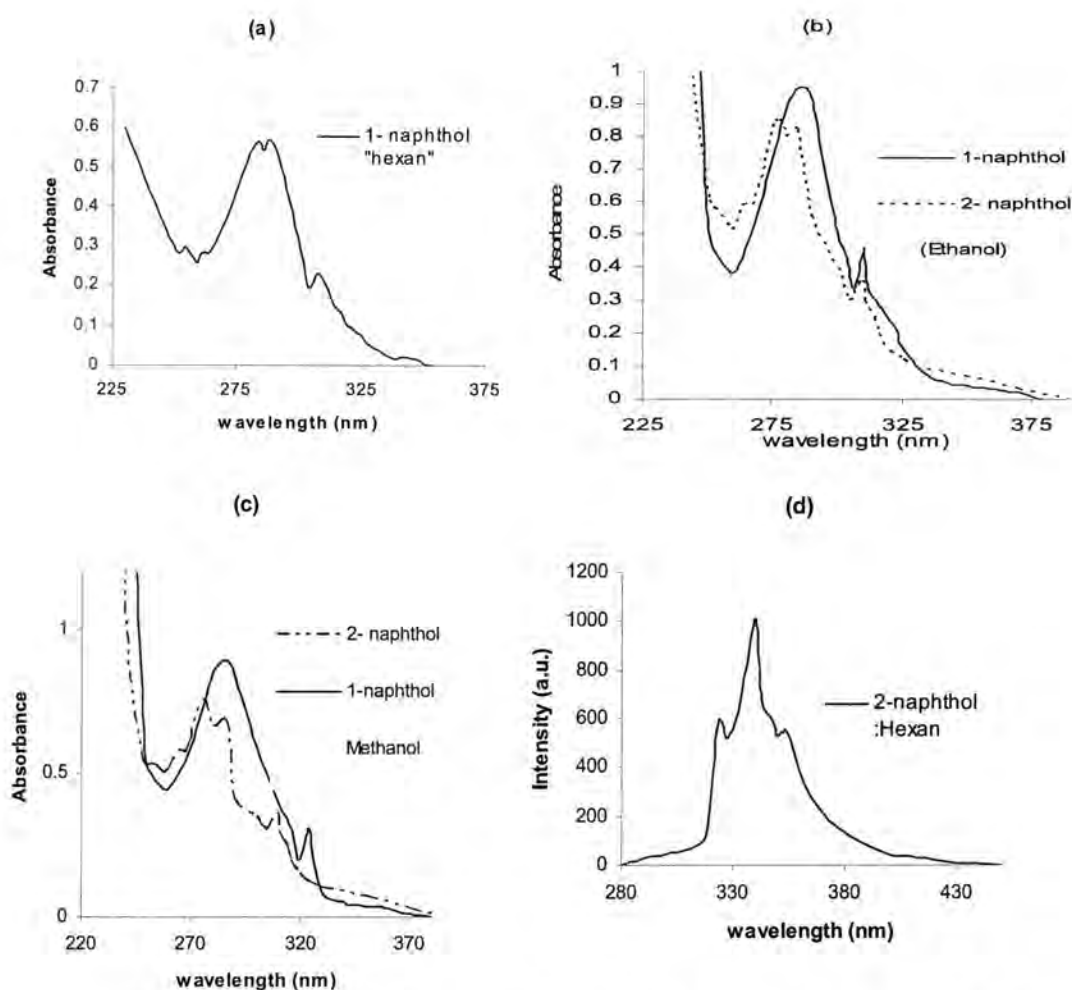
شكل 2: أطيايف الامتصاص لمحاليل النفثالين عند التركيز 10^{-4} مولاري.

أما الشكل (b- 2) فيمثل أطيايف الامتصاص لمحاليل النفثالين المذاب في مذيبات قطبية كالإيثانول والميثانول ويلاحظ من الشكل إن أطيايف الامتصاص الأخيرة تكون خالية من التراكيب الاهتزازية ويظهر الطيف تحلا بسيطا متمثلا في القيمتين عند الأعداد الموجية $(35.33565 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ و $(36.23188 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ في مذيب الإيثانول وعند قيم مقاربة في مذيب الميثانول والتي تناظر الانتقالات $(0-1)$ و $(0-2)$ مع إزاحة بسيطة لموقع الحزمة الأولى $(0-1)$ في الإيثانول نحو العدد الموجي الكبير بمقدار (370 cm^{-1}) بالنسبة لموقعها في المذيبات الغير قطبية (البنزين والهكسان)، وزيادة قطبية المذيب تزداد هذه الإزاحة بمقدار بسيط فكانت مساوية (200 cm^{-1}) في مذيب الميثانول بالنسبة لموقعها في طيف الامتصاص للنفثالين في المذيبين السابقين الهكسان والإيثانول على التوالي مع ملاحظة الزيادة في شدة طيف الامتصاص في المذيبات القطبية. ويلاحظ مما تقدم إن للمذيب تأثيرا واضحا على طيف امتصاص النفثالين من حيث الشكل والشدة، فمعامل الامتصاص أو معامل الإخماد المولاري ثابت مميز لجزيئة المذاب يعتمد على الطول الموجي للإشعاع الساقط وعلى نوع المذيب. أيضا تم تسجيل أطيايف الفلورة للنفثالين في نفس المذيبات السابقة ولوحظ أن نوع المذيب لا يؤثر على شكل طيف الفلورة المنبعثة كما موضح في الشكل (a- 3) والذي يمثل طيف الفلورة للنفثالين عند الطول الموجي المهيج $(\lambda_{ex} = 270 \text{ nm})$ حيث يظهر في شكل الطيف تحلا يتألف من قيمتين تقعان عند الأعداد الموجية $(31.017 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ و $(29.7176 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ والتي هي نفسها وجدت تقريبا لقيم طيف الفلورة في المذيبات القطبية كما في الشكل (b- 3).



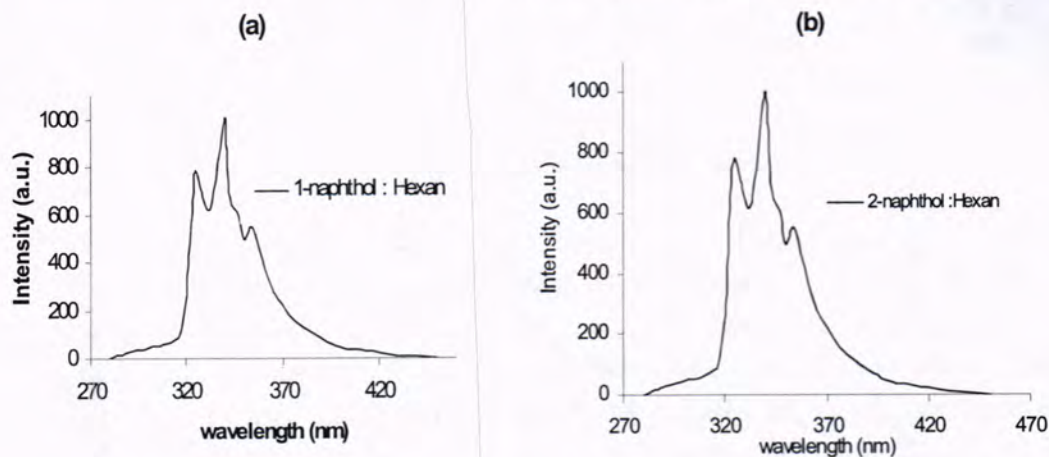
شكل 3: أطيايف الفلورة لمحاليل النفثالين عند التركيز 10^{-4} مولاري عند الطول الموجي المهيج $(\lambda_{ex} = 270 \text{ nm})$.

تم قياس أطراف الامتصاص لمحاليل (1-نفثول)، (2-نفثول) ولقد وجد أن مجموعة الهيدروكسيل المعوضة في جزيئة النفثالين تؤثر على شكل طيف الامتصاص حيث تختفي بعض الحزم الاهتزازية وأحيانا بشكل نهائي كما موضح في الأشكال (a, b, c) ففي المذيبات الغير قطبية تظهر قيمتين متقاربتين تقعان عند الأعداد الموجية (34.7222×10^3 cm^{-1}) ($35.2112 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) وظهور حزمة الانتقال (0-0) بتحلل بسيط عند العدد الموجي ($32.4675 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) والتي كانت مختفية في محاليل النفثالين. أما في المذيبات القطبية فتختفي الحزم الاهتزازية ويظهر في طيف امتصاص (1-نفثول) في الايثانول والميثانول قمة تقع عند العدد الموجي ($35.2112 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) والانتقال (0-0) عند العدد الموجي ($32.5222 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$). كذلك بالنسبة لمحاليل (2-نفثول) فإن أطراف الامتصاص له مشابهة لأطراف امتصاص (1-نفثول) مع ظهور تحلل بسيط يظهر عند المذيبات القطبية.



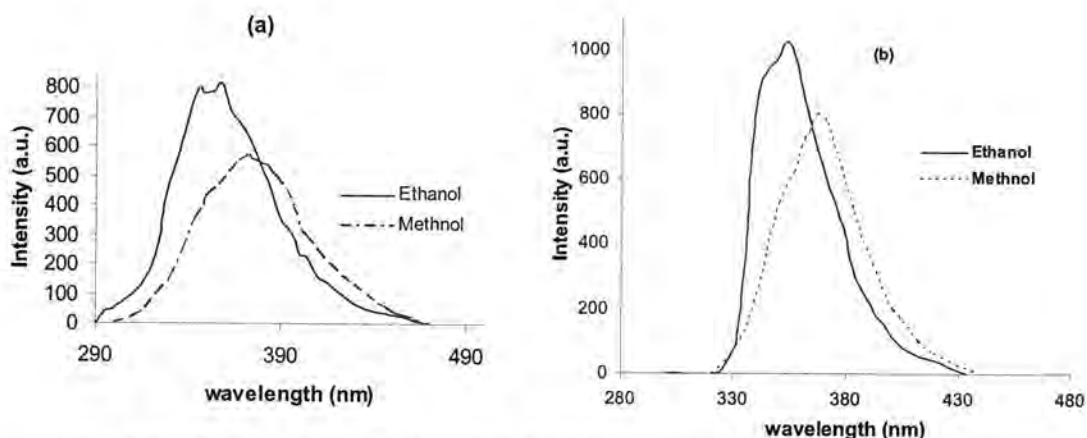
شكل 4: أطراف الامتصاص و الفلورة لمحاليل (1-نفثول) (2-نفثول) عند التركيز 10^{-4} مولاري.

أما أطيايف الفلورة لمحاليل (1- نفثول)(2- نفثول) فلقد تم قياسها عند تراكيز مختلفة هي (10^{-3}) مولاري و $(5 \times 10^{-4} - 10^{-4})$ مولاري في المذيبات المذكورة سابقا عند $\lambda_{ex} = 270\text{nm}$ ولقد وجد إن أطيايف الفلورة في المذيبات الغير قطبية تكون متحللة إلى ثلاثة حزم واضحة تقع عند الأعداد الموجية $(29.4576 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ $(30.7692 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ $(28.2485 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ للمركب (1- نفثول) وتقريبا نفس هذه القيم من الأعداد الموجية للمركب (2- نفثول) باستثناء التحلل يكون اقل وضوحا، وتشير هذه الحزم إلى انتقالات $(0 \rightarrow 0)$ $(1 \rightarrow 0)$ $(2 \rightarrow 0)$ كما موضح في الشكل (5-a, b).



شكل 5: أطيايف الفلورة لمحاليل (1- نفثول) (2- نفثول) المذابة في الهكسان عند التركيز 10^{-4} مولاري

أما قيمة الكفاءة الكمية فلقد وجدت إنها مساوية إلى (0.23) (0.27) لمركب (1- نفثول)(2- نفثول) في مذيب الهكسان على التوالي. ويلاحظ الزيادة في قيمة الكفاءة الكمية بالمقارنة مع مركب النفثالين ويعود السبب إلى تأثير مجموعة الهيدروكسيل المعوضة في الزيادة من معدل العمليات الإشعاعية (K_{FM}) فلقد بينت الدراسات الطيفية [1] إن مجموعة الهيدروكسيل المعوضة عموما تقلل من قيمة زمن عمر الفلورة (τ_{FM}) في المركبات العضوية غير مشتقات النفثالين، أما في حالة المذيبات القطبية كالإيثانول فلقد وجد إن أطيايف الفلورة تظهر بشكل واسع وغير متحللة إلى حزم فضلا عن إزاحة قمة الطيف نحو الطول الموجي الطويل كما في الشكل (6-a, b)، حيث تقع قمة الفلورة لمركب (1- نفثول) عند العدد الموجي $(28.0898 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ ولمركب (2- نفثول) عند العدد الموجي $(28.294 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ فضلا عن الانخفاض الحاصل في شدة الفلورة الناتجة وبالتالي نقصان في قيمة الكفاءة الكمية والتي وجدت مساوية إلى (0.21) (0.22) لمشتقات النفثالين (1- نفثول)(2- نفثول) على التوالي. وباستخدام مذيب أكثر قطبية كالإيثانول، لوحظ الزيادة في انخفاض شدة الفلورة مع اختفاء التراكيب الاهتزازية وإزاحة قمة الطيف نحو الطول الموجي الطويل كما مبين في الشكل (6).



شكل 6: أطيف الفلورة لمحاليل (1- نفثول) (2- نفثول) المذابة في مذيبات قطبية عند التركيز 10^{-4} مولاري.

لقد تم اخذ بعض القياسات لطيف الفلورة عند تراكيز أعلى من (10^{-4}) مولاري مثل (10^{-3}) مولاري و (5×10^{-4}) مولاري لمشتقات النفثالين ولوحظ الانخفاض الكبير في شدة الحزمة الأولى بسبب ظاهرة الامتصاص الذاتي لذا كان اختيار التركيز (10^{-4}) مولاري ملائم في حساب قيمة الكفاءة الكمية وذلك للتقليل من هذه الظاهرة فلقد وجد ان قيمة الكفاءة الكمية لمركب (1- نفثول) و (2- نفثول) تنخفض بمقدار (2%) (3%) على التوالي عن قيمتها في المحاليل المخففة وباستخدام التصحيح اللازم وذلك حسب العلاقات (3)(6) تم التوصل إلى قيم مقاربة في حالة المحاليل المخففة ويوضح الشكل (4-d) تأثير ظاهرة الامتصاص الذاتي على شدة طيف الفلورة عند استخدام تراكيز أكبر، فضلاً عن إن إزاحة قمة طيف الفلورة نحو الطول الموجي الطويل خصوصاً في المذيبات القطبية بعيدة عن حزم الامتصاص الواقعة في منطقة الطاقة الواطنة حيث يصبح التداخل قليلاً مع طيف الفلورة وبالتالي يقل تأثير الامتصاص الذاتي على شدة الانبعاث. إن سبب إزاحة طيف الفلورة نحو الطول الموجي الطويل وتغير شكله مع الانخفاض الحاصل في شدته وبالتالي في قيمة الكفاءة الكمية يعود إلى سبب تأثير المذيب فعندما تنتقل الجزيئة إلى المستوى الإلكتروني المتهيج يتغير التوزيع الإلكتروني لجزيئة المذاب وبالتالي التغير في قيمة عزم ثنائي القطب الكهربائي للجزيئة، وعندما تبدأ الجزيئة بعملية الاسترخاء الاهتزازي في مستوى فرانك كوندون المتهيج (S_1^{FC}) وانتقالها إلى المستوى الإلكتروني المتوازن (S_1^{eq}) حيث تتوجه جزيئات المذيب بشكل مناسب لمستوى الحالة المتهيجة وتتذبذب حول منطقة توازنها الجديد، فإذا كانت قيمة عزم ثنائي القطب الكهربائي لجزيئة المذاب في الحالة المتهيجة أكبر مما هو عليه في حالة الخمود (المستوى الأرضي) فإن التأثير المتبادل المتمثل بالتفاعل ما بين العزم ثنائي القطب الكهربائي للمذاب والمذيب سوف يزيد من عمليات تراخي جزيئات المذيب وذلك بسبب زيادة قوة استقطاب جزيئة المذاب الأمر الذي يؤدي إلى استقرارية طاقة المستوى المتهيج وذلك بالانخفاض من قيمته والذي يظهر على شكل إزاحة لطيف الفلورة نحو الطول الموجي الطويل مع الاتساع في شكل الطيف واختفاء التراكيب الاهتزازية والحزم المتحللة وتزداد الإزاحة كلما ازدادت قيمة عزم ثنائي القطب لجزيئة المذاب في المذيب القطبي، وكما معروف إن الانخفاض في قيمة طاقة المستوى المتهيج سوف يصاحبه زيادة في زمن عمر الفلورة الإشعاعي (τ_{FM}) وبالتالي نقصان في ثابت معدل العمليات الإشعاعية وزيادة معدل العمليات اللاشعاعية وذلك بسبب فجوة الطاقة ما بين المستوى الأرضي والمتهيج حيث تزداد احتمالية الانتقال اللاشعاعي (التحول الداخلي) الأمر الذي أدى في النهاية إلى نقصان في قيمة الكفاءة الكمية وتوضح الجداول (1) ، (2) قيم الكفاءة الكمية وثوابت معدل العمليات الإشعاعية واللاشعاعية وذلك حسب العلاقات (1) (2)، بعد

حساب قيمة زمن العمر الاشعاعي من شدة اطياف الامتصاص [1] والتعويض في المعادلات الانفة الذكر.

جدول 1- قيم الكفاءة الكمية وثوابت معدل العمليات الاشعاعية واللااشعاعية لمحاليل (1-نفثول).

Solvent	q_{FM}	τ_M (nsec)	τ_{FM} (nsec)	K_{FM} $\times 10^7 \text{sec}^{-1}$	K_{IM} $\times 10^7 \text{sec}^{-1}$
Hexan	0.23	10.6	46.1	2.169	7.265
Ethanol	0.21	12.5	59.62	1.68	6.32
Methanol	0.19	14.3	75.2	1.32	5.66

جدول 2- قيم الكفاءة الكمية وثوابت معدل العمليات الاشعاعية واللااشعاعية لمحاليل (2-نفثول).

Solvent	q_{FM}	τ_M (nsec)	τ_{FM} (nsec)	K_{FM} $\times 10^7 \text{sec}^{-1}$	K_{IM} $\times 10^7 \text{sec}^{-1}$
Hexan	0.27	13.3	49.26	2.03	5.488
Ethanol	0.22	15.4	70.62	1.42	5.074
Methanol	0.20	17.0	85.0	1.17	4.71

تتلخص أهم الاستنتاجات التي تم التوصل إليها في هذا البحث في النقاط التالية:

- 1- اختفاء التراكيب الاهتزازية من شكل طيف الامتصاص لمركب النفثالين ومشتقاته (1-نفثول) (2-نفثول) في المذيبات القطبية وظهور عدد قليل من الحزم الاهتزازية في طيف الامتصاص.
- 2- تأثير مجموعة الهيدروكسيل (OH) المعوضة في جزيئة النفثالين على الزيادة في احتمالية الانتقال الاشعاعي وبالتالي زيادة قيمة (q_{FM}) مقارنة مع مركب النفثالين.
- 3- تأثير زيادة قطبية المذيب (ثابت العزل الكهربائي) على شكل وشدة الطيف الفلورة لمحاليل مشتقات النفثالين حيث يظهر شكل الطيف بشكل واسع وعريض خالي من التراكيب الاهتزازية ومن التحلل مع الانخفاض في شدته فضلا عن إزاحة قمة الفلورة نحو الطول الموجي الطويل والانخفاض في قيمة طاقة المستوى المتتهيج ونتيجة لهذه الإزاحة ازدادت العمليات اللاشعاعية (التحول الداخلي) مع المستوى الالكتروني الأرضي (S_0) والنقصان في قيمة الكفاءة الكمية (q_{FM}) لعملية الفلورة.

المصادر

1. Birks J.B. "Photo physics of Aromatic molecules", (1970), Wiley and sons, London.
2. Parikh V. M . "Absorption spectroscopy of organic molecules", (1974), Addison-Wesly .
3. Birks J.B. Journal of research of the national Bureau of standards. 80 A, 3, (1976).
4. Demas J.N. and Grosby G.A., J. Phys. Chem., 75, 991, (1971).

5. Mielenz K.D. ,photoluminescence spectroscopy, measurements of photoluminescence, Vol. 3, K.D. Mielenz, Academic press, New York , (1982).
6. Birks J.B. and Dyson D.J. , proc. Roy. Soc. A., 275, 135, (1963).
[7] Him C.M. and Mager R.T. , Anal. Chem., 42, 130, (1970).
7. A. Lount Rhys Williams and Stephen A. Winfield, Analyst, 108, 1067, (1983).
8. Ferdinand Belaj and Walter M.F. Fabian, Karlheinz S. Niederreiter, Helvetica Chimica Acta-Vol. 82, (1999).
9. John. S. Benco, M.Sc. thesis, Worcester polytechnic Institute, (2000).
10. David C. Ferguson, M.Sc. thesis, Worcester polytechnic Institute, (2006).
11. Bruce J.M. Gorman A.A. , C.W. Kerr, photochem. Photobiol., 49, 439, (1989).
12. Willkinson F. , Helman W.P. , Ross A.B. , J. Phys. Chem., 22(1), 113, (1993).
13. Reyle C., Brechignac P., Eur. Phys. J.D., 8, PP. 205-210, (1999).
14. Berlman, I.B., Handbook of Fluorescence spectrum of Aromatic molecules (Academic press, New York; 1st edition (1965), 2nd edition (1971).
15. Fraser M.P., Gass G.R., Simonelt B.R., Environ. Sci.: Technol., 32, PP. 1760-1770, (1998).
16. Gorman A.A. , Hambelt J., Land E.J., J. Am. Chem. Soc., 111(5), 1876, (1989).
17. Ruhl E., Price S.D. and Leach S., J. Phys. Chem., 93, (17), PP. 6312-6321, (1990).
18. Grabner G., Rechthaler K., Maye B. , J. Phys. Chem., A. 104(7), PP. 1365-1376, (2000).
19. Vander P.R. , Blok J.G. , J. Chem. Thermodynamics, 30 (7), PP. 909-917, (1998).
20. Ruth A.A., Dragomir A. and Nikogosyan D.N. , J. Quantum Optics, 30, PP. 103-114, (2003).

معالجة الصور الثابتة بخوارزميات عملية القص

علي عبد داود و الهام جاسم محمد و هدى محمد جواد و لمى ملك شاقولي
قسم الفيزياء، كلية العلوم، الجامعة المستنصرية

تاريخ تقديم البحث 2009/4/22 - تاريخ قبول البحث 2009/10/5

ABSTRACT

The most of simulation systems and movie generation are basic depended on image operation that carrying out on the level of image or part of image or target in the image therefore, we tend in this search to studies image operation that is effected of image quality and coefficient moving generation .

In this study we suggested algorithm to applying image geometric shearing operation. When we perform any image operation the position in many of pixel did not correct ,for that reason we must forming this image by mathematical interpolation. Three interpolation methods are used: di nearest interpolation , di linear interpolation and di cubic interpolation. In best method we calculated normalized mean square error between process images these are forming form inverse transformations for any operation and origin image .

In analysis results we shown the di cubic interpolation had efficiency at using basic image.

Other than, in this research we suggest program to generated moving object in image by using image principal geometric operations that is generation moving in level of the image.

Keywords:

Interpolation, Geometric Shearing Operation, Di Nearest Interpolation, Di Linear Interpolation, Di Cubic interpolation, Mean Square Error.

الخلاصة

أن أغلب أنظمة محاكاة وتوليد الحركة تعتمد بشكل أساسي على العمليات الهندسية التي يمكن إجرائها على مستوى الصورة أو على نقطة أو هدف في الصورة لذا توجهنا في بحثنا لدراسة هذه العملية الهندسية وتأثيرها على جودة الصورة وكفاءة توليد الحركة.

تم في هذه الدراسة اقتراح خوارزمية لإجراء عملية القص الهندسية. فعند إجراء أية عملية هندسية قد لا تكون مراكز عناصر الصورة الناتجة بعد المعالجة في مواقع صحيحة لذا يجب إعادة تشكيل الصورة من جديد ويتم ذلك عن طريق الإستكمال الرياضي، وتم تطبيق ثلاث طرائق هي: الإستكمال الثنائي لأقرب جوار والإستكمال الثنائي الخطي والإستكمال الثنائي التكعيبي ولمعرفة أفضل طريقة من تلك الطرائق تم حساب معدل مربع الخطأ العياري NMSE بين الصور المعالجة والناتجة من التحويل العكسي لأية عملية هندسية والصور الأصلية.

لقد أظهر الإستكمال الثنائي التكعيبي نتائج أفضل عند إستخدام عملية القص الهندسية. فضلا على ذلك تم في هذه الدراسة تصميم برنامج لتوليد حركة لجسم محدد في الصورة من خلال إستخدام العمليات الهندسية الأساسية، حيث تم توليد حركة في مستوى صورة.

المقدمة

تعد العمليات الصورية الهندسية العنصر الأساسي في الكثير من أنظمة البرمجيات الحديثة التي تتعلق بإعادة تشكيل وتركيب الصورة بطريقة مختلفة. ولإجراء تلك العمليات الهندسية تستخدم اللغات البرمجية المعروفة وفي هذه الدراسة تم إستخدام لغة (Visual Basic 6)، وتتطلب تلك العمليات الهندسية الإحاطة بالأدوات والوسائل الرياضية، وذلك لغرض بناء

برامجيات المعالجة التي تعتمد عليها ومن أهمها الإستكمال الرياضي الذي يعد أحد فروع التحليل العددي. ومن أبرز طرائق الإستكمال التي تستخدم في العمليات الصورية هي [1]:

1. الإستكمال الثنائي لأقرب جوار Di Nearest Interpolation

2. الإستكمال الثنائي الخطي Di Linear Interpolation

3. الإستكمال الثنائي التكعيبي Di Cubic Interpolation

ويمكن إجراء العمليات الصورية الهندسية في بعدين، أو في ثلاثة أبعاد [2,3]، وفي هذه الدراسة سنستخدم العمليات الهندسية في بعدين فقط.

الإستكمال

أن الإستكمال هو أحد الطرائق الرياضية التي تحدد فيها قيمة العنصر من عدة قيم مجاورة، فمثلاً إذا علمنا أن $\sqrt{2} \approx 1.4$ و $\sqrt{4} = 2$ فإن $\sqrt{3}$ يكون محصور بين تلك القيمتين، وهو في منتصف المسافة بين تلك القيمتين ويساوي $(1.4 + (2 - 1.4) / 2 = 1.7)$ على فرض أن العلاقة بين العنصر وقيمة جذره تكون خطية ويدعى هذا الإستكمال بالإستكمال الخطي في بعد واحد.

إن الإستكمال يأخذ أثراً رئيساً في العمليات الصورية، وفي المعالجة الصورية تمثل الصورة الرقمية في بعدين لذا عند إجراء عملية الإستكمال عليها ينبغي أن يكون في بعدين أيضاً، ويسمى هذا الإستكمال بالإستكمال الثنائي [4].

تكمن أهمية الإستكمال الثنائي في اعتماده عند إجراء أغلب العمليات الصورية حيث أن العديد من مراكز عناصر الصورة (Elements of Pixel) قد لا تكون في مواقع ذات قيم صحيحة لذا ينبغي استكمالها من القيم المجاورة لها أما الشدة التي تقع في مواقع صحيحة فليست هنالك حاجة لإستكمالها وفيما يلي يمكن أن نحدد أهم طرائق الإستكمال [5]:

1- الإستكمال الثنائي لأقرب جوار Di Nearest Interpolation

يعد الإستكمال الثنائي لأقرب جوار من أبسط طرائق الإستكمال وأسرعها من حيث مدة التنفيذ، وفيه تحسب الشدة (V) ذات الموقع (x,y) من أحد قيم المجاورات الأربع أي أن [5]:

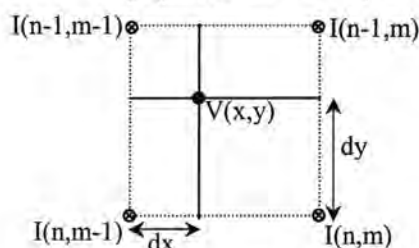
$$n = \text{round}(y) \quad , \dots \dots \dots (1)$$

$$m = \text{round}(x) \quad , \dots \dots \dots (2)$$

$$V = I(n, m) \quad , \dots \dots \dots (3)$$

حيث أن $I(n, m)$ تمثل الشدة في الموقع n , m .

ويوضح الشكل (1) مواقع المجاورات الأربعة للشدة المركزية V التي ستستبدل قيمتها من أحد قيم الشدات في تلك المجاورات [6].



شكل 1- المجاورات الأربعة للشدة المركزية V(x,y)

2- الإستكمال الثنائي الخطي Di Linear Interpolation

في هذا النوع من الإستكمال تساهم أربعة مجاورات في حساب الشدة المركزية V كما موضح في الشكل (1) أعلاه حيث تحسب قيمة حسب المعادلات الآتية [7]:

$$S = I(n, m).dx + I(n, m-1).(1-dx) \quad \dots\dots\dots(4)$$

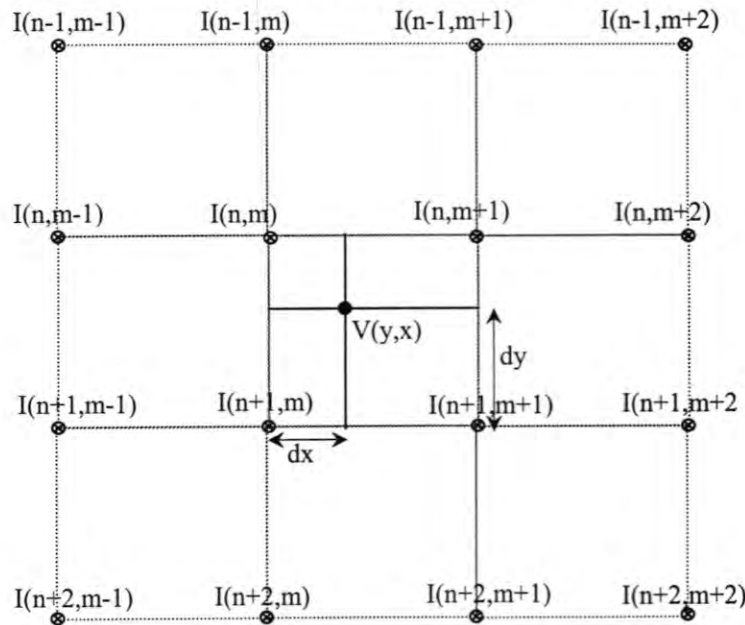
$$N = I(n-1, m).dx + I(n-1, m-1).(1-dx) \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$V = N.dy + S.(1-dy) \quad \dots\dots\dots(6)$$

من الواضح أن المعادلة السابقة تتطلب وقت تنفيذ أطول إذا ما قورنت بالمعادلة (3) لذلك يتطلب هذا الأسكمال مدة زمنية أكبر من الإستكمال الثنائي لأقرب جوار [6]. ويعتمد حساب الشدة V في هذه على دالة من الدرجة الأولى لذلك سمي هذا الإستكمال بالإستكمال الثنائي الخطي.

3- الإستكمال الثنائي التكعيبي Di Cubic Interpolation

تستكمل قيمة الشدة في هذا النوع من ستة عشر عنصر مجاور كما في الشكل (2)، ويتطلب هذا النوع من الإستكمال عمليات رياضية معقدة ووقت تنفيذ أطول إذا ما قورن بالطريقتين السابقتين حيث تحسب قيمة الشدة V حسب العلاقات الآتية [8]:



شكل-2: مجاورات الشدة المركزية $v(x,y)$ في الإستكمال الثنائي التكعيبي.

$$a_{n-1} = -dy.(1-dy)^2.I(n-1, m-1) + (1-2dy^2 + dy^3).I(n-1, m) + dy.(1+dy-dy^2) \\ I(n-1, m+1) - dy^2.(1-dy).I(n-1, m+2) \quad ,.....(7)$$

$$a_n = -dy.(1-dy)^2.I(n, m-1) + (1-2dy^2 + dy^3).I(n, m) + dy.(1+dy-dy^2) \\ I(n, m+1) - dy^2.(1-dy).I(n, m+2) \quad ,.....(8)$$

$$a_{n+1} = -dy.(1-dy)^2.I(n+1, m-1) + (1-2dy^2 + dy^3).I(n+1, m) + dy.(1+dy-dy^2) \\ I(n+1, m+1) - dy^2.(1-dy).I(n+1, m+2) \quad ,.....(9)$$

$$a_{n+2} = -dy.(1-dy)^2.I(n+2, m-1) + (1-2dy^2 + dy^3).I(n+2, m) + dy.(1+dy-dy^2) \\ I(n+2, m+1) - dy^2.(1-dy).I(n+2, m+2) \quad ,.....(10)$$

$$V = -dx.(1-dx)^2.a_{n-1} + (1-2dx^2 + dx^3).a_n + dx.(1+dx-dx^2).a_{n+1} \\ - dx^2.(1-dx).a_{n+2} \quad ,.....(11)$$

يتضح من المعادلة (11) إن حساب قيمة الشدة يعتمد على المعاملات $(a_{n-1}, a_n, a_{n+1}, a_{n+2})$ وكل معامل من هذه المعاملات هو عبارة عن كثيرة حدود من الدرجة الثالثة لذلك سمي هذا الإستكمال بالإستكمال الثنائي التكعيبي. وتوجد أنواع أخرى من الإستكمال قد يعتمد على اختيار دالة رياضية تستكمل نقاط الصورة وفقها أو تعتمد على اختيار ثلاث نقاط تستكمل النقطة المركزية حولها [9].

العمليات الصورية

هنالك الكثير من العمليات الصورية التي يمكن إجرائها على الصور بهدف الحصول على صورة جديدة ذات مواصفات أخرى تعتمد في تشكيلها وتكوينها على الصورة الأصلية ، ويمكن أن تكون تلك العمليات في بعدين (Two Dimension) أو في ثلاثة أبعاد (Three Dimension) وفي جميع الأحوال يجب أن يكون الإظهار النهائي للصورة في بعدين دائماً [2]. الدراسة هذه ستقتصر على تطبيق عملية القص Shearing. إن القص هو انحراف، أو تغيير في أحد الإحداثيات أو كلاهما بنسبة معينة كما في الشكل (3) ويمكن إيجاده باستخدام التحويلات الآتية [3]:

$$\left. \begin{aligned} \begin{bmatrix} x_{new} \\ y_{new} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} x + f_x.y \\ y \end{bmatrix} && \text{for } X - \text{direction.} \\ \begin{bmatrix} x_{new} \\ y_{new} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} x \\ y + f_y.x \end{bmatrix} && \text{for } Y - \text{direction.} \\ \begin{bmatrix} x_{new} \\ y_{new} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} x + f_x.y \\ y + f_y.x \end{bmatrix} && \text{for } X, Y - \text{direction.} \end{aligned} \right\} ,.....(12)$$

حيث أن f_x معامل القص للإحداثي X ، f_y معامل القص للإحداثي Y ، f_{xy} معامل القص للإحداثين $X-Y$. ويتم الحصول على التحويل العكسي باستبدال بمعاملات القص بمعاملات سالبة وكما يأتي [3]:

$$\left. \begin{aligned} \begin{bmatrix} x_{new} \\ y_{new} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} x - f_x \cdot y \\ y \end{bmatrix} && \text{for } X - \text{direction.} \\ \begin{bmatrix} x_{new} \\ y_{new} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} x \\ y - f_y \cdot x \end{bmatrix} && \text{for } Y - \text{direction.} \\ \begin{bmatrix} x_{new} \\ y_{new} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} x - f_x \cdot y \\ y - f_y \cdot x \end{bmatrix} && \text{for } X, Y - \text{direction.} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (13)$$

يوضح الشكل (3) عملية القص عند ($f_x=0.5, f_y=0.5, f_{xy}=0.5$) الناتجة من تطبيق المعادلة (12) على إحداثيات الصورة ($x=ix, y=iy$).



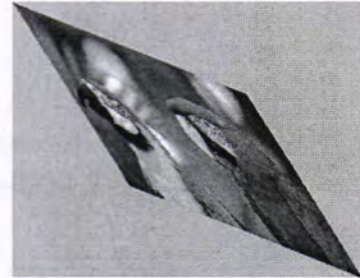
(a)



(b)



(c)



(d)

شكل 3- عملية القص للصور (a) الأصلية. (b) عند ($f_x=0.5$). (c) عند ($f_y=0.5$). (d) عند ($f_{xy}=0.5$).

معايير الاختبار الكمية

وتشمل هذه المعايير الطرائق الرياضية التي بواسطتها يتم حساب مدى التقارب أو الابتعاد بين الصورة الأصلية، والصورة المعالجة. ومن تلك الطرائق حفظ المعدل (Mean preservation)، ونسبة الإشارة إلى الضوضاء (Signal to Noise Ratio)، وحساب معدل مربع الخطأ المعياري (NMSE) وغيرها من الطرائق الأخرى. وفي هذه الدراسة أعتمد معيار حساب معدل مربع الخطأ المعياري لمركبة الإضاءة (الترج الرمادي) الذي يحدد بالعلاقة الآتية [3,7]:

$$NMSE = \frac{1}{N^2} \sum_{x=1}^N \sum_{y=1}^N \left(\frac{\ell(x, y) - \hat{\ell}(x, y)}{255} \right)^2 \dots\dots\dots (14)$$

حيث أن N^2 يمثل عدد نقاط الصورة، و $\ell(x, y)$ يمثل التدرج الرمادي مركبة للصورة الأصلية، و $\hat{\ell}(x, y)$ تمثل التدرج الرمادي للصورة المعالجة.

خطوات إجراء عملية القص

يمكن إجراء عملية القص للصور باستخدام التحويل العكسي لشبكة الترميز ، وبصورة عامة إن عملية القص قد تكون للإحداثي X أو Y أو للإحداثي X,Y ويمكن إجراء تلك العملية حسب الخطوات الآتية:

1. إدخال قيم الصورة الرقمية .
2. تحديد معاملات القص f_x, f_y, f_{xy} وحسب نوع القص.
3. حساب مواقع عناصر الصورة الجديدة باستخدام التحويل الأمامي وحسب المعادلة (12) .
4. حساب أعظم وأقل قيمة من بين القيم المدورة للإحداثي X أي (shx_{min}, shx_{max}) و للإحداثي Y (shy_{min}, shy_{max}) وتمثل تلك القيم حدود شبكة الترميز .
5. تغيير حجم إحداثيات الصورة حسب العلاقة الآتية :

$$w_{new} = round(shx_{max} - abs(shx_{min}))$$

$$h_{new} = round(shy_{max} - abs(shy_{min}))$$
6. إجراء التحويل العكسي لشبكة الترميز باستخدام المعادلة (13) لتنتج القيم sh_x, sh_y .
7. نحدد نوع الإستكمال وتستكمل المواقع sh_x, sh_y بالمطابقة مع مواقع الصورة الأصلية وضمن مدى الصورة الأصلية .
8. تنتج الصورة باستبدال مواقع الصورة الجديدة بالمواقع المستكملة.

خطوات إجراء العملية الهندسية عند تطبيقها على الجسم

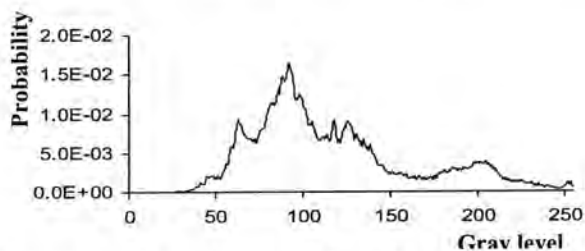
يمكن تطبيق العمليات الصورية على جزء محدد من الصورة، أو أي جسم داخل الصورة بعد تحديد إحداثياته باستخدام خطوات العمل السابقة مع استبدال إحداثيات الصورة بإحداثيات الجسم وتحريكه على مستوى الصورة الأصلي ويتم ذلك وفقاً لمعادلات الحركة للعملية السابقة.

النتائج والمناقشة

تتضمن هذه الفقرة أهم النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة حيث تم تطبيق عملية القص الهندسية باستخدام ثلاثة أنواع من الإستكمال (الإستكمال الثنائي لأقرب جوار ، الإستكمال الثنائي الخطي ، الإستكمال الثنائي التكميلي) . ولمعرفة كفاءة تلك العملية ومدى الوضوحية في الصور بعد إجراء العملية الهندسية أستخدم معدل مربع الخطأ العياري NMSE بين الصورة الأصلية والصورة المعالجة بعد إجراء التحويل العكسي لتلك الصورة وكذلك تم توضيح المخططات التكرارية لكل حالة. ولدى تطبيق العملية في إجراء الحركة للجسم تم توضيح العلاقة بين حجم الجسم وعدد الخطوات في كل عملية.

• الصور المعتمدة في هذه الدراسة

لقد اعتمدت في هذه الدراسة صورة ذات تدرجات رمادية من نوع BMP هي صورة الببغاء (parrot image) [7] بحجم (256×256) عنصر وبتدرج رمادي ذي 256 مستوي . ويوضح الشكل (4) تلك الصور مع مخططها التكراري .



شكل-4: يوضح صورة الببغاء مع مخططها التكراري .

نتائج العملية الهندسية عند تطبيقها على الصورة

تم حساب NMSE والمخططات التكرارية لعملية القص على النحو الآتي:

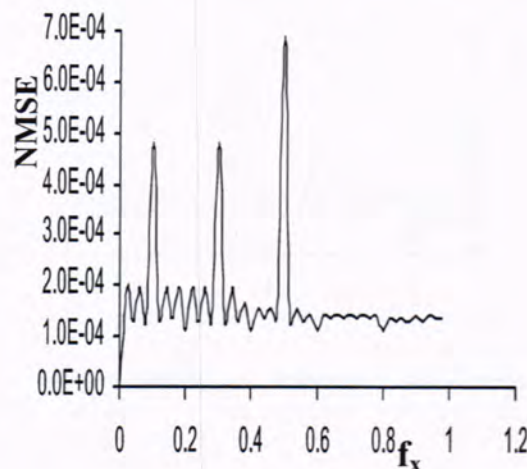
1. في جميع الأشكال (من شكل 5 إلى شكل 10) التي توضح العلاقة بين معامل القص للمحور X أي f_x و معامل القص للمحور Y أي f_y ، ومعدل مربع الخطأ العياري NMSE نلاحظ ما يأتي:

أ- في الاستكمال الثنائي لأقرب جوار تكون قيمة الخطأ أعظم ما يمكن عند $(f_x = 0.5)$ أو $(f_y = 0.5)$ ، ففي القيمة الأولى وفي التحويل الأمامي تكون نصف مواقع X ذات قيم غير صحيحة وفروق تلك القيم هي (0.5) أي أعظم فرق مما يؤدي إلى زيادة الخطأ عند تقريب تلك القيم إلى قيم صحيحة حيث نلاحظ أيضاً عندما $(f_x = 0.3)$ فإن قسماً من النقاط تمتلك فروق مقدارها (0.5) مما يؤدي إلى زيادة الخطأ.

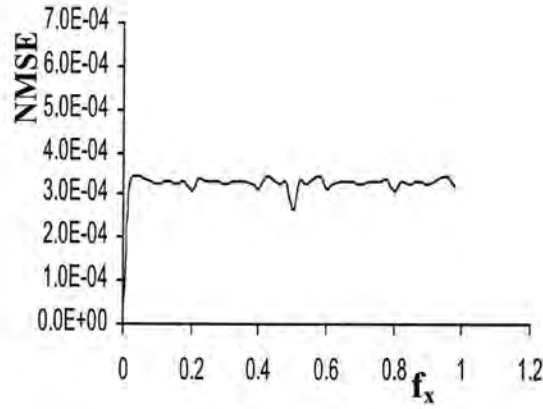
ب- نلاحظ أن الخطأ يقل بصورة كبيرة في الإستكمال الثنائي الخطي والإستكمال الثنائي التكعيبي في المناطق ذات أعظم خطأ في الإستكمال الثنائي لأقرب جوار فعند $(f_x = 0.5)$ مثلاً تقع نصف قيم X في مواقع صحيحة والنصف الآخر يستكمل من القيم المجاورة، أما عند القيم الأخرى ل f_x فلا يقع الكثير من قيم X في مواقع صحيحة لذا يزداد الخطأ في تلك المناطق.

2. المنحنيات (من شكل 11 إلى شكل 16) التي توضح العلاقة بين معامل القص للمحورين (X, Y) أي f_{xy} و NMSE نلاحظ زيادة الخطأ تدريجياً كلما زادت قيمة المعامل f_{xy} بسبب فقدان خواص الصورة تدريجياً وكما في الأشكال التي توضح التحويل الأمامي والعكسي.

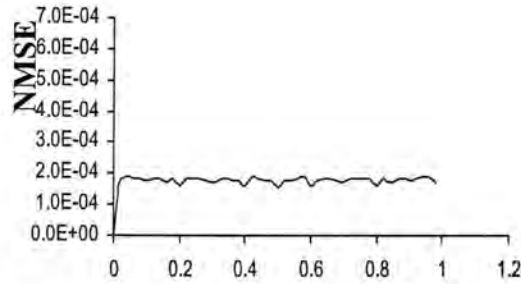
3. نلاحظ من المخططات التكرارية (من شكل 17 إلى شكل 22) أن هنالك تطابق نسبي بين المخططات التكرارية للصور الأصلية والصور المعالجة، ولكن يمكن القول في الإستكمال الثنائي التكعيبي أن تلك المخططات تكون أكثر تطابق عندما $(f_x=0.5, f_y=0.5)$ مقارنة مع $(f_x=0.1, f_y=0.1)$. أما عندما يكون القص للمحورين فيقل التطابق كلما ازداد معامل القص .



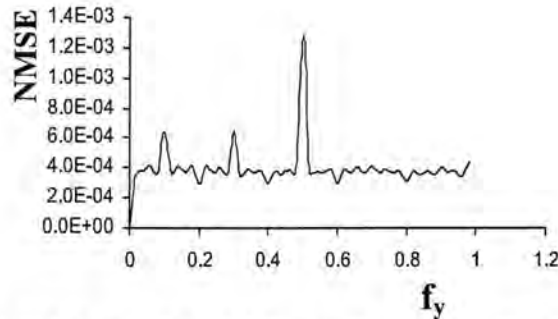
NMSE والخطأ الناتج من عملية تغيير المقياس f_x شكل-5: العلاقة بين معامل القص للعرض لصورة الببغاء باستخدام الإستكمال الثنائي لأقرب جوار.



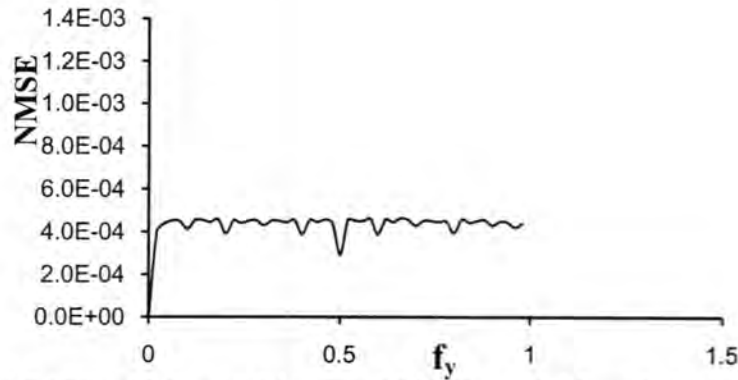
NMSE والخطأ الناتج من عملية تغيير المقياس f_x شكل-6: العلاقة بين معامل القص للعرض لصورة البغاء باستخدام الإستكمال الثنائي الخطي.



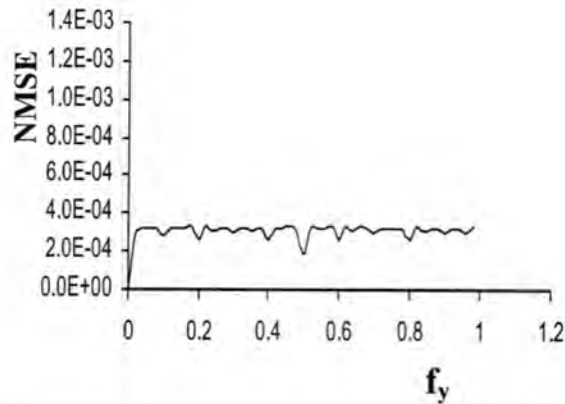
NMSE والخطأ الناتج من عملية تغيير المقياس f_x شكل-7: العلاقة بين معامل القص للعرض لصورة البغاء باستخدام الإستكمال الثنائي التكعيبي.



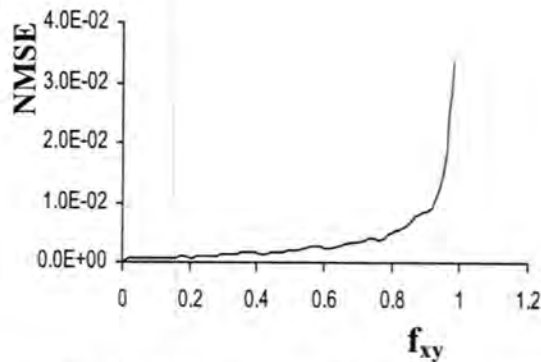
لصورة NMSE والخطأ الناتج من عملية تغيير المقياس f_y شكل-8: العلاقة بين معامل القص للطول البغاء باستخدام الإستكمال الثنائي لأقرب جوار.



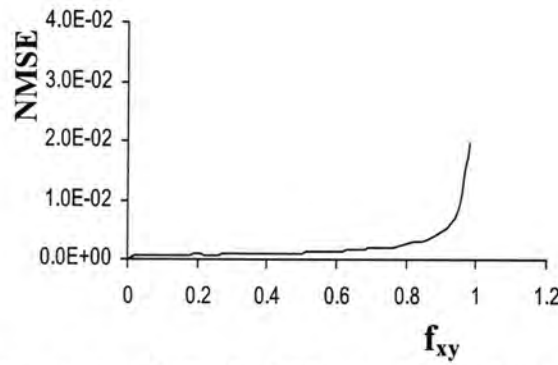
شكل-9: العلاقة بين معامل القص للطول f_y والخطأ الناتج من عملية تغيير المقياس NMSE لصورة البيغاء باستخدام الإستكمال الثنائي الخطي .



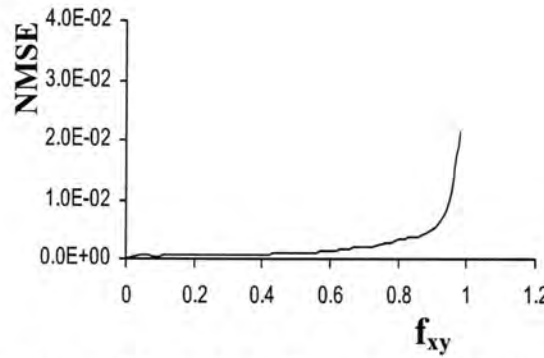
NMSE والخطأ الناتج من عملية تغيير المقياس f_y شكل-10: العلاقة بين معامل القص للطول لصورة البيغاء باستخدام الإستكمال الثنائي التكعيبي.



NMSE والخطأ الناتج من عملية تغيير المقياس f_{xy} شكل-11: العلاقة بين معامل القص للطول والعرض لصورة البيغاء باستخدام الإستكمال الثنائي لأقرب جوار.



NMSE والخطأ الناتج من عملية تغيير المقياس f_{xy} شكل-12: العلاقة بين معامل القص للطول والعرض لصورة الببغاء باستخدام الإستكمال الثنائي الخطي.



NMSE والخطأ الناتج من عملية تغيير المقياس f_{xy} الشكل-13: العلاقة بين معامل القص للطول والعرض لصورة الببغاء باستخدام الإستكمال الثنائي التكعيبي.



(a)

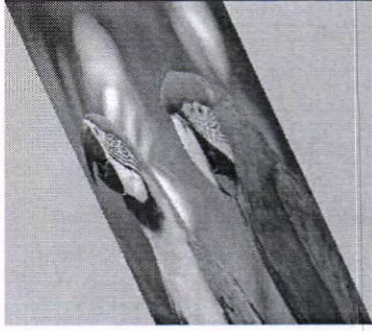


(b)

التحويل الأمامي عندما يكون معامل القص للطول والعرض (a) شكل-14: يوضح صورة الببغاء.

باستخدام الإستكمال الثنائي التكعيبي. ($f_{xy}=0.7$)

(b) التحويل العكسي.



(a)



(b)

باستخدام $(f_x=0.7)$ التحويل الأمامي عندما يكون معامل القص العرض (a) شكل 15: يوضح صورة البيغاء.
(التحول العكسي. b. الإستكمال الثنائي التكعيبي.)

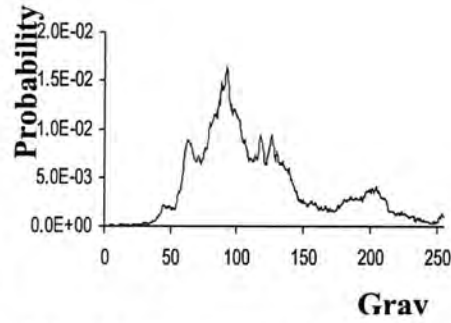
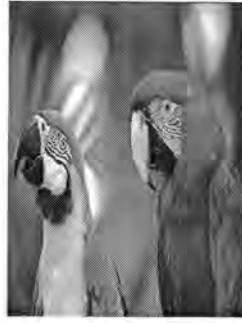


(a)

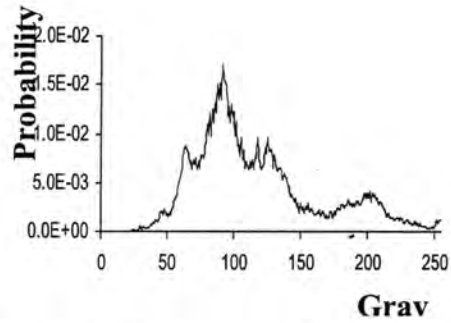
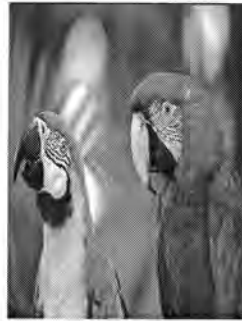


(b)

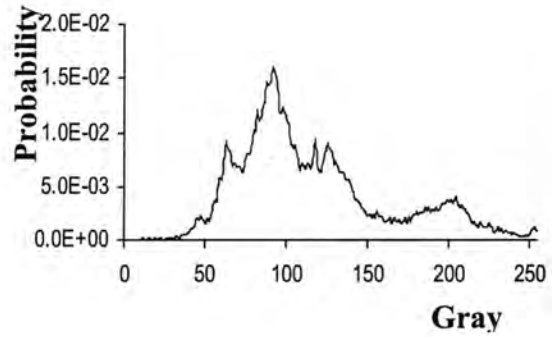
$((f_y=0.7))$ التحويل الأمامي عندما يكون معامل القص للطول (a شكل 16: يوضح صورة البيغاء).
(التحول العكسي. b. باستخدام الإستكمال الثنائي التكعيبي.)



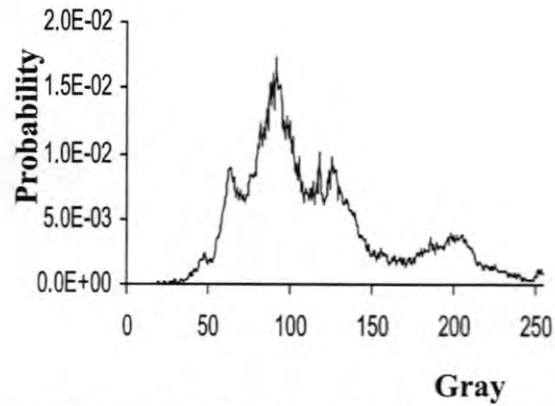
شكل-17: المخطط التكراري لمستويات الشدة الرمادية لصورة الببغاء وتلك الصورة بعد قص العرض ($f_x = 0.1$) ثم إرجاعه الى موقعه الأصلي باستخدام الإستكمال الثنائي التكميبي .



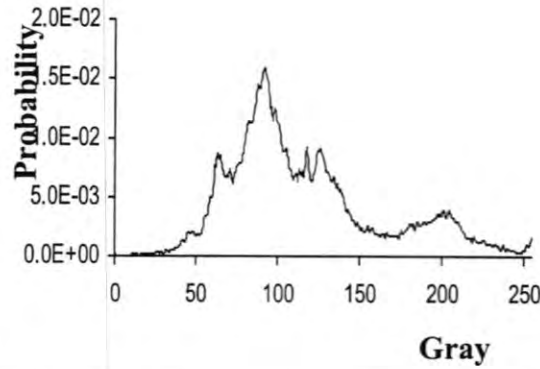
شكل-18: المخطط التكراري لمستويات الشدة الرمادية لصورة الببغاء وتلك الصورة بعد قص العرض ($f_x = 0.5$) ثم إرجاعه الى موقعه الأصلي باستخدام الإستكمال الثنائي التكميبي .



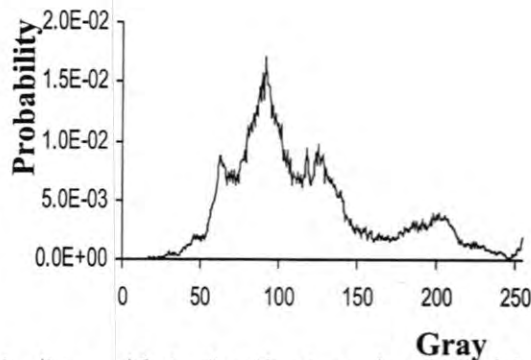
شكل-19: المخطط التكراري لمستويات الشدة الرمادية لصورة الببغاء وتلك الصورة بعد قص الطول ($f_y = 0.1$) ثم إرجاعه الى موقعه الأصلي باستخدام الإستكمال الثنائي التكميبي .



شكل-20: يوضح العلاقة بين التدرج اللوني لصورة الببغاء (Probability) والاحتمالية (gray level) ثم إرجاعه الى موقعه الأصلي باستخدام الإستكمال الثنائي التكعيبي .



شكل-21: المخطط التكراري لمستويات الشدة الرمادية لصورة الببغاء وتلك الصورة بعد قص الصورة ($fxy = 0.1$) ثم إرجاعه إلى موقعه الأصلي باستخدام الإستكمال الثنائي التكعيبي .

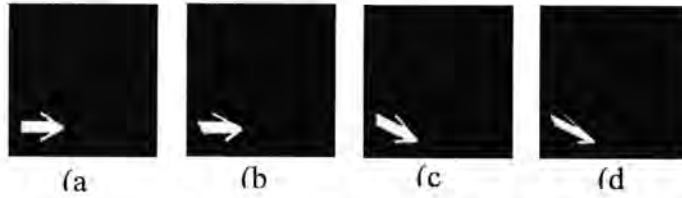


شكل-22: المخطط التكراري لمستويات الشدة الرمادية لصورة الببغاء وتلك الصورة بعد قص الصورة ($fxy = 0.5$) ثم إرجاعه الى موقعه الأصلي باستخدام الإستكمال الثنائي التكعيبي .

• نتائج العمليات الهندسية عند تطبيقها على الجسم

فيما يأتي يمكن توضيح أهم النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق عملية القص على الجسم: يبين

الشكل (23) عملية قص الجسم عندما $(f_x = 0.5, f_y = 0.5, f_{xy} = 0.5)$.



شكل -23: عملية القص للجسم (a) الأصلية. (b) عندما $f_x=0.5$. (c) عندما $f_y=0.5$. (d) عندما $f_{xy}=0.5$.

في هذا البحث تم إجراء عملية القص الهندسية على الصورة وكذلك تم توليد الحركة للجسم عن طريقة تلك العمليات ويمكن استنتاج ما يأتي:

1. عند إجراء عملية القص الهندسية بالاستناد إلى قيم NMSE أظهر الإستكمال الثنائي التكعيبي نتائج أفضل من الإستكمال الثنائي لأقرب جوار، والإستكمال الثنائي الخطي بسبب ابتعاد الكثير من النقاط المستكملة عن المواقع الصحيحة.
2. على الرغم من أن الإستكمال الثنائي التكعيبي هو أفضل من الإستكمال الثنائي لأقرب جوار، والإستكمال الثنائي الخطي إلا أنه يتطلب وقت تنفيذ أطول بالمقارنة مع تلك الطريقة بسبب زيادة خطوات تنفيذه.
3. عند ملاحظة المخططات التكرارية للصور المعالجة باستخدام عملية القص نلاحظ أنها تتطابق بشكل كبير جداً مع المخططات التكرارية للصور الأصلية مما يدل على نجاح طريقة الإستكمال بالمحافظة على خواص تلك الصور.
4. يمكن توليد الحركة للجسم المحدد داخل الصورة عن طريقة الاستفادة من العمليات الهندسية الأساسية.

المصادر

1. Z. M. Yuosif, "Information Hiding in BMP Image Files" M.SC. thesis, Physics Dept., collage of science, Mustansiriyah University, (2001).
2. H. H. Abbas, "Color Image Processing" M.SC. thesis, Physics Dept., college of engineering Baghdad, University, (2000).
3. J. H. Pickering, "Intelligent Camera Planning for Computer Graphics", Ph.D. thesis, University of York, UK., Department of Computer Science, September (2002).
4. S. M. Laverty Jr., "Experimental Hydrodynamics of Spherical Projectiles Impacting On a Free Surface Using High Speed Imaging Techniques", M.SC. thesis, Department of Ocean Engineering, Massachusetts Institute of Technology August (2004).
5. K. A. N. Al-Gubory "Algorithm of Image Operating That Using in Still Image", Ph.D Thesis Physics Dept., College of Science, Al-Mustansiriyah Univ.Iraq, (2006).

6. V. Gergely, "Camera Matching In Computer Graphics", M.SC. thesis, Dept. of Control Engineering and Information Technology Budapest University of Technology and Economics,(2003).
7. H. Gonse "Computer Graphic Though Key Mathematical", Springer ,(2001).
8. David Fleet and Aaron Hertzmann ,“ Computer Graphics Lecture Notes”, Computer Science Department University of Toronto Version,(2005).
9. M. O. Ward,“ Computer Graphics: from Pixels to Scenes”, Computer Science Department Worcester Polytechnic Institute, (2004).
10. M. K. Agoston, “Lectures: Computer Graphic and Geometric Molding” ,Springer (1999).

تحضير ودراسة حاجز شوتكي للثنائي (Al-Si)

محمد عودة داود
قسم الفيزياء-كلية العلوم -الجامعة المستنصرية

تاريخ تقديم البحث 2009/4/22 - تاريخ قبول البحث 2009/10/5

ABSTRACT

A rectifying diode has been fabricated as a metal semiconductor contacts from the contact of aluminum (Al) with n-type silicon. after annealing this contact in (673K), the electric characteristics for this diode is study to obtain the barrier height (ϕ_b) and the ideality factor (n) from current density with voltage measurement and to calculate the barrier height (ϕ_b) and the donor concentration (N_d) from the capacity with voltage measurements to determine the ability of using this diode in an electronic circuits.

الخلاصة

تم تحضير ثنائي حاجز شوتكي المقوم على نمط اتصال معدن مع شبه موصل من اتصال معدن الالمنيوم (Al) مع السليكون (Si) نوع (n) ودراسة الخواص الكهربائية لهذا الثنائي بعد التلدين بدرجة حرارة (673K) لإيجاد ارتفاع حاجز الجهد (ϕ_b) وعامل المثالية (n) من قياسات كثافة التيار مع الفولتية ولحساب ارتفاع الحاجز (ϕ_b) وتركيز المانحات (N_d) من قياسات السعة مع الفولتية لغرض التعرف على سلوك هذا الثنائي وإمكانية استخدامه في الدوائر الالكترونية.

المقدمة

يمكن تحضير هذا النوع من الثنائي بترسيب معدن ذو نقاوة عالية على سطح شبه موصل نظيف كترسيب البلاتينيوم (Pt) أو التريبيوم (Tb) على سطح السليكون [2,1]. بعد عمل الاتصال يتكون حاجز جهد نتيجة ائزان مستويات فيرمي في المعدن وشبه الموصل وان شكل وارتفاع حاجز الجهد المتكون (ϕ_b) يعتمد على دوال الشغل للمعدن وشبه الموصل، فعندما تكون دالة الشغل للمعدن اكبر من دالة الشغل لشبه الموصل فان الاتصال سيكون اتصال تقويم أو تعديل (Rectifying) وبالعكس فان الاتصال سيكون اتصال اومي (Ohmic) بالنسبة لشبه موصل نوع (n) ولذلك فان دالة الشغل للمعدن تلعب دور مهم في تعيين خواص هذا الثنائي [3]. كما أنه توجد نظريات أخرى تأخذ بنظر الاعتبار عوامل تساهم في تحديد شكل وارتفاع حاجز الجهد المتكون (ϕ_b) منها اقترح (Medd & Spitzer) [4] اللذان أشارا إلى أن أشباه الموصلات يمكن أن تقسم إلى مجموعتين الأولى أشباه موصلات ذات أصرة تساهمية مع كثافة حالات سطحية كبيرة في حزمة فجوة الطاقة حيث يكون مستوي فيرمي (E_F) مثبت بواسطة هذه الحالات والمجموعة الثانية أشباه موصلات ذات أصرة أيونية مع كثافة حالات سطحية قليلة في فجوة الطاقة. إن هذا الاتصال يمتلك علاقة خطية شديدة الانحدار بين التيار والفولتية في حالة الانحياز الأمامي مع عدم اعتماد التيار على فولتية الانحياز السالبة [1].

يهدف البحث إلى :

1. تصنيع نبيطة (device) الكترونية من النوع المقوم (Rectifying) على نمط اتصال حاجز شوتكي من اتصال الالمنيوم مع السليكون نوع (n) ودراسة الخواص الكهربائية لهذه النبيطة .

2. حساب ودراسة خواص ارتفاع حاجز شوتكي وعامل المثالية وتركيز المانحات لهذا الاتصال لتحديد إمكانية استخدامه في الدوائر الالكترونية .
3. معرفة تأثير تغيير درجة حرارة التلدين على خواص هذا الاتصال .

الجانب النظري :-

عند افتراض شبه موصل نوع (n) فان مستوي فيرمي في شبه الموصل يكون أعلى طاقة من مستوي فيرمي في المعدن قبل الاتصال ، وعند حصول عملية الاتصال بين المعدن وشبه الموصل فان مستويات فيرمي تتطابق نتيجة لانتقال الالكترونات من شبه الموصل إلى المعدن وان تركيز الالكترونات الحرة يتناقص في المنطقة البينية لشبه الموصل ويزداد الفاصل بين حافة حزمة التوصيل (E_c) ومستوي فيرمي (E_F) وإن آلية انتقال التيار في اتصال المعدن مع شبه الموصل ناتجة بصورة رئيسية عن حركة الحاملات الأغلبية (Majority carrier) [1] إذ تنتقل الالكترونات في شبه موصل نوع (n) والفجوات في شبه موصل نوع (p) تحت الانحياز الأمامي لشبه الموصل والنظرية الرئيسية التي تفسر انتقال التيار هي نظرية الانبعاث الأيوني الحراري للالكترونات (Thermionic emission theory) والتي بموجبها فان علاقة كثافة التيار (J) كدالة لفولتية الانحياز المسلطة (V) لثنائي معدن شبه موصل تعطى بالعلاقة [5]:-

$$J = J_o \left[\exp\left(\frac{qV}{K_B T}\right) - 1 \right] \quad \dots(1)$$

$$J_o = A^{**} T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_b}{K_B T}\right) \quad \dots(2)$$

حيث أن:-

J_o هو كثافة تيار الإشباع و ϕ_b هو ارتفاع الحاجز و A^{**} هو ثابت ريجاردسون ويساوي $112 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$.

وعندما يكون $V > (3K_B T)/q$ فان المعادلة عملياً تصبح بالشكل:-

$$J = J_o \exp\left(\frac{qV}{nK_B T}\right) \quad \dots(3)$$

حيث (n) هو عامل المثالية ولذلك فان الرسم البياني بين ($\ln J_F$) كدالة لفولتية المسلطة (V_F) بالاتجاه الأمامي يعطي خط مستقيم ونقطة تقاطع هذا الخط المستقيم عند ($V=0$) مع ($\ln J_F$) يعطي قيمة (J_o) بينما يكون حساب ارتفاع حاجز الجهد (ϕ_b) من العلاقة:-

$$\phi_b = \frac{K_B T}{q} \ln\left(\frac{A^{**} T^2}{J_o}\right) \quad \dots(4)$$

كما إن إيجاد عامل المثالية (n) يكون من العلاقة:-

$$n = \frac{q}{K_B T} \left(\frac{dV}{d(\ln J)} \right) \quad \dots(5)$$

ويمكن تعيين ارتفاع الحاجز من قياسات السعة كدالة لفولتية عكسية مسلطة على الثنائي ، فعند إضافة فولتية صغيرة حول انحياز عكسي مستمر فان شحنات ذات إشارة واحدة تكون محتثة على سطح المعدن وشحنات معاكسة بالإشارة تكون في شبه الموصل [1]. إن

السعة التفاضلية ($C = \frac{dQ}{dV}$) تحت انحياز عكسي مقداره (V_r) تعطى لشبه موصل بالعلاقة [5]:

$$C = S(qN_d \epsilon_s / 2)^{1/2} [\phi_b - \xi + V_r - (K_B T) / q]^{-1/2} \quad \dots(6)$$

حيث (S) هي مساحة الاتصال و (ϵ_s) هي السماحية النسبية لشبه الموصل وهي مقدار ثابت و (ξ) يمثل فرق الطاقة بين مستوي فيرمي (E_F) وقعر حزمة التوصيل (E_c) ويعطى بالعلاقة:-

$$\xi = (K_B T) / [q \ln(N_c / N_d)] \quad \dots(7)$$

حيث (N_c) هي كثافة المراتب الفعالة في حزمة التوصيل ويمكن كتابة المعادلة رقم (6) بالشكل:-

$$C^{-2} = 2 / S^2 q N_d \epsilon_s [\phi_b - \xi + V_r - (K_B T) / q] \quad \dots(8)$$

وإذا كان (ϕ_b) لا يعتمد على (V_r) أي عندما لا يمكن تقدير طبقة الاستنزاف فإن الرسم البياني بين (C^{-2}) و (V_r) يعطي خط مستقيم يقطع المحور السيني عن النقطة ($-V_{bi}$) وقيمة هذا القطع تساوي $[\phi_b - \xi - (K_B T) / q]$ لذلك فإن ارتفاع الحاجز يعطى بالعلاقة [5]:

$$\phi_b = V_{bi} + \xi + (K_B T) / q \quad \dots(9)$$

حيث يمكن حساب (ξ) من المعادلة رقم (7)، وميل الرسم البياني هو:-

$$Slope = 2 / (q \epsilon_s N_d) \quad \dots(10)$$

ومنه نستطيع حساب تركيز المانحات (N_d) على فرض أن ($S=1$).

الجانب العملي :-

أجريت عملية التنظيف الكيميائي لسطوح شرائح السليكون من النوع (n) باستخدام محلول الإزالة المتكون من (HF) مخفف بالماء اللايوني واعتماد التحريك المستمر ولمدة نصف دقيقة ثم وضعت النماذج داخل ماء لا أيوني لغرض إزالة ايونات الفلورايد السالبة ثم وضعت النماذج في محلول أسيتون ثم ماء لا أيوني وتجفيفها بواسطة استخدام هواء حار. باستخدام منظومة التبخير الحراري في الفراغ والتي انخفض الضغط فيها الى حدود (2×10^{-6} Torr) تم تبخير الألمنيوم (Al) بنقاوة (99.99%) على الوجه الخشن للشرائح في مرحلة أولى لغرض عمل الاتصال الاومي حيث أن الألمنيوم له توصيلية جيدة وسهل الترسيب وله مقاومة واطنة ($2.7 \Omega \cdot \text{cm}$) [6]. وفي المرحلة الثانية جرى تبخير الألمنيوم عالي النقاوة (99.99%) وبسمك ($100 \text{ \AA}$) على الوجه الآخر للشرائح حيث تم عمل اتصال (Al-Si) على هذا الوجه. وبعد إكمال عمليتي التبخير تؤخذ النماذج وتعامل حرارياً في فرن خاص وبوجود النيتروجين لمنع تكون الأكاسيد حيث تم تدخين النماذج بدرجة حرارة (673 K) ولمدة (15) دقيقة. تم قياس مقاومة الشرائح باستخدام المجس ذي النقاط الأربع بقراءة النسبة (V/I) واستخدام العلاقة:-

$$\rho = \frac{V}{I} t \cdot CF (\Omega \cdot \text{cm}) \quad \dots(11)$$

حيث أن (ρ) هي مقاومة الشريحة و (t) سمك الشريحة و (CF) هو عامل التصحيح ويساوي (4.53) ومن المجس ذي النقاط الأربع عُرف نوع الشريحة وسمكها ثم جرى حساب تركيز المانحات (N_d) من العلاقة:-

$$N_d = (\rho q \mu)^{-1} \quad \dots(12)$$

وقد تم قياس التيار لقيم من الفولتية الموضوعة في حالتَي الانحياز الأمامي والعكسي لإيجاد ارتفاع الحاجز من العلاقة رقم (4) وعامل المثالية من العلاقة رقم (5)، كما تم قياس خواص السعة مع الفولتية باستخدام جهاز (RLC) وتحت فولتيات الانحياز العكسي (0.2-1.4) V وتم إيجاد ارتفاع الحاجز (ϕ_b) من العلاقة رقم (9) وتركيز المانحات (N_d) من العلاقة رقم (10).

نتائج خواص كثافة التيار مع الفولتية (J-V):-

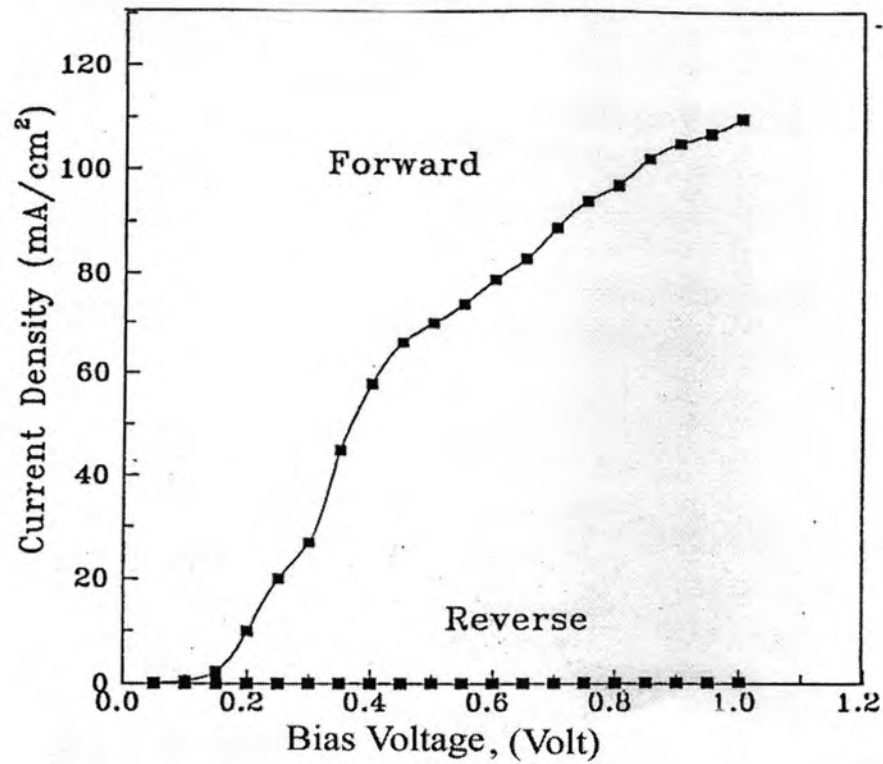
يلاحظ من الشكل رقم (1) والشكل رقم (2) انه عند الانحياز الأمامي وضمن مدى الفولتيات الواطئة ($V < 0.2$ volt) فان المنحني يكون خطي وهذا يشير إلى أن نظرية الانبعاث الأيوني الحراري هي السائدة حيث يلاحظ من الرسم زيادة ارتفاع حاجز الجهد ، وعند زيادة الفولتية الأمامية المسطرة ($V > 0.2$ volt) يبدأ التيار الأمامي بالزيادة ويقل ارتفاع حاجز الجهد وتكون سرعة انبعاث الالكترونات من شبه الموصل إلى المعدن اكبر من سرعة انتشار الالكترونات في منطقة الاستنزاف إضافة إلى أن عيوب السطح تنشط كهربائياً ويقل عرض منطقة الاستنزاف ولا زالت نظرية الانبعاث الأيوني الحراري للالكترونات هي السائدة وعند قيم الفولتيات العالية فان قيم عامل المثالية تبدأ بالزيادة وتصبح مقاومة السطح ذات تأثير مهم ويبدأ التيار بالابتعاد عن المنحني الخطي تماماً [7]. اما عند الانحياز العكسي فان ارتفاع حاجز الجهد يعمل على صد الالكترونات المنبعثة، والزيادة القليلة في تيار الانحياز العكسي مع زيادة الفولتية العكسية المسطرة هو بسبب تأثير انخفاض قوة الصورة (Lowering image process) [8]. ومن الأشكال أعلاه يلاحظ إن قيم كثافة التيار المسجلة في حالة الانحياز الأمامي تكون عالية بينما تكون قليلة في حالة الانحياز العكسي وهذا يشير إلى أن الثنائي من النوع المقوم (Rectifying type) [10,9]. ومن تحليل هذه الخواص تم حساب ارتفاع حاجز الجهد فوجد (0.76 eV) وعامل المثالية (3) حيث أجريت كافة القياسات في درجة حرارة الغرفة.

نتائج خواص السعة مع الفولتية (C-V) :-

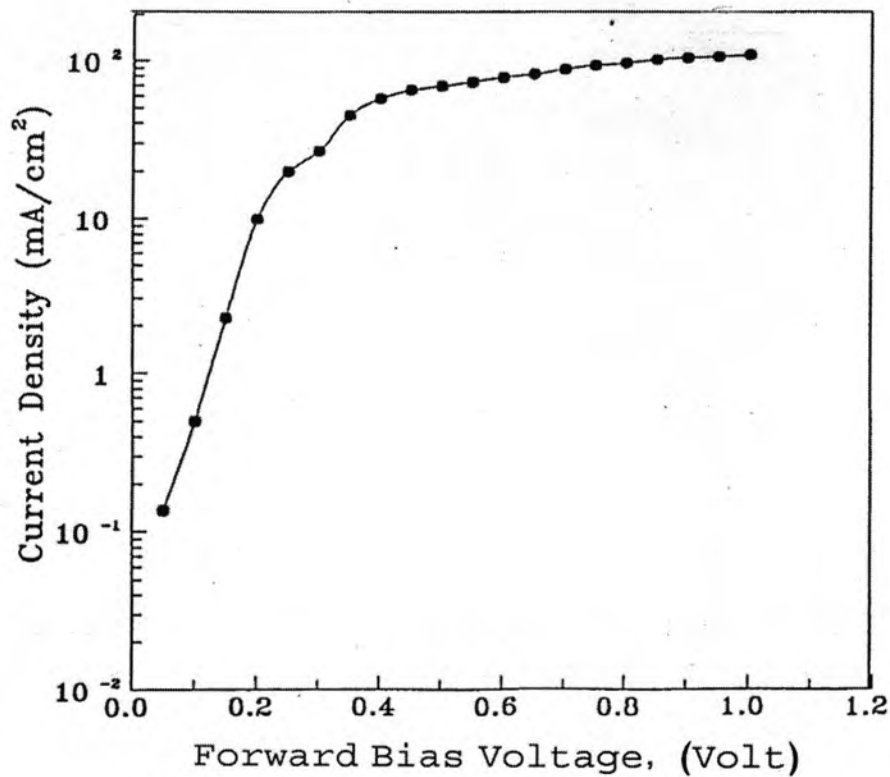
يلاحظ من الشكل رقم (3) والشكل رقم (4) إن السعة تتناقص مع زيادة الفولتية العكسية وهذا يدل على أن زيادة الفولتية العكسية المسطرة تزيد من عرض منطقة الاستنزاف وان العلاقة الخطية بين مقلوب مربع السعة والفولتية العكسية المسطرة يشير إلى أن تركيز المانحات (N_d) يكون ثابت على امتداد الفولتية العكسية المسطرة وان الاتصال بين المعدن وشبه الموصل هو من النوع الفجائي (Abrupt type) [7,11]. إن نقصان السعة مع زيادة الفولتية العكسية المسطرة يفسر من خلال نمو طبقة الاستنزاف في اتصال المعدن مع شبه الموصل حيث إن سعة الاتصال تعتمد على عرض منطقة الاستنزاف والتي بدورها تعتمد على كثافة المانحات (N_d) وجهد البناء الداخلي (V_{bi}) والذي كان كبيراً نوعاً ما ويعود سبب ذلك إلى إن منطقة الاستنزاف كانت كبيرة بسبب ظروف التحضير وسمك الغشاء المعدني المرسب [10,9]. تم إيجاد جهد البناء الداخلي (V_{bi}) فكان (0.48 eV) وتركيز المانحات ($1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) وارتفاع الحاجز (0.75 eV) والقياسات جميعها في درجة حرارة الغرفة.

الاستنتاجات:-

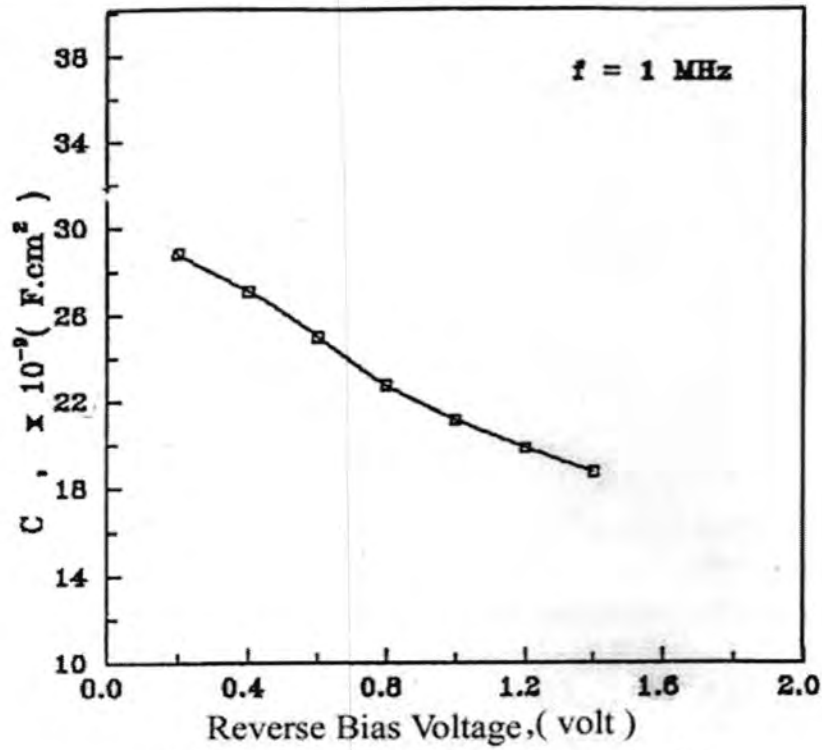
1. بين البحث إن ارتفاع حاجز الجهد للثنائي المحضر من اتصال معدن مع شبه موصل هو اقل من قيمة فجوة الطاقة (E_g) لشبه الموصل المستخدم (Si) والبالغة (1.21 eV).
2. إن نتائج حسابات ارتفاع حاجز الجهد لثنائي (Al-Si) تشير إلى وجود علاقة بين دالة شغل المعدن المرسب وارتفاع حاجز الجهد وهذا يتفق مع نتائج أبحاث كثيرة سابقة في تفسير تكون حاجز الجهد.
3. إن القيام بعملية التلدين ساعد في الحصول على توصيل اومي جيد وكذلك المساعدة في انتشار ذرات المادة شبه الموصلة خلال المعدن حيث تتصرف ذرات المعدن وكأنها مانحة أو واهبة تنتشر خلال شبه الموصل وان ذرات الالمنيوم تتصرف كأنها قابلة للالكترونات مكونة طبقة فلزية بين المعدن وشبه الموصل.



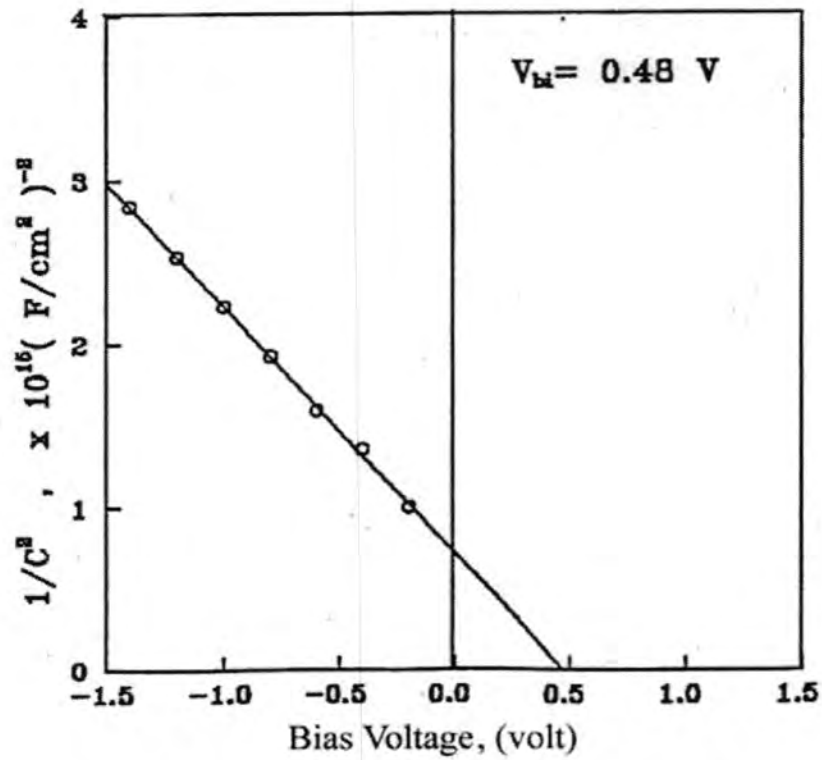
شكل-1: خواص كثافة التيار-الفولتية للثنائي Al-Si



شكل-2: خواص لو غارتم كثافة التيار - الفولتية للثنائي Al-Si



شكل 3: خواص السعة-الفولتية للثنائي Al-Si



شكل 4: خواص $1/C^2$ مع الفولتية للثنائي Al-Si

REFERENCES

1. Sze S.M., "Physics of semiconductor Devices", 2nd Edition, John Wiley & Sons, (1981).
2. Donovol D. , Desousapires J., Tove P.A. , Herman R. , Solid-State Electronics, Vol.32 no.11, 961(1989).
3. Rose A. , Phys. Rev. Vol.97. no.6 ,1538(1955).
4. Mead C.A. , Spitzer W.G. , Phys. Rev., Vol.134, No.3A , 713(1964).
5. Rhoderick E.H. & Williams R.H. , "Metal-Semiconductor contacts" 2nd Edition, Oxford, (1988).
6. Macleod H.A. , "Thin-Film Optical Filters" 3rd Edition, U.K., Arrow Smith Ltd. J.W., Bristol (2001).
7. Rhoderick E.H. , "Metal-Semiconductor Contacts", Oxford University Press (1978).
8. Donald A. Neoman , "Semiconductor Physics & Devices", IR WIN Inc. U.S.A., (1992).
9. D.Z.Chi,R.T.P.Lee,S.J.Chua,S.J.Lee,S.Ashok,D.L.Kwong, J.Appl.Phys.,Vol.97(2005).
- 10.D.S.Yu,C.H.Huang,A.Chi,C.X.Zhu,M.F.Li,B.J.Cho,D-Lkwong,IEEE Electron Device Lett.,Vol.25,no.138,(2004).
11. Bart Van Zeghbroeck,"Principles Of Semiconductor Devices", (2007).

البقع الشمسية ودورها في تغير درجة الحرارة في العراق

بدر جدوع احمد المعموري¹ و احمد حسن عبدالله²¹جامعة بغداد – كلية التربية للبنات قسم الجغرافية²جامعة بغداد – كلية العلوم قسم الفلك والفضاء

تاريخ تقديم البحث 2009/1/12 - تاريخ قبول البحث 2009/6/3

ABSTRACT

The sunspots have great role in changing global warming, so we have studied the relationship between sunspots and temperature of Iraq, by taking three different stations: station of Mosul, Baghdad and Basra, and take the rate of temperature of The air (T) from these stations for the period (1941-2002) and compared with the observed sunspots (R) of global stations for the same period have also been taken two months in July and January to those stations and during the same period, July represents summer and January represents winter. Through that relationship analysis it has been found that there is compatibility between the temperature increase or decrease with sun spots No., The temperature rise and decrease when the spots rise and decrease relatively. The correspondence between sunspots and temperatures during January is stronger than July. In addition to that harmony between sunspots and temperature in Al Mosul station is stronger than Baghdad and Al Basra stations, It is also noted that there is a high – rise in temperature after 1997 as a result of sunspots increase.

الخلاصة

للبقع الشمسية دورا في تغير درجات حرارة الارض، ففي هذا البحث تمت دراسة العلاقة بين البقع الشمسية ودرجة حرارة العراق، ولأجل تمثيل مناطق العراق المختلفة تم الاعتماد على ثلاث محطات مختلفة هي محطة الموصل وبغداد والبصرة وتناولت الدراسة عنصر الحرارة متمثلاً بمعدل درجة حرارة الهواء السنوي (T) للفترة من (1941-2002) ومقارنتها مع المعدل السنوي للبقع الشمسية (R) لمرصودة لتلك المدة نفسها كما تم اخذ شهري تموز وكانون الثاني اذا يمثل شهر تموز فصل الصيف وشهر كانون الثاني فصل الشتاء. ومن خلال تحليل تلك العلاقة وجدنا هناك تطابقاً بين ازدياد البقع او نقصانها مع درجات الحرارة اذ تنخفض درجة الحرارة مع نقصان عدد البقع وترتفع بازدياد البقع. وان التطابق بين البقع الشمسية ودرجات الحرارة خلال شهر كانون الثاني اقوى منه من شهر تموز بالاضافة الى ان التناغم بين البقع الشمسية ودرجات الحرارة اقوى في محطة الموصل مقارنة بمحطة بغداد والبصرة، كما لوحظ ان هناك ارتفاعاً عالياً بدرجات الحرارة بعد عام (1997) بزيادة البقع الشمسية.

المقدمة

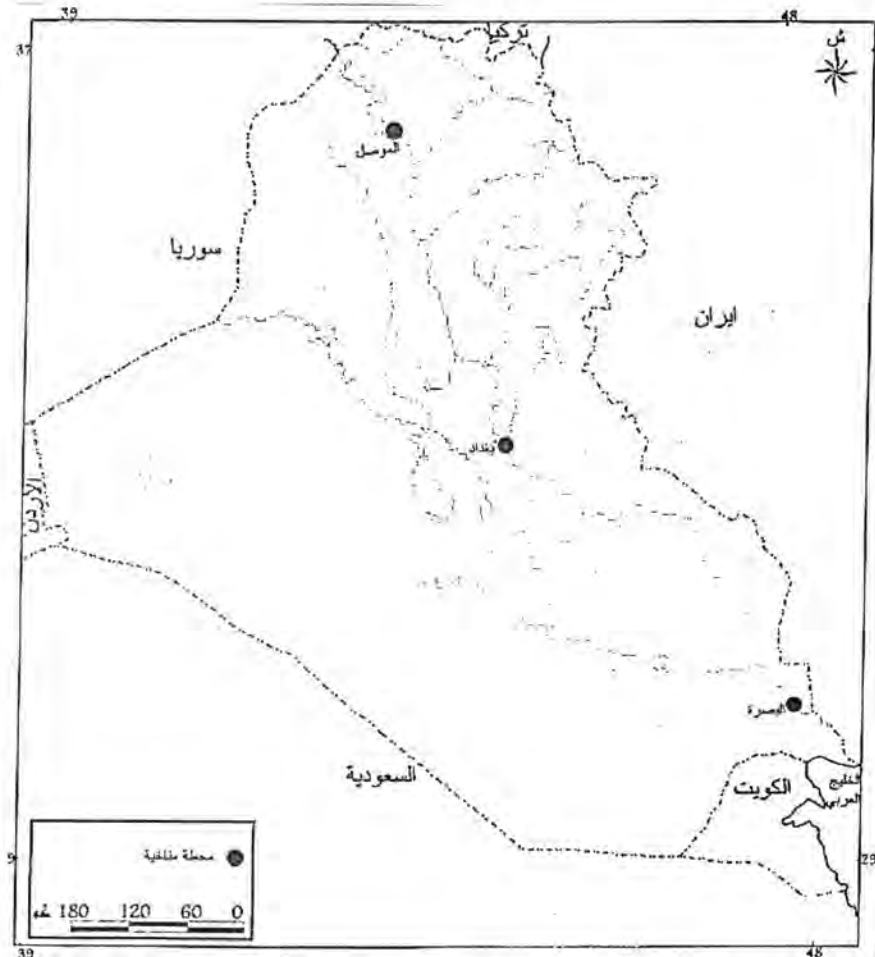
تحدث في كل دورة مناخية تغييرات في درجة حرارة الهواء ولهذه التغييرات اسباب عديدة منها ماهو طبيعي ومنها ماهو بشري ولعل من ابرز الاسباب الطبيعية في تغيير درجة الحرارة ليس بالعراق فحسب بل في العالم اجمع هو التغير في عدد البقع الشمسية . ففي السنوات التي يكثر فيها عدد البقع الشمسية فان سطح الشمس يكون شديد الاضطراب اما في السنوات التي يقل فيها عدد البقع الشمسية فان سطح الشمس يكون اقل اضطراباً وهيجاناً ودفعاً للطاقة .

ان حدود منطقة البحث هو العراق الذي يقع في الشمال الشرقي من الوطن العربي وفي الجزء الجنوبي الغربي من اسيا . يقع بين خطي طول $41^{\circ}45'$ و $38^{\circ}45'$ شرق كرتنش ودائرة عرض $29^{\circ}2'$ جنوباً و $37^{\circ}22'$ شمالاً ولاجل تمثيل المعدلات السنوية لدرجات الحرارة لمناطق العراق المختلفة في هذا البحث تم الاعتماد على ثلاث محطات مختلفة وهي (الموصل وبغداد والبصرة) حيث تمثل الموصل المنطقة الشمالية وبغداد المنطقة الوسطى والبصرة المنطقة الجنوبية والشكل (1) يبين خارطة المحطات المناخية المستخدمة في الدراسة حيث اخذت تلك البيانات من الهيئة العامة للأنواء الجوية العراقية للمدة (1941-2002) ومقارنتها مع المعدلات السنوية للبقع الشمسية العالمية ضمن الفترة الزمنية نفسها التي اخذت من مركز الرصد العالمي , SIDC, Sunspot Index Data Center, <http://www.sidc.oma.be/> [1] .

الدراسات السابقة:-

دراسة على موسى (البقع الشمسية ودورها في التغيرات المناخية 1999) ، والذي اعتمد فيه على كتاب هيرمان وغولدرغ (Sun ,weather and climate) والذي اظهر دور الشمس في التغيرات المناخية [2] .

دراسة يوسف محمد علي حاتم (التذبذب والاتجاه في عناصر وظواهر مناخ العراق ودوريتها خلال مدة التسجيل المناخي 1999) حيث ربط بين المعدل السنوي لعنصر الحرارة والكلف وكانت قيمة معامل الارتباط ايجابية في المحطات المدروسة جميعها [3]



شكل 1-: المحطات المناخية المستخدمة في الدراسة (الهيئة العامة للأنواء الجوية العراقية)

البقع الشمسية :-

هي بقع داكنة غير منتظمة الشكل تظهر على الشمس فكان غاليليو اول من شاهد البقع الشمسية بالمنظار ولكن هنالك اعتقاد بان الصينيين عرفوا بوجودها [4]، كما اكتشف العالم Alexandra Wilson أن البقع الشمسية هي بمثابة حزن على الشمس ، وبعد تطور التلسكوب استطاع العلماء رصد البقع ودراسة تأثيرها .

خصائص البقع الشمسية :-**شكل البقع الشمسية :-**

تظهر البقع الشمسية بأشكال متنوعة واحجام مختلفة منها مايكون فردياً والبعض الاخر يبدو بشكل تجمعات شبة متصلة مع بعضها او منفصلة ومع انها تبدو وكأنها فجوات في سطح الشمس ذات اشكال غير منتظمة الا انه يغلب عليها الشكل شبه الدائري شديد التجزؤ عند اطرافه وذو حافات حادة عموماً عند اطرافه .

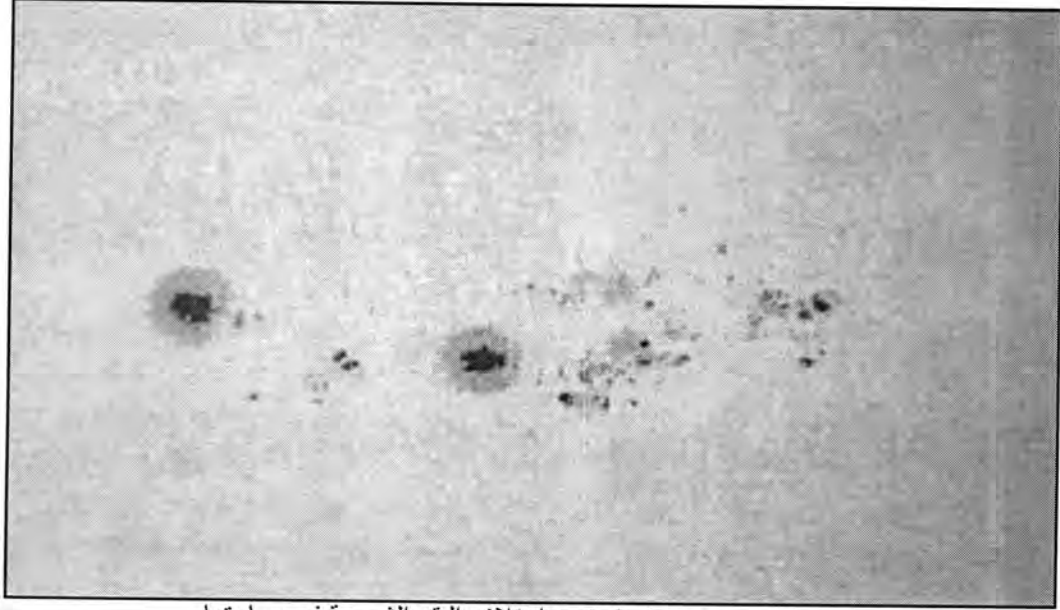
وتتنظم البقع الشمسية عادة بشكل ازواج و احياناً بشكل مجموعات تضم عدداً من البقع ، وتصنف قسم منها بقع قائدة والآخر تابعة او لاصقة وتظل هاتان البقعتان او احدهما مرئية لاطول مدة والاختفاء التدريجي لمجموعة البقع ، تختلف البقع الشمسية في احجامها وابعادها فبعضها ذو امتداد محدود جداً وهي اشبه بالمسامات pores لصغرها، حيث تتراوح اشكالها من بضعة الاف الكيلو مترات وحتى الحد الذي يمكن للتلسكوب كشفها وتحديدتها، اي انها تقع ضمن مجال الرؤية بالتلسكوب . وهذا النوع من البقع يكون ذو عمر محدود فهي تظهر وتختفي خلال ساعات قليلة [2] . من البقع ما هو صغير بين 10-50 كيلو متر يمكنه الاستمرار اياماً عدة ومنها ما هو كبير الحجم يتجاوز قطره 50 الف كيلو متر ويصل قطر البعض الى اكثر من 100 الف كيلو متر والصورة رقم (1) يبين اختلاف البقع الشمسية في مساحتها والحيز الذي تشغله من سطح الشمس من 10 الاف كيلو متر الى 100 كيلو متر ، كما في المجموعة الضخمة التي شوهدت في عام 1947 غطت مساحة قدرها 2000 مليون ميل مربع [5] .

بنية البقع الشمسية وتركيبها :-

تتألف البقع من منطقتين احدهما منطقة مركزية مظلمة تدعى بمنطقة الظل (umbra) والآخرى منطقة خارجية محيطة بالمنطقة المركزية وهي اقل ظلمة وقاتمة تدعى بمنطقة شبه الظل (penumbra) وتبدو البقع الشمسية عموماً في قرص الشمس على شكل صحن مجوفة ضيقة ، مائلة في لونها الى القاتم بالمقارنة الى لون باقي سطح الشمس الشديد اللمعان والاضاءة [6] .

حرارة البقع الشمسية :-

استمدت البقع الشمسية وجودها وصفاتها من انخفاض درجة حرارتها بالنسبة لما يجاورها من سطح الشمس فدرجة الحرارة الوسطى لسطح الشمس بحدود 6000°م في حين درجة حرارة المنطقة المركزية من البقع بحدود 4000°م نتيجة لانخفاض حرارة البقع الشمسية قياساً بسطح الشمس فان الطاقة الاشعاعية المنبعثة من تلك البقع في الفضاء يكون اقل وبالتالي تظهر اكثر سواداً [2]، وسبب انخفاض درجة البقع الشمسية هو احتوائها على مجال مغناطيسي ضخم يؤدي الى خفض الضغط داخل تلك البقع وبالتالي خفض درجة حرارة الغازات المكونه لها [5].



صورة 1- تبين اختلاف البقع الشمسية في مساحتها

المجال المغناطيسي للبقع الشمسية

ان للبقع الشمسية مجالا مغناطيسيا شديداً اذا ما قورن بالمجال المغناطيسي العام للشمس. ان البقع الشمسية تكون على شكل ازواج لها اقطاب مغناطيسية متعاكسة حيث ان البقع القائدة هي ذات قطبية متعاكسة في كل من نصفي الشمالي والجنوبي للكرة الشمسية [2]، كما انه مع كل دورة تتغير قطبية البقع الشمسية اذا ان البقع القائدة تتكون من مغناطيس معاكس للشمس وتتكون دورة كاملة طولها 22 سنة لتعود الى الوضع نفسه مرة اخرى . اي مثلاً كلها شمالية المغناطيسية بينما كل البقع التابعة جنوبية ، في حين نجد على النصف الاخر للقرص نظام الاقطاب المغناطيسي لكل هاتين البقعتين معكوسة تماماً [7].

نظريات تكون البقع الشمسية :-

النظرية الاولى : ان الشمس عبارة عن جسم غير متماسك ومن ثم تدور اجزاؤها بسرعة مختلفة ويكون الدوران اصغر نسبياً في المناطق الاستوائية عنه في المناطق القطبية وينتج من هذا الاختلاف في السرعات تكون دوامات على سطح الشمس وهي البقع الشمسية .

النظرية الثانية : ان البقع الشمسية تتكون بسبب المجالات المغناطيسية والكهربائية القادمة من مركز الشمس .

دورة البقع الشمسية

يتغير عدد البقع الشمسية مع الزمن حيث يزداد بالتدريج الى ان يصل الى اقصى قيمه له ثم يهبط بالتدريج الى اقل قيمه وبعدها يعود بالزيادة مرة اخرى وهكذا فالفاصلة الزمنية بين اقصى عدد وأدنى عدد تقارب 11 سنة، تبدأ البقع الشمسية ببقع شمسية عدة تتواجد عند خطوط العرض المتوسطة للشمس وبمرور الزمن تكبر البقع ويزداد عددها عند خطوط العرض السفلى للشمس عند نهاية الدورة العظمى " خلال اربع سنوات" تقريباً ، بعدها يقل عددها خلال سبع سنوات في مدة الحدود الدنيا للدورة وبعدها تختفي البقع وتبدأ بالظهور من جديد عند خطوط العرض المتوسطة للشمس وبذلك تبدأ الدورة من جديد [5, 8] . والشكل

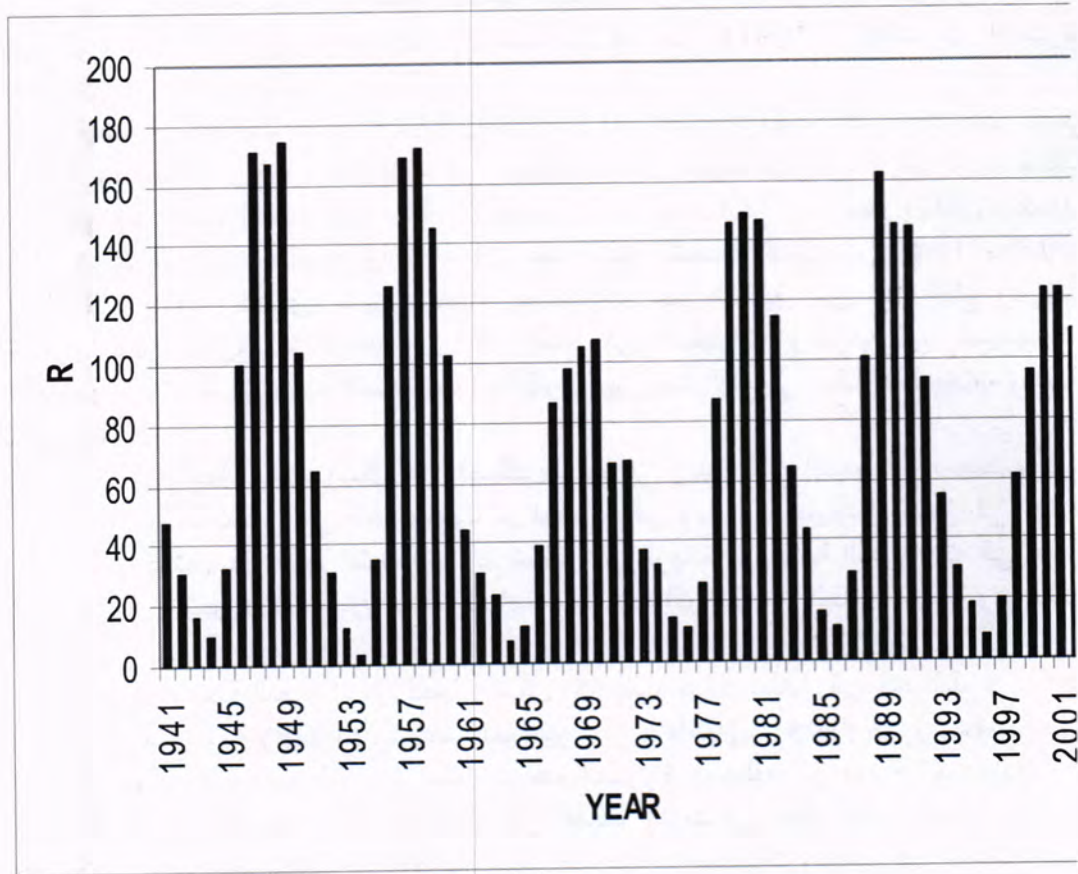
(2) يبين عدد البقع الشمسية للمدة من (1941- 2002) (من عمل الباحثين بالاعتماد على البيانات التي اخذت من مركز الرصد العالمي) .

عدد البقع الشمسية

يتغير عدد البقع الشمسية من مدة زمنية الى مدة اخرى وان الطريقة لحساب عدد البقع الشمسية تحسب بحساب عدد المجاميع والبقع الشمسية التي تظهر على قرص الشمس ويمكن التعبير بحساب عدد البقع الشمسية (R) بالمعادلة الآتية :-

$$R=K(10g+f) \text{ -----(1)}$$

g عدد المجاميع للبقع الشمسية المرصودة
f عدد البقع الشمسية المنفردة المرصودة
k ثابت قيمته (1- 0.5)



شكل -2: المعدلات السنوية للبقع الشمسية (R) خلال الفترة من (1941-2002).

البقع الشمسية واثرها في تغير درجات الحرارة.

لقد جرت العديد من المحاولات لربط درجة حرارة الارض مع دورة البقع الشمسية وكانت النتائج مختلفة ومعامل الارتباط لدرجة الحرارة مع دورة البقع الشمسية 11 سنة يمكن ان تكون ايجابية او سلبية حسب المنطقة الجغرافية وطول المدة الزمنية وطبيعة المعلومات.

وقد بين العالم الشهير كوبن (1914) ان المتوسط السنوي للحرارة الارضية اكثر انخفاضاً في سنوات البقع العظمى مما هي عليه في سنوات البقع الصغرى والعلاقة السلبية تبرز واضحة في المناطق المدارية وشبه المدارية [2]. وفي بحثنا هذا تم استخدام معادلة الخط المستقيم لتقدير العلاقة بين البقع الشمسية ودرجة الحرارة في العراق.

$$Y=a+bx \text{ ---- (2)}$$

a تمثل نقطة خط الانحدار مع محور الصادات (ثابت)

Y يمثل القيمة المقدرة للمتغير الناتج.

B معامل الانحدار وهو درجة ميلان خط الانحدار عندما تكون قيمة موجبة او تزداد عن الصفر يكون خط الانحدار صاعداً مما يعني ان العلاقة بين x و Y طردية اما اذا كانت قيمة سالبة واصغر من الصفر فان خط الانحدار يكون هابطاً وتكون العلاقة بين x و Y علاقة عكسية.

x تمثل قيمة المتغير المستقل المستخدم في عملية التنبؤ.

ومن خلال تحليل الاشكال (3) و(4) و(5) لمحطة الموصل والبصرة وبغداد نجد ان العلاقة ايجابية لمحطة الموصل وبغداد وسلبية لمحطة البصرة. ان العلاقة في بغداد اكثر ايجابية من الموصل حيث كانت في بغداد (16.29) بينما في الموصل (10.61) وكانت في البصرة (-36.9).

ويمكن ايضاً ملاحظة المدة بين 1941-2002 إذ شهدت تطابقاً واختلافاً في زيادة عدد البقع الشمسية ودرجة الحرارة حيث كانت في الموصل تمثل هبوطاً في درجة الحرارة وكذلك هبوطاً في عدد البقع الشمسية في بداية الاربعينيات ثم ارتفعت الحرارة والبقع (1944-1947)، ثم هبوط للحرارة السنوية وارتفاع في عدد البقع الشمسية للسنوات (1948 و 1949 و 1950) إذ لا يوجد تطابق، شهدت حقبة الخمسينيات عدم التطابق بين عدد البقع ودرجة الحرارة السنوية. وهناك تباعد بين عدد البقع في الستينيات وتقارب في السبعينيات والثمانينيات وتباعد في بداية التسعينيات ثم التقارب بين عدد البقع في نهاية التسعينيات وبداية الالفية الثالثة.

اما في محطة بغداد (شكل 4) فهناك تقارب في زيادة البقع الشمسية وانخفاضها في الاربعينيات وعدم تطابق في الخمسينيات ثم اختلاف في وسط الستينيات وتطابق في نهاية الستينيات واختلاف في بداية التسعينيات ثم تطابق في الزيادة في نهاية التسعينيات الى بداية الالفية الثالثة. ويشير الاتجاه بان هناك اتجاهاً عاماً نحو الترابط بين البقع الشمسية ودرجات الحرارة.

اما في محطة البصرة ومن تحليل الشكل (5) يظهر هناك تطابق في عدد البقع في بداية الاربعينيات حتى سنة (1948) وشهدت المدة بين (1949 - 1951) صورة مختلفة بين عدد البقع ومعدل درجات الحرارة استمرت هذه الصورة المختلفة الى نهاية الخمسينيات ثم تطابق الى وسط مرحلة الستينيات حيث كان هناك هبوط في عدد البقع ومعدل درجات الحرارة في البصرة ثم تطابق في الهبوط استمر الى بداية الثمانينيات وتطابق في الارتفاع الى وسط التسعينيات ثم هبوط في الحرارة والبقع في (1995) وفي سنة (1996) هناك ارتفاع في درجة الحرارة مقابل هبوط في عدد البقع فيما يشير الاتجاه العام نحو ارتفاع بين عدد البقع وارتفاع درجة الحرارة.

اما في شهر كانون الثاني ومن خلال تحليل الشكل (6) الذي بين العلاقة بين درجة الحرارة والبقع في محطة الموصل يتبين ان هناك تطابقاً في مرحلة الاربعينيات والصورة مختلفة في حقبة الخمسينيات ثم تطابق في نهاية الخمسينيات في ارتفاع مع عدد البقع ودرجة الحرارة والصورة مختلفة في بداية مدة الستينيات ثم تطابق في الانخفاض في السبعينيات ثم الارتفاع في نهاية السبعينيات وبداية الثمانينيات ثم تكون الصورة مختلفة بين (1984-

(1987) وهناك تطابق بين ارتفاع عدد البقع ودرجة الحرارة في (1991) وتكون الصورة مختلفه بين سنة (1992) حتى سنة 2002.

اما في محطة بغداد (شكل 7) فان العلاقة تكون ايجابية بين عدد البقع الشمسية ودرجة الحرارة في شهر كانون الثاني حسب معادلة الخط المستقيم

$$Y=-0.004x+1.382$$

تكون العلاقة ايجابية بين معدل البقع ودرجة الحرارة في نهاية الاربعينيات ونهاية حقبة الخمسينيات وهناك تطابق في الانخفاض بين المتغيرين للمدة بين (1964) حتى عام (1983) ثم اختلاف بين المتغيرين بين عام (1984) حتى نهاية التسعينيات .

اما في محطة البصرة فان العلاقة بين عدد البقع الشمسية ودرجة الحرارة حسب معادلة الخط المستقيم (شكل 8) كانت

$$Y=-0.031x-36.92$$

وهناك تطابق في الانخفاض في حقبة الاربعينيات ثم ارتفاع في نهاية الاربعينيات بينما كانت الصورة مختلفه للمدة (1951) حتى نهاية الخمسينيات ثم تطابق في نهاية الخمسينيات حتى سنة (1984) في الارتفاع والانخفاض ثم الصورة معاكسة (1985) حتى (1989) بعد ذلك تكون الصورة متطابقة في بداية التسعينيات وتكون مختلفه في (1992) حتى نهاية التسعينيات حتى ترتفع القيمة بالنسبة للمتغيرين .

اما في شهر تموز الذي يمثل الصيف (الشكل 9) ومن خلال تحليل الشكل لمحطة الموصل فان العلاقة بين البقع الشمسية ومعدل درجة الحرارة في شهر تموز وفق معادلة الخط المستقيم كانت

$$Y=0.0398x-44.812$$

وان محور الاتجاه يتجه نحو الصعود . علماً بان هناك علاقة ايجابية في معظم التغيرات باستثناء المدة (1952- 1962) و سنة (1973) والمدة بين (1983-1989) و كذلك سنة (1996) تكون عكس الحالة ماعدا ذلك تكون العلاقة ايجابية .

اما في محطة بغداد شكل (10) فكانت العلاقة بين البقع الشمسية ودرجة الحرارة وفق معادلة الخط المستقيم

$$Y=0.0194x-3.791$$

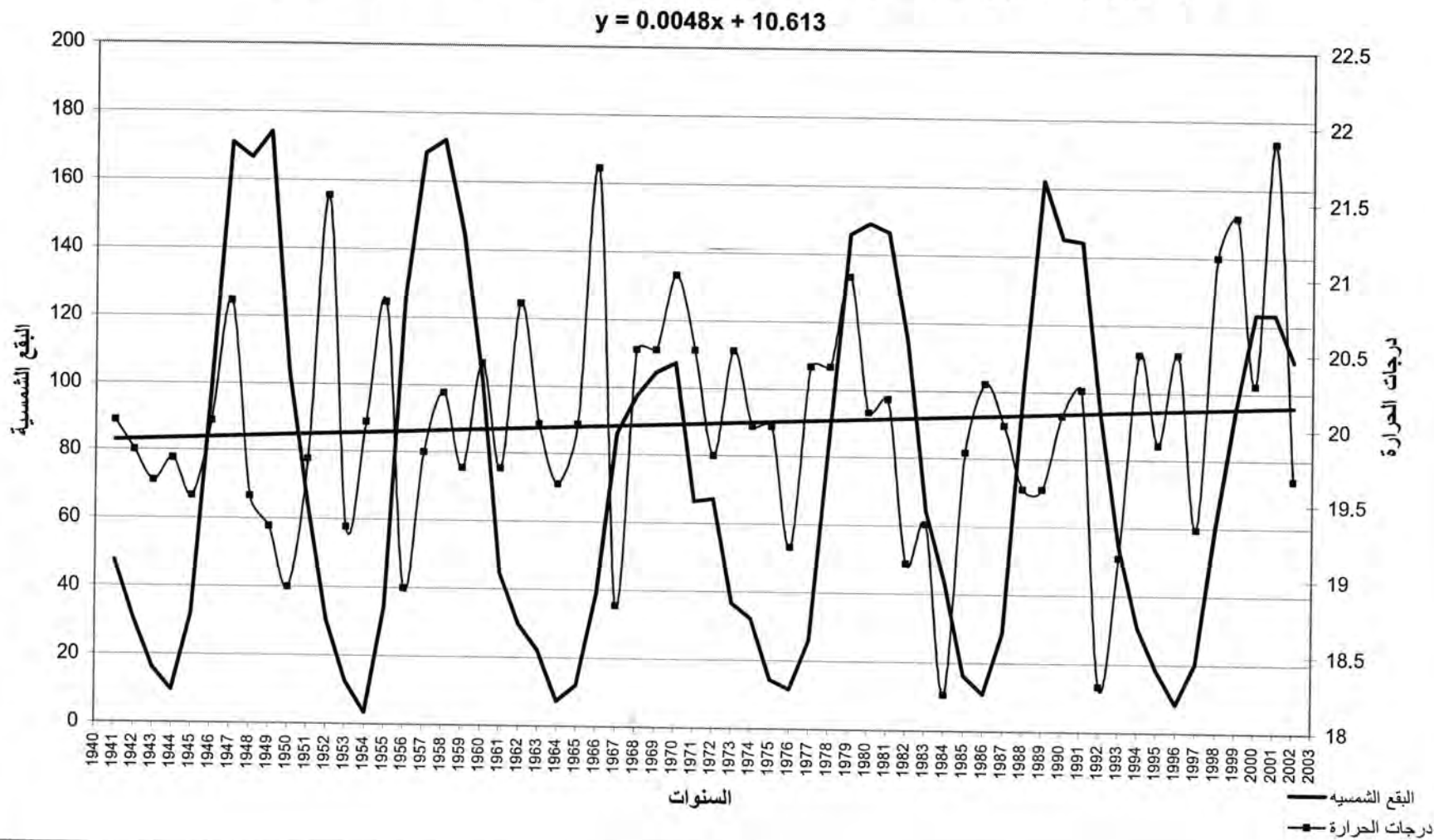
وان محور الاتجاه يميل نحو الصعود اي التسخين، والعلاقة كانت مختلفه بداية دورة الاربعينيات وبداية الخمسينيات وبداية التسعينيات وسنة 1964 وباقي السنوات تكون الحالة ايجابية بين درجة الحرارة والبقع الشمسية حيث شهدت زيادة في عدد البقع الشمسية مع زيادة درجات الحرارة .

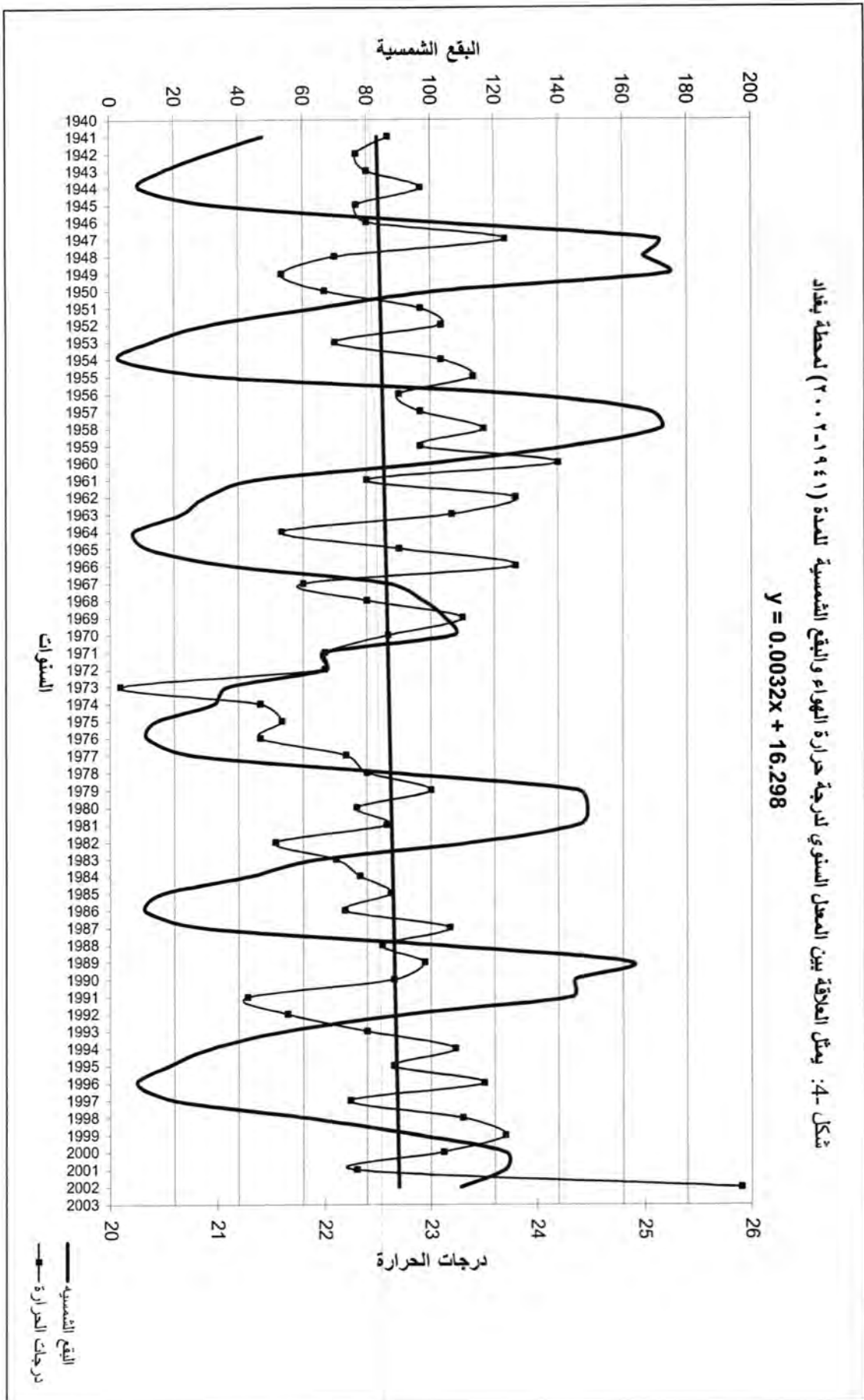
اما محطة البصرة (شكل 11) في شهر تموز فان علاقة الارتباط وفق معادلة الخط المستقيم فكانت

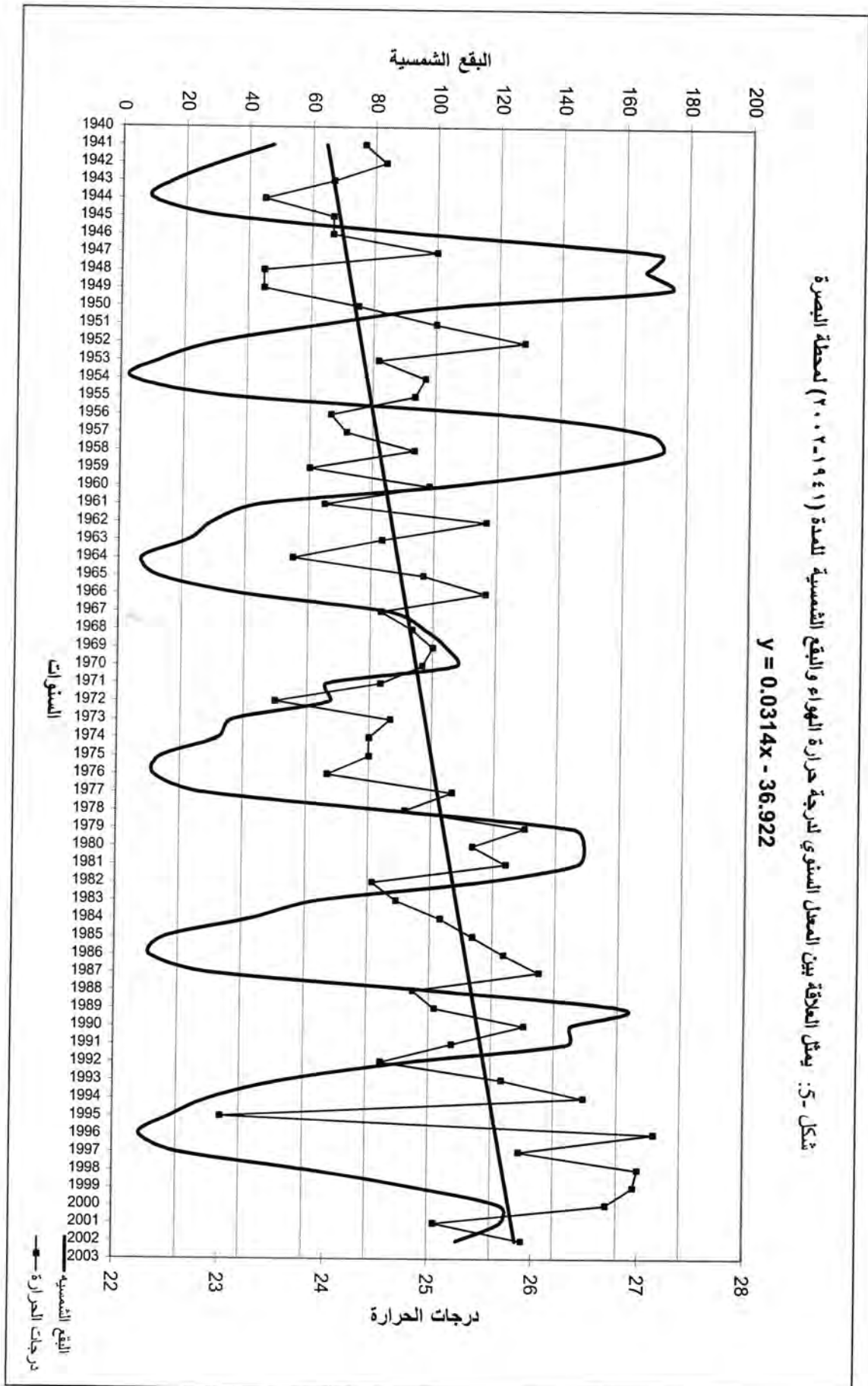
$$Y=0.0822x-126.72$$

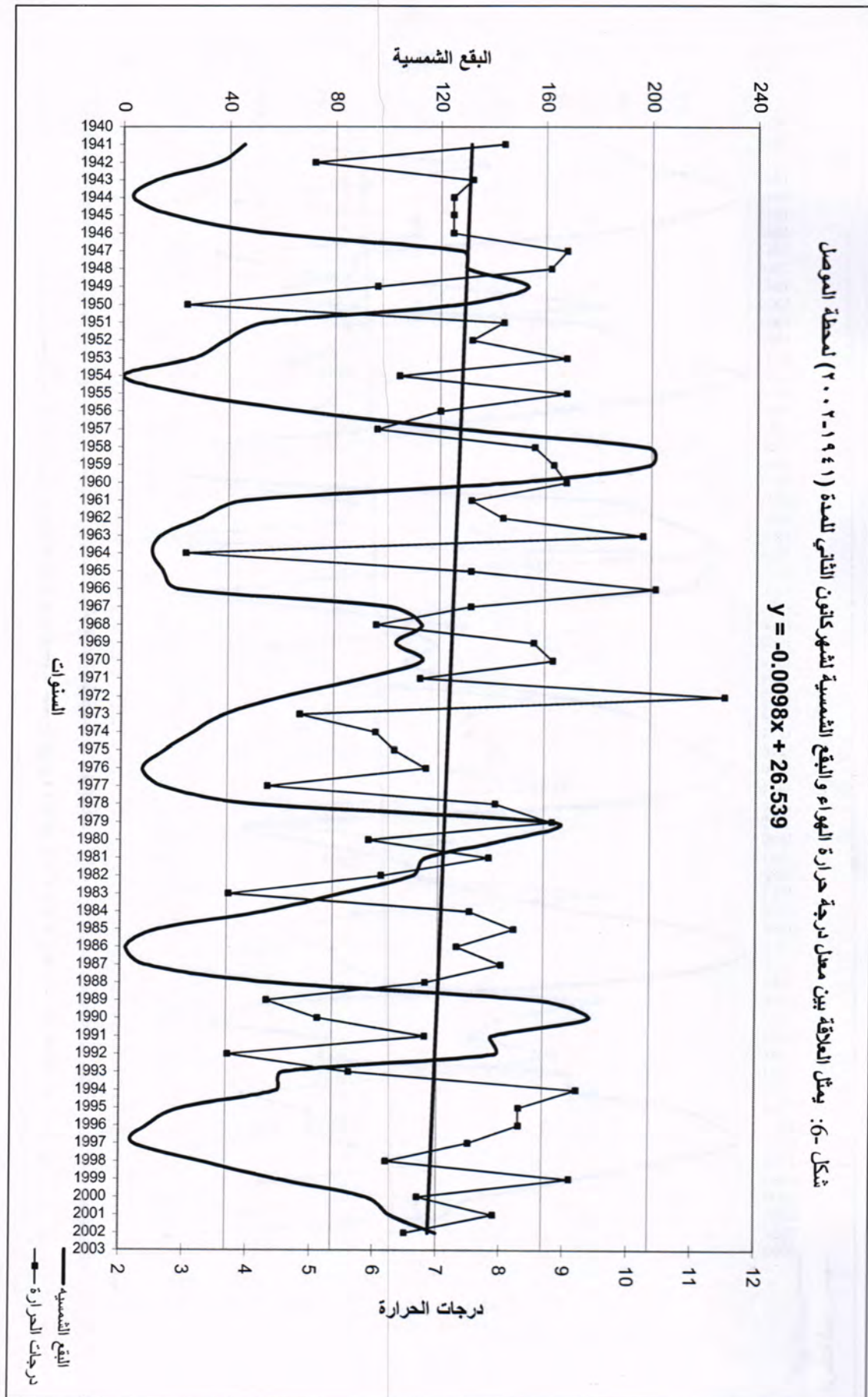
وخلال المدة (1941- 2002) اظهرت درجات الحرارة اختلافاً مع عدد البقع الشمسية، فنجد توافقاً بانخفاض حرارة في بداية الاربعينيات وكذلك زيادة الحرارة في الخمسينيات وهبوط الحرارة في الستينيات ترافق مع زيادة البقع الشمسية ثم وجود زيادة حرارة الثمانينيات والتسعينيات المرافقة لزيادة في عدد البقع الشمسية مع وجود استثناء لسنة (1984-1985) وكذلك المدة (1993-1996) كانت بشكل مختلف حيث انخفاض في عدد البقع الشمسية يقابله زيادة في درجات الحرارة .

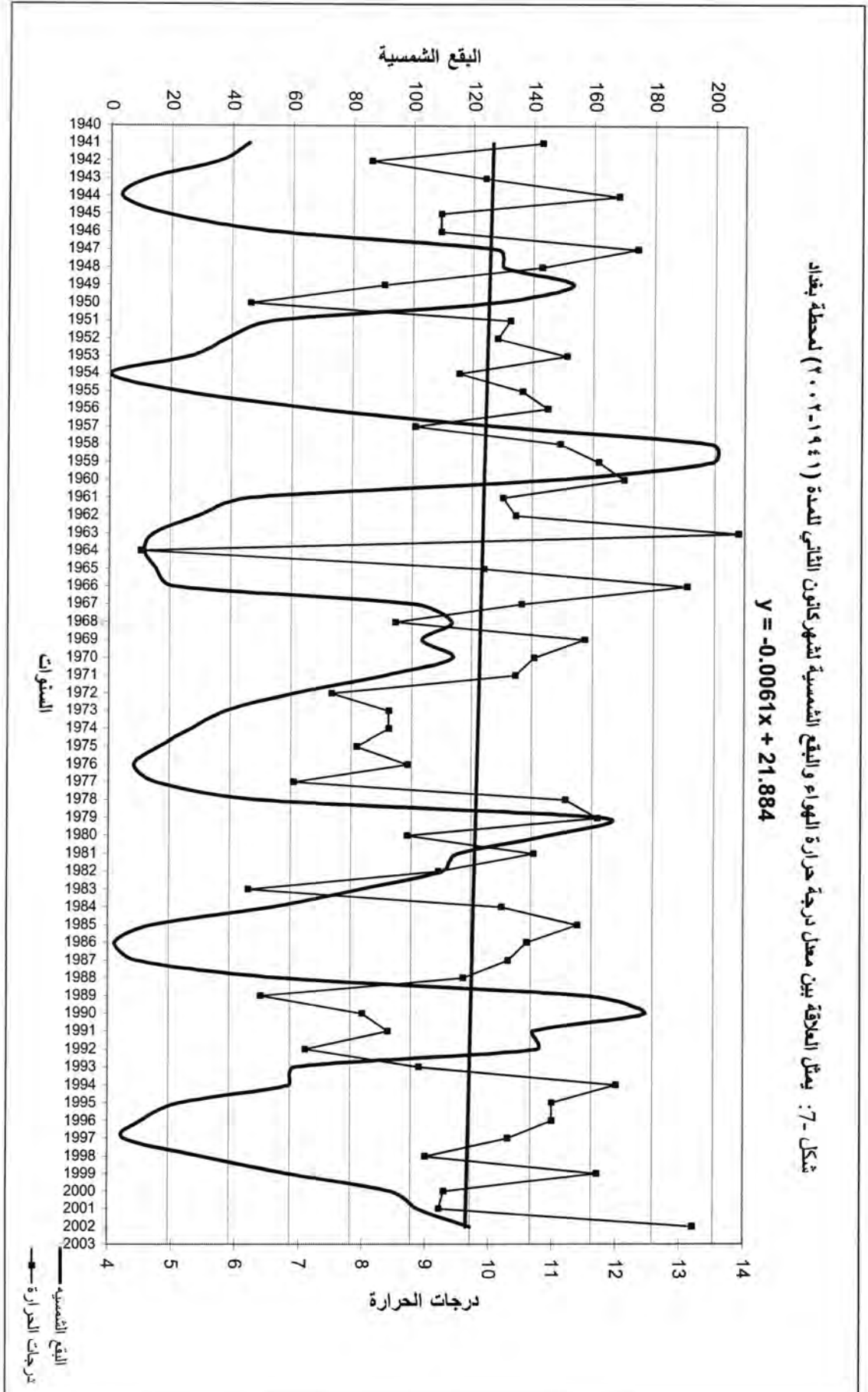
شكل -3: يمثل العلاقة بين المعدل السنوي لدرجة حرارة الهواء والبقع الشمسية للمدة (١٩٤١-٢٠٠٢) لمحطة الموصل

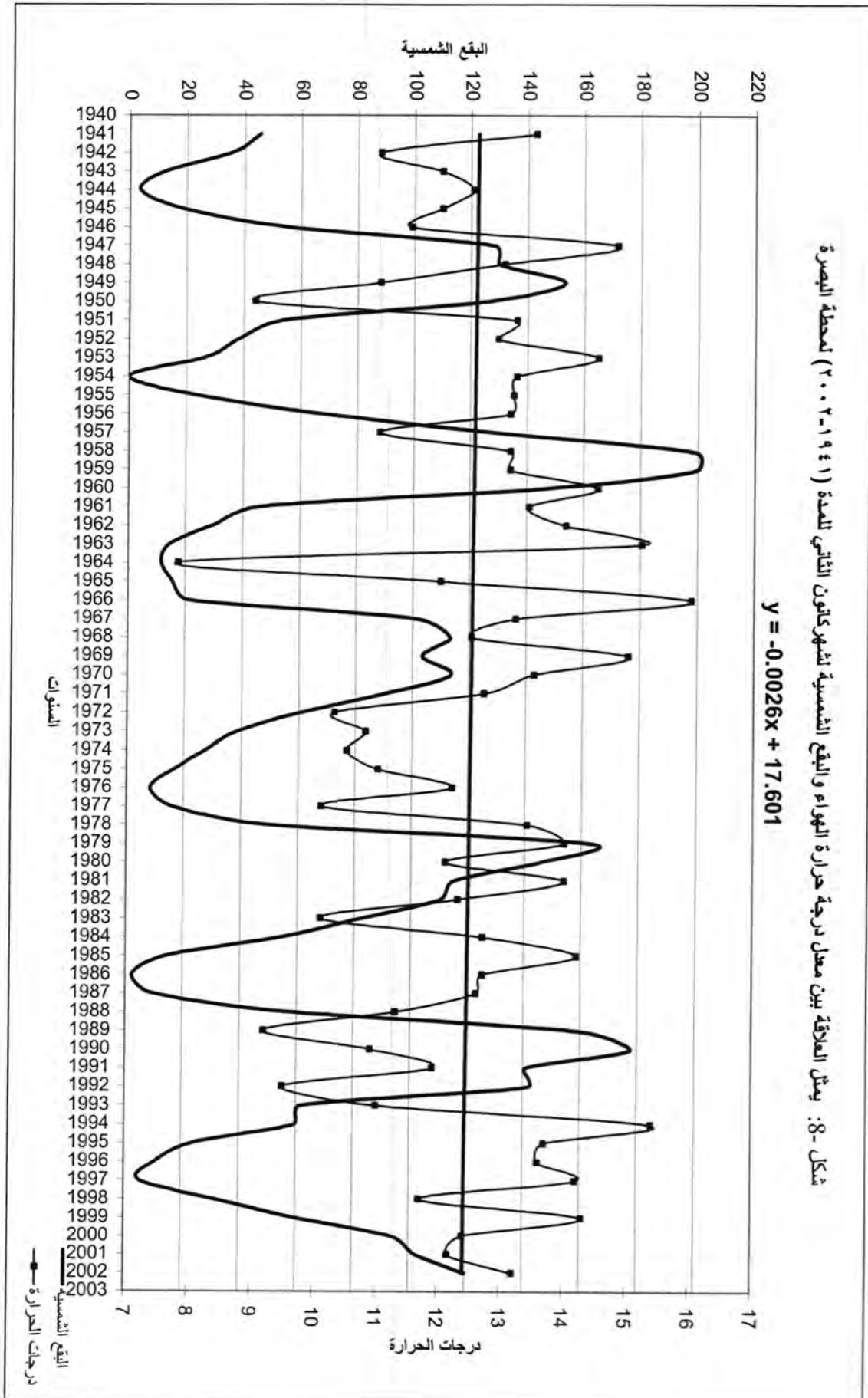


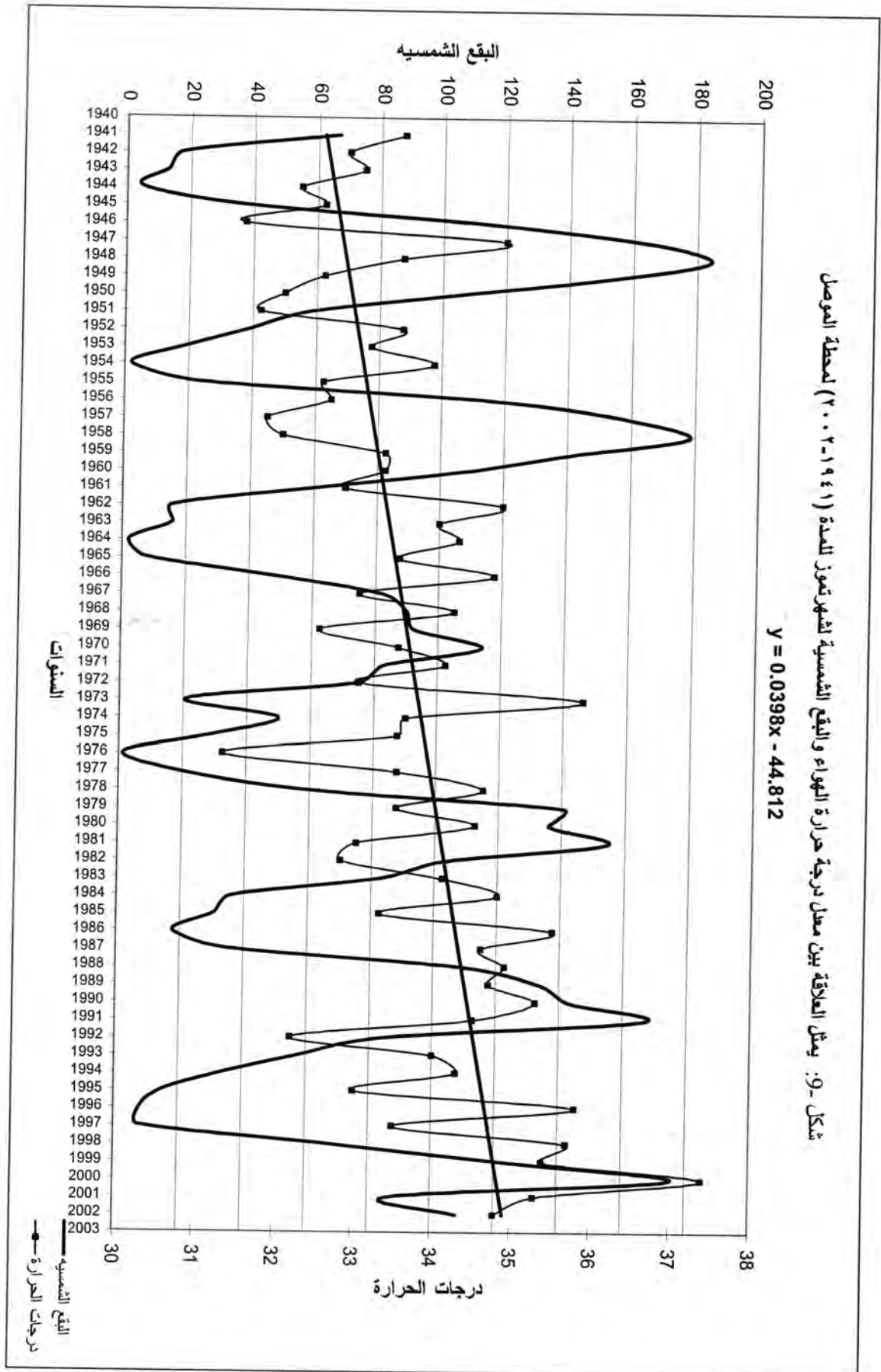


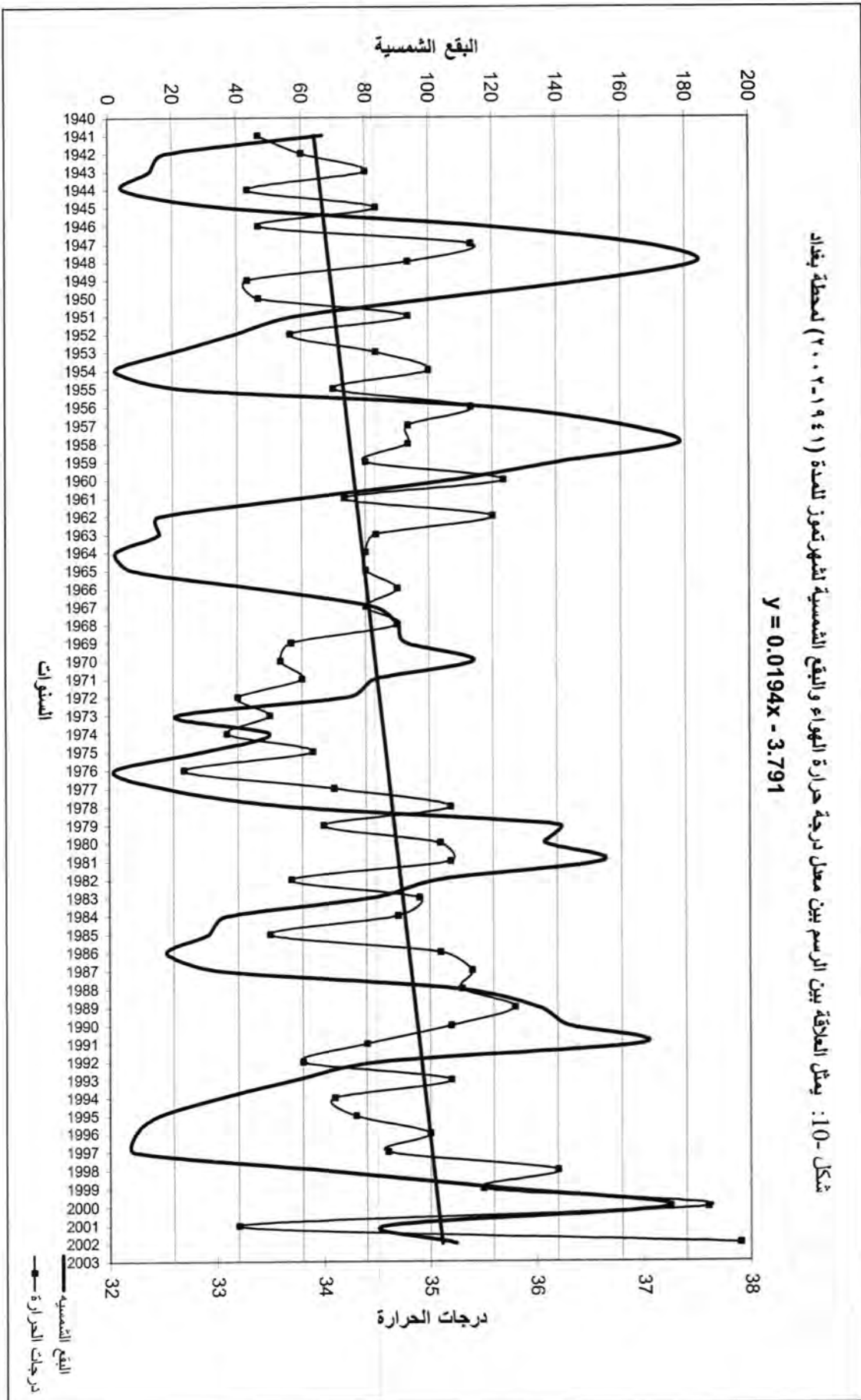


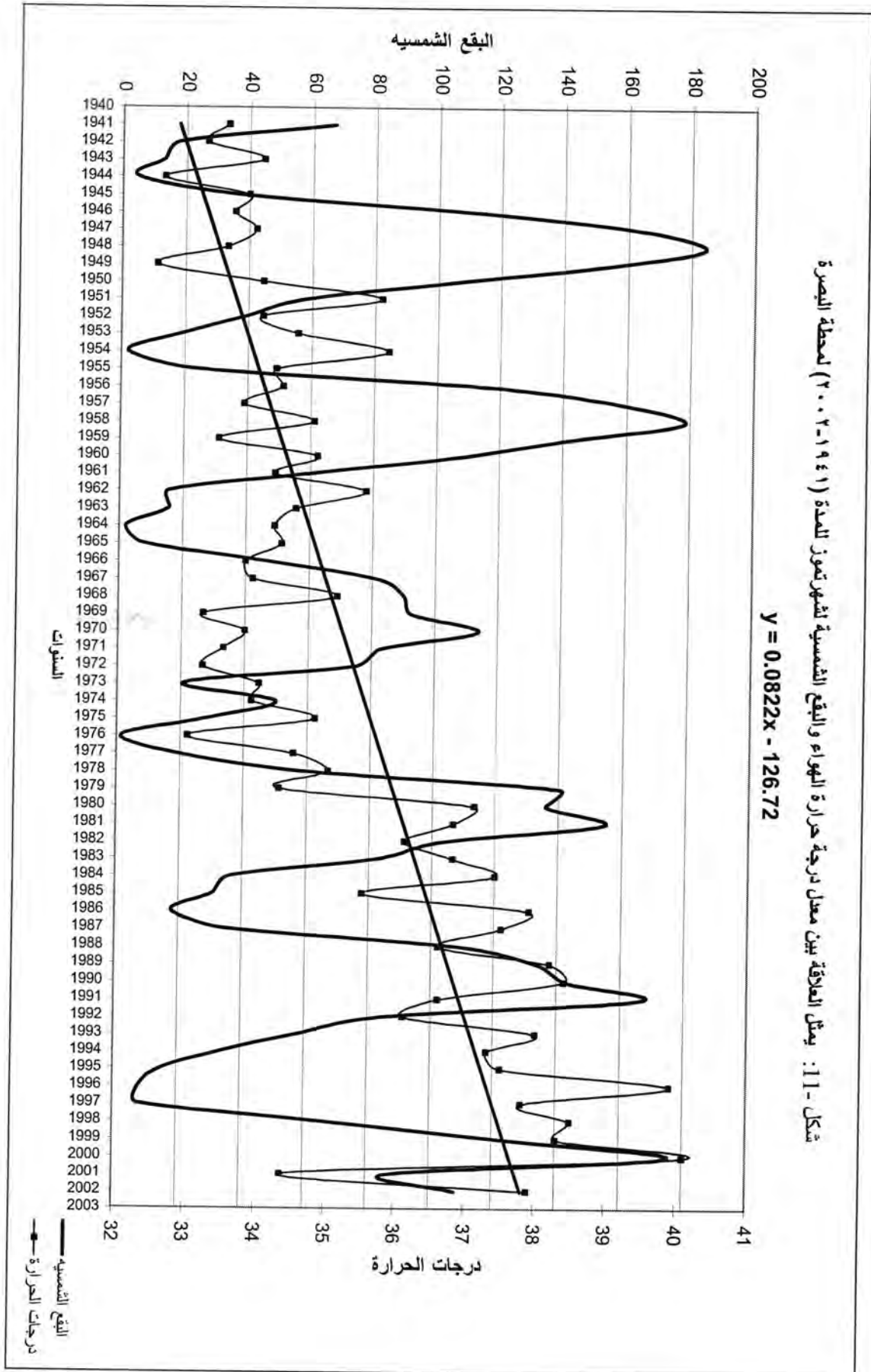












- من خلال تحليل المدة 1941-2002 اظهرت درجات الحرارة دورية ايجابية وسلبية مع دورة البقع الشمسية 11 سنة من خلال الاشكال (3-11)، حيث تركزت درجات الحرارة الدنيا عند اواخر سنوات التسخين العظمى نجد ان هنالك استثناءات لهذه القاعدة وعلى العموم فان كل اتجاهات المحور الافقي تشير الى ان هنالك اتجاهاً نحو الصعود اي التسخين للمدة (1941-2002) سواء كان في المعدل السنوي لدرجات الحرارة في محطات الموصل وبغداد والبصرة وكذلك درجات الحرارة في كانون الثاني وتموز.
- هنالك تطابق في ارتفاع او انخفاض بين عدد البقع الشمسية ومعدل درجات الحرارة مع وجود استثناءات ففي محطة الموصل تكون الصورة معاكسة ففي سنة (1954 و 1964 و 1986 و 1996) وفي بغداد (1954 و 1964 و 1986 و 1996) وفي البصرة ايضاً وجود الحالة مماثلة للسنوات نفسها في المحطتين المذكورتين.
- في كانون الثاني (الشكل 6 والشكل 8) كان التباعد بين عدد البقع ودرجات الحرارة في اواسط الاربعينيات والستينيات والسبعينيات والثمانينيات والتسعينيات ويكاد يكون تشابه في المحطات الثلاث اما بداية المدة المذكورة نهايتها فهي تشهد تقارباً بين المتغيرين .
- اما تموز فان معدل محور الاتجاه يميل نحو الصعود وهذا دليل على ان الاتجاه يتجه نحو التسخين في المحطات الثلاث في شهر تموز وكذلك وجود توافق في زيادة او انخفاض عدد البقع الشمسية مع ارتفاع درجات الحرارة او انخفاضها للمحطات الثلاث باستثناء بعض المدد وهذا دليل على ان العلاقة بين البقع الشمسية ودرجات الحرارة ايجابية.
- ان التطابق بين البقع الشمسية ودرجات الحرارة في كانون الثاني اقوى منه من شهر تموز.
- ان التناغم بين البقع الشمسية ودرجات الحرارة لمحطة الموصل اقوى مقارنة بمحطة بغداد والبصرة.
- هنالك تقارب او تباعد بين البقع ودرجات الحرارة بمدد متعاقبة تتراوح بين 4 الى 6 سنوات اذا يكون هنالك ابتعاد خلال الفترة (1973-1976) بعدها يرجع التطابق المدة (1977-1982) ويعود بعدها التباعد مرة اخرى للمدة (1983-1988) ثم يرجع التقارب خلال (1989-1992) ومن ثم يرجع التباعد (1993-1998) وبعدها يرجع التقارب (1998-2002) .
- ارتفاع درجات الحرارة بعد عام 1997 بزيادة البقع الشمسية .

المصادر

1. SIDC, Sunspot Index Data Center, Sunspot Bulletin (Brussels), Data Anylsis services Supported by Internet, <http://www.sidc.oma.be/>.
2. علي موسى ، " البقع الشمسية ودورها في التغيرات المناخية " دار الفكر المعاصر ، دمشق ، ص 17-90 (1999) .

3. يوسف محمد علي حاتم "التذبذب والاتجاه في عناصر وظواهر مناخ العراق ودوريتها التسجيل المناخي". رسالة دكتوراة (غير منشورة) مقدمة الى قسم الجغرافية - خلال مدة كلية التربية ابن رشد /جامعة بغداد (1999).
4. Heckman G., "Solar Maximum", Space Environment Topics (1999).
5. Seeds M .A., " The Solar System and Beyond", Astronomy, pp. 222-231(1999).
6. Ellison M. A., "The Sun and its Influence An Introduction to the Study of Solar-Terrestrial Relations", pp. 31-55(1959).
7. Brigss R. P., Carlisle R. J., Poppe B. B., "Solar Physics and Terrestrial Effects", Space Environment Center, Second Edition(1996).
8. Usoskin I. G. and Mursula K., "Long- Term Solar Cycle Evolution", Solar Physics, 281, 319-343(2003)

معامل الخشونة ورتبة (صنف) الخشونة لمحطات مختارة في العراق

حسن هاشم سلمان و بدور ياسين حمود و أماني إبراهيم محمد
قسم علوم الجو ، كلية العلوم، الجامعة المستنصرية

تاريخ تقديم البحث 2008/4/28 - تاريخ قبول البحث 2009/6/3

ABSTRACT

The aim of this paper is to calculate the Roughness Length (Z_0) and the class to the twelve stations from different areas in Iraq. We have used the monthly speed average for the period from 1970 to 2000. The result approved that the lowest Roughness Length is registered in Haditha (0.0001) and the highest (0.240) was for Khanaqin. A contour map for class of roughness in Iraq was drawn.

الخلاصة

تشمل هذه الدراسة إمكانية حساب معامل الخشونة ورتبة (صنف) الخشونة لمحطات مختارة في العراق وقد تم اختيار (12) محطة موزعة في مناطق العراق المختلفة وقد استخدمت بيانات متوسط الشهري لسرعة الرياح للفترة بين (1970-2000) ولكل المحطات المختارة حيث أظهرت حسابات معامل الخشونة (Z_0) (Roughness Length) ان اقل معامل خشونة هو لمحطة حديثة وهو (0.001) وأعلى معامل خشونة هو لمحطة خانقين (0.240) كما تم حساب رتبة الخشونة (Class) لكل محطات الدراسة في العراق. كما يشمل البحث تمثيل رتبة الخشونة بخارطة كنتورية لجميع المحطات المختارة في العراق.

المقدمة

أحد العوامل التي تؤثر على تغير سرعة الرياح هي طبوغرافية الأرض اذ يطلق مصطلح السطح الخشن على السطح الذي له معالم كالأشجار والمباني والتي تنتج اضطراب (Turbulence) واحتكاك (Friction) أكبر من السطوح المتجانسة الارتفاعات كسطح البحيرات والأراضي الزراعية المفتوحة والتي تسمى بالسطوح الناعمة وكلما ازداد الاحتكاك قلت السرعة قرب سطح الأرض [1]، وأن وحدة الطول المستخدمة لقياس خشونة السطح تسمى (Z_0 Roughness Length) والذي عادة ما يستخدم لوصف طبيعة سطح الأرض في النماذج الرياضية وهو بطبيعته يعكس صورة الاضطراب الميكانيكي لسطح الأرض. وهو يساوي الارتفاع عندما تكون سرعة الرياح مساوية للصفر ولكن عندما تكون سرعة الرياح معتدلة أو قوية عندئذ يكون تغير السرعة لوغاريتمي مع الارتفاع [2]. توجد عدة دراسات في حساب معامل الخشونة نذكر منها في ألمانيا قام (Gert König, 1985) [3] بحساب معامل الخشونة للثلج وقيمه 10^{-4} m بوجود رياح قوية، أما M.L. (Ray, et al., 2006) [4] قاموا بحساب معامل الخشونة لتلال لا تحتوي على أشجار وتأثيرها على رياح القص لبعض المواقع في شمال داكوتا وفي نفس العام درس (Brent M. Lofgren, 2006) [5] العلاقة بين الحد من خشونة شاطئ البحيرات وتأثيرها على سواحل البحيرات (المطر والثلج)، أما (Mark D. Powell, 2008) [6] ناقش فيه كيف يتغير معامل الخشونة لسطح الماء مع زيادة وقلة عمق الماء، في بحثنا هذا محاولة لحساب معامل الخشونة ورتبتها (صنفها) لبعض محطات المختارة في العراق.

الجزء النظري

يمكن حساب الزيادة التقريبية لسرعة الرياح مع الارتفاع لأسطح مختلفة بالعلاقة التالية والتي تعرف بقانون القوة (Power Law) [7].

$$V_2 = V_1 \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^n \dots\dots (1)$$

اذ (V_1) السرعة المعلومة على ارتفاع (h_1) و (V_2) سرعة الريح على ارتفاع (h_2) أما (n) والذي يعرف بمعامل الاحتكاك السطحي (Surface Friction Coefficient) وعادة ما يأخذ قيمة (0.14) كأفضل تقريب لحساب خشونة اغلب التضاريس كما يمكن حسابه من العلاقة التالية [2]:

$$n = \frac{1}{\ln\left(\frac{10}{Z_0}\right)} \dots\dots (2)$$

اذ Z_0 هو معامل الخشونة. يمكن حساب معامل الخشونة [2] -

$$\ln Z_0 = \frac{v_1(\ln Z_2) - v_2(\ln Z_1)}{v_2 - v_1} \dots\dots (3)$$

حيث Z_1, Z_2 هما الارتفاعات عند السرع v_1, v_2 كما يمكن تشخيص معامل الخشونة بواسطة الارتفاع (h) والمقطع المقابل لسرعة الرياح (s) والكثافة بدلالة معدل المساحة الأفقية (AH) أي [8]:

$$Z_0 = \frac{1}{2} \frac{h.s}{AH} \dots\dots (4)$$

اذ $s \ll AH$

رتبته والذي يمكن حسابها من العلاقة التالية [9]-

$$\text{Class} = 1.699823015 + \ln(Z_0) / \ln(150) \dots\dots (5) \quad Z_0 \leq 0.03$$

$$\text{Class} = 3.91248289 + \ln(Z_0) / \ln(3.3333333) \dots\dots (6) \quad Z_0 > 0.03$$

علما ان معامل الخشونة لسطح ذو غطاء نباتي يمكن ان يتغير مع سرعة الرياح ومثال على ذلك هو انحناء سيقان النباتات بواسطة الرياح ليغير من شكل السطح ، نفس هذه الظاهرة تحدث لموجات المياه اذ ان الارتفاع وشكل الموجات تعتمد على سرعة الرياح ، والمعادلة التالية تمثل خشونة السطح المائي (مع اهمال تأثير كل من اللزوجة والشد السطحي للماء) وهذه المعادلة معتمد عليها في اطلس الرياح الاوربي WAsP(Wind Atlas Analysis and Application program) [8]

$$Z_0 = \frac{bU^{*2}}{g} \dots\dots (7)$$

اذ b ثابت ~ 0.014

g التعجيل الأرضي m/sec^2

U^* السرعة الاحتكاكية m/sec

النتائج والمناقشة

تم حساب متوسط سرعة الرياح لـ (12) محطة انوائية موزعة من شمال العراق حتى جنوبه بالاعتماد على التسلسل الرمزي والتي تم الحصول عليها من الهيئة العامة للأنواء الجوية والرصد الزلزالي، ولمعرفة أكثر لصفات الرياح للمحطات أعلاه نوضح في الجدول (1) كل من الفترة الزمنية وعدد القراءات و المعدل الشهري لسرعة الرياح مقاسه على

ارتفاع (10m) فوق مستوى سطح الأرض بوحدة (m/s) والانحراف المعياري و معامل التغيرات والقيمتين الصغرى والعظمى لسرعة الرياح .

جدول-1 : بعض الخواص الإحصائية (عدد القراءات، المعدل السنوي لسرعة الرياح بوحدة (m/s) الانحراف المعياري، معامل التغيرات، القيمة الصغرى والعظمى لسرعة الرياح ولكل المحطات المختارة في العراق

الترتيب	اسم المحطة	عدد القراءات	المعدل الشهري لسرعة الرياح (m/s)	الانحراف المعياري	معامل التغيرات	القيمة الصغرى	القيمة العظمى
1	Mosul(71-2000)	293	1.22	0.58	0.46692	0.2	2.8
2	Kirkuk(71-2000)	258	1.49	0.50	0.33300	0.4	3.0
3	Ana(71-2000)	345	3.19	1.47	0.45970	0.0	7.7
4	Haditha(72-2000)	273	3.60	1.40	0.41460	0.0	7.7
5	Khanaqin(71-2000)	261	2.23	0.83	0.43184	0.6	6.2
6	Rutba(71-2000)	266	3.40	1.16	0.37798	0.0	6.6
7	Nukhaib(71-2000)	242	3.74	1.19	0.31818	0.9	7.9
8	Al-Hai(71-2000)	360	4.52	1.31	0.29836	1.2	9.1
9	Diwaniya(71-2000)	360	3.37	1.30	0.38235	0.6	8.3
10	Nasiriya(71-2000)	360	4.40	1.47	0.33600	1.3	9.3
11	Amara(71-2000)	349	3.88	1.51	0.38814	1.4	9.8
12	Basrah(71-2000)	359	3.57	0.99	0.27938	1.6	7.3

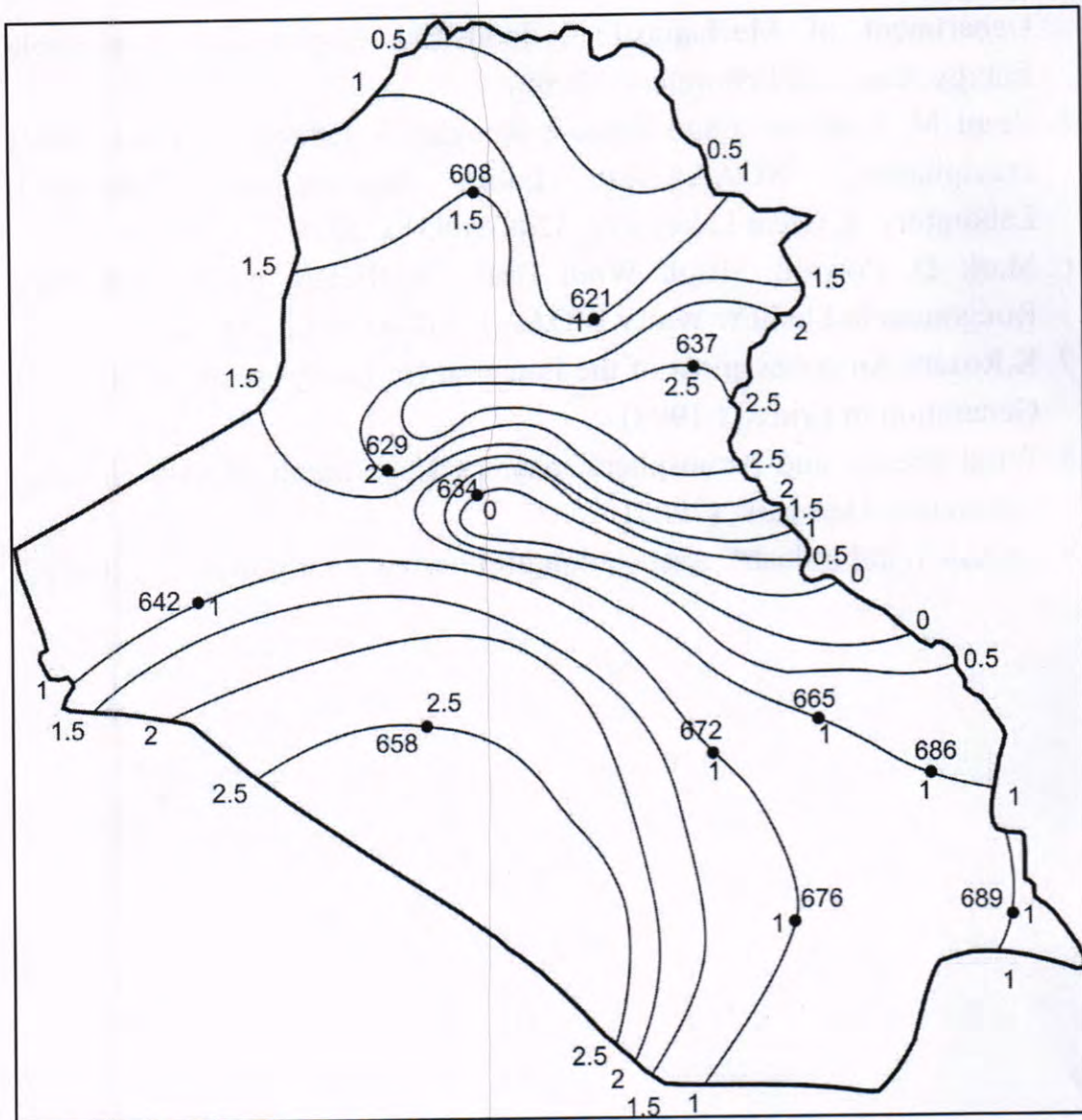
تم حساب معامل الخشونة بتطبيق المعادلة (3) ورتبة (صنف) الخشونة بتطبيق المعادلتين (5) و (6) بعد ما استخدم قانون القوة، معادلة (1) لاستخراج السرعة على ارتفاع (36 m) ولجميع المحطات المختارة للدراسة، لنحصل على الجدول (2) -

جدول - 2: قيم معامل الخشونة (Z_0 (m) ورتبة الخشونة لجميع المحطات المختارة في العراق

الترتيب	اسم المحطة	معامل الخشونة Z_0 (m)	رتبة الخشونة
1	Mosul(71-2000)	0.055	1.5
2	Kirkuk(71-2000)	0.017	1
3	Ana(71-2000)	0.065	2
4	Haditha(72-2000)	0.001	0
5	Khanaqin(71-2000)	0.240	2.5
6	Rutba(71-2000)	0.007	1
7	Nukhaib(71-2000)	0.200	2.5
8	Al-Hai(71-2000)	0.015	1
9	Diwaniya(71-2000)	0.014	1
10	Nasiriya(71-2000)	0.011	1
11	Amara(71-2000)	0.012	1
12	Basrah(71-2000)	0.014	1

إذ يلحظ من الجدول (2) ان اقل معامل خشونة ومقداره (0.001) له رتبة مقدارها (0) وهذا يعني ان المنطقة مفتوحة خالية من العوارض فلذلك تكون سرعة الرياح فيها عالية نسبيا مثل محطة (الحديثة) ،إما المحطات ذات معامل خشونة يتراوح بين (0.0024 > 0.03 m) ذات الرتبة (1) إذ من صفات المنطقة تكون مناطق زراعية مفتوحة، مثل المحطات (كركوك والرطبة والحي والديوانية والناصرية والعمارة والبصرة). أما محطة (الموصل) فيتراوح معامل الخشونة بين (0.03 > 0.05 m) من الرتبة (1.5) وهي تمتاز بأنها منطقة زراعية مفتوحة مع وجود بعض البنايات المتفرقة. في الرتبة (2) محطة (عنة) والتي يتراوح معامل الخشونة بين (0.055 > 0.1 m) حيث تمتاز هذه المناطق بأنها زراعية أيضا ووجود البنايات المتفرقة والعوائق البسيطة لكن على ارتفاع (8m) وأخيرا فالمحطات ذات الرتبة العالية (2.5) إي أنها ذات معامل خشونة عالي نسبيا يتراوح بين (0.1 > 0.2 m) و هي المحطات (خانقين والنخيب) والتي تمتاز بأنها مناطق زراعية مع العديد من البنايات والنباتات التي تكون أعلى من (8m). كما يمكن تمثيل رتبة الخشونة بخارطة كنتورية لجميع المحطات المختارة للعراق وكما في الشكل (1) والتي تبين-

- وجود مناطق ذات الرتبة الواطئة نسبيا وهي محطة (حديثة) والتي يكون معامل الخشونة (Z_0) فيها قليل نسبيا .
- وجود مناطق ذات الرتب متوسطة القيمة نسبيا وهي المحطات (كركوك ، والرطبة والحي والديوانية والناصرية والعمارة والبصرة) والتي يكون معامل الخشونة (Z_0) فيها متوسط نسبيا .
- وجود مناطق ذات الرتب العالية نسبيا وهي المحطات (خانقين والنخيب) والتي يكون معامل الخشونة (Z_0) فيها عالي نسبيا .



شكل- 1: يمثل خارطة كنتورية لرتبة الخشونة لجميع المحطات المختارة في العراق

المصادر

1. Low Energy Center: Wind energy Manual-Wind and Wind Power, (2006).
2. D.Baldocchi: Wind and turbulence, part 2, surface boundary layer, (2006).
3. Gert König: Roughness Length of an Antarctic Ice Shelf, Polarforschung 55(1): 27-32,(1985).
4. M.L. Ray, A.L. Rogers, and J.G. McGowan: Analysis of wind shear models and trends in different terrains, University of Massachusetts,

- Department of Mechanical & Industrial Engineering Renewable Energy Research Laboratory, (2006).
5. Brent M. Lofgren: Land Surface Roughness Effects on Lake Effect Precipitation, NOAA/Great Lakes Environmental Research Laboratory, J. Great Lakes Res. 32:839n851,(2006).
 6. Mark D. Powell: High Wind Drag Coefficient and Sea Surface Roughness in Shallow Water, NOAA HRD-AOML,(2008).
 7. K.Rosen: An Assessment of the Potential for utility- scale wind power Generation in Eritrea,(1998).
 8. Wind Energy and Atmospheric physics Department at Risø National Laboratory Denmark, (2005).
 9. Danish Wind Industry Association,<http://www.windpower.org>(2002)