

رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية العلوم والتكنولوجيا و علوم المادة

القسم : الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

الميدان : علوم المادة

إختصاص : فيزياء الإشعاعات كاشف وبصريات إلكترونية

من إعداد الطالبة : بوزيان بختة

عنوان:

محاكاة عددية بطريقة التحريك الجزيئي لمادة زجاجية (SiO_2)

نوقشت يوم :

2013/09/17

أمام أعضاء لجنة المناقشة المكونة من السادة :

رئيسا	أستاذ محاضر (جامعة ورقلة)	أ.د. عيادي كمال الدين
مناقشا	أستاذ محاضر (جامعة ورقلة)	أ.د. فتحي خلفاوي
مقررا	أستاذ محاضر (جامعة ورقلة)	د. عبد الوهاب وهاب

لسنة الدراسية : 2012-2013

شكر وتقدير

بداية أشكر الله سبحانه و تعالى على توفيقى في إنجاز هذا العمل
وبعد أتقدم بشكري الخالص وفائق تقديري إلى الأستاذ المشرف وهاب عبد الوهاب أستاذ محاضر بجامعة
قاصدي مرباح ورقلة على مجهوداته التي بذلها معي وكذا نصائحه وتوجيهاته القيمة طوال مشوار إعداد
المذكرة كما لا أنسى شكري الجزيل لأعضاء لجنة المناقشة :
أتقدم بالشكر والعرفان لكل الأساتذة: أستاذة دغموش مسعودة، أستاذ بشكي الأزهر ،دكتور الوناس
وأنه لمن الدواعي أن أتقدم بشكري الخالص لكل أستاذ رافقني في مسيرتي الدراسية
أتقدم بأحر الشكر إلى كل عمال إدارة قسم علوم المادة خاصة خيرة زرقون، راضية، نعيمة
وفي الأخير أتقدم بشكري الخالص لكل من ساعدني في عملي هذا حتى ولو بإبتسامة وجهتني لصواب



الإهداء

مدد الله الذي هدانا لهذا و ما كنا لنهتدي لو لا أن هدانا الله .
إلى التي لم تكتحل عيناها لرؤية عملي قررة عيني ومهجة نفسي أمة الغالية.
إلى من دفعني إلى منعرج العلم والمعرفة وكافح من أجل تربيتي وتعليمي أعلى الغوالي أبي .
إلى رفيق الحياة زوجي الغالي بودية بن عامر
إلى إخوتي وأخواتي الأعماء الدين شاركوني حلاوة الحياة ومرارتها
إلى زوجات أخويا وأبنائهم وأختي العزيزة وإبنيتها
إلى كل عائلة بوزيان ، بودية ، مداني ، زرقون ، حسيني، بن زهرة
إلى زميلاتي: زينب ، خيرة زرقون ، نوية، يمينة ، كريمة، شفاء
أهدي ثمرة هذا العمل إلى كل من يكن لي الخير والحب والاحترام .

بوزيان بختة

ملخص

يستعمل زجاج السيليكا كمركب أساسي في الصناعات الحديثة كالألياف البصرية. الهدف من هذا العمل هو تطبيق تقنية التحريك الجزيئي لمحاكاة الزجاج السيليكاتي. قسمت الدراسة إلى قسمين: جانب نظري ويضم حوصلة عامة حول الزجاج والزجاج السيليكاتي وتقنية التحريك الجزيئي، أما القسم الثاني فقد كان مكرسا لاجراء الحسابات باستعمال برنامج *XMD*. اخترنا نموذج بنيوي من نوع β -كريستوباليت ونموذج كمون مورس، ثم مقارنة النتائج مع أعمال منشورة وقد كانت النتائج جد مرضية.

كلمات مفتاحية: الزجاج السيليكاتي، المحاكاة، التحريك الجزيئي، β -كريستوباليت، كمون مورس.

Résumé

Les verres de silice sont utilisés dans plusieurs applications **modernes telles que les fibres optiques**. Le but de ce travail est d'appliquer la technique de simulation dynamique mol eculaire sur les verres de silicate. Cette étude a été divisée en deux parties: Une partie théorique dédiée a une synthèse générale sur les verres, verres de silicate et la technique de dynamique mol eculaire. La deuxième partie est consacrée aux calculs de simulation en utilisant la programme XMD. On a choisi un modèle structural de type β -cristobalite avec un potentiel d'interaction de type Morse. La comparaison des résultats obtenus avec d'autres travaux est assez satisfaisante.

Mots clés: verre de silice, simulation, dynamique mol eculaire, β -cristobalite, potentiel Morse.

Abstract

The silica glass is used as a component in modern industry such as optic fibers. The aim of this work is the application of the Molecular Dynamics simulation technique on silica glass. This study was divided into two parts: Part one which consists in a general view on glasses, silica glass and the Molecular Dynamics technique. The second part is devoted to the calculations using XMD program. β -cristobalite structural model is chosen with a Morse interaction potential. The comparison of the obtained results with other works is rather satisfactory.

Key- Words: silica glass, simulation. Molecular Dynamics, β -cristobalite, Morse potential.

ملخص

يستعمل زجاج السيليكا كمركب أساسي في الصناعات الحديثة كالألياف البصرية. الهدف من هذا العمل هو تطبيق تقنية التحريك الجزيئي لمحاكاة الزجاج السيليكاتي. قسمت الدراسة إلى قسمين: جانب نظري ويضم حوصلة عامة حول الزجاج والزجاج السيليكاتي وتقنية التحريك الجزيئي، أما القسم الثاني فقد كان مكرسا لاجراء الحسابات باستعمال برنامج *XMD*. اخترنا نموذج بنيوي من نوع β -كريستوباليت ونموذج كمون مورس، ثم مقارنة النتائج مع أعمال منشورة وقد كانت النتائج جد مرضية.

كلمات مفتاحية: الزجاج السيليكاتي، المحاكاة، التحريك الجزيئي، β -كريستوباليت، كمون مورس.

Résumé

Les verres de silice sont utilisés dans plusieurs applications **modernes telles que les fibres optiques**. Le **but** de ce travail est d'appliquer la technique de simulation dynamique mol eculaire sur les verres de silicate. Cette étude a été divisée en deux parties: Une partie théorique dédiée a une synthèse générale sur les verres, verres de silicate et la technique de dynamique mol eculaire. La deuxième partie est consacrée aux calculs de simulation en utilisant la programme *XMD*. On a choisi un modèle structural de type β -cristobalite avec un potentiel d'interaction de type Morse. La comparaison des résultats obtenus avec d'autres travaux est assez satisfaisante.

Mots clés: *verre de silice, simulation, dynamique mol eculaire, β -cristobalite, potentiel Morse.*

Abstract

The silica glass is used as a component in modern industry such as optic fibers. The aim of this work is the application of the Molecular Dynamics simulation technique on silica glass. This study was divided into two parts: Part one which consists in a general view on glasses, silica glass and the Molecular Dynamics technique. The second part is devoted to the calculations using *XMD* program. β -cristobalite structural model is chosen with a Morse interaction potential. The comparison of the obtained results with other works is rather satisfactory.

Key- Words: *silica glass, simulation. Molecular Dynamics, β -cristobalite, Morse potential.*

الفهرس

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

مقدمة عامة

01

الفصل الأول: الزجاج

03

I. مقدمة الفصل الأول

03

II. تاريخ الزجاج

04

III. حالات المادة

05

IV. الحالة الزجاجية *états vitreux*

06

1.IV. تعريف الزجاج

06

V. بنية الزجاج

07

1.V. بنية الزجاج البسيط

07

1.1.V. نموذج غولد سميث *Goldsmith*

08

2.1.V. نموذج *Zachariazen*

08

2.V. بنية الزجاج المركب

08

1.2.V. الأكاسيد المشكلة للبنية الزجاجية (*les oxydes formateurs*)

09

2.2.V. الأكاسيد المغيرة في الشبكة الزجاجية (*les oxydes modificateurs*)

09

3.2.V. الأكاسيد الوسيطة (*les oxydes intermédiaires*)

09

3.V. أنواع الزجاج

10

1.3.V. الزجاج الأكسيدي (*Les verres d'oxydes*)

10

2.3.V. الزجاج الهالوجيني (*Les verres d'halogénures*)

10

3.3.V. الزجاج الكالكوجيني (*Les verres de chalcogénures*)

11

4.3.V. الزجاج لبعض الأملاح و المركبات العضوية

11

VI. خواص الزجاج

11

1.VI. الخواص البصرية

11	2.VI	الخواص الكهربائية
12	3.VI	الخواص الميكانيكية
12	4.VI	الخواص الحرارية
12	1.4.VI	التوصيل الحراري
12	2.4.VI	الكثافة
12	3.4.VI	اللزوجة
12	5.VI	البقاء الكيميائي (<i>Durabilité chimique</i>)
13	6.VI	السلوك الترموديناميكي لزجاج
13	VII	خاتمة الفصل الأول
14		مراجع الفصل الأول
		الفصل الثاني: الزجاج السيليكاتي
16	I.	مقدمة الفصل الثاني
16	II.	تعريف أكسيد السيليسيوم
17	III.	بنية أكسيد السيليسيوم
17	V.	قواعد (Zachrisaen) لتشكيل الزجاج الأكسيدي
18	V.	أنواع أكسيد السيليسيوم
18		السيليس البلوري (silice cristallisée)
19	1.1.V	1. α -كوارتز (α -quartz)
20	2.1.V	β -كريستوباليت (β -cristobalite)
20	3.1.V	خواص السيليس البلوري (silice cristallisée)
20	2.V	السيليس الغير بلوري (silice vitreuse)
21	1.2.V	خواص السيليس الغير البلوري (silice vitreuse)
22	VI.	الخصائص الفيزيائية للزجاج السيليكاتي
22	1.VI	اللزوجة
23	2.VI	التمدد الحراري
23	3.VI	الثبات الكيميائي (Durabilité chimique)

24	.VI.4. الناقلية الكهربائية النوعية
25	.VII. خاتمة الفصل الثاني
26	مراجع الفصل الثاني
	الفصل الثالث: طريقة التحريك الجزيئي
28	I. مقدمة الفصل الثالث
28	II. طرق المحاكاة (Méthodes de Simulation)
28	II.1. النمذجة
28	II.2. المحاكاة
28	II.2.1. المحاكاة العددية
29	1. طريقة مونتني كارلو
29	2. طريقة الميكانيك الجزيئي
29	3. طريقة التحريك الجزيئي
30	III. المحاكاة بطريقة التحريك الجزيئي
30	III.1. مبدأ التحريك الجزيئي
31	III.2. القوة والكمون
31	III.3. خطوات العمل
31	1. علبة المحاكاة
31	2. المسألة
31	IV. معادلات الحركة
33	V. الخوارزمية
33	VI. المجموعات الإحصائية
33	1. المجموعة القانونية (NVT)
33	2. المجموعة الميكرو قانونية (NVE)
34	3. المجموعة القانونية الكبيرة (μVT)
34	4. المجموعة ايزوبار-ايزوتارم (NPT)
34	VII. خاتمة الفصل الثالث
35	مراجع الفصل الثالث

الفصل الرابع: النتائج والتحليل

37	I. مقدمة الفصل الرابع
37	II. برنامج <i>xmd</i>
37	III. النماذج
37	1.III. النموذج البنيوي
38	2.III. نموذج الكمون
39	3.III. بروتوكول المحاكاة
41	IV. دوال التوزيع القطري (<i>rdf</i>)
41	V. السقاية
42	VI. النتائج و التحليل
42	1.VI. إيجاد دوال التوزيع القطري
43	1. إيجاد عدد خطوات
44	2. إيجاد التغير الزمني
45	3. إيجاد قيمة طول الحرف <i>a</i>
47	4. إيجاد قيمة شحنة السيليكون q_{si}
48	5. إيجاد قيمة شحنة الأكسجين q_o
50	VII. الخصائص البنيوية
55	VIII. خاتمة الفصل الرابع
56	مراجع الفصل الرابع
	خلاصة واقتراحات
	ملحق

مقدمة عامة

يعتبر الزجاج من المواد المهمة في عالمنا، حيث أخذ إهتماما كبيرا خاصة في المجال العلمي والتقني و هو أكثر مادة أستعملت في شتى المجالات منذ زمن قديم فكان يتم استخدامه في صناعة الأواني الزجاجية والحلي، منذ ذلك الحين و الزجاج يعتبر أساس العديد من الصناعات في مختلف المجالات وقد ظهرت بشكل واسع في الحياة المعاصرة فهو يستخدم في مختلف التركيبات الضوئية والطبية والعلمية والصناعية، فمثلا زجاج السيليكا ونظرا لشفافيته العالية في المجال المرئي، فهو يستخدم لنقل الإشارات لمسافات بعيدة دون توهينها، و في وقتنا الحالي وبسبب التغيير والتعديل في التركيب الكيميائي وفي عمليات التشكيل أصبح للزجاج تكنولوجيا عالية جعلت منه منتجا لا يمكن الاستغناء عنه في أي مجال يعتبر الزجاج جسم صلب لا بلوري ومن أنواعه زجاج السيليكا هو عبارة عن أكسيد سيليسيوم غير بلوري، ويعتبر أكسيد السيليسيوم كيميائيا غير مستقر يتواجد في الطبيعة على أشكال مختلفة من المعادن الصلبة، هذه المواد غير البلورية لا تحتوي على ترتيب ذري بعيد المدى، إذ يمكن ملاحظة هذا الخلل البنيوي بمقارنة تمثيل بنية الكريستوباليت أحد الأشكال البلورية لأكسيد السيليسيوم مع تمثيل بنية زجاج أكسيد السيليسيوم، في كلتا الحالتين يكون رباعي الأوجه SiO_4 هو قاعدة الأساس في تركيب البنية ، ولكي نبسط طبيعة وخصائص البنيوية لنموذج زجاج السيلكا البلوري هناك طرق تسمح بفهم البنية على المستوى الذري وهي استخدام النمذجة والتي تسمح بدراسة تأثير العوامل التي لا يمكن فصلها تجريبيا كما تسمح المحاكاة بتفسير النتائج التجريبية التي تكون معقدة عموما، إن عملنا هذا يهدف لاستعمال تقنية التحريك الجزيئي لدراسة بنية زجاج أكسيد السيليسيوم، نختر نموذج الزجاج الذي تتم عليه الدراسة، ونقارنه النتائج المتحصل عليها مع عدد من النتائج لدراسات سابقة ، أولا نختار النموذج البنيوي ونموذج الكمون ثم نطبق تقنية التحريك الجزيئي في هذا النموذج نتحصل على النتائج وناقشها، لكي نتوصل لجميع الخصائص البنيوية للمادة .

قائمة الأشكال والجداول

قائمة الأشكال:

الفصل الأول	
6	شكل 1.1: ظاهرة الانتقال الزجاجي.
8	شكل 1.2: (يمثل مجال إستقرار متعددات الوجوه بعدد تناسقي معين
9	شكل 1.3: يظهر الأكاسيد الوسيطة
10	شكل 1.4: مجال شفافية مختلف أنواع الزجاج.
الفصل الثاني	
16	شكل 2.1: بنية السيليس البلوري و السيليس الزجاجي.
17	شكل 2.2: بنية أكسيد السيليسيوم رباعية الوجوه.
18	شكل 2.3: تمثل بنية السيليس البلوري
19	شكل 2.4: بنية α -كوارتز (α -quartz)
20	شكل 2.5: بنية β -كريستوباليت
21	شكل 2.6: بنية السيليس في حالته الزجاجية
الفصل الرابع	
40	شكل 1.4: بنية β -كريستوباليت.
41	شكل 2.4 يمثل دالة التوزيع القطري.
44	شكل 3.4: يمثل منحنى تغيرات طاقة النظام E بدلالة عدد الخطوات.
45	شكل 4.4: يمثل منحنى تغير الطاقة E بدلالة خطوة التفاعل dt .
46	شكل 5.4: يمثل منحنى تغير الطاقة E لنظام بدلالة طول الحرف a .
47	شكل 6.4: يمثل منحنى تغير الطاقة E لنظام بدلالة شحنة السيليكون q_{Si} .
49	شكل 7.4: يمثل منحنى تغير الطاقة E لنظام بدلالة شحنة السيليكون q_0 .
51	شكل 8.4: : يمثل دالة التوزيع القطري للأزواج الذرية (Si-o) لبنية السيلكا محسوبة

	بكمون مورس لخلية عادية
51	شكل 9.4: : يمثل دالة التوزيع القطري للأزواج الذرية (Si-O) لبنية السيلكا محسوبة بكمون مورس لخلية مسترخاة
52	شكل 10.4: : يمثل دالة التوزيع القطري للأزواج الذرية (O-O) لبنية السيلكا محسوبة بكمون مورس لخلية عادية
52	شكل 11.4: : يمثل دالة التوزيع القطري للأزواج الذرية (O-O) لبنية السيلكا محسوبة بكمون مورس لخلية مسترخاة
53	شكل 12.4: : يمثل دالة التوزيع القطري للأزواج الذرية (Si-Si) لبنية السيلكا محسوبة بكمون مورس لخلية عادية
53	شكل 13.4: : يمثل دالة التوزيع القطري للأزواج الذرية (Si-Si) لبنية السيلكا محسوبة بكمون مورس لخلية مسترخاة

قائمة الجداول:

الفصل الرابع	
39	جدول 1.4: معاملات كمون مورس <i>Morse</i>
40	جدول 2.4: الخصائص البنيوية لنموذج الزجاج المستعمل في هذه الدراسة (β -كريستوباليت).
43	جدول 3.4: القيم الابتدائية للمقادير $q_0, q_{Si}, a, dtime, n$.
46	جدول 4.4: يمثل مقارنة قيمة a التي تحصلنا عليها في هذه الدراسة مع قيمة a في المرجع (1).
47	جدول 5.4: يمثل مقارنة قيمة a التي تحصلنا عليها في هذه الدراسة مع قيمة a في المرجع (2).

47	جدول 6.4: يمثل مقارنة قيمة a التي تحصلنا عليها في هذه الدراسة مع قيمة a في المرجع (3).
48	جدول 7.4: : يمثل مقارنة قيمة q_{Si} التي تحصلنا عليها في هذه الدراسة مع قيمة q_{Si} في المرجع (1)
48	جدول 8.4: يمثل مقارنة قيمة q_{Si} التي تحصلنا عليها في هذه الدراسة مع قيمة q_{Si} في المرجع (2)
49	جدول 9.4: يمثل مقارنة قيمة q_0 التي تحصلنا عليها في هذه الدراسة مع قيمة q_0 في المرجع (1)
49	جدول 10.4: يمثل مقارنة قيمة q_0 التي تحصلنا عليها في هذه الدراسة مع قيمة q_0 في المرجع (2)
50	جدول 11.4: يوضح معاملات كمون BKS
54	جدول 12.4: يمثل مواضع الذروات الأولى لدوال التوزيع القطري (A°) لبنية السيلكا المستعمل في هذه الدراسة المحسوبة بنموذج كمون مورس لخلية عادية وخلية مسترخاة ومقارنة النتائج بقيم المواضع الذروات الأولى لدراسات السابقة

I. مقدمة الفصل الأول:

يعد الزجاج من المواد المهمة حيث أخذ اهتماما كبيرا في المجال العلمي والتقني لفترة طويلة لأن الزجاج يكتسب عدة هياكل فيكون على شكل سائل وذلك تحت درجات الحرارة المرتفعة وهذا ما يسمح بتغيير خصائصه وتنوعها، إلا أن تطبيق العلم لتحسين الزجاج و العمل على تطويره أخذ وقت طويل حيث تعمل التطبيقات الجديدة على تحسين بنية الزجاج هذا ما يزيد من تطوره التكنولوجي في مختلف المجالات و بإنتاج ضخم في الألياف البصرية والطلاء ، إن صناعة الزجاج تغطي كثير من التطبيقات في العديد من التخصصات تشمل الكيمياء ، الميكانيك والبصريات.

II. تاريخ الزجاج:

عبر تطور الإنسانية منذ العصر الحجري عرف الزجاج حيث استخدم حجر السبع الطبيعي البنية لتشكيل أدوات القطع والسهم والمرايا، فكانت بلاد الشام بلاد لا ينافسها أي مكان في مضمار مساهمتها الأصيلة في اكتشاف تقنيات الزجاج وتطويرها، ويعتقد المؤرخ بليني الكبير ان اكتشاف الزجاج يؤول إلى المصادفة حين استخدم تجار فينيقيون حجارة النطرون مساند لقدر لطهي طعامهم على شاطئ عكا الغني بالرمال، و بفعل نار الموقد تفاعلت حجارة النطرون مع الرمال السيليسية وتكونت مادة زجاجية شافة وقد عثر عالم الآثار الفرنسي " كلود شيفر" في رأس شمرا (أوغاريت) في سورية على خرزات وأسطوانات زجاجية وخاتم من زجاج أزرق ترجع إلى الألف الثاني ق.م. ويؤكد بعض المؤرخين أن صناعة الزجاج بدأت في بلاد الشام وانتقلت إلى مصر على يد بعض الصناع

الذين اصطحبهم "تحتمس" الثالث بعد غزو سورية. وقد نقل التجار الفينيقيون زجاج صيدا وصور إلى أنحاء مختلفة من العالم القديم واستمرت هذه التجارة رائجة حتى العهد الروماني. واشتهرت الاسكندرية في القرن الأول الميلادي بصناعة الزجاج الشفاف، لقد كانت معظم غنيمة روما بعد انتصارها على كليوباترا عام 31م من الزجاج. وكان العالم الإسلامي يهتم بصناعة الزجاج وخاصة في بلاد الشام ومصر واسيا الوسطى والمغرب العربي. واشتهرت دمشق بصناعة الأواني

الزجاجية والمذهبة والمنقوشة بكتابات وآيات قرآنية ما تزال متاحف العالم تحتفظ بكثير منها لقد انتقل هذا الفن إلى أوروبا مع الحروب الصليبية بين القرنين 11 و13م، واشتهرت في إيطاليا بين بيزا وجنوة والبندقية وفلورنسا. وما يزال الزجاج المنتج من جزيرة مورانو يحتل مكانة رائدة في العالم ويعد الكتاب الذي ألفه عالم فلورنسا "أنتونيو نيري" سنة 1612م أول كتاب علمي يبحث في فن صناعة الزجاج واستخدام أكاسيد الرصاص في صناعته، وقد طور الإنكليزي "رافنسكروفت" فن صناعة الزجاج البلوري (الكريستال)، وعمل الفرنسيون على تطوير تقنيات صب الزجاج ودرفلته لإنتاج زجاج المرايا التي زين بها قصر فرساي ومع تطوير أفران صهر

الزجاج من قبل الأخوة "سيمنس" ، وطريقة "سولفي" لتصنيع الصودا وظهور آلات تشكيل الزجاج وصبه ونفخه في القرن التاسع عشر تبذلت حال الزجاج من حرفة إلى صناعة. وكان لتطور العلوم والبصريات والتضافر بين الزجاج وزيادة الطلب عليه وتحسين مواصفاته الدور البارز في تحويل الزجاج من حرفة إلى علم. تجدر الإشارة إلى أعمال "غينان وفرونهوفر" في مجال تحسين تجانس الزجاج، وأعمال "شوت" و "أب وزايس" في مجال تنويع الزجاج البصري وربط خواصه بالتركيب الكيميائي. ويعد تأسيس قسم تكنولوجيا الزجاج في جامعة "شيفيلد" بريطانيا عام 1916 تكريساً لعلم وتقانة الزجاج عالمياً ولتعاون تاريخ الزجاج والصناعة للاستفادة من نتائج البحوث في صناعة الزجاج وتطبيقاته .

III. حالات المادة:

للمادة أربع حالات صلبة، سائلة، غازية والحالة الرابعة هي بلازمية.

1- الحالة السائلة:

تكون حبيبات المادة في الجسم السائل قريبة من بعضها البعض و أكثر حركة و هذا ما يفسر قابلية السوائل للجريان وإتخاذ شكل الإناء الذي يحويها .

2- الحالة الغازية:

تكون حبيبات متباعدة جداً عن بعضها البعض ، فهي تتحرك في كل الإتجاهات مما يفسر توسع الغاز في كامل الفضاء الذي يحيط به .

3-البلازمية:

حالة مادية رابعة ، و هي عبارة عن وسط غازي متأين يحوي عددا كبيرا و كافيا من الجسيمات المشحونة سلبيا والمشحونة إيجابيا والجسيمات الحياضية .

4-الحالة الصلبة :

تكون حبيبات المادة في الجسم الصلب مترابطة و متقاربة جدا وهي عمليا شبه ساكنة مما يجعل للأجسام الصلبة شكلا خاصا ولها قسمين .

4-1.المواد الصلبة المتبلورة (crystalline):

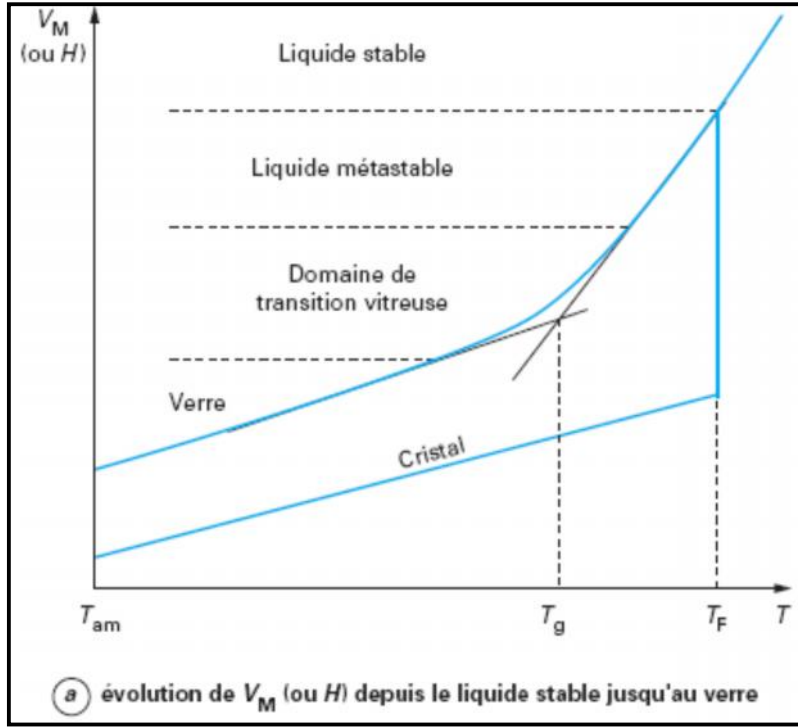
تكون ذراتها منتظمة بشكل دوري تملك نوعا من التماثل تكون تكرر لخلية وحدة و تحتفظ البلورة التامة بهذه الدورية في أبعادها الثلاثة الى المالانهاية لكل محور.

4-2.المواد الصلبة الغيرالمتبلورة(amorphes):

تكون ذراتها بشكل عشوائي بحيث لا يكون لها خلية وحدة تكرر و تعتبر السوائل و منصهرات المعادن البلورية مواد عشوائية الترتيب الذري مثل الكربون و الزجاج ،عند إخضاع الزجاج لتحليل حراري تبايني فإنه يظهر تحولا خاصا يميزه عن باقي المواد اللامتبلورة ، يحدث ذلك عند درجة حرارية معينة تدعى درجة حرارة الإنتقال الزجاجي.

IV.الحالة الزجاجية(états vitreux):

عندما نبرد منصهر زجاجي لتكوين بلوري عشوائي يحدث له تقلص (shrinkage) أي تناقص في الحجم مع إنخفاض درجة الحرارة أي أن الزجاج السائل يكون في درجة حرارة أكبر من درجة حرارة الإنصهار عندما يتعرض الى درجة حرارة منخفضة فإن الذرات تفقد طاقتها وتتصلب حيث تكون خليط (صلب- سائل) لكنه يحمل صفات السائل و مع إنخفاض درجة الحرارة يثبت الحجم و عندها تسمى درجة الحرارة بدرجة حرارة الإنتقال الزجاجي.Tg.



الشكل (1- 1) : يمثل ظاهرة الانتقال الزجاج

1.IV. تعريف الزجاج:

الزجاج هو جسم صلب لا بلوري يتمتع بظاهرة الإنتقال إلى الحالة الزجاجية

V. بنية الزجاج:

لقد وضعت عدة فرضيات من أجل دراسة بنية الزجاج ومن بينها النظرية البلورية ومبدأها أن الزجاج يتشكل من مجموعة من المجالات الذرية الصغيرة والمرتبطة تدعى بالبلورات أما النظرية الثانية التي وضعت من طرف Zachariazen سنة 1932 م تحث على عدم وجود مجالات ذرية مرتبة تعتمد بنية الزجاج على طبيعة و نسبة الأكاسيد المكونة له ،وهكذا فإنه ينقسم إلى قسمين .

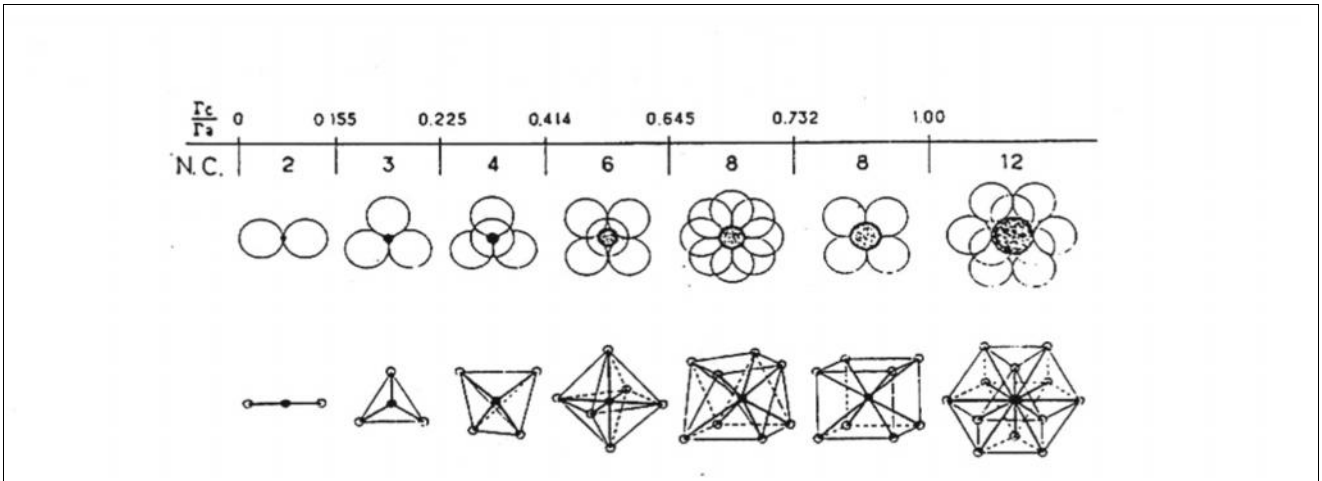
1V. البنية البسيطة:

يتشكل الزجاج البسيط من نوع واحد من الأكاسيد حيث يكون للجزيئات ترتيب عشوائي ويمثل بالشبكة العشوائية تأخذ هذه الأخيرة أشكال متعددة الأوجه وهي :

- الزجاج السيلكا المكون من جزيء SiO_2
- الزجاج الفوسفات P_2O_5
- الزجاج المكون من البورات B_2O_3

1.1V نموذج غولد سميث:

ثلاثة شوارد سالبة A ذات نصف قطر $RA=1$ تترايط مشكلة مثلث تتوسطها شاردة موجبة ذات نصف قطر $RC=0.155$ ، وتكتب الصيغة الكيميائية في هذه الحالة CA_3 و هو عبارة عن شكل ثلاثي السطوح و النسبة $RC/RA=0.155$ إذا كانت الشاردة السالبة لها نصف قطر RC كبير جدا، فإن النسبة الموافقة لهذا النسق تكون في حدود 0.225 وهي الحالة الأقرب إلى الاستقرار لهذه البنية توافق الصيغة الكيميائية CA_4 و هي عبارة عن شكل رباعي السطوح أما إذا كانت النسبة ذات القيمة $RC/RA=0.414$ فيكون الشكل عبارة عن ثماني أوجه، يوضح الشكل المقابل مجالات استقرار متعددات السطوح تبعا لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة والموجبة .



الشكل (1-2) يمثل مجال إستقرار متعددات الوجوه بعدد تناسقي معين

2.1V نموذج Zachariazen :

لقد فرض Zachariazen في نمودجه أن الأكاسيد المشكلة للزجاج تخضع لمجموعة من القواعد وهي:

- تشترك متعددات الأوجه في الرؤوس ولا يمكن لها الإشتراك في الأوجه .
- على الأقل ثلاثة رؤوس لكل متعدد أوجه تكون مشتركة مع متعددات سطوح أخرى.
- لكل ذرة أكسجين لها أن ترتبط بشارذتين موجبتين على أكثر .

2V. البنية المركبة للزجاج:

الزجاج المركب هو زجاج يتشكل من أكسيدين فأكثر من الأكاسيد ولقد تصنف هذه الأكاسيد من حيث وظائفها في الشبكة الزجاجية إلى ما يلي :

1.2V. الأكاسيد المشكلة للشبكة في بنية الزجاج:

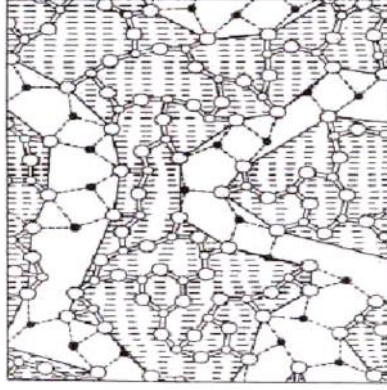
هي الأكاسيد التي تشكل البنية القاعدية للشبكة الزجاجية و تصنف هذه الأكاسيد من حيث بنيتها الفراغية كما تتميز الأكاسيد المشكلة بطاقة ربطها الكبيرة ودرجة حرارة ذوبان عالية جدا، إذا تفوق 1700°C في حالة زجاج السيليس النقي ومنها SiO_2 . AO_2 . P_2O_5 . B_2O_3 .

2.2V. الأكاسيد المغيرة لبنية الزجاج (الصاهرة تقانيا):

هي عبارة عن أكاسيد نضيفها لتركيبية الزجاج الأولية فتحدث تغيرا في بنية شبكته الزجاجية وذلك للحصول على خصائص فيزيوكيميائية و تستعمل عادة كأكاسيد مغيرة مثل أكاسيد العناصر القلوية والقلوية الترابية وتكون صيغتها الكيميائية من الشكل : A_2O مثل $(\text{Na}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$ أو تكون لها الصيغة الكيميائية AO مثل CaO .

3.2V. الأكاسيد الوسيطة:

هي أكاسيد مزدوجة الوظيفة إما كأكاسيد مشكلة أو كأكاسيد مغيرة ، وذلك على حسب تركيبية الزجاج المضافة إليه ومن أهمها أكسيد الألمنيوم ، التي تنتمي وفق التركيب الكيميائي للزجاج إلى إحدى الفئتين السابقتين مثل TiO_2 . CdO . ZnO . PbO . AL_2O_3 فتعمل هذه الأكاسيد الرابطة على إستقرار الشبكة الزجاجية بمنحها خاصية عدم التغير والذوبان .



الشكل (1-3) يظهر الأكاسيد الوسيطة

3V. أنواع الزجاج:

للزجاج أربع أنواع الزجاج الأكسيدي (Les verres d'oxydes) ، الزجاج الهالوجيني (Les verres d'halogénures) والزجاج الكالكوجيني، زجاج بعض الأملاح و المركبات

1.3V. الزجاج الأكسيدي (Les verres d'oxydes) :

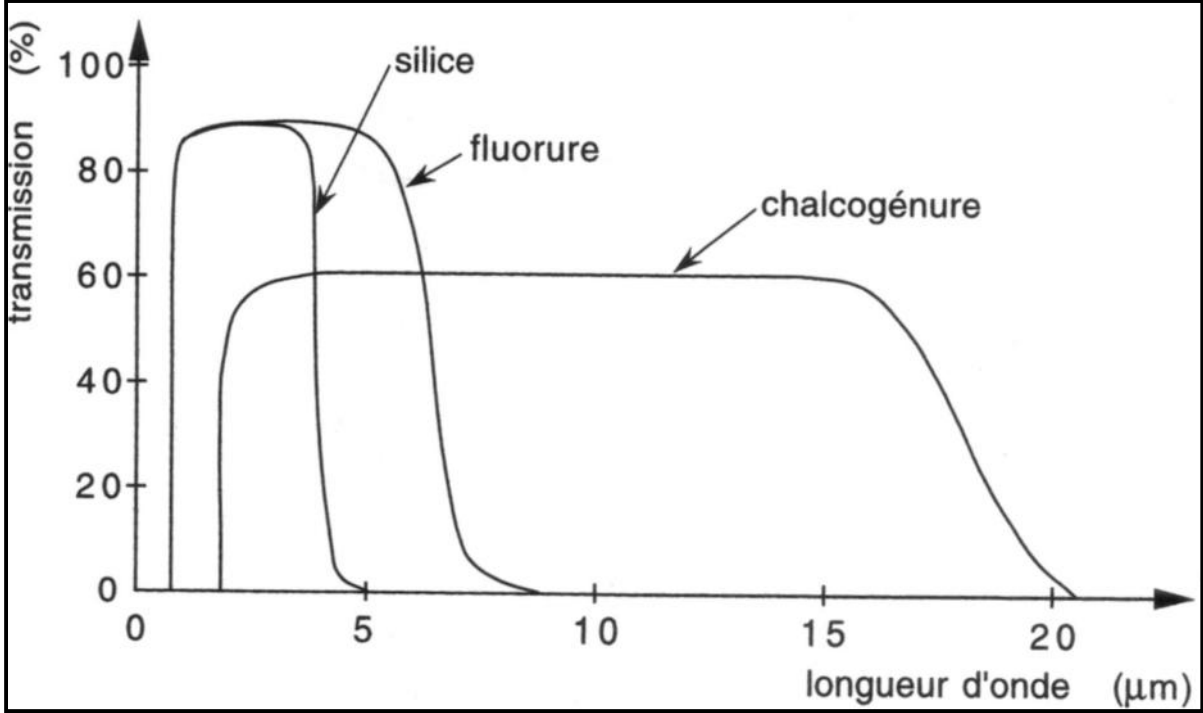
و له عدة أنواع زجاج أكسيد الجرمانيوم زجاج أكسيد السيليسيوم زجاج أكسيد البور زجاج أكسيد الفوسفور، يتميز هذا النوع بخصائص ترموميكانيكية ممتازة و يستعمل لصناعة الألياف الزجاجية البصرية وبعض أنواع زجاج اللحام مع المعادن و يستعمل في تطبيقات زجاج الليزر لأغراض الإندماج النووي.

2.3V. الزجاج الهالوجينات:

تشكل بعض مركبات الفلوريدات أنواعا من الزجاج اللاعضوي و هي ذات أهمية تجارية خاصة نظرا لنفوذيتها للأشعة تحت الحمراء ولإستخدامها في الألياف البصرية للإتصالات.

3.3.V زجاج العناصر الكالكوجينية:

تعد بعض العناصر الكالكوجينية مثل الكبريت و السيلينيوم و التبلور و خلائطها أساس زجاج الكالكوجينات الذي يتميز بشفافيته للأشعة تحت الحمراء كما يستخدم نوافذ لهذه الأشعة وتتميز جزيئاته بروابط كيميائية متكافئة وقرينة إنكسار خطي أكبر من 2.



شكل (1-4): مجال شفافية مختلف أنواع الزجاج

4.3.V زجاج بعض الأملاح أو المركبات العضوية:

يمكن الإشارة إلى أن مصهور خلائط بعض الأملاح مثل نترات البوتاسيوم و نترات الكالسيوم تتصلب على شكل مادة زجاجية كما يمكن تحويل كل من الإيثانول بروبيول الغليكول الغليسرين و الغلوكوز بالتبريد إلى بنية زجاجية .

VI. خواص الزجاج:

1.VI. الخواص البصرية:

يتحكم تفاعل الضوء مع الزجاج في معظم خواصه البصرية في قرينة الانكسار n تعبر عن سرعة الانتشار الضوء في الزجاج $n = c/v$ (حيث c سرعة الانتشار في الخلاء و v سرعة الانتشار في الزجاج) وتعتبر الشفافية أو النفوذية (transmission) عين إمتصاص الضوء في الزجاج وإنعكاس بعضه على سطحه فمن أجل صفيحة زجاجية سمكها x و عامل إمتصاصها α تكون شدة الحزمة الضوئية الصادرة عنها $I = I_0(1 - x)$

حيث $I = I_0(1 - R)\exp(\alpha x)$ شدة الضوء الوارد، I شدة الضوء الصادر، R عامل الإنعكاس على سطح الزجاج تعد البصريات بإمتياز خير برهان على تنوع الزجاج وإتساع مجال تغير خواصه الفيزيائية .

2.VI. الخواص الكهربائية :

الزجاج رديء التوصيل للكهرباء في درجات الحرارة العادية وبعد في هذه الناحية من المواد العازلة و تختلف مقاومة الزجاج للكهرباء بإختلاف تراكيبه ولزجاج السيليكين خواص كهربائية ممتازة و تقل مقاومة الزجاج التيار الكهربائي بإرتفاع درجة الحرارة كما أن السطح الخشن لزجاج يقلل من مقاومة التيار.

3.VI. الخواص الميكانيكية :

في درجة حرارة عادية تختلف عن درجة حرارة الإنتقال الى الحالة الزجاجية T_g يسلك الزجاج سلوك جسم صلب مرن مثالي تقريبا 'وتحت تأثير إجهاد متزايد 'يتناسب تشوه الزجاج خطيا مع الاجهاد حتى الإنهيار الذي يحصل من دون إنذار أما عند درجة الحرارة القريبة T_g من فإن الزجاج يظهر خاصية المرونة .

4.VI. الخواص الحرارية :**1.4.VI. التوصيل الحراري :**

للزجاج توصيل حراري ضعيف حيث نجد معدل سريان الحرارة في الزجاج أقل من بقية المعادن مقارنة، أي مهما تغير تركيب الزجاج فإن التوصيل الحراري لن يتغير كثيرا .

2.4.VI. الكثافة :

تمثل كثافة الزجاج تجاريا وزن المتر المكعب بالكيلوغرامات وتعين بحاصل قسمة الكتلة على الحجم فتقدر كثافة الزجاج الصودا 2.4 والزجاج المتعادل 2.3 والزجاج الحراري 2.2 .

3.4.VI. اللزوجة :

تعد اللزوجة من أهم الخواص التي تتحكم بسلوك الزجاج أثناء مراحل الإنصهار والتشكيل والمعالجة الحرارية تتعلق اللزوجة الزجاج خصوصا بالتركيب الكيماوي ودرجة الحرارة .

5.VI. البقاء الكيماوي:

البقاء الكيماوي للزجاج هو مفهوم يعبر عن مدى مقاومة الزجاج للتآكل الناتج عن تعرضه للمحاليل المائية كالأحماض ورطوبة الجو والعوامل الكيماوية بصفة عامة ويتميز الزجاج السيليكاتي بمقاومة أكبر لهذه العوامل نظرا لقوة الروابط بين جزيئاته .

6.VI. السلوك الترموديناميكي للزجاج:

في كل دورة تسخين يعبر الزجاج درجة حرارة الإنتقال إلى الحالة الزجاجية التي تميزه من الإنتقال من السلوك الصلب إلى السلوك المرن و يوافق هذا الإنتقال تغير في الخواص مثل السعة الحرارية عامل التمدد الطولي عند دراسة منحنى تغير السعة الحرارية CP بدلالة درجة الحرارة حتى الصفر نستنتج أن الأنتروبية في الزجاج غير معدومة ،كما في البلورات لذا تعطيه صفة عدم الإستقرار الترموديناميكي .

VII. خاتمة الفصل الأول:

إن لزجاج مكانة مرموقة في الحياة اليومية بفضل خصائصه الفريدة ، كمرشح إصطفائي للضوء و حاجز حراري ومقاوم للتآكل ومادة هندسية هذا ما شجع على تطوير الأنواع الجديدة من الزجاج و إستكشاف تقنيات جديدة مثل زجاج الكالوجينات ،زجاج نصف ناقل ،زجاج الليزر فإن صناعة الزجاج تصنف ضمن صناعات المستقبل ، ولا يتسع المجال إلا للإشارة إلى أبرز التطبيقات المستقبلية مثل الزجاج المشع لمعالجة الأورام ،الزجاج لتخزين النفايات النووية الزجاج القابل للإحلال كأسمدة زراعية ، الزجاج في الهندسة المدنية .

مراجع الفصل الأول

[1] مذكرة ماجستير زكية بلة الدراسة التشخيصية بالمحاكاة العددية لمسبار كهربائي ساكن في رش مهبطي

جامعة قاصدي مرياح ورقلة 2007

[2] منهاج علم السيراميك " Ceramic Glass Science " الجامعة التكنولوجية

[3] د.جواد كاظم الخفاجي، د.سلوى القاسم، د.محي رسول حمود، د.عماد الرجيلي، د.محمد المهداوي، الكيمياء الصناعية، جامعة بغداد، بيت الحكمة، (1988).

[4] غوقالي مبروك "نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي" ماجستير جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2005

[5] Bentouila omar « Etude de l'ellet des terres rares dans les verres Applications :Lasere et amplificateurs optiques Magistere » . universite de ouargla 2005

[6] James Barton et claude Gillemet « Le Verre » Science et technologie 2005

[7]J.Phalippou, verre propriétés et applications, Technique de l'ingénieur, France.

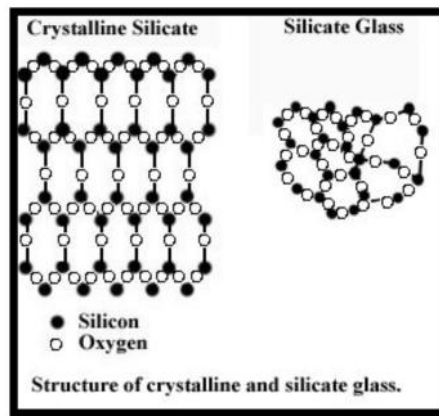
[8]Virginie Moisan. Etude de l'amplification lasers en bande II dans les fibres des verres chalcogénures, thèse doctorat, Université de Rennes I, (2008).

I. مقدمة الفصل الثاني:

إقتصرت الزجاج القديم على سيليكات الصوديوم والكالسيوم التي مازالت تدخل في تركيب معظم أنواع الزجاج المسطح والمجوف، لكن الزجاج العالمي اليوم أصبح يعتمد على مئات الصيغ الكيميائية المختلفة وهذه الميزة الذي يتصف بها أكسيد السيليسيوم الذي يوجد في صيغ عدة في الطبيعة لأنه يمثل في القشرة الأرضية على أشكال مختلفة مثل الرمل البحري الذي يتكون من أكسيد السيليسيوم والباقي يمثل الألومينا وكربونات الكلس ومختلف أكاسيد الرمال النهرية حيث تتشكل من حبيبات الكوارتز ومتواجدة بشكل كبير في مناطق المنابع ووجد أن الزجاج السيليكاتي الحديث لا يختلف عن الزجاج القديم، وهذا ما شجع على إحياء و تجديد إنتاج الزجاج الفينيقي الإسلامي لتصنيع أواني زينة تتم بألوان في غاية الجمال يتم الحصول عليها عبر الفعل المزدوج لملونات مناسبة لظاهرة فصل الأطوار في مصهور الزجاج .

II. تعريف أكسيد السيليسيوم :

هو ثاني أكسيد السيليسيوم يستعمل في صناعة الزجاج حالياً ليعطي زجاج صناعي ذو سعة وله شبكة ذات شكل ثلاثي الأبعاد فإنه يكون عشوائياً في حالة زجاج السيلكا ، ومتبلور في الطبيعة بشكل كوارتز .

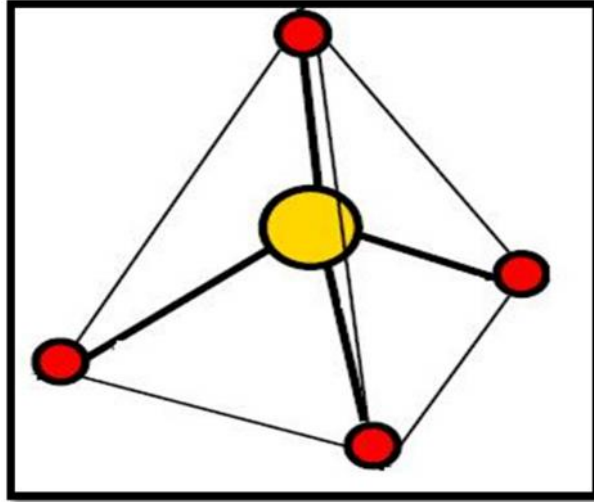


الشكل (1.2) بنية السيليس البلوري و السيليس الزجاجي

III. بنية أكسيد السيليسيوم:

ترتبط ذرة السيليسيوم بذرة الأكسجين بكسر ذري $(\frac{1}{2})$ ، لسيليسيوم التكافؤ (+4) و له نصف قطر أيوني (0.39 \AA) أما الأكسجين فتكافؤه (-2) و نصف قطره الأيوني (1.32 \AA) و بالتالي $(\frac{R_A}{R_0})$ متعدد الوجوه يتخذ شكل رباعي الوجوه هرمي يدعى زجاج السيليس مثل بلورات الكوارتز من رباعيات الوجوه .

$[SiO_4]^{-4}$ تحتل شاردة السيليسيوم مركزها و تتوضع شوارد الأكسجين على رؤوسها الأربعة بحيث تشترك كل شاردة أكسجين مع شاردتين من السيليسيوم ، وترتبط رباعيات الوجوه بواسطة رؤوسها فقط مشكلة شبكة عشوائية ثلاثية الأبعاد قليلة التراص، وفي أنواع الزجاج السيليكاتي متعدد الأكاسيد توجد أيضا رباعيات الوجوه نفسها وتتوضع شوارد العناصر القلوية والقلوية الترابية في فراغات سلاسل رباعيات الوجوه كما ينجم عن وجود الأكاسيد المغيرة إنقطاعات في هذه السلاسل .



الشكل (2.2) بنية أكسيد السيليسيوم رباعية الوجوه

IV. قواعد (Zachrisaen) لتشكيل الزجاج الأكسيدي :

إن فرضية الشبكة العشوائية التي طرحها من طرف Zachrisaen سنة 1932 التي تفسر البنية الزجاجية، أي أن جزيئات الزجاج ترتبط فيما بينها بعشوائية تامة حيث أعطت هذه النظرية شرحا

نموذجيا لتشكيل زجاج الأكاسيد ولكن وضع Zachrisaen شروطا لابد من أن تحققها متعددات الوجوه الأكسيدية وهذه الشروط ناتجة عن مقارنة Zachrisaen للأكاسيد المتبلورة مع الأكاسيد الزجاجية التي تملك نفس القواعد البنوية .

1- كل اكسجين لا يمكنه الإرتباط بأكثر من كاتيونين .

2- تشترك متعددات الوجوه برؤوسها فقط ، لا بأحرفها ولا بوجوهها .

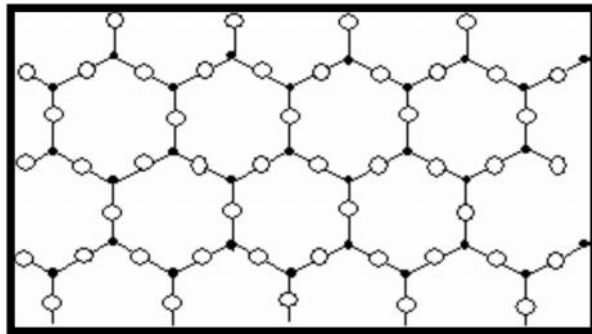
3- يكون عدد الجوار الأقرب للكاتيون صغير .

V. أنواع أكسيد السيليسيوم:

لقد برهنت الأشعة السينية والإشعاعات عموما على أن الزجاج يمتلك بنية غير منتظمة على مسافة كبيرة، وأنه يتضمن على مسافة صغيرة وحدات بنوية مشابهة لتلك المكونة للبلورات المماثلة في التركيب الكيماوي .

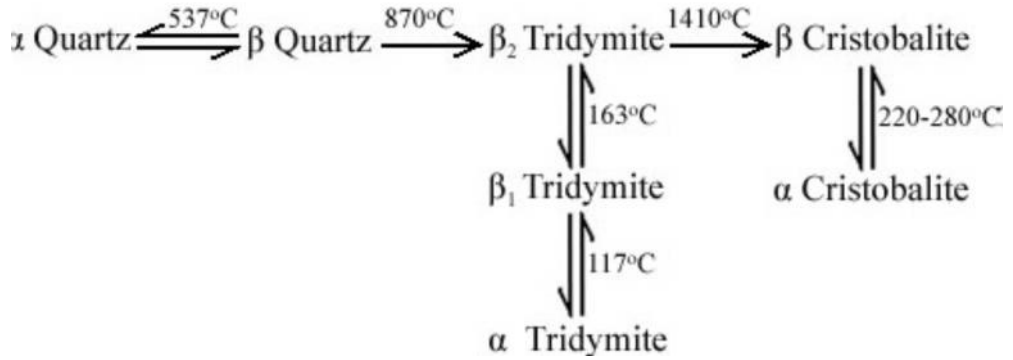
V.1. السيليس البلوري (silice cristallisée):

يتم الحصول على زجاج السيلكا % 99, 5 (SiO₂) عن ذوبان الكوارتز النقي في درجة حرارة تتجاوز 2000 درجة مئوية، يعتبر أكثر المركبات وفرة في الطبيعة وتوجد بنقاوة عالية على شكل صخور كوارتزية سداسية التركيب البلوري وهناك أشكال لسيلكا (Tridmite .crrstobalite...) .



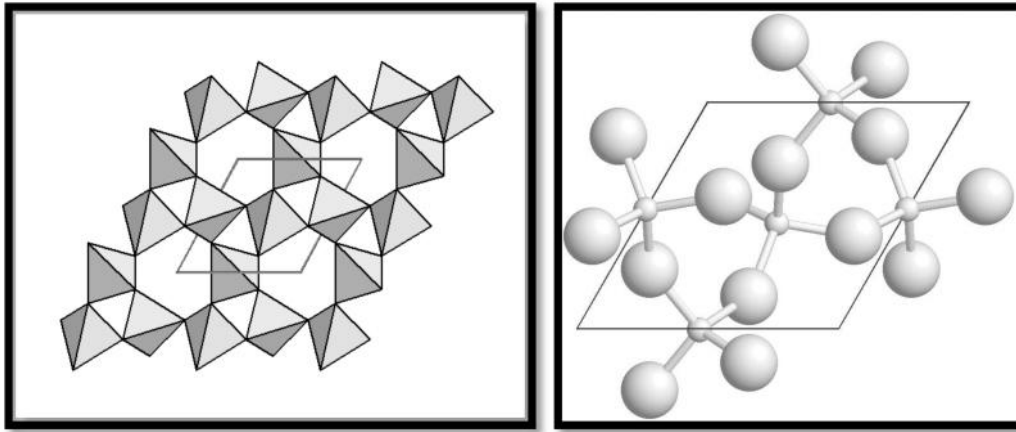
الشكل (3.2) تمثل بنية السيليس البلوري

يعتبر الكوارتز (α -quartz) و الكريستوباليت (β -cristobalite) من أكثر أشكال السيلكا البلورية التي تستعمل في الصناعة على شكل حبيبات أو على شكل غبار ذو جزيئات دقيقة تتميز بطاقة روابط عالية في الشبكة البلورية .



: α -كوارتز (α -quartz) 1.1.V

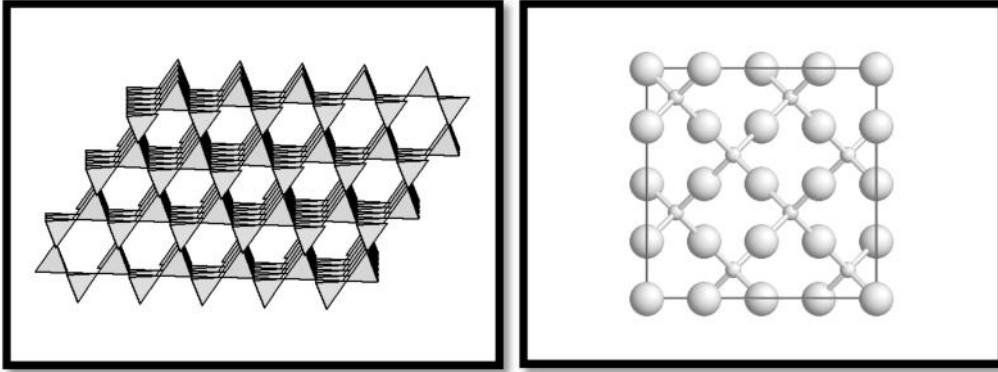
α -كوارتز يعتبر طورا بلوريا مستقرا لأكسيد السيليسيوم (SiO_2) ، في درجات الحرارة المرتفعة التي تفوق 846 كلفن يتحول α -كوارتز إلى β -كوارتز ، أي يكون α -كوارتز أكثر إستقرار في درجات الحرارة المنخفضة جدا .



الشكل (4.2) بنية α -كوارتز (α -quartz)

β.2.1.V-كريستوباليت (β-cristobalite):

β-كريستوباليت يعتبر طور من الأطوار البلورية المستقرة بالنسبة لأكسيد السيليسيوم في درجات الحرارة المرتفعة ، ومجال إستقراره (1743-2000) كلفن في ضغط يقدر بواحد بار وله بنية رباعية السطوح كما يوضح في نموذج wyckoff لبنية شبكة الكريستوباليت.



الشكل(5.2) بنية β-كريستوباليت

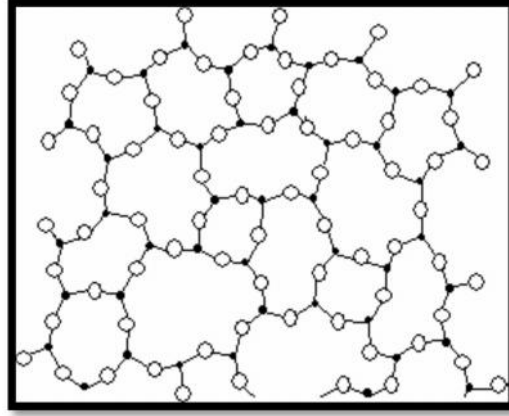
3.1.V.خواص السيليس البلوري (silice cristallisée) :

- 1- يعتبر الكوارتز المطحون إستخداما من الأنواع الأخرى من المصادر وذلك لسهولة تحوله إلى صيغ بلورية أخرى أثناء الحرق فهو يتميز بالصلادة والشفافية .
- 2- تعتبر حبيبات الكوارتز الصغيرة بمثابة المادة الأولية من أجل صناعة السيليس الطبيعي الشفاف ،فهي تترتب %99, 99 في النقاوة .
- 3- التميع التدريجي وتغير اللزوجة مع الحرارة من حالة الجسم الصلب المثالي إلى حالة السائل وغياب درجة الإنصهار المحددة .
- 4- التغير المستمر للخواص الفيزيائية مع الحرارة .

2.V.السيليس الغير بلوري (silice vitreuse):

تكون الإحداثيات داخل الشبكة السيلكا مشكلة هرم ثلاثي القاعدة المسافة بين الأكسجين و السيليسيوم عموما تقدر ما بين 1.60 و 1.63 أنغسترون فهو غير منظم تتميز بمعامل حراري

واطىء جدا بالمقارنة مع الأشكال البلورية نستطيع تحويل السيلكا إلى أطوار بلورية أثناء التسخين إلى التردماين (Tridymite) وبيزادة التسخين إلى الكريستوبلايت (Cristobalite) .



الشكل (6.2) بنية السيليس في حالته الزجاجية

1.2.V خواص السيليس الغير البلوري (silice vitreuse):

- 1- لسيلكا كثافة ودرجة حرارة إنصهار أقل من الألومينا وهي من العوازل الكهربائية الممتازة .
- 2- تدخل السيلكا في جميع الصناعات الزجاجية بالإضافة إلى إستخدامها في صناعة الألياف البصرية و المواد الحرارية وعناصر تسخين كهربائية .
- 3- لديها معامل منخفض جدا من التمدد الحراري إرتفاع المقاومة لتغيرات درجة الحرارة .
- 4- البنية عديمة النظام تمنح الزجاج التجانس و خاصية المناحي و الكثافة المعتدلة .
- 5- التغير المتدرج اللامحدود للتركيب الكيميائي و تحضير مئات أنواع الزجاج و التغير المستمر لخواصه .

VI. الخصائص الفيزيائية للزجاج السيليكاتي :

1.VI. اللزوجة :

نعبر عن اللزوجة هي تلك القوة المماسية التي تحقق نقل سطحين متوازيين فوق بعضهما مسافة معينة بسرعة معطاة ، وتعتبر العامل الأساسي المعبر عن صلادة الزجاج .

$$n = \frac{d\gamma}{dt \cdot \tau}$$

معامل اللزوجة

n:معامل اللزوجة ، وحدته هي pascale second ، ويستعمل بوحدة poise حيث
1p=0.1p.s

τ :إجهاد القص

$$\frac{d\gamma}{dt} : \text{سرعة التشوه الزاوي (سرعة القص)}$$

▪ تأثير درجة الحرارة :

تحدث درجة الحرارة تأثيرا بالغا على لزوجة الزجاج في درجات الحرارة الواطئة يكون الزجاج ذو لزوجة أكبر ناتجة عن الترابط القوي ، وبزيادة درجة الحرارة تنكسر الروابط ويظهر إنحدار في قيمة اللزوجة بجوار T_g

$$\log(n) = A + \frac{B}{T - T_o} \quad \text{لدينا}$$

حيث A و B و T_o وسائط تعين تجريبيا عند نقاط اللزوجة الثابتة للزجاج

-نقطة درجة حرارة الانتقال T_g توافقها 10^{13} حتى $10^{13.6}$ p للزوجة إنطلاقا منها تبدأ رخاوة البنية

-نقطة درجة حرارة الإنصهار T_f توافقها 10^2 p

يمتلك زجاج السيليس النقي لزوجة كبيرة ناتجة عن قوة الروابط الناتجة Si-O-Si و تتأثر هذه الروابط بعد إضافة بعض أكاسيد المعادن القلوية أو الترابية التي تؤدي إلى تكسير الروابط فتتغير اللزوجة حسب طبيعة و نسبة الاكاسيد المضافة .

2.VI. 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 و منه يزيد حجم العينة و تسمى ظاهرة التمدد الحراري ، لكل مادة معامل متوسط لزيادة الطول مع درجة الحرارة يسمى معامل التمدد الحراري الخطي أو يعطى بمعامل متوسط لزيادة الحجم مع درجة الحرارة يسمى معامل التمدد الحراري الحجمي .

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{L}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad \text{معامل التمدد الخطي}$$

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

$$\frac{\Delta L}{L_0} : \text{إستطالة النسبية لعينة بطول إبتدائي } L_0$$

ΔT : المجال الحراري المعتبر

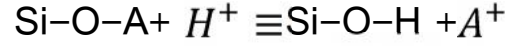
$$\beta = 3\alpha \quad \text{معامل التمدد الحجمي}$$

لزجاج السيليس معامل تمدد حراري ضعيف $\alpha_{(0-200)} = 5.10^{-6} \text{ deg}$ وبالتالي له مقاومة للصدم الحراري ناتجة عن قوة الروابط كما أن زيادة أكاسيد المعادن تكسر الروابط مما يؤدي إلى زيادة معامل التمدد الحراري .

3.VI. الثبات الكيميائي (Durabilité chimique) :

هو قدرة المادة على مقاومة تأثير العوامل الجوية و تكون على شكل محاليل حامضية أو قاعدية أو على شكل غازات فإن الزجاج من المواد الحساسة للمحاليل الحمضية المائية حيث

يمتلك الزجاج أيونات الأكاسيد المتواجدة به ويتم الهجوم الكيميائي عليه لنزع أيون من فجوته الذرية داخل البنية الزجاجية $SiO_2 - A_2O$



إن طبيعة الحركية للهجوم الكيميائي على الزجاج تجعله يتأثر بدرجة الحرارة حسب العلاقة

$$A = A_0 \exp \frac{-E_a}{RT}$$

A: الهجوم الكيميائي

E_a : طاقة التنشيط

R: ثابت الغازات المثالية

T: درجة الحرارة

يعتبر الزجاج السيليكاتي مستقر كيميائياً لقوة الروابط الجسرية لكن بعد إضافة أكاسيد المعادن تضعف مقاومته للهجوم الكيميائي بسبب تكوينها لروابط لا جسرية ضعيفة الربط لها حساسية كبيرة للهجوم الكيميائي .

4.VI. الناقلية الكهربائية النوعية :

إن إنتقال حاملات الشحنة في الزجاج ينتج تيار كهربائي وتكون هذه الحاملات أيونات كأيونات المعادن في الزجاج السيليكاتي كما يمكن أن تكون إلكترونات حرة ناتجة عن ذرات معدنية متواجدة في الزجاج كشوائب $\delta_i = n_i q_i \mu_i$

δ_i : الناقلية الكهربائية لنوع i

n_i : عدد حاملات الشحنة من i نوع في وحدة الحجم

q_i : شحنة النوع i

μ_i : الحركية الكهربائية للنوع i

إن معظم أنواع الزجاج الأكسيدي عازلة كهربائياً عند درجة الحرارة الواطئة حيث تكون ناقلية ضعيفة جداً .

VII. خاتمة الفصل الثاني:

إن التغير في الصيغ الكيميائية من صيغة إلى أخرى لأكسيد السيليسيوم التي تعتمد على الحجم الحبيبي للمادة وبقية الخصائص المثالية له تزيد في اعتماد الصناعات المستقبلية عليه كمعدن ثمين حيث نرى أنه يستخدم في صناعة الألياف البصرية و يستخدم كعازل كهربائي و كعناصر تسخين .

مراجع الفصل الثاني:

- [1] غوقالي مبروك " نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي " ماجستير جامعة قاصدي مباح ورقلة 2005
- [2] منهاج علم السيراميك " Ceramic Glass Science " الجامعة التكنولوجية
- [3] د.جواد كاظم الخفاجي، د.سلوى القاسم، د.محي رسول حمود، د.عماد الرجيلي، د.محمد المهداوي، الكيمياء الصناعية، جامعة بغداد،بيت الحكمة،(1988).
- [4] Bentouila omar « Etude de l'ellet des terres rares dans les verres Applications :Laser et amplificateurs optiques Magistere » . universite de ouargla 2005
- [5] CORROSION DE VERRE DE SILICATE ANALYSE TEXTURALE DE LA COUCHE D'ALTERATION 19 DéCembre 2001
- [6] http://www.quartzpage.de/gen_struct.html
- [7] Gérald Roosen, Filière silicium et matériaux fonctionnels pour l'optoélectronique, Lavoisier, Paris (2003).
- [8] James Barton et claude Gillemet « Le Verre » Science et technologie 2005

I. مقدمة الفصل الثالث:

تشمل المحاكاة جميع طرق التي يمكن أن تكرر عمليات النظام بطريقة تمثيلية أو رقمية وهي تشمل المحاكاة اللاعددية والمحاكاة العددية ، وهذه الأخيرة تسمح بدراسة الأنظمة الجزيئية على المستوى الذري ولها عدة طرق منها طريقة التحريك الجزيئي التي تعتمد أساسا على حل معدلات الحركة لنيوتن للحصول على أدق النتائج للخصائص البنيوية للأنظمة الجزيئية خاصة الزجاجية منها.

II. طرق المحاكاة (Méthodes de Simulation):

هناك مرحلتان للمحاكاة وهما

1. II. النمذجة :

تعتمد طريقة النمذجة في دراسة نظام فيزيائي ونمذجته إلى مجموعة قوانين فيزيائية ، من خلالها نستطيع شرح وتفسير لهذا النظام .

2. II. المحاكاة:

تنقسم المحاكاة إلى محاكاة عددية والتي تعبر عن نماذج بالإضافة إلى مجموعة حسابات وإلى محاكاة غير عددية والتي تعبر عن نماذج مصغرة ونماذج مكبرة .

1.2. II. المحاكاة العددية:

المحاكاة العددية تشمل جميع الطرق التي يمكن أن تكرر عمليات نظام بطريقة تمثيلية أو رقمية وهي تشمل المحاكاة العددية والمحاكاة المختلفة، المحاكاة العددية هي نوع من المحاكاة التي تستخدم الطرق العددية لتمثيل كمي لتطور النظام والهدف من نتائج المحاكاة العددية هو معرفة وفهم خلفية العمليات الفيزيائية لمنطقة المحاكاة المدروسة، والمحاكاة العددية تستخدم القيم التي يمكن أن تمثل أفضل بيئة قريبة من الحقيقة ، كما تعمل على تطوير النظام بدقة حيث تتجاوب مع

القوانين الفيزيائية التي تحكم العمليات الحقيقية الفعلية لمنطقة المحاكاة، ومن خلال نتائجها يمكننا الحصول على الفهم الجيد للنظام، وفي محاكاة الأنظمة الجزيئية توضح نماذج لوصف الأنظمة الجزيئية وذلك من خلال تطبيق معادلات ميكانيك نيوتن، فهي تهدف إلى توضيح طبيعة التفاعلات بين الذرات و إيجاد الحالات الأكثر إستقرارا و الحالات الحرارية للأنظمة، ومن بين طرق محاكاة الأنظمة الجزيئية :

1. طريقة مونتي كارلو:

هي طريقة تعتمد على الإحتمالات تستخدم بشكل واسع في حساب التكاملات ذات الأبعاد الكبيرة كما تستخدم في حل المعادلات ذات المشتقات الجزيئية وفي حل الأنظمة الخطية إلا أن هذه الطريقة لها سلبيات ، حيث أنه لا يتم الإشارة إلى الزمن بشكل واضح و بالتالي لايسمح بالتحليل السريع والمباشر للحركة .

2. طريقة الميكانيك الجزيئي:

في الميكانيك الجزيئي يتم حساب الحالة الأكثر إستقرار عند درجة الحرارة الصفر، و يتم حساب الطاقة وذلك بحساب الطاقة الكامنة دون حساب الطاقة الحركية، تتميز هذه الطريقة بالوصول إلى حالة التوازن بطريقة سريعة وكذا إيجاد معاملات المرونة و أطيف الاهتزاز ومن سلبياتها عدم التعرض لدرجة الحرارة .

3. طريقة التحريك الجزيئي :

هي أسرع طريقة بالتنبؤ للحالة الأكثر إستقرارا من خلال حركة النظام وذلك لإعتمادها على معادلات الحركة لنيوتن بدلالة الزمن ، و بحساب الطاقة الكلية لنظام أي حساب الطاقة الحركية التي تستوجب التعرض لدرجة الحرارة و حساب الطاقة الكامنة في كل اللحظات و بالتالي معرفة الطاقة الداخلية لنظام .

III. المحاكاة بطريقة التحريك الجزيئي :

إن من الأساليب الفنية والتجريبية المحاكاة العددية للزجاج بتقنية مونتي كارلو (carlo Mont-) و تقنية التحريك الجزيئي (dynamique moléculaire) وقد أثبتت هذه الأخيرة أنها مثيرة للاهتمام و مفيدة للعديد من المستويات على فعاليتها في مجال التحليل البنيوي للمادة البلورية (زجاجية أو سائلة) كما تستطيع شرح خصائص المواد المجهرية والعيانية والتي تثبت صحة النماذج النظرية و ذلك من خلال مقارنة نتائج المحاكاة مع البيانات التجريبية فإن تقنية التحريك الجزيئي تدرس كل المواضيع الذرية بطريقة فردية أي تظهر الخصائص الكلية للمادة وذلك عن طريق حساب دوال التوزيع القطري للنظام الزجاجي ليعطي معلومات هيكلية على مستوى الذرة أي شرح التغيرات الناجمة عن زرع الأيونات داخل المادة أي تعطي تقنية التحريك الجزيئي المواضيع الذرية في مربع المحاكاة ثم يتم استخدام هذه المواضيع لإعادة بناء نظرية أطياف الإنبعاث وناقش دوال التوزيع القطري حسب النتائج من عينات لدينا و نفاؤها مع النتائج التي نحصل عليها من دراسات سابقة.

III.1. مبدأ التحريك الجزيئي :

تعتمد تقنية التحريك الجزيئي على حل معادلات الحركة و نقطة الإنطلاق لحسابتنا هو تكوين المواضيع الذرية إلا أن في الحقيقة تمثل الزجاج في شكل مكعب، إن التحريك الجزيئي هو التعرف في كل لحظة على القوات أي التفاعلات المحتملة التي بذلت على كل ذرة في مربع المحاكاة مع مواضعها و سرعاتها في كل تكرار و برنامج حل المعادلات من المبدأ الأساسي لديناميك جميع الذرات و لتصنيع زجاج محاكاة هناك ثلاث خطوات .

-وجودالسائل .

-تصلب الحراري من السائل .

-درجة حرارة الغرفة لإسترخاء الزجاج .

وتقيم هذه القوات على وجه الدقة أي أخذ جميع الذرات الموجودة في مربع المحاكاة و كل ذرة و تفاعلها مع الذرات المجاورة .

2.III. القوة و الكمون:

إن تحديد مسارات الذرات يتطلب معرفة القوى المؤثرة على جميع الذرات، إن أول إستخدام لتقنية التحريك الجزيئي يعتمد على أن إحتمال التفاعل مع إثنين من الهيئات لا يتوقف على المسافة بين ذرتين و هذا أول نموذج في محاكاة الزجاج و خاصة بالنسبة لزجاج السيليكا .

3.III. خطوات العمل :

الديناميكا الجزيئية تعتمد على تحريك الجزيئات أي إنطلاقاً من تركيبة إبتدائية لكل الجسيمات يمكن حساب التركيبة النهائية بتطبيق قوانين الحركة لنيوتن .

1-علبة المحاكاة :

هي عبارة عن حيز من الفضاء يحتوي على كل الجسيمات و تركيبتها عادة تكون على شكل متوازي السطوح .

2-المسألة :

هي البحث على مواقع الجسيمات النهائية

- تحديد المواقع الإبتدائية داخل علبة المحاكاة لنظام المدروس .

- نقوم بتكرار عملية تحريك الذرات بحيث تنعدم جميع القوى المؤثرة عليها .

-عند إنعدام القوى نأخذ قيم المواقع النهائية القريبة من الإستقرار والتي توافق أقل قيمة للطاقة .

IV.معادلات الحركة :

تعتمد معادلات الحركة على درجات الحرية وذلك في طريقة حساب و دراسة نظام أي يجب أخذ جميع درجات الحرية بعين الإعتبار، إن معادلة الحركة لذرات المجموعة النقط لنظام يتكون من .

V طاقة كامنة N ذرة و E_c طاقة حركية نحصل على معادلات الحركة لذرة (i)

من المعادلات التالية:

$$\dot{q}_i = - \frac{\partial H}{\partial P_i'} \quad (1-3)$$

$$P_i' = - \frac{\partial H}{\partial q_i'} \quad (2-3)$$

حسب معادلة هاملتون تعطى :

$H(q, \dot{q}) = K + V$ وهي دالة الإحداثيات العامة ، ويمثل H الطاقة الداخلية لنظام

K : تمثل الطاقة الحركية لنظام

V : تمثل الطاقة الكامنة لنظام

$q = (q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ وتمثل العزم المزدوج

$p = (p_1, p_2, \dots, p_{3M})$ وتمثل مواضع الذرات

و تفسر هذه المعادلات في معلم كارتيزي ، إن المعادلة (1-3) مشتقة من معادلات الحركة لنيوتن الأتية .

$$\ddot{r}_i = F_i \frac{1}{m_i} \quad (4-3)$$

$$p_i = m_i \dot{r}_i \quad (5-3)$$

حيث تمثل كل من $r_i = \{r_{xi}, r_{yi}, r_{zi}\}$ و $p_i = \{p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}\}$ و m_i الموضع والعزم المزدوج والكتلة لذرة i .

و $F_i = \{F_{xi}, F_{yi}, F_{zi}\}$ القوة الكلية المطبقة على نفس الذرة وتحسب على الشكل الآتي

$$F_i = -\nabla_i V \quad \text{حيث يعطى} \quad \nabla_i = \frac{\partial}{\partial x_i} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y_i} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z_i} \mathbf{k}$$

V. الخوارزمية :

إن طريقة التحريك الجزيئي تعتمد على نتائج معادلات الحركة و تعمل على نمط الوصف تستعمل الطريقة في منتهى الدقة في لحظة و موضع وسرعة وتسارع الجزيء غير واضح نستطيع معرفتها من خلال معرفة الموضع والسرعة والتسارع لجسيم أي بمكاملة معادلة نيوتن من اللحظة t إلى اللحظة $(t + \delta t)$ أدركت محاكاة التحريك الجزيئي أن هذه الخوارزميات التي تسمح بمعادلات مميزة للحركة الزمنية .

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i(t) \delta t + \frac{1}{2} a_i(t) \delta t^2 \quad (6-3)$$

أن لها الخصائص التالية :

- يجب أن تكون سريعة و لها أقل تكلفة ممكنة للكمبيوتر .

- يجب أن تسمح باستخدام زاوية التكامل .

- يجب أن تتمثل لقوانين الحفظ على الطاقة و الزمن .

VI. المجموعات الإحصائية :

المجموعة الإحصائية تشير إلى كل الحالات التي يكون فيها النظام في فضاء الأطوار و تتوزع هذه الإحتمالات تبعا لكثافة الإحتمالات والقيمة المتوسطة .

1- المجموعة الميكرو قانونية (NVE) :

نموذج فرق الطور في مختلف المجموعات الإحصائية ضرورية لتغيير معادلة الحركة وهذه المجموعة تستعمل أكثر في محاكاة الأنظمة الجزيئية كما تتصف بثبوت كل من عدد الجزيئات والحجم والطاقة .

2- المجموعة القانونية (NVT) :

لتحريك الجزيئي نستطيع من خلالها التنبؤ لهياكل السيلكا الغير بلورية .

(3)-المجموعة إيزوبار - إيزوتارم (NPT) :

تتميز المجموعة الترموديناميكية (إيزوبار - إيزوتارم) بثبوت الضغط p وثبوت درجة الحرارة T وعدد الجزيئات N كما تسمح هذه المجموعة بدراسة التغيرات البنيوية في كل الأطوار الإنتقالية نتيجة الضغط ودرجة الحرارة .

(4)-المجموعة القانونية الكبيرة (μVT) :

تتميز المجموعة القانونية الكبيرة بثبوت كل من درجة الحرارة T و الحجم V والكمون الكيميائي μ فالمحاكاة العددية في المجموعة القانونية تفرض ثبوت درجة الحرارة و الكمون الكيميائي لكن عدد الجزيئات N يمكن أن يتغير دوريا أثناء الحركة .

VII. خاتمة الفصل الثالث:

لقد أثبتت تقنية التحريك الجزيئي أنها مثيرة للإهتمام و مفيدة للعديد من المستويات على فعاليتها في التحليل البنيوي للمادة أي أنها أعطت مدخل في التطور الزمني وذلك بإعتمادها على معادلات الحركة لنيوتن بدلالة الزمن لتعطي أدق النتائج البنيوية لأي نظام مدروس في أي مجال من العلوم (فيزياء.كيمياء.رياضيات.....) أي أن المحاكاة بتقنية التحريك الجزيئي تسمح بإيجاد حلول عددية دقيقة وفي وقت زمني ضئيل.

مراجع الفصل الثالث:

[1] TO Thi Thao « étude PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE DE SPECTRES VIBRATIONNELS DE VERRES DE SILICE

-
- [2] ECOLE DOCTORALE: SCIENCE DE LA MATIÈRE, DU RAYONNEMENT
[3] Antoine carré Devegopement de ET DE L'ENVIRONNEMENT «2007 »
potentiels emiriques pour la silice amorphe siences physiques et chimiques formation
Matériaux2007 doctoral
- [4] Daan Frenkel, Berend Smit, Understanding Molecular (simulation , Elsevier
USA), 2002
- [5] J.P Cussoneau, Subatech, Cours d'introductions aux méthodes Monte Carlo,
Nantes, 2007-2008
- [6] Liping Huang, John Kieffer, Molecular dynamics study of cristobalite silica using
a charge transfer three-body potential: Phase transformation and structural
disorder, Journal of chiminal physics, volume 118 Number 3, January(2003), p
1487.
- [7] Jon Rifkin, XMD - Molecular Dynamics Program, University of
Connecticut , 18 Feb 2011.

I. مقدمة الفصل الرابع:

إن التحريك الجزيئي للأنظمة الزجاجية يعتمد أساساً على دراسة الذرات ، و التعرف في كل لحظة على القوات أي التفاعلات المحتملة التي بذلت على كل ذرة في الخلية مع مواضعها وسرعاتها في كل تكرار ، إن طريقة الحساب لحل هذه المعدلات تستغرق وقت طويل وبدون حفظ لطاقة ولكي نبسط هذه الدراسة نستعمل برنامج (xmd) الذي يفسر بدقة برتوكول المحاكاة لنموذج الزجاج لإيجاد النموذج البنيوي والنموذج الكمون .

II. برنامج xmd :

هو عبارة عن برنامج حاسوب بلغة فورترن يسمح بمحاكاة الأنظمة الجزيئية المعقدة بطريقة التحريك الجزيئي وطريقة مونت كارلو، يعمل هذا البرنامج بالإستعانة بنماذج مختلفة للكمون مثل كمون الأزواج وكمون تيرسوف سيليكون-كربون على توليد شبكات بنيوية فعالة أي كلما كان التحريك في أكثر إستقرار كانت القوة المبدولة على كل ذرة مستقرة وبالتالي نحصل على شبكات أكثر نوعية وفعالة .

ويعمل هذا البرنامج بمجموعة من التعليمات ويعتمد على ملف الإدخال و ملف الإخراج حيث يقرأ من ملف الإدخال تعليمات تصف النظام الذري و تظبط عملية المحاكاة أما ملف الإخراج فهو عبارة عن ملف نصي يحمل نتائج النظام المدروس .

إن البرنامج المستعمل في هذه الدراسة يختصر عدة عمليات وفي وقت قصير ليعطي نتائج فعالة ودقيقة ، إن أول من إستعمل هذا البرنامج هو جون ريفيكين سنة 1999

III. النماذج :

III. 1. النموذج البنيوي :

لدراسة نموذج من زجاج أكسيد السيليسيوم SiO_2 نختار علبة المحاكاة التي تحوي على مجموعة من الذرات والتي هي عبارة عن خلية مكعبية من الشبكة البلورية من الكريستوباليت (β -كريستوباليت) في بداية الدراسة نأخذ المواضع الإبتدائية لجميع الذرات حيث تكون هذه المواضع متوازنة ومتناسقة وطول حرف الخلية $a = 7,1347$ ولها N عدد ذرة حيث $N = 24$ ،

ثمانى ذرات منها تمثل السيليكون وست عشر ذرة تمثل الأكسجين حيث تتوزع كل من ذرات داخل الخلية المكعبية تبعا للإحداثيات التالية:

$$\begin{aligned}
 Si: & (000) (1/2 \ 1/2 \ 0) (1/2 \ 0 \ 1/2) (0 \ 1/2 \ 1/2) \\
 & (1/4 \ 1/4 \ 1/4) (3/4 \ 3/4 \ 1/4) (3/4 \ 1/4 \ 3/4) (1/4 \ 3/4 \ 3/4) \\
 O: & (1/8 \ 1/8 \ 1/8) (3/8 \ 3/8 \ 1/8) (3/8 \ 1/8 \ 3/8) (1/8 \ 3/8 \ 3/8) \\
 & (5/8 \ 5/8 \ 1/8) (7/8 \ 7/8 \ 1/8) (5/8 \ 7/8 \ 3/8) (7/8 \ 5/8 \ 3/8) \\
 & (5/8 \ 1/8 \ 5/8) (7/8 \ 3/8 \ 5/8) (5/8 \ 3/8 \ 7/8) (7/8 \ 1/8 \ 7/8) \\
 & (1/8 \ 5/8 \ 5/8) (3/8 \ 7/8 \ 5/8) (3/8 \ 5/8 \ 7/8) (1/8 \ 7/8 \ 7/8)
 \end{aligned}$$

III. 2. نموذج الكمون :

تعرف تركيبة أي نظام جزيئي بالتفاعلات الحاصلة ما بين الذرات داخل مربع المحاكاة المدروسة، إن من أهم نتائج المحاكاة بتقنية التحريك الجزيئي للنظام هي إنشاء كمون التفاعل و الذي تنشأ منه الطاقة الكامنة للنظام، يعتبر كمون الأزواج الذرية الأكثر إستعمالا في محاكاة الأنظمة الجزيئية أحادية الذرة وذات البنى الكثيفة، يوجد عدة نماذج كمونية جديدة فعالة في تحليل ووصف أشكال أكسيد السيليسيوم وإستنتاج خصائصه الهيكلية لمختلف صيغته الموجود بها في الطبيعة البلورية و الغير بلورية .

لقد أثبتت عدة دراسات أن دراسة الأنظمة الجزيئية للزجاج بكمون مورس أعطت بدقة البنية الإهتزازية و الهيكلية للجزيء لذا إستعملنا طاقة كمون التفاعل بين الجزيئات والتي تعطى بعبارة :

$$U_{ij}(R_{ij}) = \frac{q_i q_j}{R_{ij}} + D_0 \left[e^{g(1-\frac{R_{ij}}{R_0})} - 2e^{\frac{g}{2}(1-\frac{R_{ij}}{R_0})} \right]$$

تمثل كل من q_i و q_j شحنة الذرة i و شحنة الذرة j على التوالي

R_{ij} : تمثل البعد بينم الذرات i و j

D_0 : معامل يتعلق بقوة الربط

R_0 : معامل يتعلق بمسافة التوازن

g : معامل يتعلق بشدة الكمون

و الجدول التالي يوضح معاملات كمون مورس المستعملة في هذه الدراسة

التفاعل	$R_0 (A^\circ)$	$D_0 (kcal/mole)$	G
<i>O-O</i>	3.7835	0.5363	10.4112
<i>Si-Si</i>	3.4103	0.2956	11.7139
<i>Si-O</i>	1.6148	45.990	8.8022

الجدول 4 - 1: معاملات كمون مورس (Morse)

3.III . برتوكول المحاكاة :

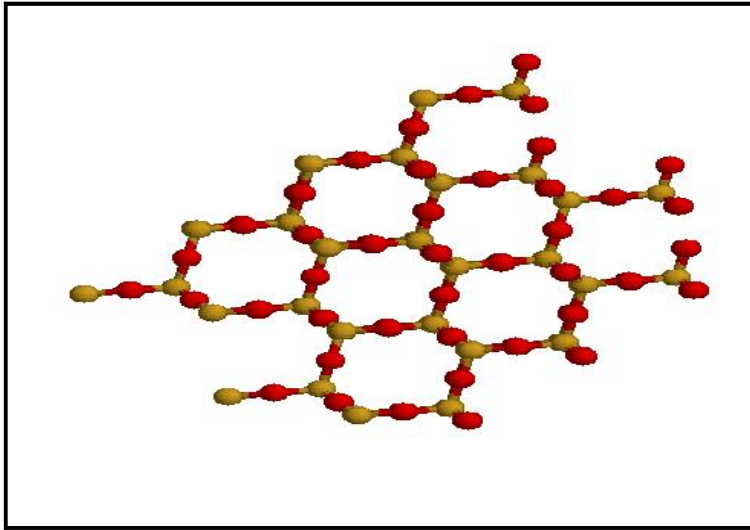
نموذج الدراسة يمثل خلية مكعبية من B-كريستوباليت لها N ذرة حيث $N=24$ و طول حرفها $a=7,1347$ والجدول 4-2 يمثل جميع الخصائص البنيوية لخلية مكعبية .

إستعملنا لدراسة نموذج زجاج أكسيد السيليسيوم SiO_2 نموذج كمون مورس حيث يعمل هذا الكمون على توضيح البنية الهيكلية للجزيء أي إيجاد دوال التوزيع القطري (*rdf*) للأزواج الذرية ($O - O$) و ($Si - Si$) و ($Si - O$) وتقدر قيمة شحنة السيلكون

$$q_{si} = 2.4e \text{ و } q_o = -1.2e$$

تأخذ الذرات المواضع الإبتدائية حيث تتمركز في عقد الشبكة الزجاجية و ذلك في شروط مناسبة لنصل إلى قيم مواضع الذرات النهائية القريبة جدا من الإستقرار لإيجاد دوال التوزيع القطري للأزواج الذرية ونقارنها بقيم لدوال موجودة في دراسات سابقة حيث تحقق أكثر

إستقرار .



الشكل 4 - 1: يمثل بنية B-كريستوباليت

وتمثل مجموع الخصائص البنوية لنموذج الزجاج (B -كريستوباليت) في الجدول الآتي :

	β-كريستوباليت
N	24
α (deg)	90.0
β (deg)	90.0
γ (deg)	90.0
<i>l x m x n</i>	2 x 2 x 2
N _{B,S}	192
<i>a</i> (Å°)	7.134

الجدول 4 - 2: يوضح الخصائص البنوية لنموذج B -كريستوباليت

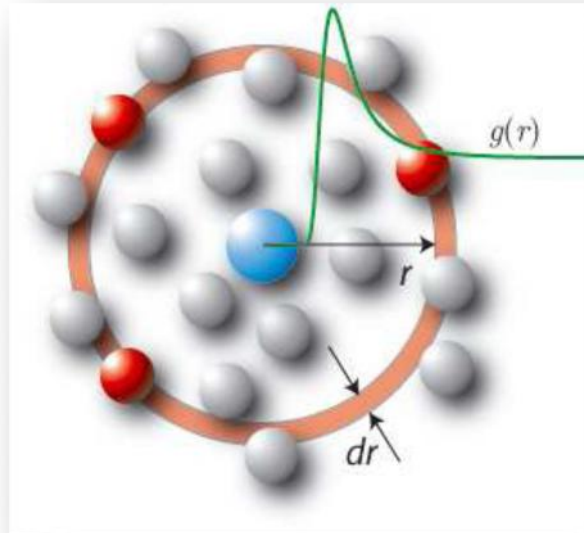
IV دوال التوزيع القطري (rdf):

إن دالة التوزيع القطري الشعاعي $g_{\alpha\beta}(r)$ تعبر عن إحصائية وجود جسيم من نوع β على بعد r من جسيم من نوع α وتعطى الدالة .

$$g_{\alpha}(r) = \frac{V N_{\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r N_r}$$

حيث:

V حجم علبة المحاكاة العددية ، $N_{\beta}(r)$ عدد الجسيمات من نوع β يحدد في كرة معزولة Δr يمثل السمك و r مسافة الجسيمات من نوع α و N_{β} يمثل العدد الكلي للجسيمات من نوع β للنظام .



الشكل 4 - 2: يمثل دالة التوزيع القطري

V. السقاية :

هي عملية تسريع إسترخاء النظام عند أقل طاقة كمونية و تخفيض درجة الحرارة إلى درجة الصفر المطلق و للحصول على خلية في حالة إسترخاء لبنية زجاج السيلكا إستعملنا تعليمة quench داخل برنامج الدراسة والتي تعني عملية السقاية .

VI. النتائج والتحليل :

تعتبر دراسة المحاكاة للأنظمة الجزيئية بطريقة التحريك الجزيئي من أهم الدراسات لوصف بنية المادة فهي تعطي جميع الخصائص البنيوية و الكمونية وكذا البنية الإهتزازية للجزيء لهذا السبب إرتأينا أن نقدم في هذا الجزء من هذا الفصل بداية النتائج والحسابات التي تمت بتقنية التحريك الجزيئي التي تثبت مصداقية برنامجنا وذلك بالإستعانة بنموذج كمون مورس و نقارن بنموذج كمون BKS وكمون مورس لنتائج دراسات سابقة ثم نجري في آخر هذا الجزء التطبيقي إستنتاج الخصائص البنيوية والبنى الإهتزازية لبنية زجاج السيلكا .

VI 1. إيجاد دوال التوزيع القطري :

لإيجاد دوال التوزيع القطري (rdf) للأزواج الذرية ($O - O$) و ($Si - Si$) و ($Si - O$) لابد من إيجاد قيم المقادير q_o ، q_{Si} ، a ، $dtime$ ، n_{cmd} التي تعطي طاقة أقل وإستقرار أكثر للجزيء حيث تمثل كل منها:

n_{cmd} : تمثل عدد الخطوات

: تمثل خطوة التفاعل الزمنية $dtime$

a : يمثل طول حرف الخلية

q_{Si} : تمثل شحنة السيلكون

q_o : تمثل شحنة الأكسجين

نعطي قيم إبتدائية لكل من المقادير السابقة عند بداية المحاكاة ثم نقوم بتحسين كل قيمة لإيجاد القيم الفعالة التي تعطي إستقرار أكثر للنظام .

n_{cmd}	10 pas
$Dtime$	0.05E -15 S
A	7.134 A°
q_{si}	2.4 ^e
q_o	-1.2e

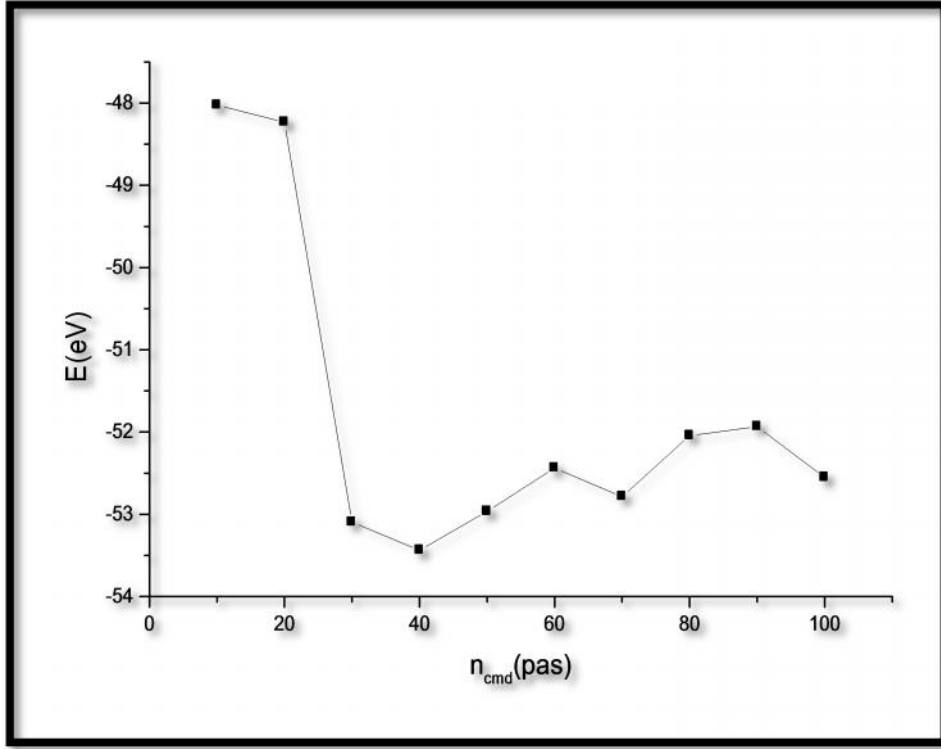
الجدول (3-4): يمثل القيم الابتدائية (q_o ، q_{si} ، a ، $dtime$ ، n_{cmd})

(1) إيجاد عدد الخطوات n_{cmd} :

تمثل عدد الخطوات عدد المرات التي نحرك فيها جزيئات النظام ويتم التحكم فيها في برنامجنا بتعليمة cmd .

الطريقة المتبعة لإيجاد n_{cmd} في درجة حرارة $T=300 K$ ونصف قطر القص $r_{cut} = 6 A$ ندخل في برنامجنا القيم الابتدائية السابقة لكل من q_o ، q_{si} ، a ثم نغير في عدد الخطوات و في كل تغير نحسب قيمة الطاقة الموافقة لها ، ثم نرسم منحنى تغيرات الطاقة للنظام وإستنتاج قيمة n_{cmd} الموافقة لأقل قيمة للطاقة ، وفي الأخير ننشأ بيان تغير الطاقة E بدلالة عدد الخطوات n_{cmd} . النتائج المتحصل عليها الممثلة في الشكل (3-4) نجد أن منحنى الطاقة بدلالة عدد الخطوات n_{cmd} يتناقص إلى أن يصل عند أقل قيمة لطاقة ثم يتزايد ، وتقدر هذه القيمة Pas $n_{cmd}=40$

وهي تمثل قيمة عدد الخطوات التي نثبتها في برنامج الإدخال.

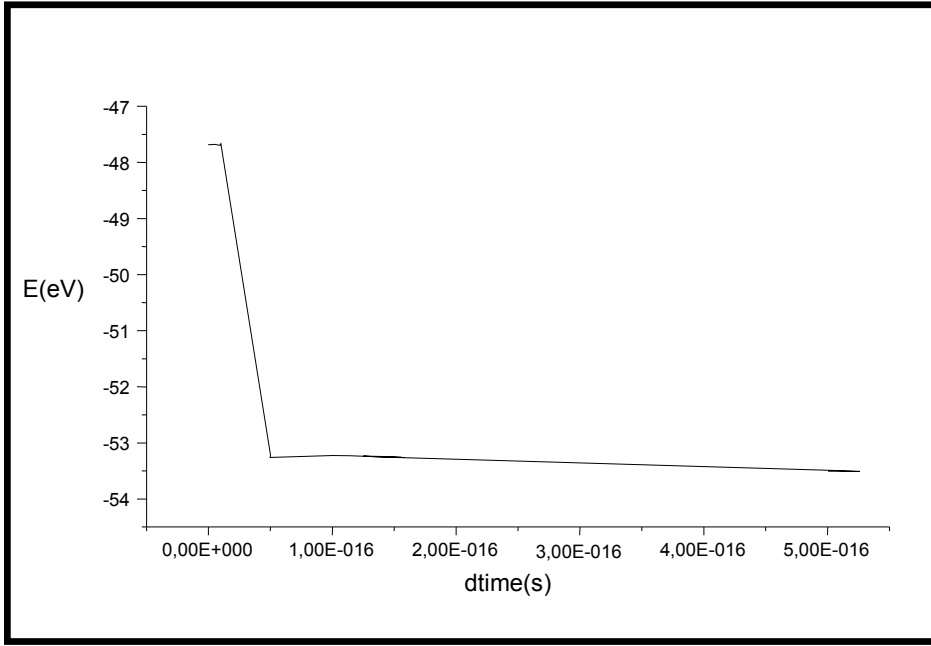


الشكل 3-4: يمثل منحنى تغيرات طاقة النظام E بدلالة عدد الخطوات

(2). إيجاد التغير الزمني:

تمثل الفارق الزمني للتفاعل الحاصل للذرات في علبة المحاكاة بين اللحظة t ، واللحظة $dt+t$ إذا تمثل dt قيمة التغير الزمني.

الطريقة المتبعة لإيجاد $dtime$ عند درجة حرارة $T=300 K$ ونصف قطر القص $r_{cut} = 6 A$ هي أن ندخل في برنامجنا القيم الابتدائية السابقة لكل من a ، q_{si} ، q_o ونثبت عدد الخطوات عند القيمة المتحصل عليها $n_{cmd}=40 Pas$ ، ثم نغير في خطوة التفاعل $dtime$ و في كل تغيير نحسب قيمة الطاقة الموافقة لها ، ثم نرسم منحنى تغيرات الطاقة للنظام وإستنتاج قيمة $dtime$ الموافقة لأقل قيمة لطاقة ، وفي الأخير ننشئ بيان تغير الطاقة E بدلالة الخطوة الزمنية للتفاعل $dtime$.

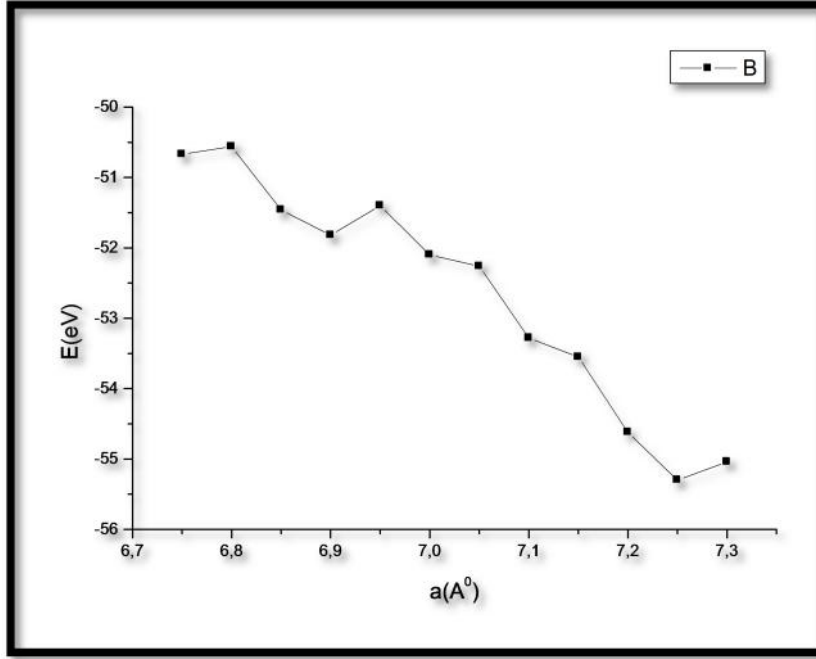


الشكل 4-4: يمثل منحنى تغير الطاقة E بدلالة خطوة التفاعل dtime

النتائج المحصل عليها في الشكل (4-4) تظهر أن أدنى قيمة لطاقة ثابتة في المجال الزمني $[3.10^{-16} - 5.10^{-16}]$

(3). إيجاد قيمة طول الحرف a :

يمثل a طول حرف الخلية المكعبية المراد دراستها ويتم التحكم فيه في برنامجنا بالتعليمة scale وبنفس الطريقة المتبعة لإيجاد عدد الخطوات نجد قيمة a في درجة حرارة $T=300\text{ K}$ ندخل القيم الابتدائية السابقة لكل من q_{Si} ، q_o ونثبت عند القيم n_{cmd} و $dtime$ المحسوبة سابقا و الموافقة لأقل طاقة ، ثم نعطي قيم مختلفة لطول الحرف الخلية وعند كل قيمة ندخلها في برنامجنا نمثل منحنى تغيرات طاقة النظام بدلالة طول الحرف ، ثم نأخذ قيمة طول الحرف الموافقة لأقل قيمة لطاقة ثم ننشأ بيان تغير الطاقة E بدلالة طول الحرف a .



الشكل 4- 5 : يمثل منحنى تغير الطاقة E لنظام بدلالة طول الحرف a

يظهر الشكل (4- 5) أن القيمة لطول حرف الخلية a الموافق لأقل قيمة لطاقة النظام يقدر، نقارن هذه الدراسة بدراسات سابقة أي نقارنها بقيمة a الموجودة في كل من $a=7.25 \text{ \AA}$

المرجع رقم (1) وتمت فيه دراسة المحاكاة بتقنية مونتي كارلو

المرجع رقم(2) وتمت فيه الدراسة بطريقة ab initio لمحاكاة B-كريستوباليت

المرجع رقم (3) وتمت فيه الدراسة بتقنية التحريك الجزيئي

ثم نستنتج مقدار الخطأ النسبي و النتائج موضحة في الجداول الآتية :

	هذه الدراسة	المرجع(1)	الخطأ النسبي(%)
a(A°)	7.25	7.20	7%

الجدول(4-4):يمثل مقارنة قيمة a التي تحصلنا عليها في هذه الدراسة مع قيمة a في المرجع (1)

	هذه الدراسة	المرجع (2)	الخطأ النسبي (%)
$a(A^\circ)$	7.25	7.11	2%

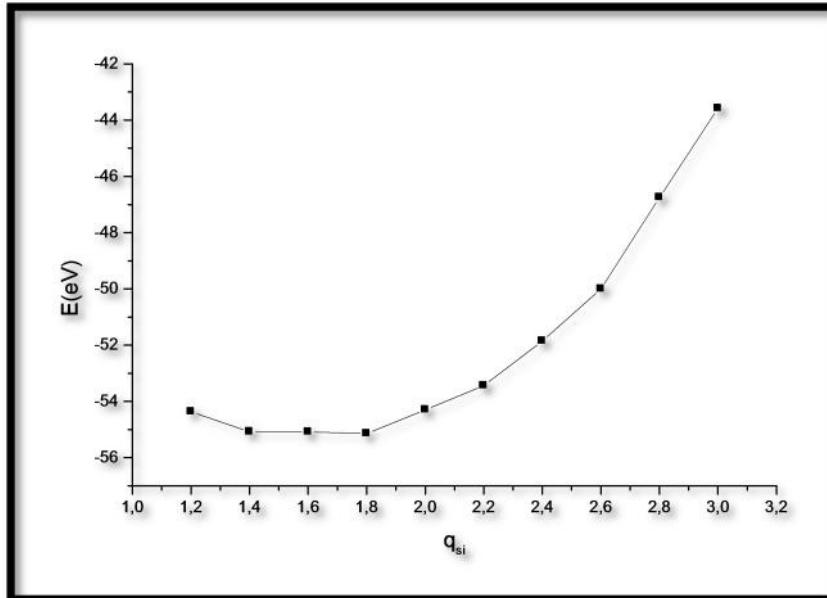
الجدول (4-5): يمثل مقارنة قيمة a التي تحصلنا عليها في هذه الدراسة مع قيمة a في المرجع (2)

	هذه الدراسة	المرجع (3)	الخطأ النسبي (%)
$a(A^\circ)$	7.25	7.13	1.6%

الجدول (4-6): يمثل مقارنة قيمة a التي تحصلنا عليها في هذه الدراسة مع قيمة a في المرجع (3)

(4). إيجاد قيمة q_{Si} :

تمثل q_{Si} شحنة السيليكون الذرة رقم (1) في البرنامج وبنفس الطريقة التي وجدنا بها كل من عدد الخطوات وطول حرف الخلية نجد بها شحنة السيليكون ، أي نأخذ قيمة الشحنة الموافقة لأقل قيمة لطاقة النظام ثم نمثل بيان تغير الطاقة E بدلالة شحنة السيليكون q_{Si} .



الشكل 4-6 : يمثل منحنى تغير الطاقة E لنظام بدلالة شحنة السيليكون q_{Si}

يظهر الشكل (4-6) أن القيمة لشحنة السيلكون q_{Si} الموافق لأقل قيمة لطاقة النظام تقدر $q_{Si} = 1.8e$ ، نقارن هذه الدراسة بدراسات سابقة أي نقارنها بقيمة q_{Si} الموجودة ، في المرجع

رقم (1) وفيه تمت دراسة محاكاة أكسيد السيليسيوم بتقنية مونتي كارلو ، والمرجع رقم (2) وتمت فيه محاكاة أكسيد السيليسيوم بتقنية *ab initio* وذلك بإستعمال كمون TTAM ومن مقارنة دراستنا بالمرجعين السابقين نستنتج قيمة الخطأ النسبي كما يلي :

	هذه الدراسة	المرجع(1)	الخطأ النسبي (%)
q_{Si}	1.80	1.90	5.4%

الجدول(4-7):يمثل مقارنة قيمة q_{Si} التي تحصلنا عليها في هذه الدراسة مع قيمة q_{Si} في المرجع (1)

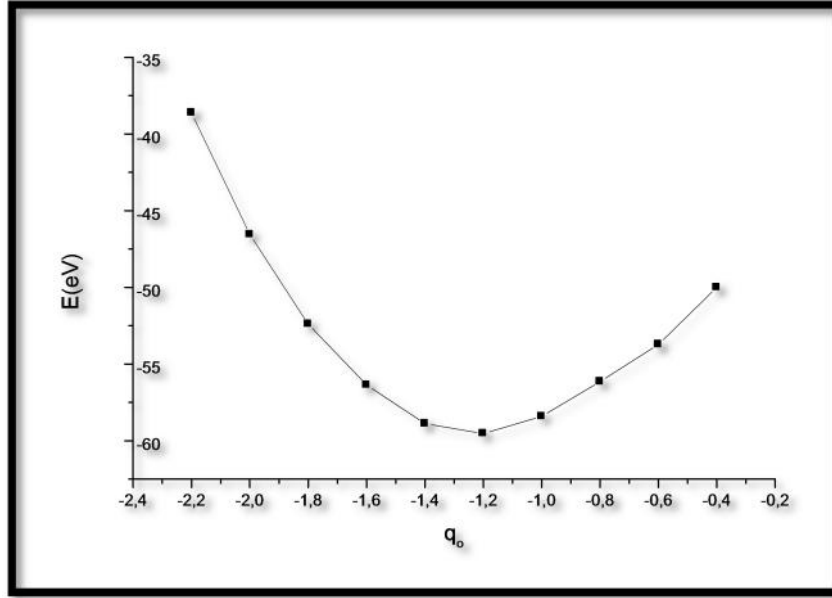
	هذه الدراسة	المرجع(2)	الخطأ النسبي (%)
q_{Si}	1.8	2.4	28%

الجدول(4-8):يمثل مقارنة قيمة q_{Si} التي تحصلنا عليها في هذه الدراسة مع قيمة q_{Si} في المرجع (2)

(5) . إيجاد قيمة q_0 :

تمثل q_0 شحنة الأكسجين والتي توافق الذرة التي نرمز لها في البرنامج بالرقم (2)

وكذا بنفس الطريقة ننشئ بيان تغير الطاقة E بدلالة شحنة الأكسجين .



الشكل 4-7 : يمثل منحنى تغير الطاقة E لنظام بدلالة شحنة السيليكون q₀

من الشكل (4-7) نستنتج أن قيمة شحنة الأكسجين q₀ الموافق لأقل قيمة لطاقة النظام تساوي q₀ = -1.2 e نقارن هذه الدراسة بدراسات سابقة أي نقارنها بقيمة q₀ الموجودة في المراجع السابقة وجدنا مايلي :

	هذه الدراسة	المرجع(1)	الخطأ النسبي (%)
q₀	-1.20	-1.29	7.2%

الجدول(4-9):يمثل مقارنة قيمة q₀ التي تحصلنا عليها في هذه الدراسة مع قيمة q₀ في المرجع (1)

	هذه الدراسة	المرجع(2)	الخطأ النسبي (%)
q₀	-1.20	-1.20	0%

الجدول(4-10):يمثل مقارنة قيمة q₀ التي تحصلنا عليها في هذه الدراسة مع قيمة q₀ في المرجع (2)

VII. الخصائص البنيوية للنظام :

لإستنتاج الخصائص البنيوية للنظام نقارن دراستنا بنموذج ثاني للكمون وهو نموذج BKS إذ يعتبر كمون فعال في نمذجة الأنظمة الزجاجية وإيجاد دوال التوزيع القطري للأزواج الذرية $(O - O)$ و $(Si - O)$ و $(Si - Si)$ وعند نفس القيم للمقادير n_{cmd} ، a ، q_{Si} ، q_o وفي نفس درجة الحرارة ثم نقارنها بدوال التوزيع القطري للأزواج الذرية المتحصل عليها بكمون مورس لخلية عادية وخلية مسترخاة وتعطى عبارة الطاقة لكمون BKS .

$$u(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\beta_{ij} r_{ij}) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

$A_{ij} \exp(-\beta_{ij} r_{ij})$: حسب باولي تمثل الطاقة التفاضلية الناتجة

C_{ij}/r_{ij}^6 : تمثل طاقة التشتت

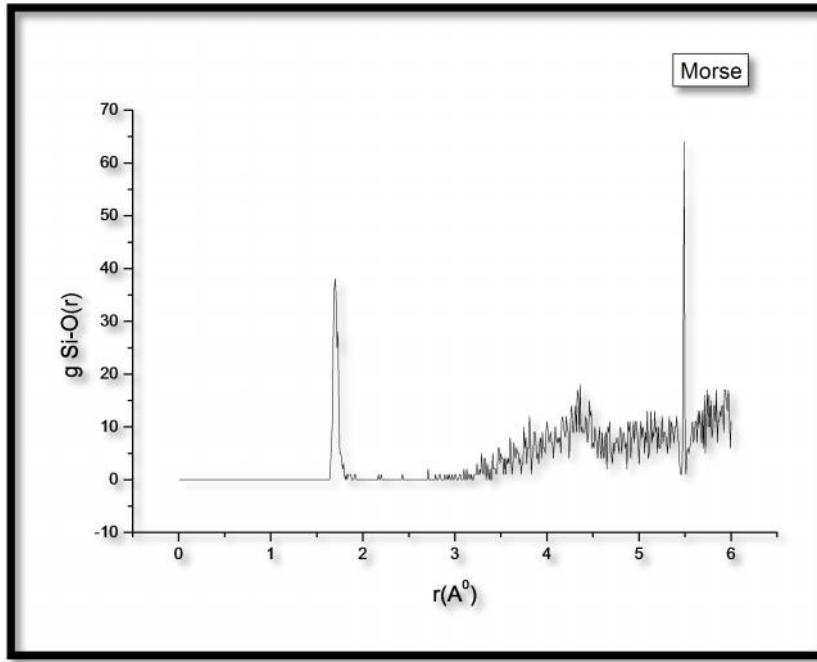
$q_i q_j / r_{ij}$: تمثل الطاقة الكهربائية الساكنة

معاملات كمون BKS

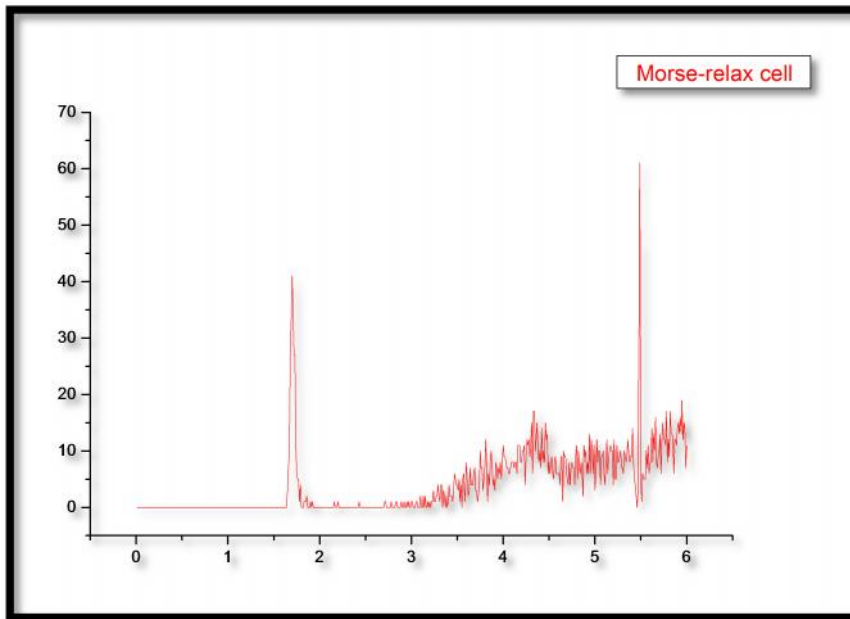
	A_{ij} (ev)	β_{ij} ($A^\circ-1$)	c_{ij} ($evA^\circ6$)	$q_{Si}=2.4$
$O-O$	1388.7730	2.76000	175.0000	$q_o=-1.2$
$Si-O$	180003.7572	4.87318	133.5381	

الجدول(4-11): يوضح معاملات كمون BKS

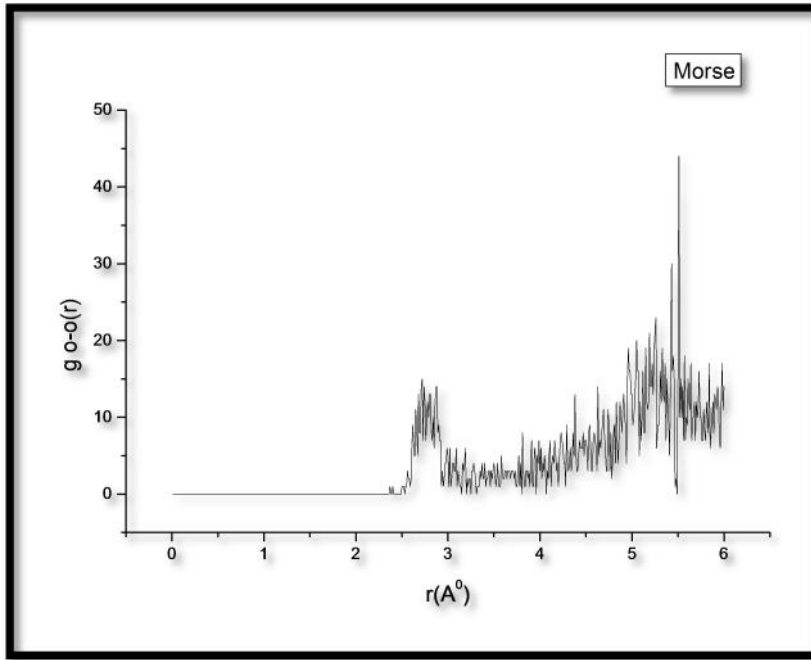
$g(r)$ تمثل دوال التوزيع القطري للأزواج الذرية $(O - O)$ و $(Si - O)$ و $(Si - Si)$ لبنية أكسيد السيليسيوم المحسوبة بكمون مورس لخلية عادية وخلية مسترخاة وذلك عند نفس درجة الحرارة ممثلة في الأشكال التالية (4-8)، (4-9)، (4-10)، (4-11)، (4-12)، (4-13).



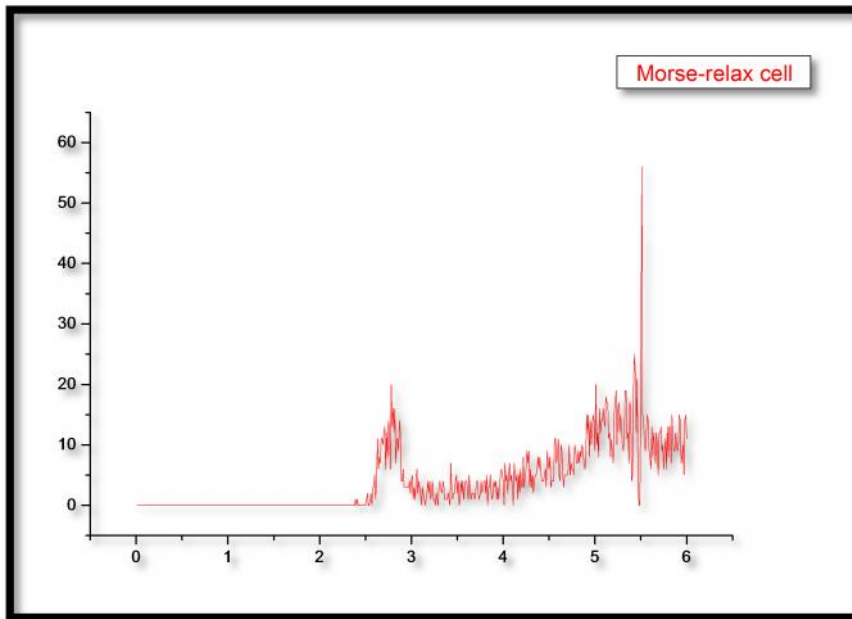
الشكل 4-8 : يمثل دالة التوزيع القطري للأزواج الذرية (Si-O) لبنية السيلكا محسوبة بكمون مورس لخلية عادية



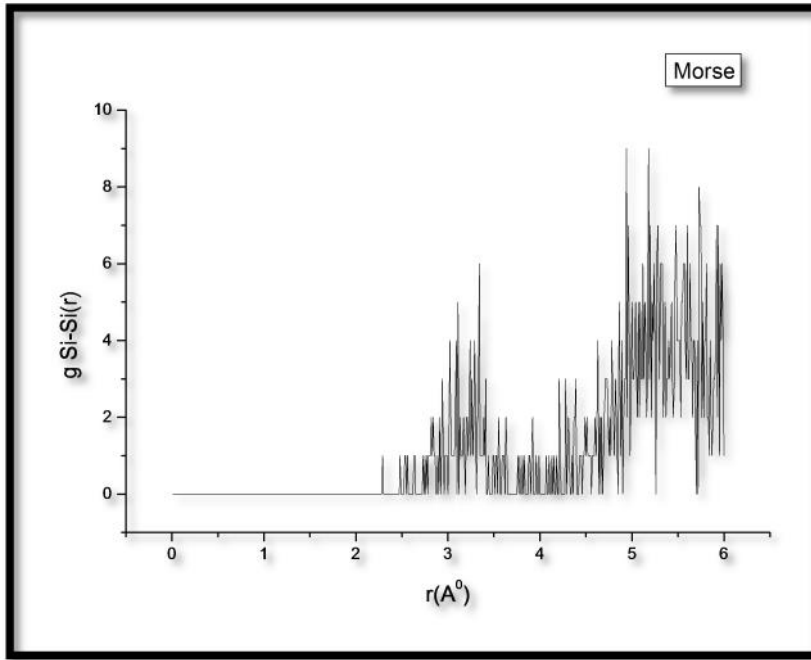
الشكل 4-9 : يمثل دالة التوزيع القطري للأزواج الذرية (Si-O) لبنية السيلكا محسوبة بكمون مورس لخلية مسترخاة



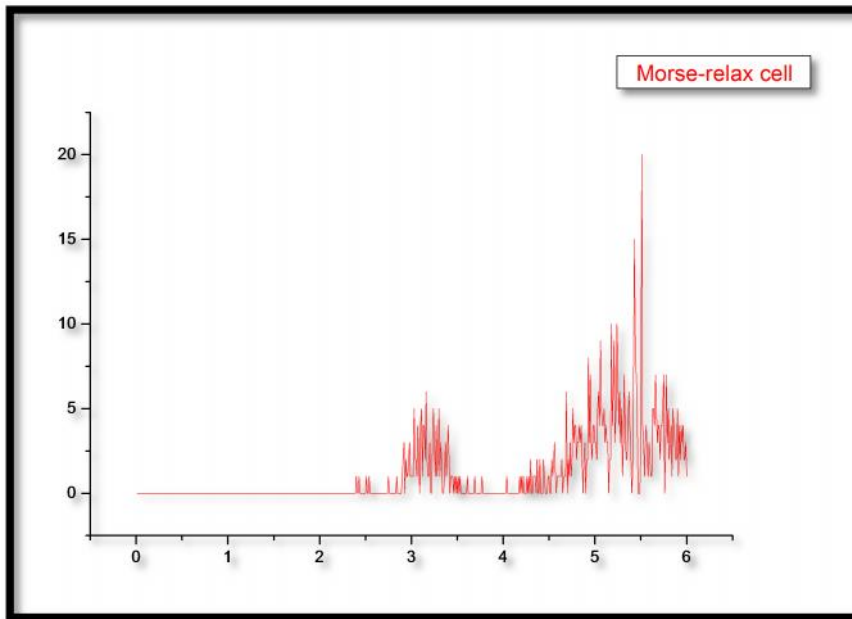
الشكل 4-10 : يمثل دالة التوزيع القطري للأزواج الذرية (O-O) لبنية السيلكا محسوبة بكمون مورس لخلية عادية



الشكل 4-11 : يمثل دالة التوزيع القطري للأزواج الذرية (O-O) لبنية السيلكا محسوبة بكمون مورس لخلية مسترخاة



الشكل 4-12 : يمثل دالة التوزيع القطري للأزواج الذرية (Si-Si) لبنية السيلكا محسوبة بكمون مورس لخلية عادية



الشكل 4-13 : يمثل دالة التوزيع القطري للأزواج الذرية (Si-Si) لبنية السيلكا محسوبة بكمون مورس لخلية مسترخاة

	Si-O	O-O	Si-Si
Md simulation (<i>Morse potentiel</i>)	1.64	2.64	3.11
Md simulation (<i>Morse potentiel</i>) relax cell	1.68	2.7	3.08
MC simulation (<i>Morse potentiel</i>)	1.63	2.62	3.10
MC simulation (<i>Morse potentiel</i>) relax cell	1.65	2.64	3.09
MC simulation (<i>BKS potentiel</i>)	1.58	2.60	3.08
Exprimnt (2)	1.607	2.625	3.057
MD simulation (3)	1.63	2.64	3.20
ab initio simulation (1)	1.601	2.616	3.123

الجدول (4- 12): يمثل مواضع الذرات الأولى لدوال التوزيع القطري (A°) لبنية السيلكا المستعمل في هذه الدراسة المحسوبة بنموذج كمون مورس لخلية عادية وخلية مسترخاة ومقارنة النتائج بقيم المواضع الذرات الأولى لدراسات السابقة

إن الخصائص البنيوية التي تم الحصول عليها في دراستنا هذه ومقارنتها مع النتائج المدرجة في الجدول، تظهر أن المسافات بين الذرات الأكثر تقارباً من بعضها في البنية الزجاجية تلاحظ على شكل قمم، إذا تظهر دوال التوزيع القطري لكل من الأزواج الذرية

$(O - O)$ و $(Si - O)$ و قريبة من بعضها ولها تقريبا نفس شكل الذرات إلا أن الدوال الناتجة عن كمون مورس لخلية عادية تظهر أكثر إنتشاراً و إتساع من الدوال الناتجة عن كمون مورس لخلية مسترخاة .

$(Si - Si)$ نلاحظ أن عدد الذرات المجاورة لذرة السيلكون قليلة ومتواجدة على مسافات متباعدة وغير منتظمة .

نلاحظ أنه من خلال مقارنة نتائج هذه الدراسة مع دراسات سابقة تبين أن إستعمال نموذج كمون مورس ، قادر على توليد بنية زجاجية ونوعية ولها خصائص بنيوية قريبة جدا من النتائج الدراسات السابقة و نلاحظ من الجدول السابق أن قيم مواضع الذرات الأولى للدوال التوزيع القطري للأزواج الذرية ($Si - O$) بإستعمال كمون مورس تقدر $r=1.64 \text{ \AA}$ متقاربة جدا من القيم التجريبية (2) $r=1.607 \text{ \AA}$.

أما بالنسبة للأزواج الذرية ($O - O$) فإن مواضع الذرات الأولى للدوال المحسوبة بكمون مورس $r=2.64 \text{ \AA}$ هي قريبة جدا من القيمة الناتجة عن المحاكاة بطريقة *ab initio* حيث $r=2.616 \text{ \AA}$.

و بالنسبة للأزواج الذرية ($Si - Si$) للدوال المحسوبة بكمون مورس فإن قيم مواضع الذرات الأولى قريبة من القيم التجريبية $r=3.057 \text{ \AA}$.

VIII. خاتمة الفصل الرابع:

لدراسة الخصائص البنيوية لنموذج زجاج السيلكا قمنا في هذا الفصل بالمحاكاة الجزيئية بتقنية التحريك الجزيئي ، ولهذه الدراسة لقد إختارنا خلية مكعبية β -كرستوباليت ولها الخصائص السابقة وقمنا بإستعمال نموذج كمون مورس ومن خلال نتائج حسابتنا تبين لنا أن هذا الكمون يعطي خصائص بنيوية للنموذج ويسمح بتحليل ووصف هذه الخصائص كما أنه قادر على توليد بنية زجاجية من السيلكا قريبة من القيم التجريبية السابقة وتم ذلك بمقارنة دوال التوزيع القطري للأزواج الذرية لكل الثنائيات الذرية .

مراجع الفصل الرابع:

- [1] S.Ispas, T.Chqrpentier, F.Mauri, D.R.Neuville, Structural properties of lithium and sodium tetrasilicate glasses: Molecular dynamics simulations versus NMR experimental and first-principles data, Elsevier (2009), p187
- [2] Ersan Demiralp, Tahir Cabin, Norman T. Huff, William A, New Interatomic Potentials For Silica, California Institute of Technology, Pasadena, California.
- [3] Jon Rifkin, XMD - Molecular Dynamics Program, University of Connecticut , 18 Feb 2011.
- [4] N. EL Jouhari, Les cristaux ioniques, Université Mohammed V-Agdal, p144.
- [5] David C Palmer, Larryw Finger, Russell J Hemley, The high pressure behavior of cristobalite, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (1992), p1.
- [6] Ian P Swaison, Martin T Dove, Molecular dynamics of α - and β -cristobalite, J.Phys: condens. Matter 7(1995) 1771-1788.
- [7] Daniel Herzbach, Comparison of model potentials for molecular dynamics simulation of crystalline silica, Thèse doctorat, Université Mains, Allemand (2004), p11.
- [8] Liping Huang, John Kieffer, Molecular dynamics study of cristobalite silica using a charge transfer three-body potential: Phase transformation and structural disorder, Journal of chiminal physics, volume 118 Number 3, January(2003), p 1487.
- [9] Joa~o F. Justo, M.Z. Bazant, Efthimios Kaxiras, V. V. Bulatov, Sidney Yip, Interatomic potential for silicon defects and disordered phases, PHYSICAL REVIEW B, 0163-1829(1998) PRB 58.
- [10] Chr.Rickwardt, P.Nielaba, M.H.Muser, K.Binder, Path integral Monte Carlo simulations of silicates, Mainz, Germany (February1,2008)

- [11] Pascal Brault, Dynamique moléculaire classique Université d'Orléans.
- [12] رحيم زينب. محاكاة عددية بطريقة مونت كارلو لمادة SiO_2 زجاجية جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2011).