

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم علوم المادة



مذكرة ماستر أكاديمي

شعبة: الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد

من إعداد الطالب: بن علي سلمان

الموضوع :

نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج
* حالة التبادل الأيوني Ag^+/Na^+ في الزجاج السيليكاتي *

نوقشت يوم: 26 ماي 2016

أمام أعضاء اللجنة المناقشة المكونة من :

رئيسا

أستاذ تعليم عالي

عيادي كمال الدين

مناقشا

أستاذ مساعد قسم أ

ميروك غوقالي

مناقشا

أستاذ مساعد قسم أ

خلف الله بن بلقاسم

مقررا

أستاذ محاضر قسم ب

بن طويلة عمر

الموسم الجامعي : 2015/2016

تشكرات

ياربي لك الحمد كما ينبغي لجلال وجهك وعظيم سلطانك

الحمد الكثير والشكر الجزيل والثناء الأعم لرب العالمين

الذي لا إله سواه أنعم علينا بنعمة العلم ووفقنا

على إتمام هذا العمل أما بعد

لا يسعنا إلا أن نتوجه بالشكر والعرفان إلى كل من

ساعدني من قريب أو بعيد في إنجاز هذه المذكرة ونخص

بالذكر الأستاذ المشرف (بن طويلة عمر) الذي أشرف على

هذه المذكرة ولم ييخل عليا بنصائحه وتوجيهاته

كما نتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ الكريم (غوقالي مبروك)

كما نتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء اللجنة المناقشة

أ.د عيادي كمال الدين و أ.خلف الله بن بالقاسم

كما نتقدم بجزيل الشكر إلي الأخوة والأخوات الذين كانوا

سندا لنا ومدوا لنا يد العون ماديا ومعنويا.

هذا وإن كان من توفيق فمننا الله وحده وإن كان من خطأ فمن

نفسي والشيطان.

الإهداء

أهدي مذكرتي المتواضعة إلى تلك الشموع التي تحترق لتضيئ لنا الطريق
إلى الذين يكدحون في صمت ويعملون على حساب أعصابهم لخلق شيء جديد
إلى والدي العزيزين الذين لا يكفي مدحهم والشاء عليهم أسأل الله أن يمدّها
بالصحة والعافية وأن يطيل في عمرهما
إلى كل أفراد عائلتي وأخص بالذكر صلاح الدين و عبد الفتاح و عبد الله وإبراهيم
إلى خطيبي الغالية كريمة بالقاسمي
وكل الأ قارب والأصدقاء وأخص بالذكر أحمد بالقاسمي ابن عمي وشعباني إبراهيم وأولاد عمي
عبد البر وبرهان الدين وحذيفة
إلى رفقاء الدراسة مهيري السبتي وعرباوي صالح وحبوتي العروسي
ودحمري صلاح الدين والعبيد الشراحي
إلى جميع الأساتذة الأعزاء الذين لم يخلو علينا بوقتهم
إلى كل معلم ومتعلم.....أقدم لكم هذه المذكرة

سلمان بن علي

الفهرس

فهرس المذكرة

تشكرات

الإهداء

فهرس المذكرة

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

المقدمة العامة

الدراسة العامة للزجاج السيليكاتي القلوي

الفصل الأول

3I عموميات عن الزجاج
31-I الزجاج
31-1-I مقدمة
32-1-I تعريف الزجاج
32-I حالات المادة
31-2-I الحالة السائلة
32-2-I الحالة الغازية
33-2-I الحالة البلازمية
44-2-I الحالة الصلبة
53-I درجة حرارة الأنتقال الزجاجي
64-I أنواع الزجاج
71-4-I الزجاج الهالوجيني
72-4-I الزجاج الكالوجيني
73-4-I الزجاج ذو مركبات عضوية وأملاح
74-4-I الزجاج الأوكسيدي

7I-5 بنية الزجاج الأوكسيدي
7I-5-1 بنية الزجاج الأوكسيدي البسيط
8I-5-2 قواعد Zachariasen لتشكيل الزجاج الأوكسيدي
8I-5-3 بنية الزجاج الأوكسيدي المركب
11I-6 خصائص الزجاج
11I-6-1 معامل الأنتشار D
11I-6-2 قرينة الإنكسار
12I-6-3 التمدد الحراري
13I-6-4 الزوجة
13I-6-5 درجة الحرارة

نمدجة ظاهرة التبادل الأيوني

الفصل الثاني

14II-1 مقدمة
14II-2 تاريخيا
15II-3 شرح ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي
18II-4 إختيار الأيونين المتبادلين
18II-4-1 إختيار عينة زجاجية
19II-4-2 إختيار الملح المناسب
20II-4-3 إمكانية تصنيع موجه البصري إنطلاقا من التبادل الأيوني
21II-5 نمدجة التبادل الأيوني بين عينة زجاج سيليكاتي قلوي و مغطس لملح ذائب مختار
21II-5-1 التبادل الأيوني بين سطح العينة و المغطس
24II-5-2 التبادل الأيوني داخل العينة
24II-5-2-1 التبادل الأيوني بالانتشار الحراري الصرف

28 2-2-5-II التبادل الأيوني باستعمال حقل كهربائي خارجي
29 3-5-II إيجاد حل لمعادلة التبادل الأيوني عدديا
30 4-5-II إيجاد قرينة الانكسار
30 5-5-II التخطيط البرمجي
31 6-II الخلاصة

الفصل الثالث نمذجة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي من أجل إيجاد وسائط الموجه البصري Ag^+/Na^+

32 1-III مقدمة الفصل
32 2-III تأثير وسائط الانتشار على بيان القرينة النظري
32 1-2-III تأثير معامل الانتشار D
32 2-2-III تأثير الحقل الخارجي E_{ext}
33 3-2-III تأثير الحركة الأيونية μ
33 4-2-III تأثير الزمن t
33 5-2-III تأثير الوسيط α
36 3-III تعيين وسائط الانتشار D و α و μ لموجّه بصري مستو سطحي
 1-3-III تعيين معامل الانتشار D و الوسيط α لموجّهات بصرية مستوية محضرة بالتبادل الأيوني بين الزجاج Soda-Lime
37 و مصهور الملح $AgNO_3$ في غياب الحقل الكهربائي الخارجي
 2-3-III تعيين قيمة الحركة الأيونية μ لموجّه بصري محضّر بالتبادل الأيوني بين الزجاج Corning 0211
37 و مصهور الملح $AgNO_3$ بغياب الحقل كهربائي خارجي
39 3-3-III مناقشة النتائج
40 4-III الخلاصة
41 الخلاصة العامة

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
4	البنية البلورية وغير البلورية .	(1.1)
5	بنية السيليس البلوري والسيليس الزجاجي	(2.1)
5	تغير الحجم بدلالة درجة الحرارة	(3.1)
6	درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g	(4.1)
9	بنية زجاج السيليس SiO_2 .	(5.1)
9	البنية الفراغية لزجاج السيليس SiO_2 .	(6.1)
16	آلية التبادل أيون- كاتيون من خلال السطح البيني لمخول ملحي مع زجاج . .	(1.2)
17	التركيب التحريبي للتبادل الأيوني في حالة الانتشار الحراري الصرف.	(2.2)
18	التركيب التحريبي للتبادل الأيوني بتطبيق حقل كهربائي خارجي .	(3.2)
20	شكل الموجه البصري المخضر بطريقة التبادل الأيوني .	(4.2)
22	التبادل الأيوني بين سطح العينة و المعطس الملحي .	(5.2)
25	التبادل الأيوني في حالة الانتشار الحراري الصرف .	(6.2)
28	التبادل الأيوني في وجود حقل كهربائي خارجي	(7.2)
30	التخطيط البرمجي	(8.2)
34	تأثير تغير معامل الانتشار الناجم عن تغير المادة .	(1.3)
34	تأثير تغير درجة الحرارة المتعلق بمعامل الانتشار	(2.3)
35	مدى تأثير تغير الحقل الخارجي E_{ext}	(3.3)
36	تأثير الزمن t	(4.3)

38	<p>تعيين قيم D و α لبيان قرينة موجّه بصري محضر على الزجاج Soda-Lime بالتبادل الأيوني Ag^+/Na^+ في غياب الحقل الكهربائي الخارجي</p>	(5.3)
39	<p>تعيين قيم D و μ لبيان قرينة موجّه بصري محضر على الزجاج Corning 0211 بالتبادل الأيوني Ag^+/Na^+ في غياب الحقل الكهربائي الخارجي</p>	(6.3)

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
10	أنواع الأكاسيد	(1.1)
10	ترتيب العالم Zachariazen لأنواع الأكاسيد	(2.1)
16	درجة حرارة الانصهار والتحلل لبعض الأملاح المستعملة في التبادل الأيوني	(1.2)
19	أنواع الزجاج السيليكاتي المستعملة في التبادل الأيوني	(2.2)
20	بعض النتائج التجريبية للتبادل الأيوني على بعض أنواع الزجاج السيليكاتي القلوي	(3.2)
39	مقارنة النتائج المحصل عليها بالنتائج المدونة في المرجع [12.8]	(1.3)
40	مقارنة النتائج المحصل عليها بالنتائج المدونة في المرجع [10]	(2.3)

المقدمة العامة

المقدمة العامة

تعتمد تكنولوجيا المركبات البصرية المدججة على عاملين أساسيين هما مادة وتقنية الصنع، إذ تعتبر تقنية التبادل الأيوني على عينة زجاجية لزجاج سيليكاتي قلوي طريقة جيدة لصناعة موجّهات بصرية مدججة، ذلك لبساطتها وقلة تكلفتها و جودة الموجّهات المحضرة بها، كما يُعتمد في صناعة الموجّهات البصرية بهذه التقنية على إنشاء طبقة سطحية على عينة زجاجية مختارة بقرينة انكسار أعلى من قرينة انكسار العينة، ويتم ذلك بإجراء تبادل أيوني بين أيونات معدن قلوي متواجدة بالعينة و أيونات أخرى متواجدة بمصهور ملحي ملامس لسطحها، و نتيجة لتباين الخصائص الفيزيائية للأيونين المتبادلين تزداد قرينة انكسار طبقتها السطحية، وعلى الرغم من أنه يمكن تعيين بيان القرينة لهذه الموجّهات تجريبيا إلا أنه تبقى بعض وسائط الانتشار (التبادل) مجهولة كمعامل الانتشار والحركية الأيونية للأيونات المتبادلة، ومن أجل تعيين هذه الوسائط نقوم بنمذجة ظاهرة التبادل الأيوني و محاكاتها بهدف تعيين كل الوسائط المجهولة من خلال مطابقة بيان القرينة النظري مع بيانها التجريبي، والغاية من تحديد هذه الوسائط هي الحاجة إليها في صناعة مركبات بصرية مدججة أكثر تعقيدا محضرة في الشروط التجريبية نفسها.

العمل في هذه المذكرة مقسم إلى ثلاث فصول:

في الفصل الأول نقوم بدراسة الزجاج الأكسيدي السيليكاتي بالأخص على الزجاج السيليكاتي القلوي من حيث التركيبة البنيوية له و خصائصه الفيزيائية ومدى تأثيرها على الموجّهات البصرية.

في الفصل الثاني نتطرق بالشرح إلى ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي إذ يجرى تبادل أيوني بين عينة زجاجية مختارة لزجاج سيليكاتي قلوي ومصهور ملحي مناسب لها، معتمدين في ذلك على خصائص الأيونات المتبادلة، وسنعرض بعض أنواع الزجاج السيليكاتي المستعملة في التبادل الأيوني وبعض نتائج التبادل المتحصل عليها سالفًا، وانطلاقًا من معادلة الانتشار ومن خلال قانوني فيك الأول والثاني سنقوم، في الحالة العامة، بإيجاد الحل التحليلي ثم الحل العددي، وسنقوم بإيجاد الحل العددي بواسطة برمجة فورترون من أجل نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني (حالة التبادل الأيوني Ag^+/Na^+) بين عينة زجاج سيليكاتي قلوي ومصهور ملحي ملامس لها. وفي

في الفصل الثالث نقوم بتعيين وسائط الانتشار المجهولة لتبادل أيوني معين أي بين ملح وعينة زجاجية محددتين في شروط تجريبية معينة وذلك بالاعتماد على وسائط الانتشار المعروفة منها كعامل الانتشار للأيونين المتبادلين و الحقل الكهربائي الخارجي و الزمن و درجة الحرارة ومدى تأثيرها على بيان القرينة وذلك لتعيين المجهولة منها، مستندين في ذلك إلى مطابقة البيان النظري المحصل عليه بالمحاكاة مع البيان التجريبي المحصل عليه بطريقة W.K.B العكسية.

الفصل الأول

الدراسة العامة للزجاج

السيليكاتي

I عموميات عن الزجاج**I-1 الزجاج****I-1-1 مقدمة**

بالرغم من أن صناعه الزجاج من الصناعات القديمة التي عرفها الفرعنة والفينيقيون من القرن الخامس عشر قبل الميلاد حيث كانوا يصنعون الحلي والجواهر من الزجاج إلا أنها لم تظهر في أوروبا إلا في القرن السادس عشر، ومع مطلع القرن السابع عشر بدأت صناعة الزجاج بالتطور حيث أدخلت عدة تعديلات على هذه الصناعة من أجل الحصول على مواصفات أفضل وصفات فيزيائية وكيميائية تفي برغبات وحاجات الناس [1]. هذا والجدير بالذكر أن ما حدث في القرن العشرين من تطور في صناعة المنتجات الزجاجية يطغى على جميع التطورات السابقة، حيث أخذ الزجاج إهتماما كبيرا في مختلف المجالات والسبب هو وبكل بساطة لأن بنية الزجاج تكتسب عدة هياكل فتكون على شكل سائل تحت درجات عالية وهذا ما يسمح بتغيير خصائصه وتنوعها.

I-1-2 تعريف الزجاج

يعتبر الزجاج مادة متصلبة غير متبلورة عديمة اللون سهلة الكسر له أنواع عديدة ومواصفات مختلفة حسب خصائصها البنيوية.

I-2 حالات المادة

هناك أربع حالات عامة للمواد: حالة صلبة وحالة سائلة وحالة غازية [2] وحالة بلازمية [3]. ويمكن لأي مادة أن تتحول من حالة إلى أخرى تبعا لشروط الحرارة والضغط التي تخضع لها، وتدعى نقاط التحول بالنقاط الحرجة، وتميز كل مادة بنقطة حرجة تميزها على سائر المواد الأخرى.

I-2-1 الحالة السائلة

تكون حبيبات المادة في الجسم السائل قريبة من بعضها البعض وأكثر حركة وهذا ما يفسر قابلية السوائل للجريان وأخذ شكل الإناء الذي يحويها.

I-2-2 الحالة الغازية

تكون الحبيبات متباعدة جدا عن بعضها البعض فهي تتحرك في كل الاتجاهات مما يفسر توزيع الغاز في كامل الفضاء الذي يحيط به.

I-2-3 الحالة البلازمية

عبارة عن وسط غازي متأيّن يحتوي على عدد كبير من الجسيمات المشحونة إيجابا والمشحونة سلبا وجسيمات حيادية.

4-2-I الحالة الصلبة

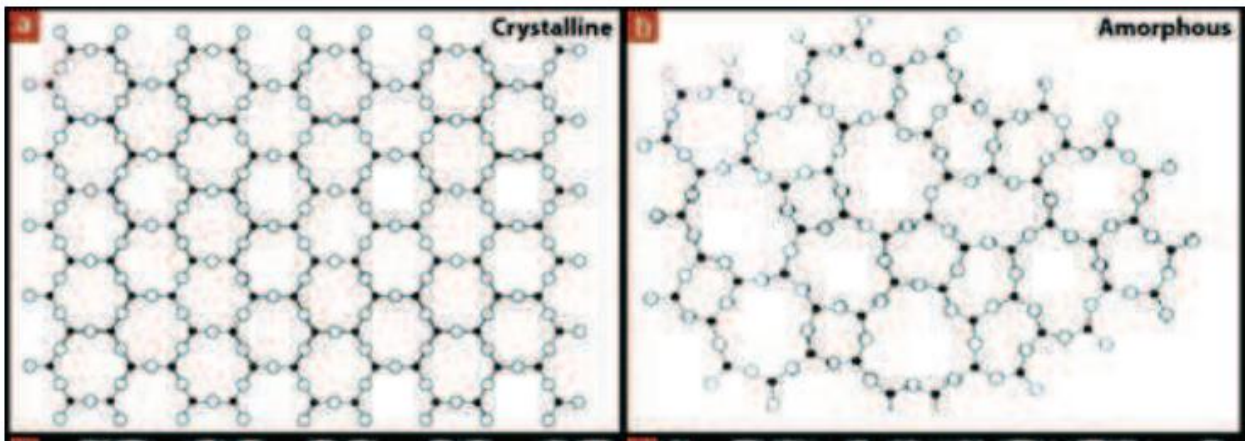
تكون حبيبات المادة في الجسم الصلب مترابطة ومتقاربة جدا وهي عمليا شبه ساكنة مما يجعل للأجسام الصلبة شكلا خاصا وتنقسم المواد في هذه الحالة إلى قسمين:

***المواد الصلبة المتبلورة Crystalline**

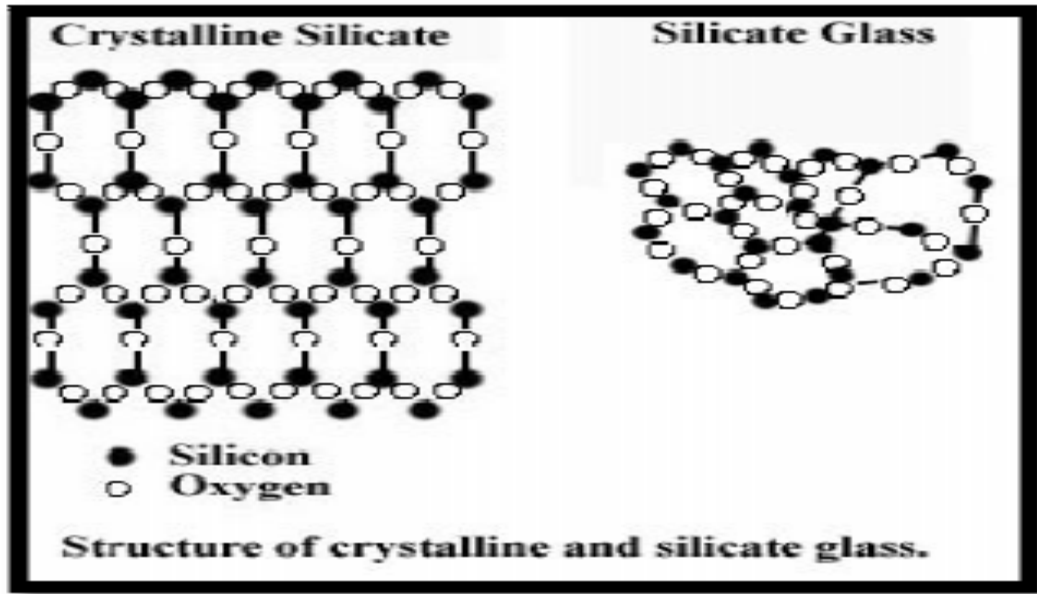
تحتوي صفوف من الذرات المتجمعة والمترتبة بشكل دوري مكونة تشكيلة ثلاثية الأبعاد ولذلك تملك نوعا من التماثل فيكون تركيبها عبارة عن تكرار نموذج أو خلية هذه الدورية في المواد المتبلورة تدعى ترتيب طويل المدى وتحتفظ البلورة التامة بهذه الدورية في أبعادها الثلاثة وإلى ما لا نهاية لكل محور

***المواد الصلبة غير المتبلورة Amorphous**

تتجمع ذراتها بشكل عشوائي وبدون نظام أو نسق بحيث لا يمكن اعتبار تركيبها تكرارا لأي خلية وحدة مثل الكربون أو الزجاج وتقع السوائل ومنصهرات المعادن البلورية ضمن المواد العشوائية الترتيب الذري ويمكن أن يكون للمركب الواحد حالتين التبلور وغير التبلور مثل SiO_2 فإنه يكون عشوائي في حالة زجاج السيليكا Silicate Glass ومتبلور في الطبيعة في حالة الكوارتز Quartz وقد تتحول السيليكا إلى أطوار بلورية أثناء التسخين إلى Tridymeti و Cristobalite كما في الشكل التالي:



الشكل (1.1) البنية البلورية وغير البلورية [4]

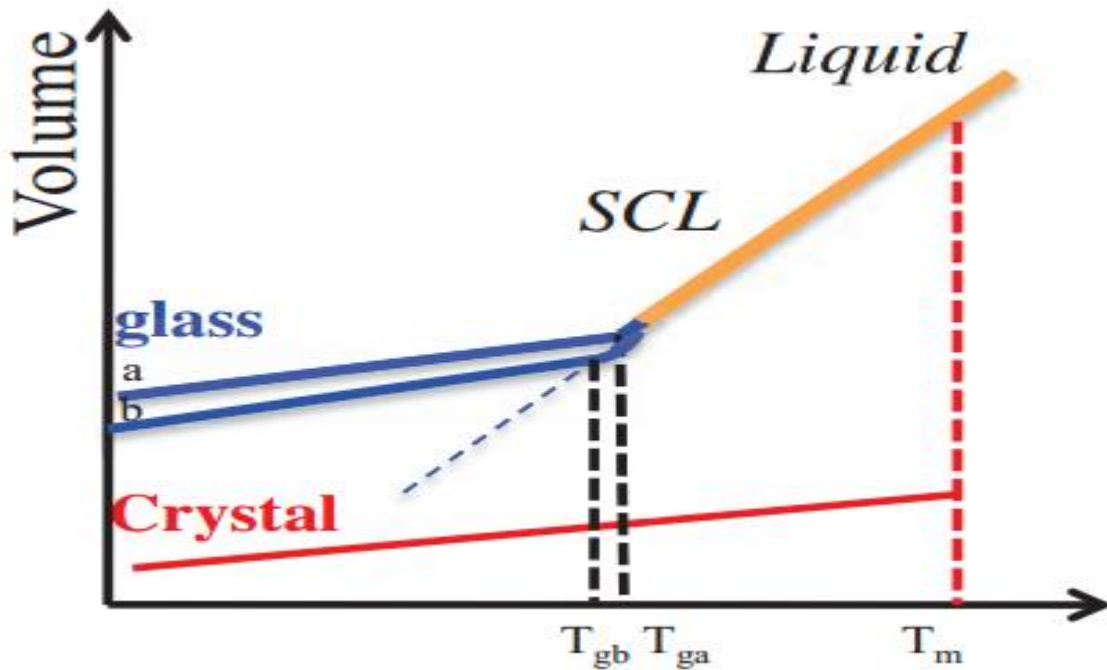


الشكل (2.1) بنية السيليس البلوري والسيليس الزجاجي [2]

3-I درجة حرارة الإنتقال الزجاجي T_g

عند البدء بتبريد منصهر زجاجي عشوائي التركيب البلوري يحدث فيه تقلص أي تناقص في الحجم مع إنخفاض في درجة الحرارة

فإذا كانت النقطة a تمثل الزجاج بالطور السائل Liquid Glass



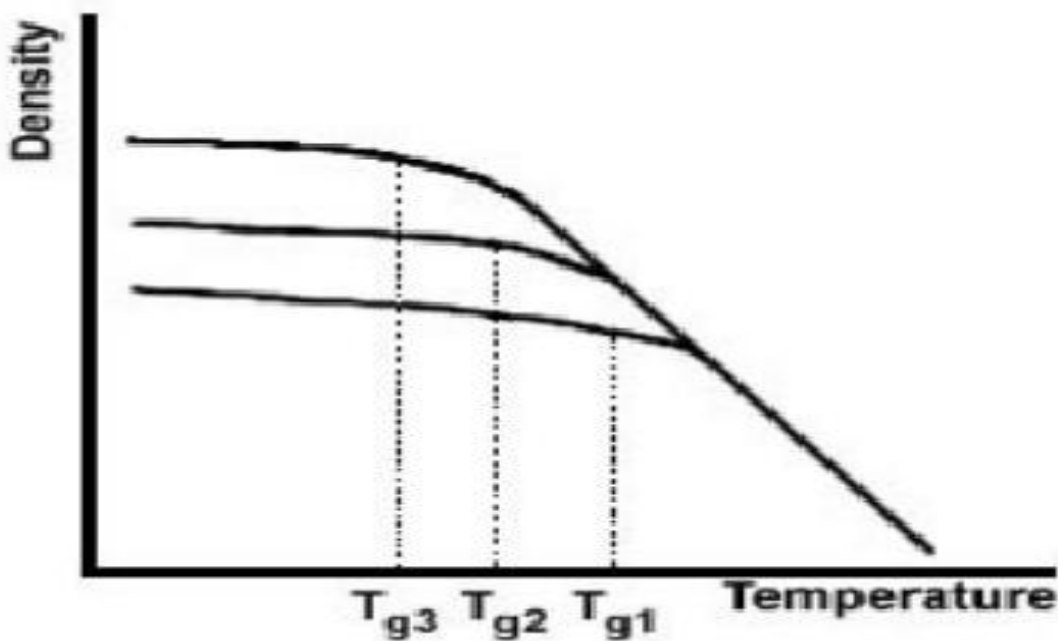
الشكل (3.1) يوضح تغير الحجم بدلالة درجة الحرارة [4]

وبدرجة حرارة أعلى من درجة حرارة الأنصهار فتبدأ الذرات عند أقل من درجة الحرارة في a بفقد طاقتها وتتصلب حيث يتكون خليط من صلب - سائل .

أما في درجة حرارة أقل من T_m يكون الزجاج بالطور الصلب ولكنه يحمل صفات السائل وتشمل النقطة b ولكنه في نهاية المنطقة يحصل ثبات نسبي في الحجم مع إستمرار في انخفاض درجة الحرارة، درجة حرارة التحول من الحجم المتغير إلى الثابت تسمى درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g .

في نهاية المرحلة يتخذ الزجاج الحجم النهائي والمنحني المتقطع يعني أنه في حالة إطالة فترة التبريد (معدل التبريد بطيء) أي أن الفترة الزمنية التي يصل بها الزجاج إلى التصلب أطول فيكون معدل فقدانه بطيء ولذلك (T_{gb}) تكون أقل من (T_{ga}) والحجم النهائي يكون أقل وبالتالي الكثافة تكون أعلى، هذا يعني أن معدل التبريد له تأثير شديد على خواص الزجاج أما الخط الثاني فإنه يشمل المادة المنصهرة التي تتحول إلى بلورية حيث لا تكون هنالك درجة حرارة تحول إذا أصبحت مادة بلورية، أما تغير الكثافة مع انخفاض درجة الحرارة للزجاج فهي موضحة في الشكل (4.1).

أبطأ معدلات التبريد للزجاج تؤدي إلى الحصول على زجاج بلوري [2].



الشكل (4.1) يوضح درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g [2]

4-I أنواع الزجاج

للزجاج عدة أنواع نذكر منها [4] :

I-4-1 الزجاج الهالوجيني

تشكل بعض مركبات الفلوريدات أنواعا من الزجاج اللاعضوي وهي ذات أهمية تجارية خاصة نظرا لنفوذيتها للأشعة تحت الحمراء وللإستخداماتها في الألياف البصرية للاتصالات.

I-4-2 الزجاج الكالوجيني

تعتبر بعض العناصر الكالكوجينية مثل الكبريت والسيلينيوم وخلاتها أساس زجاج الكالكوجينات الذي يتميز بشفافية للأشعة تحت الحمراء كما يستخدم نوافذ لهذه الأشعة وتتميز جزيئاته بروابط متكافئة وقرينة إنكسار أكبر.

I-4-3 الزجاج ذو المركبات العضوية والأملاح

يمكن الإشارة إلى أن مصهور خلائط بعض الأملاح مثل البوتاسيوم ونترات الكالسيوم تتصلب على شكل مادة زجاجية كما يمكن تحويل كل من إيثانول بروبيل الغليكول الغليسرين بالتبريد إلى بنية زجاجية.

I-4-4 الزجاج الأوكسيدي

له عدة أنواع حسب التركيب الأوكسيدي للزجاج منها زجاج أوكسيد الجرمانيوم و زجاج أوكسيد السيلسيوم و زجاج أكسيد البور و زجاج أكسيد الفوسفور، يتميز هذا النوع بخصائص ترمو ميكانيكية ممتازة يستعمل لصناعة الألياف الزجاجية البصرية، وهنا سنقتصر دراستنا على الزجاج الأوكسيدي.[3]

I-5-1 بنية الزجاج الأوكسيدي

تتركب معظم أنواع الزجاج من مجموعة من الأكاسيد منها بنية بسيطة و بنية مركبة ولمعرفة ذلك نعتمد على فرضيتان، الأولى النظرية البلورية المفترضة أن الزجاج يتشكل من مجموعة من المجالات الذرية الصغيرة المرتبة تسمى البلورات أما النظرية الثانية التي وضعت من طرف العالم Zachariazen سنة 1932م [5] تحث على عدم وجود مجالات ذرية مرتبة وتعتمد بنية الزجاج على نسبة الأكاسيد المكونة له .

I-5-1-1 بنية الزجاج الأوكسيدي البسيط

يتكون الزجاج البسيط من أوكسيد واحد فقط بحيث يكون ترتيب الجزيئات عشوائيا ممثلا شبكة عشوائية أخذتا أشكالا متعددة الأوجه ونذكر منها:

-الزجاج السيليكاتي المكون من جزيئ SiO_2

-الزجاج الفوسفاتي P_2O_5

-الزجاج البوروني B_2O_3

يتعلق كل منها بالتركيب الكيميائي للجزيئات المكونة له، والذي يعتمد غالبا على النسبة القطرية كاتيون -أيون الأوكسجين حيث تحتل أيونات الأوكسجين الرؤوس متعدد الوجوه وتحتل الكاتيونات الفجوة البينية.

I-5-2 قواعد Zachariasen لتشكيل الزجاج الأوكسيدي

لقد فرض العالم Zachariasen سنة 1930 في نموذجه أن الأكاسيد المشكلة للزجاج تخضع لمجموعة من القواعد وهي

كالتالي [5] :

1 يكون عدد الجوار القرب للكاتيون صغيرا.

2 كل أكسجين لا يمكنه الإرتباط بأكثر من كاتيونين.

3 تشترك متعديدات الوجوه برؤوسها فقط لا بأحرفها ولا بوجوهها.

4 كل متعدد وجوه له على الأقل ثلاثة رؤوس مشتركة مع متعديدات الوجوه الأخرى .

هذه الشروط مأخوذة من أجل الأكاسيد AO_2 . A_2O_3 . A_2O_5 وهي أكاسيد لتشكيل زجاج الأكاسيد التالية: B_2O_3 .

. [6] B_2O_5 As_2O_3 . SiO_2

I-5-3 بنية الزجاج الأوكسيدي المركب

يتكون الزجاج المركب عادة من أوكسيدين فأكثر من الأكاسيد AO_2 . A_2O_3 . A_2O_5 بنسب متفاوتة ووظائف مختلفة.

وتصنف الأكاسيد من حيث وظائفها في الشبكة الزجاجية إلى ثلاث أصناف هي :

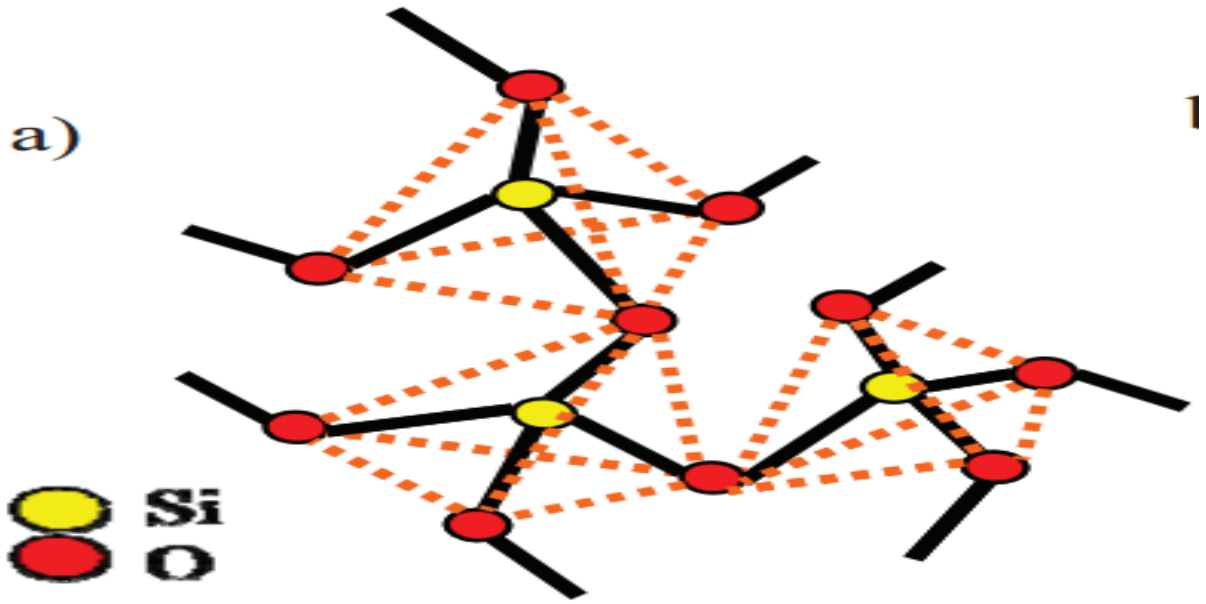
1. أكاسيد مشكلة (oxydes formateurs) .

2. أكاسيد مغيرة للشبكة الزجاجية (oxydes modificateurs du réseux vitreux) نذكر منها:

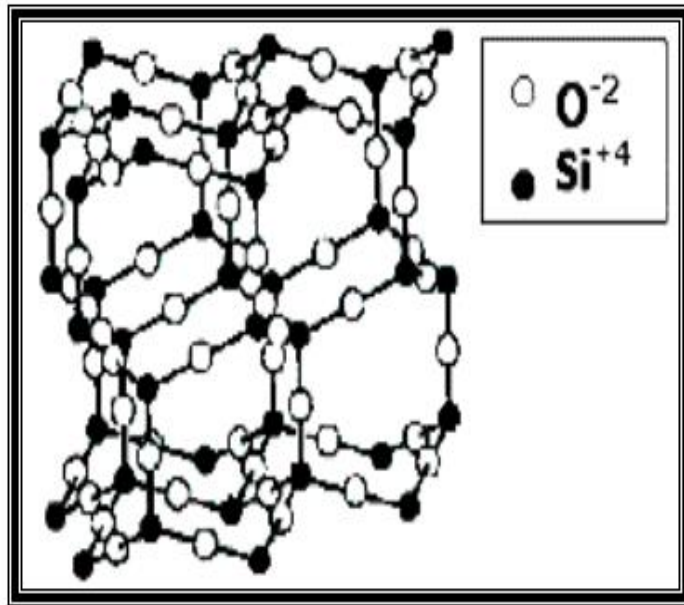
*السيليكا SiO_2 : تعتبر السيليكا المكون الرئيسي للزجاج وهي أوسع المعادن المنتشرة في القشرة الأرضية وتصل نسبة السيلكون

إلى 26% ولا توجد في الطبيعة بل غالبا توجد على هيئة أوكسيد السيلكون الذي يعرف بالسيليكا SiO_2 .

3. أكاسيد وسطية (oxydes intermédiaires).



الشكل (5.1) يوضح بنية زجاج السليس SiO_2 [7]



الشكل (6.1) يوضح البنية الفراغية لزجاج السليس SiO_2

ولخص العالم Zachariazen الأكاسيد في الجدول التالي [5]

الجدول (1.1) يوضح أنواع الأكاسيد.

الأكاسيد المشكّلة	الأكاسيد المتغيرة	الأكاسيد الوسيطة
SiO ₂ , GeO ₂ , B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , As ₂ O ₅ , As ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ .	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, MgO, CaO, SrO, BaO.	Al ₂ O ₃ , PbO, ZnO, CdO, TiO ₂ .

كما قدم العالم Zachariazen ترتيباً للأكاسيد حسب نوعيتها من حيث الكهروسالبية في الجدول التالي [5]

الجدول (2.1) يوضح ترتيب العالم Zachariazen لأنواع الأكاسيد.

الأكاسيد المتغيرة		الأكاسيد الوسيطة		الأكاسيد المشكّلة	
الكهروسالبية	الأوكسيد	الكهروسالبية	الأوكسيد	الكهروسالبية	الأوكسيد
1	CaO	1.2	La ₂ O ₃	1.6	As ₂ O ₃
0.7	Cs ₂ O	1.5	TiO ₂	2.0	As ₂ O ₅
0.8	Rb ₂ O	1.4	CdO	1.8	GeO ₂
0.8	K ₂ O	1.5	ZnO	2.1	P ₂ O ₅
0.10	Li ₂ O	1.5	Al ₂ O ₃	1.8	SiO ₂
0.9	Na ₂ O	1.8	PbO	1.9	B ₂ O ₃

I-6 خصائص الزجاج الفيزيائية:

I-6-1 معامل الانتشار D

تكمّن أهمية معامل الانتشار في سرعة إنتشار الأيونات داخل العينة الزجاجية وتوغلها على حسب زيادة درجة الحرارة

يعطي معامل الانتشار الأيوني بالعلاقة التالية:

$$(1.1) \quad D = D_0 \exp(-E_a / KT)$$

حيث:

D_0 : عامل التواتر

E_a : طاقة التنشيط

K : ثابت الغازات المثالية

T : درجة الحرارة المطلقة

إنطلاقاً من العلاقة السابقة نلاحظ أن ضعف طاقة التنشيط يعمل على زيادة معامل الانتشار

ويتم ترتيب طاقات التنشيط للعناصر Na, k, Li في الزجاج السيليكاتي حسب تركيزه [8].

I-6-2 قرينة الإنكسار

يتحكم تفاعل الضوء مع الزجاج في معظم خواصه البصرية في قرينة إنكسار n التي بدورها تعبر عن سرعة إنتشار الضوء في

الزجاج.

$$(2.1) \quad n = c.v$$

بـحيث:

c : حيث سرعة إنتشار الضوء في الفراغ

v : سرعة الإنتشار في الزجاج

وتعرف النفاذية على أنها إمتصاص الضوء في الزجاج وإنعكاس بعضه على سطحه فمن أجل صفيحة زجاجية سمكها X ومعامل

امتصاصها α

$$(3.1) \quad I = I_0(1 - X) \quad \text{تكون شدة الحزمة الضوئية الصادرة عنها تعطي بالعلاقة.}$$

$$(4.1) \quad I = I_0(1 - R) \exp(\alpha x) \quad \text{أوبالعلاقة}$$

حيث

I_0 : شدة الضوء الوارد

I : شدة الضوء الصادر

R: عامل الإنعكاس على سطح الزجاج

من جهة أخرى تعد البصريات خير برهان على تنوع الزجاج وإتساع مجال تغيرخواصه الفيزيائية. [8]

I-6-3 التمدد الحراري

عند تسخين أي مادة نحصل على زيادة في طاقتها الحرارية وبالتالي زيادة سعة إهتزازاتها الذرية حيث تعمل هذه الأخيرة على زيادة في طول الروابط الذرية ومنه يزيد حجم العينة وتسمي ظاهرة التمدد الحراري .

لكل مادة معامل متوسط لزيادة الطول مع درجة الحرارة يسمى معامل التمدد الخطي أو يسمى بمعامل متوسط لزيادة الحجم مع درجة الحرارة يسمى بمعامل التمدد الحجمي حيث أن معامل التمدد الخطي يعطي بالعلاقة :

$$(5.1) \quad \alpha_{\Delta T} = \frac{L}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right)$$

$\alpha_{\Delta T}$: معامل التمدد الحراري الخطي في مجال حراري خطي ΔT

ΔT : المجال الحراري المعتبر

إستطالة النسبية لعينة بطول إبتدائي L_0 : $\left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right)$

لزجاج السيليس معامل تمدد حراري ضعيف وبالتالي له مقاومة للصدم الحراري ناتجة عن قوة الروابط كما أن زيادة أكاسيد

المعادن تكسر الروابط مما يؤدي إلى زيادة معامل التمدد الحراري. [8]

I-6-4 اللزوجة

نعبر عن اللزوجة هي تلك القوة المماسية التي تحقق نقل سطحين متوازيين فوق بعضهما البعض بمسافة وسرعة معلومين

$$(6.1) \quad n = \frac{\partial \gamma}{\partial t \cdot \tau}$$

بحيث معامل اللزوجة يعطي بالعلاقة

n : معامل اللزوجة وحدته (pascal.sec)

τ : إجهاد القص

$n = \frac{\partial \gamma}{\partial t \cdot \tau}$: سرعة القص. [8]

5-6-I درجة الحرارة

بزيادة درجة الحرارة تنكسر الروابط التي تؤدي إلى نقص في قيمة اللزوجة بجوار درجة حرارة الإنتقال الزجاجي T_g وإن هذا لخير دليل على أن لدرجة الحرارة تأثير كبير على لزوجة الزجاج.

في درجات الحرارة الدنيا يكون الزجاج كبير اللزوجة الناتج عن قوة الترابط بحيث

$$(7.1) \quad \log(n) = A + \frac{B}{T - T_0} \quad \text{يعطي بالعلاقة}$$

A. B وسائط تعين تجريبيا عند نقاط اللزوجة الثابتة للزجاج

كما يمتلك زجاج السليس النقي لزوجة عالية ناجمة عن قوة الترابط الناتجة من Si-O-Si وتتأثر هذه الروابط بإضافة بعض الأكاسيد التي تؤدي إلى تكسير الروابط فتتغير اللزوجة حسب طبيعة ونسبة الأكاسيد المضافة [8].

الفصل الثاني

نمذجة ظاهرة التبادل

الأيوبي

II-1 مقدمة الفصل:

سنقتصر دراستنا في هذا الفصل بإعطاء لمحة تاريخية عن التبادل الأيوني، ثم شرح ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي إذ جرى تبادل أيوني بين عينة زجاجية مختارة لزجاج سيليكاتي قلوي ومصهور ملحي مناسب لها معتمدين في ذلك على خصائص الأيونات المتبادلة.

بعد ذلك ندرس هذه الظاهرة على مرحلتين: الأولى تبادل كيميائي وذلك في غياب الحقل الكهربائي الخارجي والثانية تبادل فيزيائي وذلك في وجود حقل كهربائي خارجي، بعدئذ نعرض بعض أنواع الزجاج السيليكاتي المستعملة في التبادل الأيوني وبعض نتائج التبادل المتحصل عليها سالفًا، وأخيرا سنقوم بنمذجة ظاهرة التبادل الأيوني بين عينة زجاج سيليكاتي قلوي ومصهور ملحي ملامس لها - حالة التبادل الأيوني Ag^+/Na^+ - مستخلصين في الأخير إلى إيجاد حلول عديدة تسهل علينا عملية المحاكاة.

II-2 تاريخيا:

عرفت البشرية الزجاج منذ العصر الحجري فكان الناس يستخدمون حجر السبع الطبيعي البنية لتشكيل أدوات القطع والسهم والمرايا، ويعتقد المؤرخون أن اكتشاف الزجاج كان بالمصادفة حيث استخدم تجار فنيقيون حجارة النطرون كمساند للقدر التي كانوا يطهون الطعام عليها، وبفعل نار الموقد تفاعلت تلك الحجارة مع الرمال السيليسية وتكونت مادة زجاجية شفافة، أما في العهد الإسلامي فقد اهتم المسلمون بصناعة الزجاج وخاصة في بلاد الشام ومصر حيث اشتهرت دمشق بذلك.

مع نهاية القرن الـ 18 اعتقد العلماء أن كل الاكتشافات العلمية قد تم إنجازها وفهمها وإنه لم يبق إلا بعض المسائل البسيطة التي تحتاج بعض الإيضاح، إن هذا الاعتقاد كان ناشئ عن التقدم العلمي في شتي المجالات منها تقنية التبادل الأيوني التي تعتبر نقطة بداية شرح للظواهر الكهرو أيونية، إلا أن العلماء عجزوا عن تفسير العديد من الظواهر الفيزيائية، ومن أبرزها ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج الذي أصبح محل اهتمام بعض العلماء .

في سنة 1916 قامت بريطانيا بتأسيس قسم تكنولوجيا الزجاج بجامعة "شيفيلد" للاستفادة من نتائج البحوث في صناعة الزجاج وتطبيقاته.

ومع مطلع عام 1913 قام العالم "Shaulze" بدراسة بتقنية التبادل الأيوني لرفع المقاومة الميكانيكية للزجاج وذلك بإغماس العينة الزجاجية التي بها أيونات الصوديوم في محلول منصهر ملحي ذائب يحتوي أيونات كالبوتاسيوم فيتم تبادل أيوني بين الصوديوم والبوتاسيوم بتدرج في التركيز فتأخذ أيونات البوتاسيوم الأكبر مقاسا مكان أيونات الصوديوم الأقل مقاسا عندها يحدث توليد إجهاد كبسي سطحي يعمل على رفع المقاومة الميكانيكية.

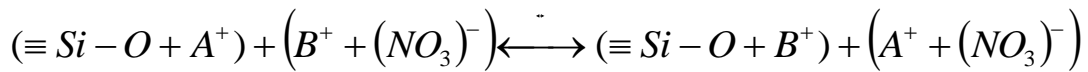
II-3 شرح ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي:

على ضوء ما سبق، فإن ظاهرة التبادل الأيوني تحدث عندما ندخل عينة زجاجية لزجاج سيليكاتي في فرن ذي درجة حرارة تكفي لتحرير أيونات المعدن القلوي المتواجدة بالعينة (Li^+, K^+, Na^+) و صهر ملح مختار لمعدن قلوي آخر (Tl^+, Ag^+, Cs^+, Rb^+)، حيث تختار درجة حرارة الفرن بين درجة حرارة التحلل للملح المختار (الجدول 1.2)، و درجة حرارة الانصهار.

تطرقنا آنفاً إلى الأكاسيد وأنواعها منها أكسيد السيليس الذي يعد المشكّل الأساسي للزجاج السيليكاتي المتميز بطاقة ربط كبيرة تجعل الأيونات تتحرر في الشبكة الزجاجية عند درجات حرارة ضعيفة نسبياً في حدود $100^\circ C$ [6]، حيث تبقى الشبكة الزجاجية محافظة على شكلها البنيوي إذ لا تفقده إلا عند درجات حرارة عالية أكبر من درجة الانتقال الزجاجي T_g .

يحدث التفاعل الكيميائي في وسط حراري ($350^\circ C$) بمجرد ملامسة الملح الذائب المختار لسطح العينة، بحيث يتم تفاعل أيونات المعدن القلوي (A^+) المتواجدة بسطح العينة مع أيونات العنصر الملحي (B^+). ومع رفع درجة الحرارة سيقبل تركيز كل منهما على السطح البيني إلى غاية الوصول إلى التوازن، ذلك لأن الإثارة الحرارية تتسبب في تعويض الأيون A^+ بالأيون B^+ والعكس.

بصيغة أخرى، ستنتشر الأيونات على السطح البيني ليحدث التفاعل التالي:



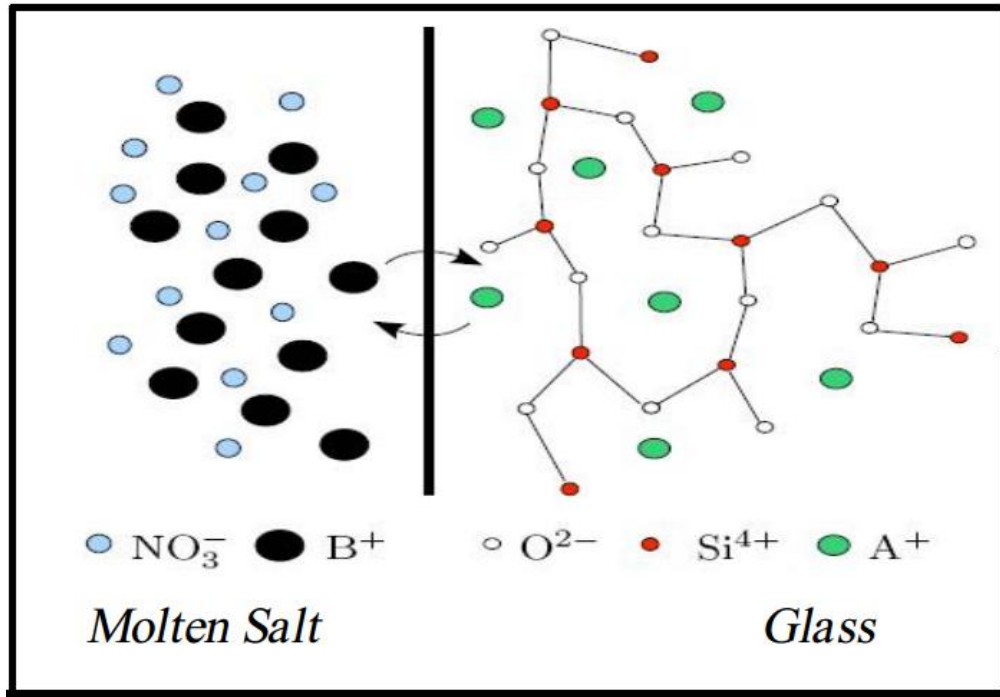
حيث:

(B^+) : الأيون المتبادل لعنصر الملحي المستعمل

$Tl^+, Ag^+, Li^+, K^+, Na^+$: B^+

(A^+) : الأيون المتبادل لعنصر المعدن المستعمل

Li^+, K^+, Na^+ : A^+



الشكل (1.2) : آلية التبادل أيون- كاتيون من خلال السطح البيني لمحلول ملحي مع زجاج.

بعدئذ تكون بعض الأيونات (B^+) قد استقرت بسطح العينة بدلا من أيونات (A^+) مما ينشئ تدرّجين في التركيز بين سطح العينة ووسطها لكل من الأيونات (A^+) و (B^+)، فيعمل الأول على نقل الأيونات (B^+) من سطح العينة نحو وسطها في حين يعمل الثاني على نقل الأيونات (A^+) بالعكس.

الجدول(1.2): يمثل درجة حرارة الانصهار و التحلل لبعض الأملاح المستعملة في التبادل الأيوني [10]

درجة حرارة التحلل [°C]	درجة حرارة الانصهار [°C]	الأيون المتبادل	المصهور الملحي المستعمل
380	307	Na^+	$NaNO_3$
600	264	Li^+	$LiNO_3$
444	212	Ag^+	$AgNO_3$
-	310	Rb^+	$RbNO_3$
430	206	Tl^+	$TlNO_3$
-	414	Cs^+	$CsNO_3$

عموما يحدث التبادل بخروج الأيون من العينة الزجاجية و دخول أيونات الأملاح مكانه، وأغلب الأملاح المستعملة تتحلل في المجال الحراري (350- 550 C°)، ومنه للحصول على التبادل الأيوني يجب أن تكون درجة الحرارة محصورة في المجال المذكور سابقا بحيث نميز حالتين هنا :

• حالة الانتشار الأيوني الحراري الصرف:

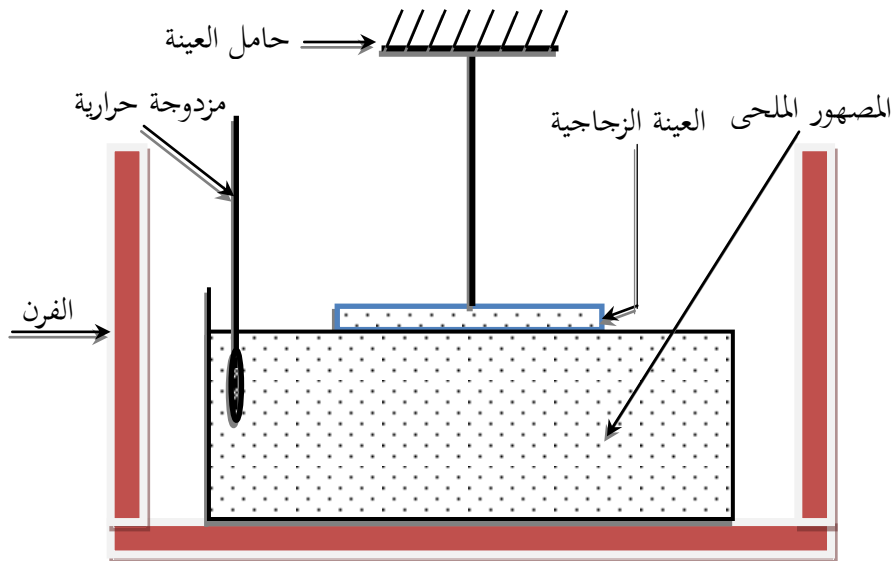
هنا يكون التأثير الحراري كافي لوحده حيث تنتشر الأيونات في الوسط البيئي تحت تأثير التدرج في التركيز فقط الشكل(2.2) .

• حالة الانتشار الأيوني باستعمال حقل كهربائي خارجي:

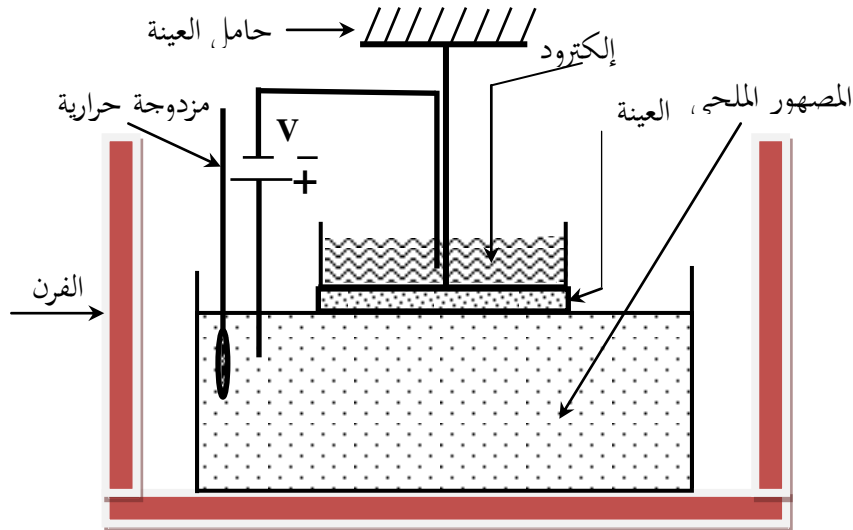
هنا يكون التبادل الأيوني خاضع للتأثير الحراري و تأثير حقل كهربائي خارجي آتيا عاملا على تسريع عملية الانتشار بشكل كبير الشكل (3.2).

عند حدوث عملية التبادل الأيوني تتغير العديد من الخصائص الفيزيائية للعينة أهمها في ما يلي:

1. إرتفاع قيمة معامل التمدد الحراري للعينة فتزداد إمكانية استقبالها لأيونات أكبر مقاسا من أيوناتها الأصلية.
2. إنخفاض في قيمة لزوجة العينة.
3. إزدياد قيمة الناقلية الكهربائية الناجم عن إرتفاع قيمة معامل الانتشار و الحركية الأيونية للأيونات المتبادلة.



الشكل(2.2): التركيب التجريبي للتبادل الأيوني في حالة الانتشار الحراري الصرف [11]



(الشكل 3.2): التركيب التجريبي للتبادل الأيوني بتطبيق حقل كهربائي خارجي [11]

II-4 تحضير الموجه الضوئي بتقنية التبادل الأيوني.

يخضع تحضير موجه ضوئي مستوي بتقنية التبادل الأيوني لعدة خطوات وعدة معايير وشروط، منها كيفية تصنيع العينة

ومكونات العينة الزجاجية من أجل الحصول على تغيير قربي كبير من خلال سرعة حركية الأيونية لذلك يجب:

- إختيار العينة الزجاجية
- البحث عن أفضل أيونين للتبادل
- إمكانية تصنيع موجه بصري

II-4-1 إختيار العينة الزجاجية :

أهم خطوة في عملية التبادل الأيوني تقنية الصنع و اختيار العينة الزجاجية، حيث أن هذه العملية تتعلق بشكل كبير

بخصائص تكوينها ونوعية العينة الزجاجية التي تصنع وفق شروط محددة، ومن أهم هذه الخصائص هو احتواء العينة الزجاجية على

تركيز عالي للأيونات مثل: (Na^+ ، Ag^+)، ويتم اختيار هذه الأيونات وفقا للحركية العالية لهذه الأيونات في الزجاج و نقاوة العينة

الزجاجية وتجانسها.

II-4-2 اختيار الملح المناسب:

يتم اختيار الملح على حسب نسبة التفاوت في كل من الاستقطابية الإلكترونية والقطر الأيوني بين الأيونين المراد تبادلهما بحيث تكون أيونات الملح المستعمل أكبر من الأيونات التي ستبادل معها في الزجاج، وبسبب تباين الأيونين المتبادلين من حيث الاستقطابية الإلكترونية والقطر الأيوني تتكون طبقة سطحية بقرينة انكسار أعلى من قرينة العينة لكن ينبغي ألا يكون فرق القطر بينهما كبيراً جداً حتى لا تقوى الاجهادات الكابسة على تحطيم البنية الزجاجية أو إفقادها خصائصها البصرية بسبب توزيعها الغير منتظم في العينة.

الجدول (2.2): يمثل أنواع الزجاج السيليكاتي المستعملة في التبادل الأيوني [10]

اسم الزجاج السيليكاتي القلوي							الأكاسيد المكونة له بنسبة مئوية وزنية (%W)
Special alumo (%Mol).	Corning 0211	Corning B1664	Schott BK7	Fisher Premium	Schott B 270	Soda- lime	
37.5	7	68.3	70.36	72.2	73.49	1.0	AgNO ₃
25	65	9.9	9.55	14.3	2.61	13.86	Na ₂ O
		2.4	0.43 0.05			49.5 49.5	NaNO ₃ KNO ₃
1.5100	1.522	1.515 ($\lambda=628.5nm$)	1.5150	1.512	1.5202 ($\lambda=780nm$)	1.5102	قرينة الانكسار من أجل ($\lambda=633nm$)

II-4-3 إمكانية تصنيع موجه بصري إنطلاقاً من التبادل الأيوني

تؤدي عملية التبادل الأيوني إلى إنشاء طبقة سطحية بقرينة انكسار أعلى من قرينة انكسار العينة الزجاجية، و بذلك نحصل على

$$n_g = n_s + \Delta n$$

موجه بصري مستو سطحي بقرينة انكسار

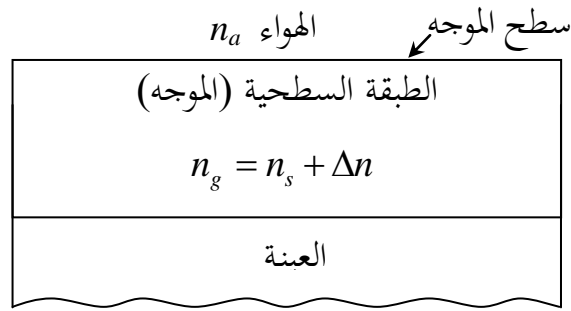
ولتصنيع موجه ضوئي بتقنية التبادل الأيوني يجب المرور بعدة خطوات أساسية تتركز على مبدأ تسريع إنتشار الأيونات على

السطح البيني (بين المحلول و سطح العينة)، وهي كمايلي:

- غمس سطح العينة الزجاجية في محلول ملحي.

- التغيير في درجة الحرارة وذلك لتفعيل الانتشار الحراري للأيونات .

- مراقبة التغيير في قرينة الانكسار على سطح الموجه حيث نلاحظ أنها تتغير لتصبح من الشكل التالي:



الشكل (4.2): شكل الموجه البصري المحضر بطريقة التبادل الأيوني [11]

حيث Δn : التغير في قرينة انكسار سطح الموجه

الجدول (3.2) يمثل بعض النتائج التجريبية للتبادل الأيوني على بعض أنواع الزجاج السيليكاقي القلوي. [8]

الضياء الطاقوي [dB/Cm]	معامل الانتشار min] D[$\mu\text{m}^2/$	T[$^{\circ}\text{C}$]	Δn_{max}	قرينة الانكسار من أجل $\lambda = 633 \text{ nm}$	الأيونين المتبادلين B ⁺ /A ⁺	إسم الزجاج السيليكاقي القلوي
	0.63	365	0.09	1.5126	Ag ⁺ /Na ⁺	Soda-lime
	0.15	330				
< 0.2	0.12	343	0.049	1.523	Ag ⁺ /Na ⁺	Corning 0211
< 0.2	0.25	270	0.122	1.5100	Ag ⁺ /Na ⁺	Alumino- boro-silicat
< 0.1			0.04	1.463	Cs ⁺ /K ⁺	BGG21 Schott-IOT

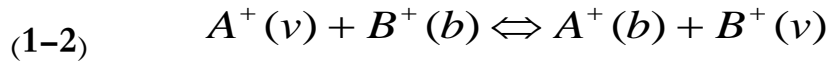
II-5 نمذجة التبادل الأيوني بين عينة زجاج سيليكاتي قلوي و مغطس لملح ذائب مختار

عند تلامس سطح العينة الزجاجية (ذات الشكل المتوازي السطوح) بالمغطس الملحي ، يحدث تبادل أيوني عبر مرحلتين متوافتين و هما التبادل الأيوني بين سطح العينة والمغطس الملحي والتبادل الأيوني داخل العينة.

II-5-1 التبادل الأيوني بين سطح العينة و المغطس

بوضع العينة ملاصقة للملح في درجة حرارة أعلى قليلا من درجة حرارة ذوبان الملح عندها يتم التبادل كيميائيا بين شوارد الملح المذاب وأيونات المعدن القلوي التواجدة على سطح العينة (وذالك للتشابه الكيميائي بينهما) ، وفي حال كان تركيز شوارد المعدن القلوي الموجودة داخل الملح المذاب كبيرة جدا يمكن أن نعتبر أن ثابت الإستقطابية يساوي الواحد أي أن كل الأيونات الموجودة على سطح العينة تتبادل بأيونات المعدن القلوي الموجودة بالملح .

الشكل(1.2). يعبر عن هذه العملية بالتفاعل التالي:

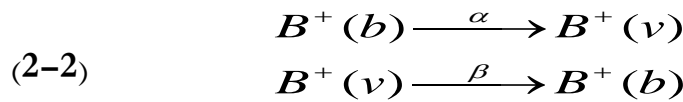


حيث:

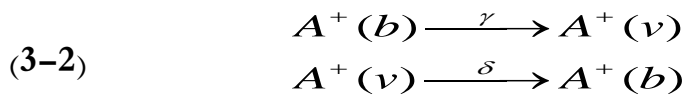
(v): يمثل تواجد الأيون في العينة الزجاجية .

(b): يمثل تواجد الأيون في المغطس الملحي .

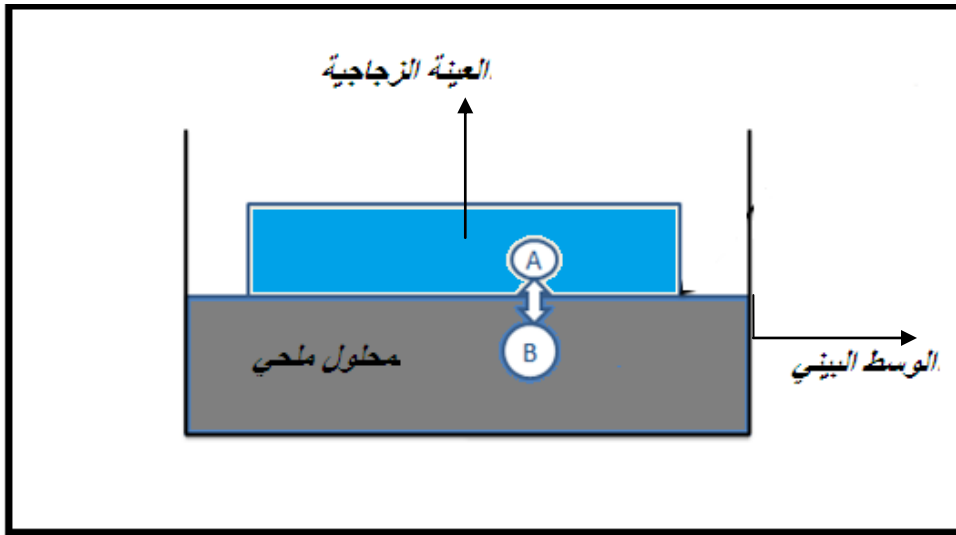
نفرض أن الأيون B^+ يتحرك بالوسائط التالية :



أما الأيون A^+ يتحرك بالوسائط التالية :



$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ثوابت تعبر عن سرعة التفاعلات .



الشكل (5.2): يمثل التبادل الأيوني بين سطح العينة و المغطس الملحي.

يمكن إستنتاج عبارة التركيز للأيونات لحظيا على شكل معادلتين تفاضليتين كما يلي:

$$(4.2) \quad \frac{d[B^+(v)](t)}{dt} = \alpha [B^+(b)](t) - \beta [B^+(v)](t)$$

من التفاعل (3.2) نجد:

$$(5.2) \quad \frac{d[A^+(v)](t)}{dt} = \gamma [A^+(b)](t) - \delta [A^+(v)](t)$$

حيث:

$[X](t)$: هو عبارة عن التركيز المولي اللحظي للأيون X .

بما أن تركيز الأيونات (B^+) الداخلة للعينة قليل ومهمل أمام تركيز الأيونات الموجودة في المحلول

$$(6-2) \quad [B^+(b)](t) = const \quad \text{يمكن اعتبار :}$$

وبما أن الأيونات (B^+) تعوض الأيونات (A^+) الخارجة من العينة فإن :

$$(7-2) \quad [B^+(v)](t) = [B^+(b)](t)$$

وعند اللحظة $t=0$ تكون الشروط الحدية كما يلي:

$$(8-2) \quad [A^+(v)](0) = C_0, [B^+(v)](0) = 0, [A^+(b)](0) = 0$$

ومنه يمكن اقتراح حلول للمعادلتين التفاضليتين السابقتين كالتالي:

$$(9-2) \quad [A^+(b)](t) = [B^+(v)](t) = \frac{\alpha}{\beta} [B^+(b)](t)(1 - \exp(-\beta t))$$

$$(10-2) \quad [A^+(v)](t) = \left(\frac{\alpha\gamma}{\beta\delta} - \frac{\gamma\alpha}{\beta(\delta-\beta)} \exp(-\beta t) + \frac{\gamma\alpha}{\delta(\delta-\beta)} (\exp(-\beta t)) \right) [B^+(b)](t) + C_0 \exp(-\delta t)$$

أو يمكن التعبير عنها كالتالي :

$$(11-2) \quad [A^+(v)](t) = C_0 - [A^+(b)](t)$$

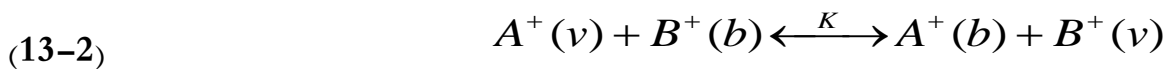
ومنه :

$$(12-2) \quad [A^+(v)](t) = C_0 - \frac{\alpha}{\beta} [B^+(b)](t)(1 - \exp(-\beta t))$$

تعبر هذه المعادلات عن الحالة العابرة (الحالة الغير مستقرة) من تفاعل التبادل الأيوني. لكن عند الاستقرار (حالة التوازن الكيميائي بين

السطح و العينة) أي لما $t \rightarrow 0$ يتحول إلى الملائمة (تصبح التراكيز معرفة

كما يلي:



حيث :

K: هو ثابت اتزان المعادلة يتعلق بدرجة الحرارة و ببنية الزجاج فقط يعطي بالعلاقة [11]:

$$(14-2) \quad K = \frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$$

في هذه الحالة يمكن اعتبار أن تركيز B^+ على سطح العينة هو C_0 وذلك بافتراض أن سرعة انتشار الأيونات في المحلول الملحي أكبر بكثير من سرعة انتشارها في العينة [11].

II-5-2 التبادل الأيوني داخل العينة

بعدما تتم عملية التبادل الأيوني بين سطح العينة و المحلول الملحي، تحدث عملية التبادل داخل العينة نفسها وذلك إما من

خلال الانتشار الحراري الصرف أو بتدخل حقل كهربائي خارجي لمساعدة الانتشار الحراري.

II-5-2-1 التبادل الأيوني بالانتشار الحراري الصرف

كلما زادت درجة الحرارة داخل فرن كهربائي يبدأ إنتشار الأيونات ، فعند حدوث التوازن من خلال المرحلة الأولى من عملية التبادل الأيوني يصبح هناك تدرج في التركيز بين السطح وداخل العينة،
يبدأ كل من الأيونين (A^+) و (B^+) بالانتشار فتبدأ الأولى بالانتشار إلى أعلى و الثانية إلى أسفل وذلك وفق قانون "Fick" الأول كالتالي :

$$\vec{J}_i^1 = -D_i \vec{\nabla} C_i \quad (15-2)$$

حيث:

\vec{J}_i^1 : تدفق أيونات النوع i الناتج عن التدرج في التركيز C_i .
 D_i : معامل الانتشار للنوع i.

وبما أن الأيون (A^+) يتحرك أسرع من (B^+) نظرا لصغر حجم الأول مقارنة بالثاني ينشأ هنا حقل كهربائي داخلي ناتج من الاختلاف في الكم الشحني، ومن هنا تسرع اليونات نتيجة لنشأت تدفق أيوني جديد يعطى بالعلاقة :

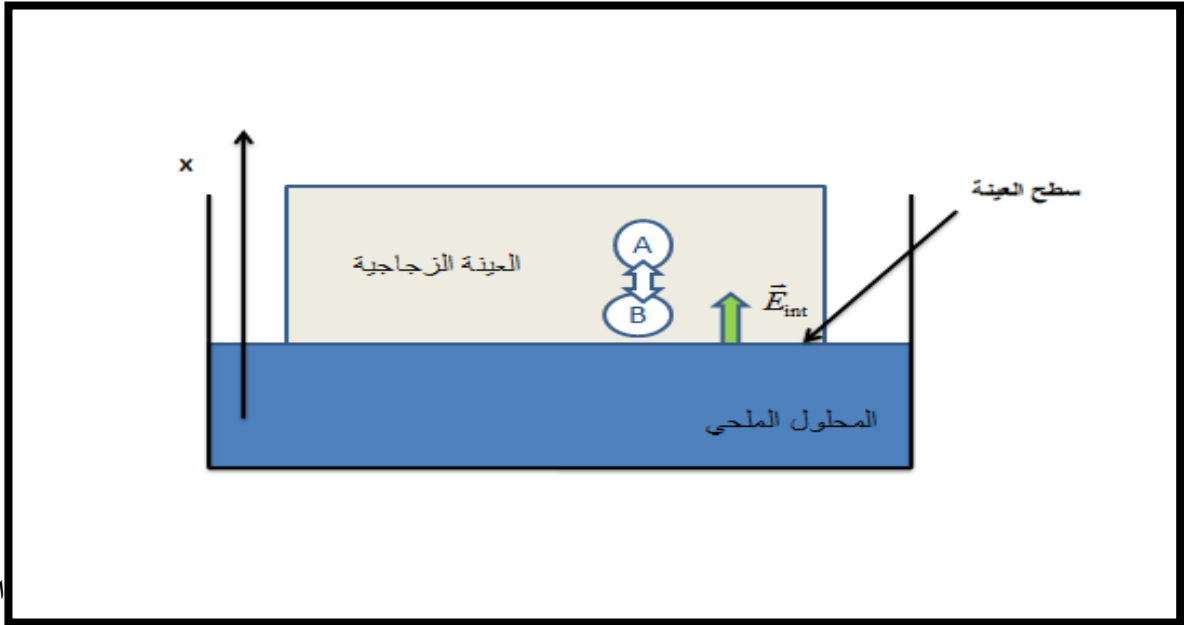
$$\vec{J}_i^2 = \mu_i C_i \vec{E}_{int} \quad (16-2)$$

حيث:

\vec{J}_i^2 : تدفق أيونات النوع i الناتج عن تولد حقل كهربائي داخلي \vec{E}_{int}
 μ_i : الحركة الأيونية للأيون i.

و بجمع التدفقيين السابقين نتحصل على التدفق الكلي لأيونات النوع i:

$$\vec{J}_i = \vec{J}_1^i + \vec{J}_2^i = -D_i \vec{\nabla} C_i + \mu_i C_i \vec{E}_{int} \quad (17-2)$$



الشكل (6.2): يمثل التبادل الأيوني في حالة الانتشار الحراري الصرف .

هنا نعتبر أن معامل الانتشار لا يرتبط بموضع الأيونات في العينة، لكنه يرتبط بالحركية الأيونية بعلاقة

"Nernst-Einstein" كما يلي :

$$D_i = \frac{H_i KT}{e} \mu_i \quad (18-2)$$

حيث :

H_i : نسبة Haven.

K : ثابت بولتزمان Poltzman .

T : درجة الحرارة المطلقة .

e : شحنة الإلكترون .

نستخرج معامل الحركية الأيونية μ_i ونعويضه في (17-2) علاقة التدفق الكلي نجد :

$$\bar{J}_i = -D_i \left(\bar{\nabla} C_i - \frac{e}{H_i KT} C_i \bar{E}_{int} \right) \quad (19-2)$$

ويعطى التدفق الكلي لكل نوع من الأيونات كالتالي :

$$\bar{J}_{A^+} = -D_{A^+} \left(\bar{\nabla} C_{A^+} - \frac{e}{H_{A^+} KT} C_{A^+} \bar{E}_{int} \right) \quad (20-2)$$

$$\vec{J}_{B^+} = -D_{B^+} \left(\vec{\nabla} C_{B^+} - \frac{e}{H_{B^+} KT} C_{B^+} \vec{E}_{\text{int}} \right) \quad (21-2)$$

نعلم أن الحقل الداخلي يسرع الشحنات ويحافظ على سرعة انتشار الأيونين مما يجعلنا نمهل الشحنة النوعية ذلك لأن الشحنات

(B⁺) تتوغل في العينة مكان الأيونات (A⁺) التي تنتقل إلى السطح . لذا يمكننا ذلك من كتابة العلاقة التالية :

$$(22-2)$$

$$C_{A^+}(x.t) + C_{B^+}(x.t) = C_{A^+}(x.0) = C_0$$

حيث:

$C_i(x.t)$: تركيز أيونات النوع i أثناء عملية الانتشار .

C_0 : التركيز السطحي الابتدائي للأيونات (A⁺) في العينة الزجاجية قبل عملية الانتشار .

ويعطي قانون "Fik" النوعي كما يلي:

$$\frac{\partial C_i(x.t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i \quad (23-2)$$

وبتطبيق هذا القانون على العلاقة (25-2) نتحصل على ما يلي :

$$\frac{\partial C_{A^+}(x.t)}{\partial t} + \frac{\partial C_{B^+}(x.t)}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_{A^+} + \vec{J}_{B^+}) = 0 \quad (24-2)$$

نعوض علاقة التدفق الكلي لكلا الأيونين في هذه العبارة لنجد :

$$\vec{\nabla} \cdot \left(D_{A^+} \vec{\nabla} C_{A^+} + D_{B^+} \vec{\nabla} C_{B^+} - \frac{e}{HKT} (D_{A^+} C_{A^+} + D_{B^+} C_{B^+}) \vec{E}_{\text{int}} \right) = 0 \quad (25-2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \left((D_{A^+} - D_{B^+}) \vec{\nabla} C_{B^+} + \frac{e}{HKT} (D_{A^+} C_0 + (D_{A^+} + D_{B^+}) C_{B^+}) \vec{E}_{\text{int}} \right) = 0 \quad (26-2)$$

باعتبار التركيز المقتن

$$C = C_{B^+} / C_{A^+}$$

وبضع

$$\alpha = 1 - D_{B^+} / D_{A^+}$$

لنتمكن من كتابة العلاقة التالية :

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\alpha \vec{\nabla} C + \frac{e}{HKT} (1 - \alpha C_{B^+}) \vec{E}_{\text{int}} \right) = 0 \quad (27-2)$$

يتم الانتشار في اتجاه موحد نظرا لشكل اللعينة المتوازي السطوح، و الحدين الأتيين مرتبطين خطي

$$\vec{\nabla} C, \vec{E}_{\text{int}}$$

و يعطي الحل التالي :

$$\vec{E}_{\text{int}} = \frac{HKT}{e} \left(\frac{-\alpha \vec{\nabla} C}{1 - \alpha C} \right) \quad (28-2)$$

نعتبر الثابت الإضافي معدوما

و في غياب الانتشار الأيوني ينعقد الحقل الكهربائي الداخلي. ونعوض كل من العلاقتين

(21-2) و (28-2) في علاقة قانون "Fik" النوعي للأيونات (B⁺) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{D_{B^+}}{1 - \alpha C} \vec{\nabla} C \right) \quad (29-2)$$

إذا إعتبرنا أن الانتشار يتم وفق المحور X فان العلاقة تصبح كالتالي:

$$\vec{E}_{\text{int}} = \frac{HKT}{e} \left(\left(\frac{-\alpha}{1 - \alpha C} \right) \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (30-2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_{B^+}}{1 - \alpha C} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \right) \quad (31-2)$$

II-5-2-2 التبادل الأيوني بإستعمال حقل كهربائي خارجي

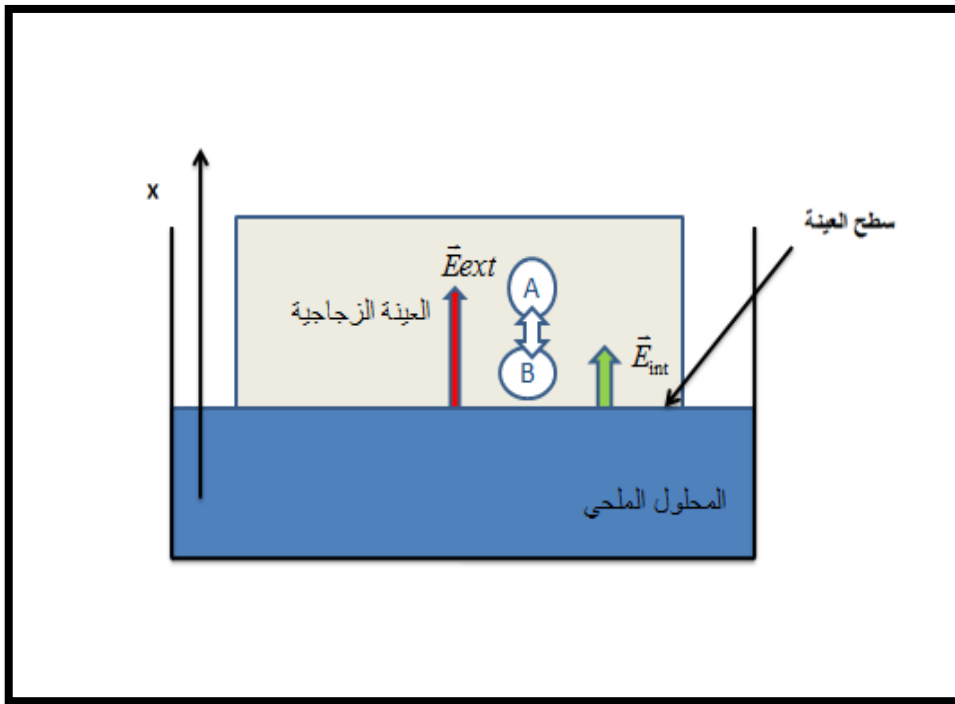
يتم تطبيق الحقل الكهربائي الخارجي على العينة الزجاجية عادة لتسريع التبادل أو إذا كان التبادل الحراري الصرف غير كافي كما

يوضح الشكل (2-6) لذا فان علاقة التدفق الأيوني الكلي تتغير وذلك بإضافة تدفق نوعي آخر يعطى بالعلاقة :

$$\vec{J}_i^3 = \mu_i C_i \vec{E}_{ext} \quad (32-2)$$

حيث:

\vec{J}_i^3 : تدفق أيونات النوع i الناتج عن تأثير الحقل الكهربائي الخارجي \vec{E}_{ext}



الشكل (7.2): يوضح التبادل الأيوني في وجود حقل كهربائي خارجي.

عندها يصبح التدفق الكلي في هذه الحالة من

$$\vec{J}_i = \vec{J}_i^1 + \vec{J}_i^2 + \vec{J}_i^3 = -D_i \vec{\nabla} C_i + \mu_i C_i \vec{E} \quad (33-2) \text{ الشكل التالي:}$$

بحيث:

$$\vec{E} = \vec{E}_{int} + \vec{E}_{ext}$$

عندها تكتب العلاقة (2-24) كما يلي:

$$\vec{J}_{B^+} = -D_{B^+} \left(\vec{\nabla} C_{B^+} - \frac{e}{H_{B^+} KT} C_{B^+} \vec{E} \right) \quad (34-2)$$

بعد ذلك يمكن أن نعوض كلا من عبارتي التدفق الكلي للأيون (B^+) و الحقل الكلي في علاقة الإنحفاظ النوعي لنجد:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{D_{B^+}}{1 - \alpha C} \right) \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{e}{HKT} E_{int} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \mu_{B^+} E_{ext} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (35-2)$$

$$\mu_{B^+} = \frac{D_{B^+} e}{HKT} \quad \text{حيث :}$$

بالملاحظة نرى أن المعادلة (35-2) تعتبر حالة خاصة من المعادلة السابقة تتحقق بإنعدام الحقل الكهربائي الخارجي .

3-5-II إيجاد حل لمعادلة التبادل الأيوني عددياً

إنطلاقاً من معادلة الإنتشار قمنا في الحالة العامة بإيجاد الحل التحليلي وبمأن هذا الأخير صعب الحل يجب البحث عن الحل العددي ولإيجاد الحل العددي يجب إعطاء الحلول العددية للمعادلات التفاضلية وسنتطرق إلى طريقة الفروق المنتهية وهي الطريقة الأفضل خصوصاً في مسائل القيم الحدية وسنقوم بواسطة لغة برمجة فورترون من أجل نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني Ag^+/Na^+ في الزجاج السيليكاتي.

سنقوم بوضع : $x_m = m\Delta x$ و $t_n = n\Delta t$ حيث : $m = 1 \dots m_{max}$ و $n = 1 \dots n_{max}$.

و بإعطاء التركيز المقنن $C(x,t)$ الرمز العددي البديل $C(m,n)$ ، فإن تقريبات طريقة الفروق المنتهية تعطى كما يلي:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{C_{m,n+1} - C_{m,n}}{\Delta t} \quad (36-2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} \approx \frac{C_{m+1,n} - C_{m-1,n}}{2\Delta x} \quad (37-2)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \approx \frac{C_{m+1,n} - 2C_{m,n} + C_{m-1,n}}{(\Delta x)^2} \quad (38-2)$$

نعوض كل من العلاقات (36-2) و (37-2) و (38-2) في المعادلة (35-2) كل في الموضع المناسب له لتتوصل على:

$$C_{m,n+1} = L \left(A - \frac{B\Delta x}{2} \right) C_{m-1,n} + (1 - 2LA) C_{m,n} + L \left(A + \frac{B\Delta x}{2} \right) C_{m+1,n} \quad (39-2)$$

$$\text{حيث : } A = \frac{D_{B^+}}{(1 - \alpha C)} \text{ و } L = \left(\Delta t / (\Delta x)^2 \right) \text{ و } B = - \frac{eD_{B^+}}{HKT(1 - \alpha C)} (E_{int} + (1 - \alpha C)E_{ext})$$

تكتب الشروط الحدودية كما يلي:

$$t_n \geq \Delta t \quad \cup \quad C(0,n) = 1 \quad (40-2)$$

$$x_m \geq \Delta x \quad \cup \quad C(m,0) = 0 \quad (41-2)$$

II-5-4 إيجاد قرينة الانكسار

ظاهرة التبادل الأيوني تعمل على رفع قرينة إنكسار الطبقة السطحية للموجه، و نتيجة لإختلاف التركيز بين الأيونات الجديدة الداخلة إلى العينة والتي تحمل الخواص الجديدة، و الأيونات الموجودة سابقا. ومنه فإن النسبة بين قرينة الانكسار الجديدة و السالفة تساوي النسبة بين تركيز الأيونات الجديدة و تركيز الايونات الابتدائي. [11]

$$\Delta n / \Delta n_0 = C_{B^+} / C_0 = C \quad (42-2)$$

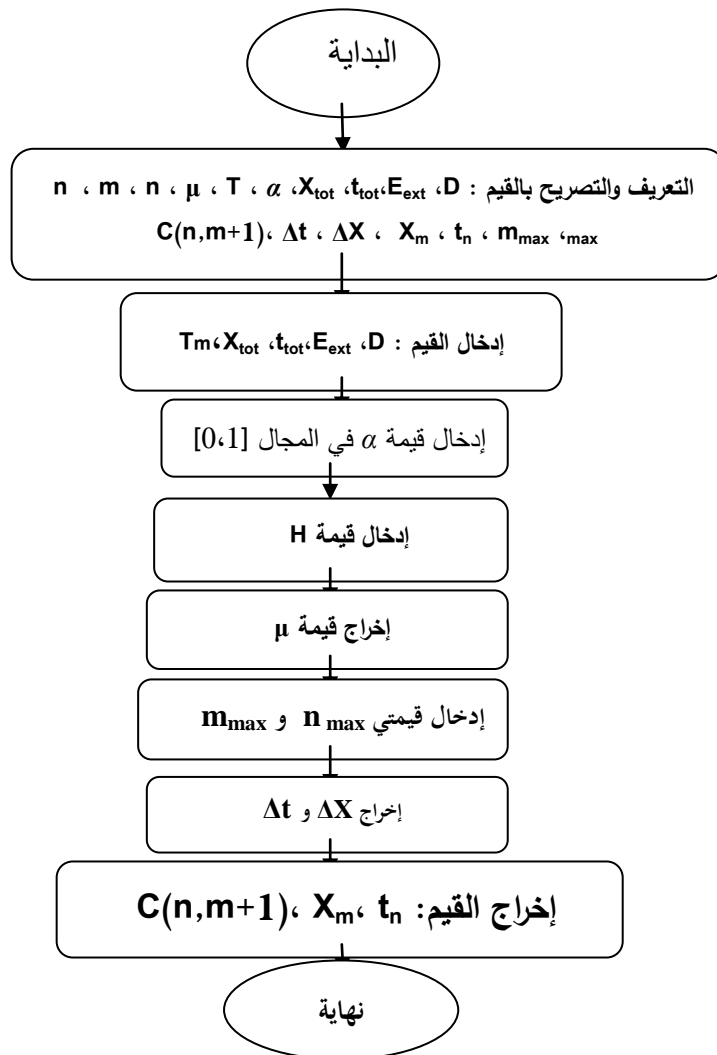
حيث:

$\Delta n / \Delta n_0$: تغير القرينة المقتن (variation de l'indice normalisée) للطبقة المطعّمة.

C : التركيز المقتن (la concentration normalisée) للأيونات الداخلة إلى العينة.

للحصول على قرينة الانكسار يجب حل المعادلة (2-39)، لذلك أدخلنا برنامج بلغة Fortran محاكاة هذه الظاهرة وحل المعادلة السابقة عدديا وذلك وفقا للمخطط التالي:

II-5-5 التخطيط البرمجي



6-II الخلاصة

تناولنا في هذا الفصل شرحا مفصلا لظاهرة التبادل الأيوني في محطات منها:

إعطاء لمحة تاريخية حول هذه التقنية وخطواتها المطبقة على عينة من الزجاج السيليكاتي وتأثيرها على الخواص البصرية للزجاج السيليكاتي و تطبيقها على عينة زجاجية لتحضير موجه بصري مستوي الذي يعمل على رفع قرينة انكسار السطح, ثم قمنا بالتطرق إلى كيفية اختبار العينة الزجاجية و المحلول الملحي، ثم تطبيق ذلك على الموجات البصرية المستوية وفي الأخير نمذجة هذه الظاهرة في وجود و في غياب الحقل الكهربائي الخارجي وإعطاء الحلول العددية.

و من خلال قانوني "Fick" الأول والثاني توصلنا إلى معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية وإعطاء حل عددي لها ومحاكاتها

ببرنامج الفورتران للحصول على قرينة إنكسار جديدة للموجه.

الفصل الثالث

نمذجة التبادل الأيوني في الزجاج

السيليكاتي من أجل إيجاد

وسائط الموجه

البصري Ag^+/Na^+

III-1 مقدمة الفصل:

هدف دراستنا في هذا الفصل هو تعيين وسائط الانتشار المجهولة لتبادل أيوني معين أي بين ملح و عينة زجاجية محددتين في شروط تجريبية معينة بالاعتماد على وسائط الانتشار ومعرفة مدى تأثيرها على بيان القرينة وذلك لتعيين المجهولة منها، مستنديين في ذلك إلى مطابقة البيان النظري المحصل عليه بالمحاكاة مع البيان التجريبي المحصل عليه بطريقة $W.K.B$ العكسية، وللحصول على ذلك قمنا بتغيير في كل مرة الوسائط للحصول على التطابق.

III-2 تأثير وسائط الانتشار على بيان القرينة النظري:

ندرس في هذا العنصر وسائط الانتشار D و E_{ext} و μ و t ومدى تأثيرها على بيان القرينة النظري، من أجل الحصول على تقريب من البيان التجريبي وتعيين وسائط الانتشار المجهولة D و μ .

III-2-1 تأثير معامل الانتشار D :

زيادة قيمة D (معامل الانتشار) تعني زيادة سرعة إنتشار الأيونات (B^+) الداخلة إلى العينة المتعلقة بقرينة الانكسار التي بدورها تتناسب مع تركيز الأيونات (B^+) في العينة لاحظ الشكلين (1.3) و (2.3).
لزيادة معامل الانتشار (D) نقوم ب:

1. زيادة درجة الحرارة (الشكل (1.3)).

2. بتغيير نوعية الزجاج أو بزيادة تركيز الأيونات (B^+) في المصهور الملحي (الشكل (1.3)).

3. زيادة عامل التواتر D_0 أو انخفاض طاقة التنشيط E_a

$$(1-3) \quad D = D_0 \exp(-E_a / KT)$$

III-2-2 تأثير الحقل الخارجي E_{ext} :

يسرع الحقل الكهربائي الخارجي E_{ext} التبادل الأيوني بحيث يسرع دخول الأيونات (B^+) إلى العينة ويؤدي إلى زيادة التركيز وقرينة الانكسار.

من الشكل (3.3) نلاحظ أنه بمجرد زيادة في قيمة الحقل الخارجي E_{ext} ترتفع قيمة قرينة الانكسار عند نفس العمق X بشكل كبير ، متحصلين في الأخير على تقارب كبير لبيان القرينة مع بيان القرينة القافزة وهذا هو هدفنا من هذا العمل .

III-2-3 تأثير الحركة الأيونية μ :

ذكرنا سابقا أن الحقل الخارجي E_{ext} يسرع دخول الأيونات (B^+) إلى العينة ويؤدي إلى زيادة كلا من التركيز و قرينة الانكسار. ويجب تطبيق حقل كهربائي خارجي لمعرفة مدى تأثير الحركة الأيونية μ على بيان القرينة.

من الشكل (4.3) نلاحظ أنه بمجرد زيادة μ قيمة ترفع قيمة قرينة الانكسار عند العمق نفسه بشكل كبير كما في حالة تغيير الحقل الخارجي.

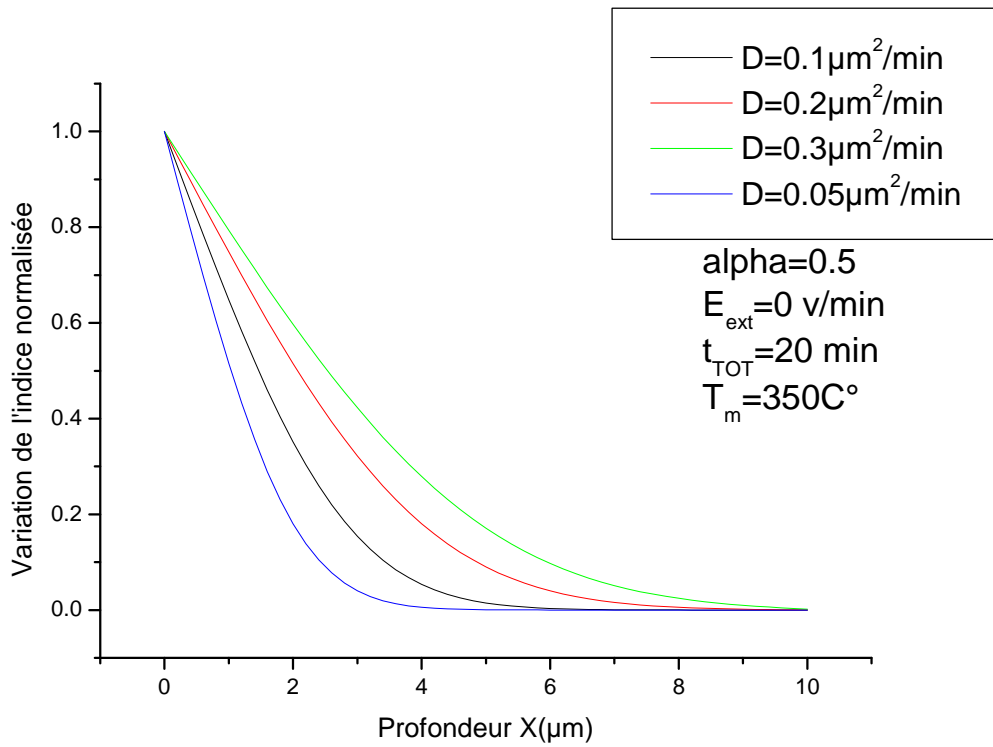
III-2-4 تأثير الزمن t :

نلاحظ من الشكل (5.3) أن تأثيرا الزمن مقارنة بتأثير الوسائط الأخرى ضعيفا ، حيث أنه مهما كان فارق زمنيين مختلفين يبقى فارق العمق نفسه بين قرينتي انكسار.

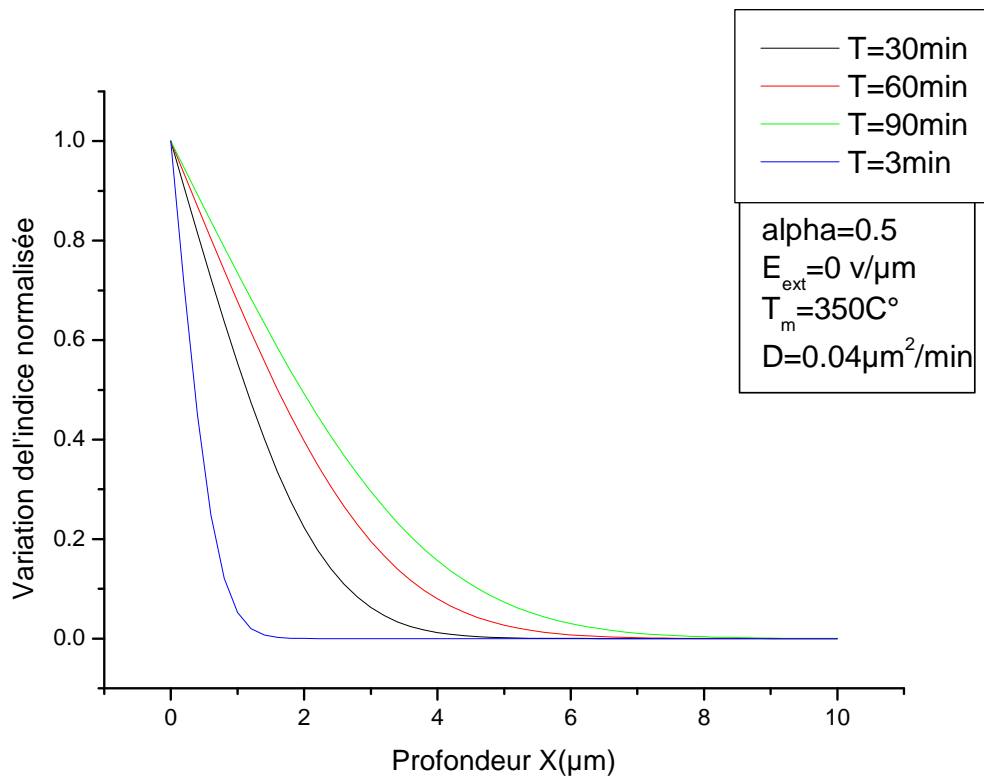
III-2-5 تأثير الوسيط α :

يعبر الوسيط α عن معامل إنتشار الأيونات (A^+) الخارجة من العينة، وبالتالي يعبر عن سرعة انتشارها، فزيادة قيمة α تعني زيادة سرعة خروج الأيونات (A^+)، وبذلك تزداد شدة الحقل الكهربائي الداخلي الذي يعمل على تسريع ولوج الأيونات (B^+) إلى العينة ، مما يعني زيادة تركيزها في العينة و بالتالي زيادة قرينة انكسار العينة.

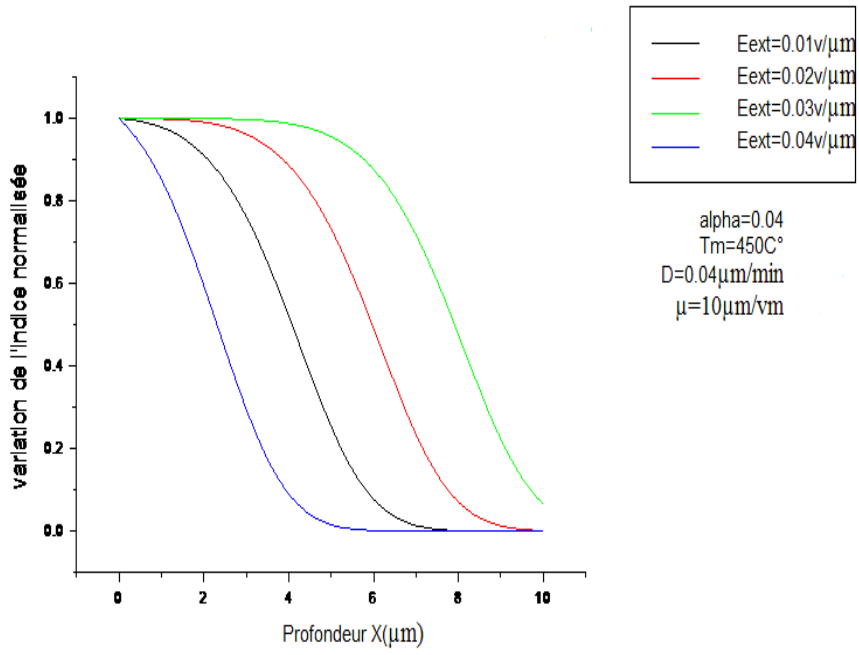
نلاحظ من خلال الشكل (2.3) أنه بزيادة قيمة α تزداد قرينة الانكسار عند العمق نفسه ، بيد أن العمق الكلي يبقى ثابتا، و نلاحظ أيضا أن للمنحنيات شكل دالة الخطأ المتممة (erfc) عندما يؤول الوسيط α إلى 0، في حين يكون لها شكل غوصي (Gaussien) عندما يؤول إلى 1.



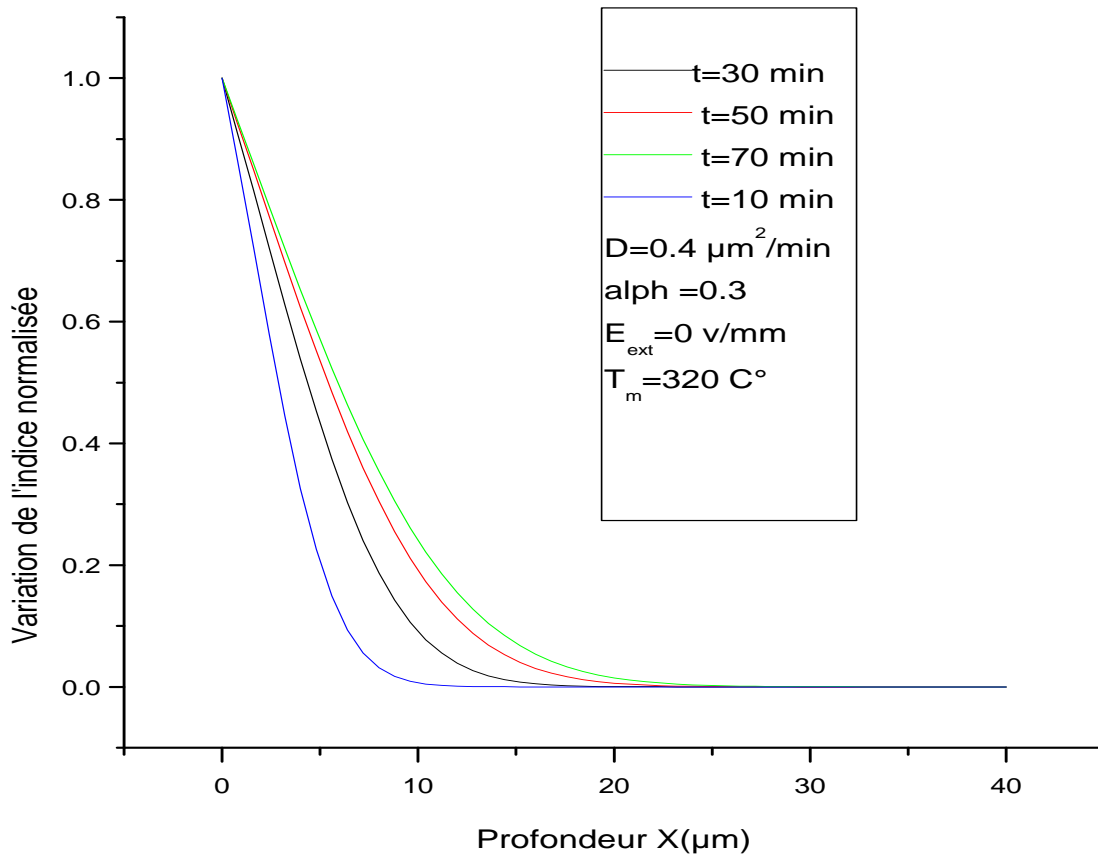
الشكل (1.3): تأثير تغير معامل الانتشار الناجم عن تغير المادة



الشكل (2.3): تأثير تغير درجة الحرارة المتعلق بمعامل الانتشار



الشكل (3.3): مدى تأثير تغير الحقل الخارجي E_{ext} .

الشكل (4.3): تأثير الزمن t .

III-3 تعيين وسائط الانتشار D و α و μ لموجّه بصري مستو سطحي:

بما أن التبادل الأيوني يتم عند درجة حرارة ثابتة مع مصهور ملحي بتركيز أيونات (B^+) معين فإن تغيير قيمة معامل الانتشار في هذه الحالة يتعلق بعامل التواتر D_0 المميز لنوع الزجاج و تركيز الأيونات (B^+) في المصهور الملحي المستعمل [8] أو بطاقة التنشيط E_a المميزة لنوع الأيونات (B^+) الواجبة إلى العينة أو الأيونات (A^+) الخارجة منها؛ مما يعني أن كل منحنى في أحد الشكلين (1.3) و (2.3) يعبر عن بيان قرينة إنكسار موجه بصري محضر من تبادل أيوني بين زجاج و مصهور ملحي معينين و من خلال الشكلين السابقين نلاحظ أيضا أن تأثير تغير D على بيان القرينة النظري مستقل عن تأثير تغير α ، مما يعني إمكانية تقريب البيان النظري إلى البيان التجريبي بتغييرهما في آن واحد.

لتعين وسائط الانتشار لموجه بصري مستو سطحي بيان القرينة التجريبي معلوم، يتم أولا تعيين قيمتي D و α ، و ذلك بتغيير قيمتهما المدخلتان إلى برنامج المحاكاة زيادة ونقصانا إلى أن ينطبق البيان النظري مع البيان التجريبي بعدئذ يتم حساب قيمة μ

مباشرة من علاقة "Nernst-einstein" المعادلة (II-18) فتعين قيمتا D و α في حال غياب الحقل الخارجي، ثم تعين قيمة μ في حال تطبيق حقل خارجي، بحيث يتم تقريب البيان النظري إلى البيان التجريبي بتثبيت قيمتي D و α و تغيير قيمة μ حتى ينطبق البيانان، حينئذ يمكن حساب قيمة نسبة "Haven" من علاقة "Nernst-einstein".

III-3-1 تعيين معامل الانتشار D و الوسيط α لموجّهات بصرية مستوية محضرة بالتبادل الأيوني بين الزجاج Soda-Lime و مصهور الملح $AgNO_3$ في غياب الحقل الكهربائي الخارجي:

بيانات القرينة التجريبية مأخوذة من المرجع [10] هي بيانات لموجّهات بصرية مستوية محضرة على الزجاج Soda-Lime (الجدول 3.2)، بالتبادل بين الأيونات Na^+ المتواجدة به بتركيز % 1 و الأيونات Ag^+ المتأتية من مصهور الملح $AgNO_3$ في حال غياب الحقل الكهربائي الخارجي، إذ قمنا بإعادة تعيين قيمتي D و α لكل بيان منها بالطريقة المشار إليها أعلاه، بحيث دُوّنت كل المعطيات التجريبية و النتائج المحصل عليها مع كل بيان قرينة.

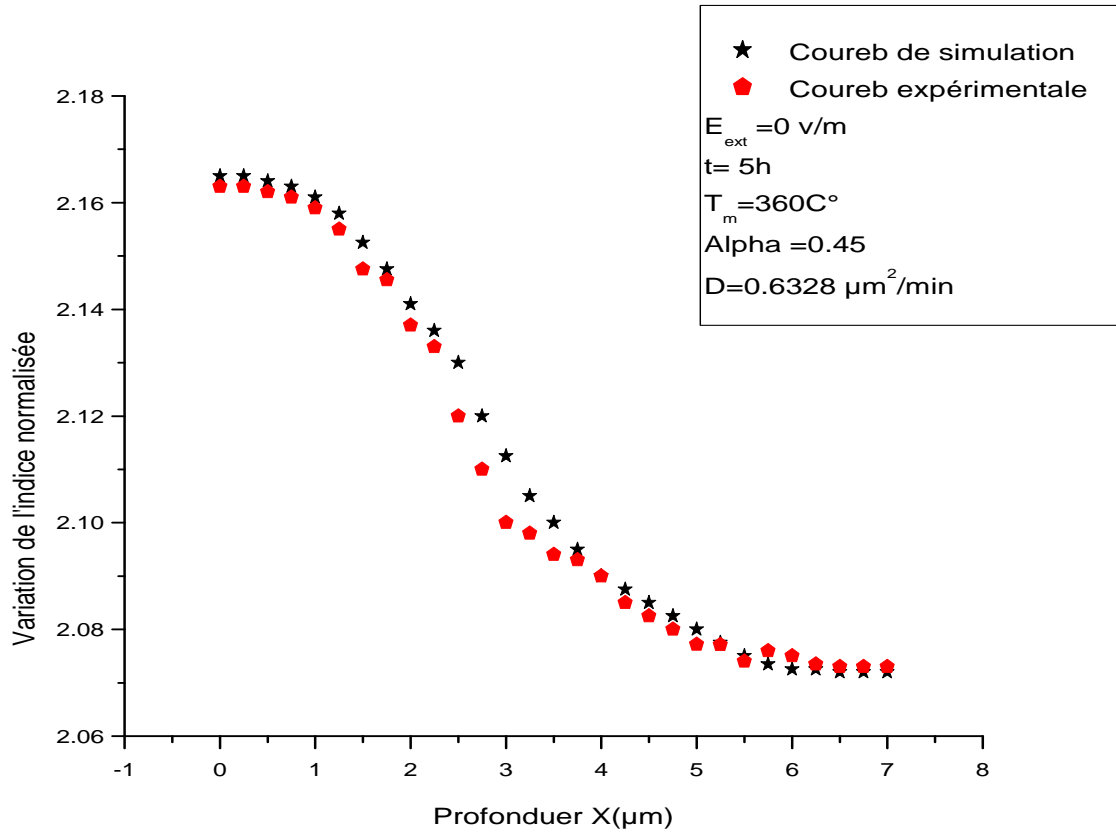
لم نحسب قيمة الحركة الأيونية μ لعدم معرفة قيمة نسبة "Haven" H و عدم توفر بيانات قرينة لموجّهات محضرة في نفس الشروط التجريبية بتطبيق حقل كهربائي خارجي.

III-3-2 تعيين قيمة الحركة الأيونية μ لموجّه بصري محضّر بالتبادل الأيوني بين الزجاج Corning 0211 و مصهور الملح $AgNO_3$ بغياب الحقل الكهربائي الخارجي:

لدينا بيان القرينة التجريبي مأخوذ من المرجع [9,12]، وهو بيان لموجّه بصري مستوي محضر على الزجاج Corning 0211 بالتبادل الأيوني بين الأيونات Na^+ المتواجدة به بتركيز % 7 و الأيونات Ag^+ المأخوذة من مصهور الملح $AgNO_3$ بغياب الحقل الكهربائي خارجي، حيث أعدنا تعيين قيمة μ ؛ و حيث أنه لم يتوفر لدينا بيان القرينة التجريبي إلا في حالة تطبيق الحقل الخارجي فإننا استعملنا مباشرة قيمتي D و α المدونتين في المرجع نفسه.

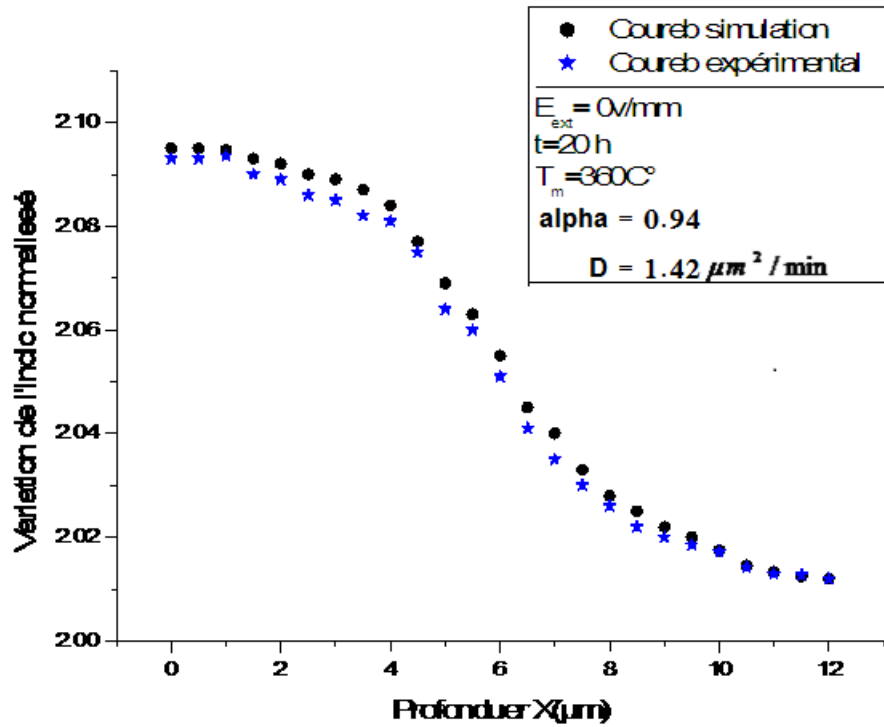
الشكل (5.3): تعيين قيم D و α لبيان قرينة موجه بصري محضر على الزجاج Soda-Lime بالتبادل الأيوني Ag^+/Na^+ في

غياب الحقل الكهربائي الخارجي.



الشكل (6.3): تعيين قيم D و α لبيان قرينة موجّه بصري محضر على الزجاج Corning 0211 بالتبادل الأيوني Ag^+/Na^+ في

غياب الحقل الكهربائي الخارجي.



III-3-3 مناقشة النتائج:

نلاحظ أن بيانات القرينة في الأشكال (5.3) و (6.3) هي بيانات قرينة متدرجة لها نفس شكل (allure) دالة الخطأ

المتمة (erfc).

من البيان الأول (الشكل 5.3) و البيان (الشكل 3.3) يظهر أن معامل الانتشار الناجم عن ارتفاع درجة الحرارة أكبر مقارنة

بتأثير تغير الحقل الخارجي E_{ext} ، ملاحظين في ذلك أن لكل منهما نفس البيان تقريبا على غرار فارق زمني معتبر.

الجدول (1.3): مقارنة النتائج المحصل عليها بالنتائج المدونة في المرجع [10]

نتائج المرجع [10]		النتائج المحصل عليها	
α	$\pm D_{Ag^+}$	α	$\pm D_{Ag^+}$
0.46	0.63	0.45	0.65
0.94	1.42	0.94	1.46

نلاحظ من خلال الجدول (1.3) أن قيمة معامل الانتشار D_{Ag^+} تزداد بزيادة درجة الحرارة، في حين يبقى الوسيط α ثابتا في الحالات الثلاث وهو ما يوافق العلاقة (1.3). نلاحظ أيضا أن كل النتائج المحصل و نتائج المرجع [10] متقاربة إلى حد كبير.

نلاحظ من خلال الشكل (6.3) أن بيان القرينة قريب من بيان قرينة القافزة رغم أن مدة التبادل لم تتجاوز العشرين ساعة. كما نلاحظ أن الانطباق بين بيان القرينة النظري و بيانها التجريبي في حالة غياب الحقل الكهربائي الخارجي أفضل منه في حالة تطبيق الحقل الخارجي، و ذلك بسبب التبريد البطيء للعينة لتفادي الصدم الحراري، إذ يبقى هناك انتشار حراري ذاتي للأيونات رغم عزل العينة عن المصهور الملحي.

نلاحظ من خلال الجدول (2.3) أن قيمتي μ و H المعينتين متقاربة مع نتائج المرجع [12,8].

الجدول (2.3): مقارنة النتائج المحصل عليها بالنتائج المدونة في المرجع [12,8].

نتائج كلا من المرجع [12,8]	نتائج متحصل عليها	قيمة كل من μ و H
1.63	1.65	μ
0.24	0.25	H

III-4 خلاصة:

لقد قمنا بدراسة وسائط الانتشار وتأثيرها على بيان القرينة الذي من خلاله بينا كيفية إيجاد تقريب بين البيان النظري للقرينة مع البيان التجريبي ومن أجل معرفة مدى نجاح هذه المحاكاة قمنا:

- بإعادة تعيين قيمتي D و α لموجّهان محضران على الزجاج Soda-Lime بالتبادل الأيوني Ag^+/Na^+ في غياب الحقل الكهربائي الخارجي.

- و قمنا بإعادة تعيين μ لموجّه بصري محضر على الزجاج Corning 0211 بغياب حقل كهربائي خارجي حيث قورنت النتائج المحصل عليها في كلتا نوعي الزجاج مع نتائج المرجع الذي أخذت منه بيانات القرينة التجريبية و كانت النتائج متقاربة في كلتا الحالتين و هذا ما يؤكد مصداقية برنامجنا المحاكي للظاهرة، بحيث يمكننا استعمال البرنامج للحصول على قيم وسائط الانتشار D و μ للموجّهات البصرية السطحية بحيث تكون بيانات قرينتها التجريبية معروفة من خلال مرجع ما.

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

الهدف من هذا العمل هو نمذجة ومحاكاة التبادل الأيوني في الزجاج (حالة التبادل الأيوني Ag^+/Na^+ في الزجاج السيليكاتي).

قمنا في البداية بدراسة عامة حول الزجاج السيليكاتي القلوي وتبين أنه من أفضل أنواع الزجاج المستعملة في صناعة الموجات البصرية عن طريق التبادل الأيوني بين عينة زجاجية ومصهور ملحي مختار ، حيث يمكن أن يحدث التبادل الأيوني بين أيونات المعدن القلوي المتواجدة بالعينة وأيونات معدن قلوي آخر داخل المصهور الملحي.

ثم تطرقنا إلى نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل في الزجاج السيليكاتي القلوي حيث تحصلنا على معادلة تصف حركية التبادل ولاحظنا أنها صعبة الحل، لذا لجأنا إلى الطرق العديدة لإيجاد حلول لها، مستندين في ذلك إلى طريقة الفروق المنتهية، فقمنا بإنشاء برنامج بلغة الفورتران يحاكي الظاهرة، و يمكن من تعيين بيان القرينة النظري، وبواسطة هذا الأخير يمكن تعيين وسائط الانتشار المجهولة و ذلك بمطابقة البيان النظري على البيان التجريبي المعين بطريقة W.K.B العكسية.

وبهدف تأكيد مصداقية محاكاتها قمنا بإعادة تعيين قيم D و α و μ المجهولة لموجّهات بصرية مستوية محضرة بطريقة التبادل الأيوني على عينات زجاجية لزجاج سيليكاتي قلوي بيانات قرينتها التجريبية معينة، وفي الأخير قمنا بالاعتماد على هذا البرنامج بدراسة تأثير وسائط الانتشار على بيان القرينة بحيث تمكنا من الحصول على عملية تقريب بين بيان القرينة النظري والتجريبي لبعض الوسائط المجهولة لموجّهات محضرة بين الزجاج Soda-Lime و مصهور الملح $AgNO_3$ في غياب الحقل الكهربائي الخارجي ولموجّه بصري محضّر بالتبادل الأيوني بين الزجاج Corning 0211 و مصهور الملح $AgNO_3$ بغياب الحقل الكهربائي الخارجي بالتبادل الأيوني Ag^+/Na^+ ، ثم قمنا بمقارنة النتائج المتحصل عليها في كلتا الحالتين مع النتائج المدونة في المرجع الذي أخذت منه بيانات القرينة التجريبية، وكانت النتائج متقاربة إلى حد كبير في كلتا الحالتين، وهو ما يؤكد مصداقية برنامجنا المحاكي للظاهرة، و عليه يمكن استعماله مستقبلا لتعيين قيم D و α و μ المجهولة لموجّهات بصرية مستوية محضرة بطريقة التبادل الأيوني على عينات زجاجية لزجاج سيليكاتي قلوي بيانات قرينتها التجريبية معينة.

المراجع

- [1] طارق إسماعيل كاخيا, "الكيمياء الصناعية الجزء الأول تكنولوجيا الصناعات الكيميائية اللاعضوية، الكتاب السادس: http://tarek.kakhia.org/books/Industrial_Chemistry_1.Tarek_Kakhia.pdf
- [2] أ.د. شهاب احمد زيدان الجبوري، منهاج علم السيراميك، قسم العلوم التطبيقية الجامعة التكنولوجية، العراق: http://uotechnology.edu.iq/appsciences/material/Lecture_material/thrid_class/3-seramic.pdf
- [3] بوزيان بختة، محاكاة عددية بطريقة التحريك الجزئي لمادة زجاجية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح-ورقلة، 2013.
- [4] M. Naji, Etude de la relaxation structurale dans un verre silicaté: approche multi-échelles, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2013.
- [5] J.Zarzycki, « Les verres et l'état vitreux », ed. masson, 1982.
- [6] H. Scholze, « le verre: nature, structure et propriétés », (1980), Paris : Institut du verre.
- [7] M. Chligui, Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2010.
- [8] F. Rehouma, "Etude de l'échange d'ions a l'argent dans un verre aluminoboro-silicate: Application a un procédé d'enterrage sélectif des guide", Thèse de doctorat, Institut National de Grenoble, 1994.
- [9] S.Sakida, Optical properties of Er³⁺-doped tungsten tellurite glass wave guides by Ag⁺/Na⁺ ion-exchange, Optical Materials 30 (2007) 586–593.
- [10] G.C. Righini, " Ion-exchanged process for glass waveguide fabrication ", Critical reviews vol CR53 glass integrated optics andoptical fiber devices, july 1994.
- [11] غوقالي مبروك، نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاقي القلوي، تطبيق: تعيين بيان قرينة الإنكسار لموجه بصري مستو سطحي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2005.
- [12] S. Berneschi ; M. Bettinelli ; M. Brenci ; R. Calzolari ; A. Chiasera, et al. "Optical and spectroscopic properties of a new erbium-doped soda-lime-alumino-silicate glass for integrated optical amplifiers", *Proc. SPIE* 6025, ICO20: Optical Communication, 60251M (January 13, 2006).

الهدف من هذا العمل هو نمذجة ومحاكاة التبادل الأيوني في الزجاج (حالة التبادل الأيوني Ag^+/Na^+ في الزجاج السيليكاتي). من أجل هذا قمنا في البدء بدراسة عامة حول الزجاج السيليكاتي القلوي، ثم تطرقنا إلى نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج بشكل عام وتوصلنا إلى المعادلات التي تصف حركية التبادل والتي قمنا بحلها عدديا بالاستناد إلى طريقة الفروق المنتهية وبالاعتماد على برنامج بلغة الفورتان يحاكي الظاهرة. هذا البرنامج يُمكن من تعيين بيان القرينة النظري والذي من خلاله يُمكن تعيين وسائط الانتشار المجهولة. تأكدنا من مصداقية البرنامج وذلك من خلال إعادة تعيين وسائط الانتشار لموجهات بصرية مستوية محضرة بطريقة التبادل الأيوني Ag^+/Na^+ بيانات قرينتها التجريبية معلومة وكانت النتائج متقاربة إلى حد بعيد، مما يؤكد مصداقية برنامج الفورتان المحاكي للظاهرة، والذي يُمكن استعماله مستقبلا لتعيين قيم وسائط الانتشار المجهولة لموجهات بصرية مستوية محضرة بطريقة التبادل الأيوني.

الكلمات المفتاحية: الزجاج السيليكاتي القلوي، التبادل الأيوني، نمذجة ومحاكاة التبادل الأيوني.

Résumé:

Le but de ce travail est la modélisation et la simulation de l'échange ionique dans le verre (cas de l'échange d'ions Ag^+/Na^+ dans le verre silicate alcalin). Pour cela, nous avons commencé par une étude générale sur le verre silicate alcalin, puis nous avons abordé la modélisation et la simulation du phénomène de l'échange ionique dans le verre en général, et nous sommes arrivés à des équations qui décrivent la cinétique de l'échange que nous les résoudre numériquement à l'aide de la méthode de différences finies et reposant sur un programme en langage Fortran simule le phénomène. Ce programme permet de déterminer la courbe de profil d'indice théorique à travers laquelle on peut déterminer les paramètres de diffusion inconnus. La validité de ce programme a été testée par la comparaison avec des travaux expérimentaux antérieurs et les résultats étaient proches dans une large mesure, ce qui confirme la validité de ce programme Fortran, qui peut être utilisé à l'avenir pour définir les paramètres de diffusion inconnus pour les guides d'ondes planes préparée par la méthode de l'échange ionique.

Mots Clés : verre silicate alcalin, échange ionique, modélisation et simulation de l'échange ionique

Abstract:

The aim of this work is the modeling and simulation of ion exchange in the glass (case of ion exchange Ag^+/Na^+ in alkali silicate glass). For this, we were started by a general study on the alkali silicate glass, and then we discussed the modeling and simulation of the ion exchange phenomenon in glass in general, and we got the equations that describe the kinetics of exchange and we solved it numerically using the finite difference method based on a Fortran program simulates the phenomenon. This program determines the theoretical index profile curve through which we can determine the unknown diffusion parameters. The validity of this program has been tested by comparison with previous experimental works and the results were close to a large extent, confirming the validity of this Fortran program, which can be used in the future to define the unknown different diffusion parameters for planar waveguides prepared by ion exchange method.

Keywords: alkali silicate glass, ion exchange, modeling and simulation of ion exchange.