

الترتيب:
الرقم التسلسلي:

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات والعلوم المادة
قسم الفيزياء
رسالة



لنيل شهادة دكتوراه العلوم

فرع: فيزياء

إختصاص: فيزياء المواد

من إعداد الطالبة: الداوي حفصة

الموضوع:

دراسة خصائص بلازما النحاس والفلورين باستخدام
تقنية LIBS و تحديد التركيب الكيميائي لعينة من صخور
منطقة ورقلة باستخدام طرق المطيافية

تناقش يوم: 28 / 02 / 2021

من طرف لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ تعليم عالٍ (جامعة قاصدي مرباح ورقلة)	فتحي خلفاوي
ممتحنا	أستاذ محاضر أ (جامعة الوادي)	مفتاح نسيمة
ممتحنا	أستاذ البحث أ (مركز البحث بغرداية)	قدور عبد المجيد
ممتحنا	أستاذ محاضر أ (المدرسة العليا للأساتذة بورقلة)	سويقات عبد القادر
مساعد المشرف	أستاذ تعليم عالٍ (جامعة قاصدي مرباح ورقلة)	دويس السعيد
مقررا	أستاذ محاضر أ (جامعة قاصدي مرباح ورقلة)	بن مبروك لزهري

2021/2020

الشكر والتقدير

أرفع أسمى آيات الشكر والتقدير للمعلم الكبير الذي رسم طريقنا بالعلم والعطاء والتواضع الكثير إلى من لم يبخل بأي مجهود أو وقت في سبيل إتمامنا لرسالتنا وإكمالنا لمسير الكفاح من أجل تنوير جامعتنا بأطروحات ومذكرات مختلفة ومتنوعة المواضيع. إلى من إستخرت بمعرفته وإستدليلت بأرائه ونهلت من خبراته. إلى الدكتور بن مبروك لزهري الذي مدى لي يد العون فجزاه الله عنا كل خير و أسأل الله عز وجل أن يجعله نبراس هدى ومشعل أمل لكل باحث وطالب علم وأن يوفقه لمتابعة درجته العلم والعطاء.

كما يسرني أن أتقدم بخالص الشكر والتقدير للبروفيسور دويس السعيد على تشجيعه الدائم و مسانذته لعملنا.

كما أشكر اللجنة الكريمة التي قبلت مناقشة رسالتي من أجل أن تنيرها بالملاحظات والمناقشات القيمة لجعلها أكثر كمالاً ومنازاً للبحث العلمي.

بداية:

✓ أتقدم بأجزل آيات الشكر الذي جسد صور العطاء وساهم في بناء العديد من طلبة العلم

فمهما تكلمنا عنه فإننا لا نوفيّه حقّه البروفيسور خلفاوي فتحي ولتقبله ترأس اللجنة.

✓ كل الشكر والتقدير والعرفان للدكتور قدور عبد المجيد على تقبله لمناقشة أطروحتنا

✓ أتوجه بتشكراتي العميقة للدكتورة مفتاح نسيم لتشريفها مناقشة الرسالة.

✓ أتقدم بأسمى عبارات التقدير والإعزاز للدكتور سويقات عبد القادر لمنحه فرصة مناقشة

الأطروحة.

كما أخبر عن شكري وإمتناني لعميد الكلية على دعمه ومساندته الدائمة للبحث العلمي فجزاه الله كل خير.

أتقدم بالشكر والتقدير لمخبر فيزياء الإشعاع والبلازما وفيزياء السطوح (LRPPS) بجامعة قاصدي مرباح موقلة والقائمين عليه لما بذلوه من جهد لإتمام هذا العمل.

كما أتقدم بالشكر والتقدير لزملائنا في مخبر تحليل الصخور والمعادن (CNRS، نانسي، فرنسا) الذين قدموا لنا نظرة ثاقبة ونتائج تجريبية ساعدت بشكل كبير في عملنا.

اهداء

لولاك ربي ما وفقك لإنجاز هذا العمل المتواضع فلك الحمد والشكر كما ينبغي لجلال وجهك وعظيم سلطانك.

أحنني وأتقدم بالشكر والتقدير إلى أمي الغالية التي تعبت وربت وبتعبك حاملة راية المسؤولية رغم مرضها. التي إنتظرت هذا اليوم بفارغ الصبر. التي لم تمل من الدعاء لي بالتوفيق فجزاك الله عنا كل خير. أتمنى لها دوام الصحة و العافية. أدع الله لها بالفردوس الأعلى وأن تشرب من حوض النبي إنه الفعال لما يريد.

إلى أبي العزيز الذي تعب ورعى وساندني طيلة رحلتي العلمية. المحب للعلم و العلماء. أدع الله أن يطيل في عمره ويبارك فيه. وأن يدخله الفردوس الأعلى وأن يشرب من حوض نبيه الكريم. أهدي عملي هذا الى نبضات قلبي بناتي الغاليات اللاتي صبرنا وتحملنا معي من أجل إتمام هذه الرسالة. أسأل ربي أن يحفظهن ويبارك لهن في العمر وأن يجمعني بهن في أعلى درجات الجنة آمين.

إلى كل العائلة إخوتي وأخواتي وإلى كل كبير وصغير دون أن أنسى أي أحد. إلى كمال بن طويلة وأدع الله له بالتوفيق في حياته.

إلى كل الأصدقاء والصديقات. إلى كل الأساتذة والزلاء اللذين جمعني بهم مشواري الدراسي. كما أتوجه بالشكر والتقدير للأستاذ الفاضل والفقيه فلاح لحسن على دعمه وكل ماقدمه لنا من معلومات قيمة وعلى حبه للعلم ونشره.

كما أتوجه بأسمى عبارات الشكر والإمتنان للأستاذ الفاضل المحترم غرياني رشيد على مده يد المساعدة لإنجاز تجاربنا المخبرية. أتوجه بالشكر والاحترام إلى كل الأساتذة اللذين كانوا سببا لما

وصلنا اليه و إلى كل ما قدموه لنا من علم وأخلاقا. كما لا أنسى كل الأساتذة الذين فقدناهم حيث كانوا منار نور لدرج تخطته الظلمات فأزاحوها بعلمهم وأخلاقهم. أدع الله أن يسكنهم فسيح جناته. كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى أساتذة وعمال كلية الرياضيات وعلوم المادة وكلية المحروقات وعلوم الأرض والطاقات المتجددة .

الفهرس

.....	الشكر والتقدير
.....	إهداء
i.....	الفهرس
iv_.....	قائمة الأشكال
v_.....	قائمة الجداول
1.....	المقدمة العامة

الفصل الأول: عموميات حول الليزر و البلازما.

9.....	1-I مقدمة
9.....	2-I الليزر
9.....	1-2-I تعريف الليزر
10.....	2-2-I أسس عمل الليزر
11.....	3-2-I خصائص شعاع الليزر
12.....	4-2-I شروط الإنبعاث الليزري
13.....	5-2-I مكونات جهاز الليزر
14.....	6-2-I أنواع الليزر
14.....	7-2-I إستخدامات الليزر
14.....	3-I التسامي
14.....	1-3-I تعريف التسامي
15.....	2-3-I العوامل المؤثرة علي التسامي
15.....	4 - I البلازما
15.....	1-4-I تعريف البلازما
15.....	2-4-I أشكال البلازما
16.....	3-4-I الخصائص العامة للبلازما
16.....	4-4-I أنواع البلازما
17.....	5-I معادلات التوازن الترموديناميكي في البلازما

- 18.....1-5-I معادلة صاها ودرجة التأين
- 19.....2-5-I تواتر البلازما
- 19.....3-5-I درجة الحرارة
- 20.....6-I أهم المقادير في البلازما
- 21.....1-6-I طول دباي
- 21.....2-6-I طول لاندي
- 21.....7-I قوانين التوازن الترموديناميكي
- 21.....1-7-I قانون توزيع السرعات ماكسويل - بولتزمان
- 22.....2-7-I قانون بولتزمان
- 23.....3-7-I قانون بلانك
- 23.....4-7-I قانون صاها "Eggert" Saha " إيجارت
- 24.....5-7-I قانون جولدمبارج - واج
- 25.....6-7-I قانون إغينيس
- 26.....7-7-I قانون دلتون
- 26.....8-7-I قانون الحياد الكهربائي
- 26.....8-I أنواع التوازن الحراري
- 26.....1-8-I التوازن الحراري الكلي
- 27.....2-8-I التوازن الحراري المحلي
- 27.....3-8-I التوازن المحلي الجزئي
- 27.....4-8-I حالة عدم التوازن
- 28.....مراجع الفصل الاول

الفصل الثاني: خصائص تفاعل الليزر مع المعدن - الاطياف الذرية.

- 35.....1-II مقدمة:
- 35.....2-II تعريف علم الأطياف
- 3-II تقنية مطيافية الليزر (التحليل الطيفي بالليزر) المستعملة لدراسة البنية البلورية للمركب
- 35.....

36.....	4-II أنواع التحليل الطيفي بالليزر.....
36	5-II تقنية LIBS.....
36.....	1-5-II تعريف تقنية LIBS.....
36	2-5-II مبدأ عمل تقنية LIB.....
38.....	3-5-II الآليات الفيزيائية لتقنية LIBS.....
39	4-5-II محاسن ومساوئ تقنية LIBS.....
39.....	1- 4-5-II محاسن تقنية LIBS.....
40.....	2- 4-5-II مساوئ تقنية LIBS.....
40.....	5-5-II التركيب الصناعي لتقنية LIBS.....
42.....	6-5-II المقادير المؤثرة على تفاعل الليزر- معدن في تقنية LIBS.....
43.....	6-II الأطياف الذرية.....
43.....	1-6-II مقدمة.....
43.....	2-6- II تعريف الأطياف.....
44.....	3-6-II أنواع الطيف.....
44.....	4-6-II التعريضات والانتقالات للأطياف.....
49	5-6-II خصائص طيف الشعاع.....
49.....	6-6-II أشكال الخيط الطيف.....
52.....	مراجع الفصل الأول.....
الفصل الثالث: الدراسة التحليلية لطيفي النحاس و الفلورين التجريبي.	
56.....	1-III مقدمة.....
56.....	2-III طرق التشخيص.....
56.....	1-2-III حساب درجة الحرارة.....
56.....	1-1-2-III طريقة لرونز فاوولر ميلن.....
56.....	2-1-2-III طريقة نسبة الشدة بين خطي الطيف.....
57.....	3-1-2-III طريقة الرسم التخطيطي لبولتزمان (حرارة الإثار).....
58.....	4-1-2-III طريقة صاها بولتزمان (حرارة التأين).....

59.....	III-2-3 حساب الكثافة الإلكترونية.....
59.....	III-2-3-1 استعمال تعريض ستارك للإشعاعات الطيفية.....
59	III-2-3-2 استعمال معادلات التوازن الترموديناميكي
59	III-3 الدراسة التحليلية لمركب النحاس ومركب الفلورين.....
59.....	III-3-1 تعريف النحاس.....
60	III-3-2 تعريف الفلورين.....
60.....	III-3-3 دراسة الأطياف التجريبية لبلازما النحاس وبلازما الفلورين.....
60.....	III-3-3-1 تجربة الطيف التجريبي لبلازما النحاس.....
62.....	III-3-3-2 تجربة الطيف التجريبي لبلازما الفلورين.....
	III-3-4 أهم القوانين المستعملة دراسة الأطياف التجريبية لبلازما النحاس
63.....	والفلورين.....
64.....	III-3-5 البرنامج العددي للأطياف النظرية.....
65.....	III-3-6 تحضير قاعدة معطيات الفيزياء الذرية لمركبي النحاس والفلورين.....
	III-3-7 رسم الأطياف النظرية لمركبي النحاس والفلورين وبعض الشوائب
65.....	المحتملة.....
81.....	مراجع الفصل الثالث.....
	الفصل الرابع مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة
	مع استنتاج الطيف النظري لها.
88.....	IV-1 مقدمة.....
88.....	IV-2 دراسة الصخور
88.....	IV-2-1 تعريف الصخور.....
88.....	IV-2-2 أشكال وأحجام الصخور.....
89.....	IV-2-3 أنواع الصخور.....
90	IV-3 تشخيص بنية عينات الصخر بإستعمال الطرق الطيفية.....
90.....	IV-3-1 جمع العينات.....
91.....	IV-3-2 تحضير العينات للدراسة.....

92.....	4-IV طرق التحليل الطيفي المستخدمة في دراسة عينة الصخر
92.....	1-4-IV التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء (diffractogrammes)
98.....	2-4-IV تقنيات مطيافية التحليل بالأشعة السينية
113.....	3-4-IV تقنية المجهر الإلكتروني الماسح
114.....	5-IV رسم الطيف النظري للعينة المدروسة
121.....	مراجع الفصل الرابع
125.....	الخلاصة العامة

قائمة الجداول

رقم الجدول	الصفحة
الفصل الثاني خصائص تفاعل الليزر مع المعدن - الاطياف الذرية .	
الجدول (II -1): أنواع الليزر المستعمل في تقنية LIBS.....	41
الفصل الثالث الدراسة التحليلية لطيفي النحاس و الفلورين التجريبي.	
الجدول (III -1): المقادير التجريبية	62
الجدول (III - 2): جدول المقارنة بين الأطياف النظرية و التجريبية.....	69
الجدول (III-3): معطيات الفيزياء الذرية للإنتقالات المختارة.....	70
الجدول (III-4): معطيات الفيزياء الذرية للإنتقالات المختارة للطيفين المختارين.....	71
الجدول (III-5): المعطيات الذرية الخاصة بالإنتقالات لكل من الفلور و الكالسيوم.....	78
الجدول (III-6): الشدات النظرية لكل من الفلور و الكالسيوم	79
الجدول (III-7): الشدات التجريبية لكل من الفلور و الكالسيوم	79
الفصل الرابع مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة مع إستنتاج الطيف النظري لها.	
الجدول (IV-1): المجاميع الوظيفية الموافقة لأشرطة الإمتصاص لطيف العينات.....	97
الجدول (IV-2): المركبات والزوايا الحيود الموافقة للعيينة.....	105
الجدول (IV-3): النتائج البنوية لمركبات العينة المتحصل عليها من برنامج HighScore.....	107
الجدول (IV-4): نتائج التحليل الكيميائي للعيينة المدروسة بواسطة الفلورة (XRF).....	111
الجدول (IV-5): عدد الإنتقالات الطيفية.....	115

قائمة الأشكال

رقم الشكل الصفحة

الفصل الأول عموميات حول الليزر والبلازما

- الشكل (1-I) : الأطوال الموجية للتحليل الضوئي باستخدام الموشور.....9
- الشكل (2-I) : عملية الإصدار و الإمتصاص.....10
- الشكل (3-I) : كيفية إنبعاث الفوتون.....11
- الشكل (4-I) : إصدار الفوتونات الناتجة عن إثارة الذرة.....12
- الشكل (5-I) : تصنيف البلازما.....16

الفصل الثاني خصائص تفاعل الليزر مع المعدن - الاطياف الذرية

- الشكل (1-II) : مراحل تكوين البلازما.....37
- الشكل (2-II) : تركيب تقنية LIBS.....38
- الشكل (3-II) : التحليل الطيفي المستحث بالليزر.....42
- الشكل (4-II) : التمثيل التخطيطي للحالة المثارة وغير المثارة للذرة.....44

الفصل الثالث الدراسة التحليلية لطيفي النحاس و الفلورين التجريبي.

- الشكل (1-III) : رسم تخطيطي يوضح عملية التسامي وتسجيل الطيف التجريبي.....61
- الشكل (2-III) : الطيف التجريبي الناتج عن بلازما النحاس.....61
- الشكل (3-III) : رسم تخطيطي لعملية التسامي بالليزر لمادة الفلورين.....62
- الشكل (4-III) : الطيف التجريبي الناتج عن بلازما الفلورين.....63
- الشكل (5-III) : مخطط توضيحي للبرنامج العددي.....64
- الشكل (6-III) : الطيف النظري للنحاس CuI.....66
- الشكل (7-III) : الطيف النظري لنحاس CuII.....66
- الشكل (8-III) : الطيف النظري للازوات NI.....67
- الشكل (9-III) : الطيف النظري للهيدروجين HI.....67
- الشكل (10-III) : الطيف النظري لأكسجين OI.....68
- الشكل (11-III) : الطيف النظري للكربون CI.....68
- الشكل (12-III) : تصنيف البلازما.....73

- 74.....الشكل(III-13): الطيف النظري للفلور FI
- 74.....الشكل(III-14): الطيف النظري لكسيوم CaI
- 75.....الشكل (III-15): الطيف النظري للكسيومCaII
- 75.....الشكل (III-16): الطيف النظري للازوتN I
- 76.....الشكل(III-17): الطيف النظري للأكسجينO I
- 76.....الشكل(III-18): الطيف النظري للأكسجينOII
- 77.....الشكل (III-19): الطيف النظري للهيدروجين HI
- 77.....الشكل(III-20): تحديد بعض العناصر الكيميائية المشعة

الفصل الرابع مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

مع إستنتاج الطيف النظري لها.

- 90.....الشكل(IV-1): تصنيف الصخور
- 90.....الشكل(IV-2): الإحداثيات الجغرافية لموقع العينات
- 92.....الشكل (IV-3): جميع الإجراءات المتخذة لتحضير العينات
- 93.....الشكل (IV-4): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء
- 94.....الشكل (IV-5): مخطط مسار الأشعة تحت الحمراء في مطياف الأشعة تحت الحمراء
- 94.....الشكل(IV-6): صورة أدوات طحن الخليط
- 95.....الشكل(IV-7): المكبس ولواحقه المستعمل في تقنية الأشعة تحت الحمراء
- 95.....الشكل(IV-8): جهاز مطيافية الإمتصاص ما تحت الحمراء بتحويل فورييه
- 96.....الشكل(IV-9): طيف الأشعة تحت الحمراء للعينه
- 98.....الشكل(IV-10): التحولات الطورية للكوارتز
- 98.....الشكل (IV-11): التأثيرات المختلفة لتفاعل الأشعة السينية مع المادة
- 100.....الشكل (IV-12): قانون براغ
- 100.....الشكل (IV-13): عمل مطياف حيود الأشعة السينية
- 102.....الشكل(IV-14): نموذج لعينة تم تحضيرها للقياس بواسطة تقنية إنعراج الأشعة السينية
- 103.....الشكل(IV-15): جهاز إنعراج الأشعة السينية المستعمل لدراسة العينات

- الشكل (16-IV): واجهة البرنامج المستخدم في تحليل نتائج مخططات إنعراج الأشعة السينية
104.....
- الشكل (17-IV): مخطط إنعراج الأشعة السينية للعينة المدروسة.....
105.....
- الشكل (18-IV): النسب المئوية للمركبات في العينة.....
108
- الشكل (19-IV): صورة فوتوغرافية لعينة مجهزة للقياس.....
110.....
- الشكل (20-IV): جهاز الفلورة بواسطة الأشعة السينية.....
110.....
- الشكل (21-IV): المجهر الإلكتروني الماسح.....
113.....
- الشكل (22-IV): نتائج تقنية MEB للعينة المدروسة.....
114.....
- الشكل (23-IV): الطيف النظري للألمنيوم Al.....
116.....
- الشكل (24-IV): الطيف النظري للكالسيوم Ca.....
116.....
- الشكل (25-IV): الطيف النظري للحديد Fe.....
117.....
- الشكل (26-IV): الطيف النظري للهيدروجين OI.....
117.....
- الشكل (27-IV): الطيف النظري للسيليكون Si.....
118.....
- الشكل (28-IV): الطيف النظري للكربون C.....
118.....
- الشكل (29-IV): الطيف النظري للعينة المدروسة.....
118.....

المقدمة العامة

المقدمة العامة

يتميز العصر الحالي بسيطرة العلوم التكنولوجية الحديثة على كل مجالات الحياة وعلى مصير وتقدم الشعوب والأمم. حيث يعتبر علم فيزياء البلازما مفتاح التكنولوجيا، وهذا راجع لأسباب كثيرة من بينها البلازما الأكثر شيوعا في الكون بنسبة % 99. كما أن لها نظام ديناميكي تتحكم به القوى الكهرومغناطيسية. يحظى هذا العلم بالإهتمام الكبير وذلك لزيادة إستخداماته وتطبيقاته النظرية والعلمية في شتى مجالات الصناعة الكثيرة من بينها الصناعة الطبية، فصل النظائر، الحصول على غازالأوزون، الطلاء وتنظيف الأسطح المعدنية، تقنيات الطباعة، اللحيم، التقطيع، تطوير أجهزة الإتصال، تصنيع السيراميك الطبي، تصنيع شاشات العرض إلى غيره من التطبيقات. كما بات علم فيزياء البلازما مصدر للطاقة البديلة في الحياة اليومية.

أعتقد القديما بأن الكون يتألف من أربعة عناصر أساسية وهي: الأرض، الماء، الهواء والنار. حيث تعتبر البلازما الحالة الرابعة وهي النار. إن أول من أطلق مصطلح الحالة الرابعة للمادة هو العالم -كروكس- عام 1879م لوصف القسم المتأين من الانفراغات الغازية، وقد علل مصطلحه هذا على الشكل التالي تتحول المادة الصلبة بالتسخين الى الحالة السائلة وبإستمرار التسخين تتحول إلى غاز وبإستمراره يحصل تأين الذرات المكونة للغاز وعندما تبلغ الحرارة مقدار أكبر من 100000 كلفن تصبح المادة متأينة تماما وهذه الحالة الرابعة للمادة. ثم إكتشف العالم جوزيف طومسون خصائص وطبيعة البلازما عام 1897م. أما مصطلح البلازما فهو يوناني الأصل (*ασμαλπ*) ويعني شئ مكون وفق نظام معين. فقد أستخدم للمرة الأولى من قبل لانغميور (I- Langmiur) عام 1923م للدلالة على غاز مضئ يحوي إلكترونات وعدة أنواع من الأيونات وبعض الذرات المعتدلة. وفي وقت لاحق عام 1929م، وضع العالمان لانغميور وتونكس وصفا للبلازما بأنها مائع شبه معتدل كهربائيا ومكون من جزيئات مشحونة وأخرى معتدلة وهي تسلك سلوكا جماعيا [1].

كما يمكننا الحصول على البلازما بعدة طرق من بينها طريقة التسامي بواسطة تسليط أشعة الليزر على مادة ما. ومنه نتحصل على طيف البلازما المستحثة بالليزر الذي يسمح بتحديد التركيب الكيميائي للمادة.

يهدف علم الأطياف إلى دراسة البنية الذرية والجزيئية للذرات والجزيئات. وذلك من خلال المعرفة الجيدة لمكانيك الكم والإلكتروديناميك ومقارنة نتائجها النظرية مع المعرفة التجريبية للذرات والجزيئات. أي المعرفة للانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين مستويات الطاقة الذرية

أوبين مستويات الطاقة الإلكترونية الجزيئية أو مستويات الطاقة الإهتزازية، الدورانية، والإهتزازية الدورانية. يمكن الإستفادة بصورة واسعة من الفيزياء الذرية والجزيئية في التطبيقات العملية الفيزيائية منها: منابع الإضاءة أو في التطبيقات العملية الكيميائية مثل: التحليل الطيفي الدقيق طيف نووي مغناطيسي، طيف الأشعة تحت الحمراء... الخ [2].

لدراسة الأطياف الصادرة عن البلازما نستخدم عدة تقنيات التي تمكننا من معرفة التركيب الكيميائي للعناصر المعروفة والمجهولة الموجودة في الطبيعة. بتطور العلم الحديث تم تطوير تقنيات مطيافية. فمن بين هذه التقنيات **مطيافية الأشعة تحت الحمراء**، حيث تم إكتشاف الأشعة تحت الحمراء لأول مرة في عام 1800م بواسطة ألسير ويليام هيرشيل. أول قياس لأطياف الأشعة تحت الحمراء كان في عام 1881م، بواسطة العالم أبني وفستنج بإستخدام ألواح تصوير فوتوغرافي. تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء (Infrared spectroscopy) هي أحد فروع علم الأطياف الذي يتعامل مع المنطقة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي. أشهرها مطيافية الإمتصاص (Absorption spectroscopy)، حيث يمكن إستعمالها في تحديد هوية المركبات، وذلك بالتعرف على الروابط الوظيفية ومنه يمكن التعرف على التركيب الكيميائي. عند الحصول على الطيف للمركب فإنه يكون خاص به. أي مثل الصورة أو البصمة الخاصة به تميزه عن باقي المركبات الأخرى. نجد نطاق الأشعة تحت الحمراء يمتد من (400 إلى 4000cm^{-1}).

تعتمد **تقنية مطيافية الأشعة السينية** على الأشعة السينية أو أشعة إكس (X-rays) التي هي جزء من الطيف الإلكتروني مغناطيسي. والتي تمتلك طول موجة تتراوح بين (0.01 - 10)نانو متر، فهي أقصر من طول موجة الطيف المرئي ولكنها في المقابل تمتلك توتر عالي منه (3.10^{16} - 3.10^{19}) فولط. وهذا ما يضعها في المنطقة بين أشعة غاما و الأشعة فوق البنفسجية (ultraviolet light). أول من درسها هو العالم الألماني ويليام رونتجن عام 1895م. ولكنه ليس أول من إكتشفها فقد تم إصدار هذه الأشعة من أنبوب كروكس (Crookes tubes) الذي تم إختراعه سنة 1875م. من أجل دراسة التركيب البنوي بواسطة مطيافية الأشعة السينية لأي مركب يجب إستخدام تقنيتين وهما تقنية حيود الأشعة السينية (DRX) وتقنية فلورية الأشعة السينية (XRF). **تقنية حيود الأشعة السينية (DRX)** (قانون براغ) بواسطة الأشعة السينية قام العالمان لاوي وبراغ بدراسة البنية البلورية. بنيت فكرة الإستخدامات العديدة للأشعة السينية في تحليل الترتيب البنائي الذري للحالة الصلبة على حقيقة أنه يحدث للفوتونات المستخدمة حيود

عند تفاعلها مع الأنظمة (مراكز الحيود) التي تكون مرتبة بشكل منتظم. كما يمكن الحصول على معلومات إضافية عن التركيب، أيضا بواسطة حيود أنواع أخرى من الإشعاعات مثل الأشعة الإلكترونية والأشعة النيوترونية. في جميع الحالات يجب أن تكون الأطوال الموجية للإشعاع المستخدم في المدى من (0.1 إلى 10 أنجستروم). **تقنية فلورية الأشعة السينية (X- fluorescence ray)** التي يرمز لها بـ (XRF) هي ظاهرة فحواها إنبعث ضوء من المادة عند سقوط ضوء آخر ذي طاقة عالية، كما يحدث مع عنصر الفلور ولذلك أشتقت إسم الظاهرة منه. وتنتهي عملية الفلورية بمجرد توقف سقوط الضوء الخارجي. كما تعتمد هذه التقنية على تفاعل الأشعة السينية مع إلكترونات ذرات العينة، وتستخدم في تحديد تركيز العناصر الكيميائية المكونة للعينة سواء كانت ذات تركيز عالي العناصر الرئيسية أم ذات تركيز منخفض العناصر النادرة [7].

تعتبر **تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)** من أبرز التقنيات التي تقوم بالكشف عن الذرات المشكلة للعناصر حيث تعطي صورة واضحة عن العينة المدروسة.

وأخيرا **تقنية LIBS** (spectroscopie de rupture ou claquage induit par laser) ، كذلك تدعى بـ LIPS (spectroscopie sur plasma induit par laser)، أو بالإسم (spectroscopie d'Allumage lase LSP) وهي تقنية التحليل المتعدد للعناصر في أي حالة من حالات المادة (الصلب، السائلة، الغازية). ذات التركيب التجريبي البسيط. حيث النبض الموضعي لليزر على سطح المعدن يؤدي إلى تكوين البلازما بظاهرة التسامي، يمكن تحليل الضوء المنبعث بواسطة المطيافية. يساعد التحليل الطيفي للأطياف المنبعثة من تحديد العناصر المكونة للمعدن. تطورت تقنية LIBS بسرعة خلال العقود الثلاثة الماضية، مما أدى إلى جعلها تقنية تجارية حتى عام 2000م حيث نشر العديد من روادها أعمالا من بينهم (Adrain et Watson, 1984; Cremers et Radziemski, 1987; Radziemski et Cremers, 1989; Radziemski, 1994; Lee et al. (1997). كما أنها دخلت بصورة كبيرة في المخابر الصناعية وذلك راجع للمزايا التي تتميز بها من البساطة وسرعة ودقة التحليل .

من أجل الفهم الجيد لعملية التسامي بالليزر وتشخيص البلازما الناتجة عنها. قامت عدة دراسات وبحوث تجريبية ونظرية بدراسة البلازما الناتجة عن الليزر باستخدام تقنية LIBS من أجل حساب بعض المقادير الفيزيائية (درجة الحرارة والكثافة الإلكترونية وطول دباي وتردد البلازما

([4,5,6]. الهدف من عملنا هو دراسة بلازما ناتجة عن عنصر واحد مثل النحاس وبلازما ناتجة عن مزيج من العناصر مثل مركب الفلورين الذي يتكون من عنصر الفلور و الكالسيوم. وذلك باستخدام ليزر من نوع نوديوم ياك و طول موجي 1064 نانومتر اعتماداً على تقنية LIBS. حيث سنقوم بحساب درجة الحرارة والكثافة الإلكترونية، كما سيتم تحديد وحساب نسب تواجد العناصر المشعة للوسط .

كما سنقوم ولأول مرة على مستوى الجامعة بدراسة عينة صخرية من منطقة ورقلة، وذلك من أجل تحديد التركيب الكيميائي لها بإستعمال طرق التحليل الطيفي وهي: إنعراج الأشعة السينية (DRX)، فلورة الأشعة السينية (XRF)، مطيافية إمتصاص الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و تقنية المجهر الإلكتروني الماسح. وبالإعتماد على نتائج تقنية (MEB) سنقوم بإستنتاج الطيف النظري لـ LIBS للعينة المدروسة بغية دمج الجانب النظري بالجانب التجريبي . من أجل التطرق بدقة للتقنيات السابقة قمنا بتقسيم الأطروحة إلى أربعة فصول على النحو التالي:

الفصل الأول قمنا بتقديم عموميات حول الليزر تعريفه، خصائصه، شروط إنبعائه، مكوناته أنواعه وإستخداماته. كما قمنا بتعريف التسامي وذكر العاملين اللذين يؤثران فيه. ثم تطرقنا للبلازما تعريفها، خصائصها، أنواعها، معاملاتهما. وفي الأخير قمنا بشرح قوانين التوازن الترموديناميكي للبلازما وأنواعه.

وفي الفصل الثاني تم شرح مطيافية تقنية LIBS المستخدمة في دراسة ومعرفة مركبات المواد، حيث تم تعريف مبدأ تقنية LIBS وذكر محاسنها و مساوئها والأجهزة الداخلة في تركيبها، والعوامل المؤثرة في تفاعل الليزر مع المعدن. ثم التطرق للأطياف الذرية مع ذكر أنواعها و التعريضات التي تحويها أشكال الخطوط . وفي آخر الفصل تحدثنا عن دوال أشكال خط الطيف أما الفصل الثالث فهو الجزء العملي من رسالتنا حيث قمنا بشرح تجربتين الأولى من أجل تحليل عينة من النحاس الذي يعتبر من أهم المعادن على سطح الأرض. فدراستها مستمرة إلى غاية 2015م التي درست من طرف M.S.Mahde et al [4]. و التجربة الثانية لعينة من الفلورين التي أنجزت من طرف Y . Foucaud et al [7]. حيث تم تشخيص بلازما النحاس والفلورين في الهواء باستخدام ليزر (Nd: YAG) النبضي. وذلك باستخدام تقنية LIBS. أطياف الإنبعاث الضوئي تم الكشف عنها باستخدام المحلل الطيفي، حيث أستخدمت لإستخراج درجة حرارة البلازما وحساب كثافة الإلكترونات للوسط. حيث قمنا بمقارنة الأطياف التجريبية الناتجة

مع الأطياف النظرية. و برسم الأطياف النظرية بواسطة برنامج رقمي أعدى بلغة الفورترن وذلك إعتمادا على قاعدة المعطيات للفيزياء الذرية حيث تم تحديد العناصر المشعة في الوسط وقياس درجة الحرارة والكثافة الإلكترونية، ونسب تواجد بعض العناصر في الوسط المدروس. تضمن آخر فصل وهو الفصل الرابع تعريف وتصنيف أنواع الصخور. كما تم دراسة ثلاث عينات من صخور منطقة ورقلة، كما تم عرض نتائج أحد هذه العينات. حيث تمكنا من التعرف على مركباتها وتراكيزها، وذلك بإستخدام تقنيات التحليل الطيفي وهي تقنيتا إنعراج (حيود) وفلورة الأشعة السينية، تقنية الأشعة تحت الحمراء، وتقنية المجهر الإلكتروني الماسح (MEB). كما تمت مناقشت جل النتائج المتحصل عليها وإستخلاص أغلب المركبات الداخلة في التركيب . وفي نهاية الفصل تمكنا من إستنتاج الطيف النظري LIBS للعينة المدروسة. سنعرض في نهاية الأطروحة أهم النتائج المتحصل عليها خلال الدراسة وأبرز الملاحظات التي تم إستنتاجها في خلاصة عامة، مع ذكر آفاقا مستقبلية مستوحات من خلال ما توصلنا إليه في دراستنا.

مراجع المقدمة العامة

- [1] و. م. صهيوني، مقدمة في فيزياء البلازما، سلطنة عمان، (2006).
- [2] م. ا. بطل، الفيزياء الذرية والجزيئية، مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية، (1410هـ-1989م).
- [3] ص. م. متولي، الاشعة السينية الفوائد والمخاطر، مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية KACST، (2015-1437).
- [4] M.S.Mahde, A. H. Ali, M.H. Hussein ;Diagnostic Study of Copper Plasma in Air by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS); Engineering and Technology Journal, vol. 33, no 5 Part (A) Engineering, p. 1002-1008, (2015).
- [5] A.K. Hussain, A. Abd Al-Razzaq; Plasma characteristics of Ag:Al alloy produced by fundamental and second harmonic frequencies of Nd:YAG laser; Iraqi Journal of Physics, vol. 14, no 31, p. 205-214, (2016).
- [6] K. Aadim; Characterization of Laser induced cadmium plasma in air;Iraqi Journal of Science, Vol 56, No.3B, pp: 2292-2296,(2015).
- [7] Y. Foucaud, C. Fabre, B. Demeusy, I. V Filippova, and L. O. Filippov ; Optimisation of fast quantification of fluorine content using handheld laser induced breakdown spectroscopy; Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc., vol. 158, p. 105628, (2019).

الفصل الأول

عموميات حول الليزر

و البلازما

عموميات حول الليزر و البلازما

1-I مقدمة:

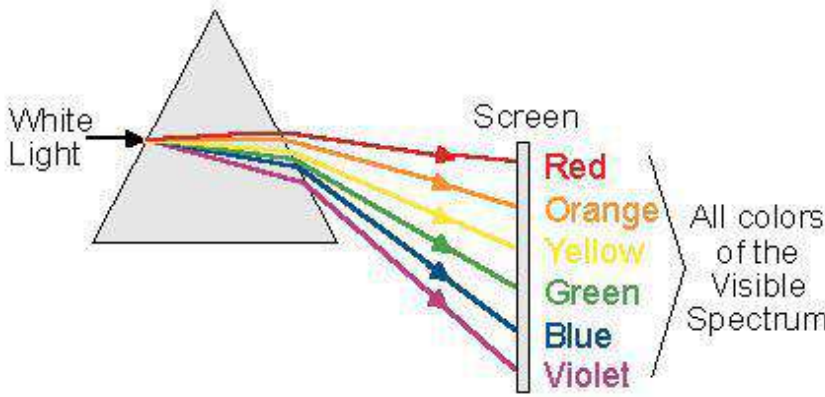
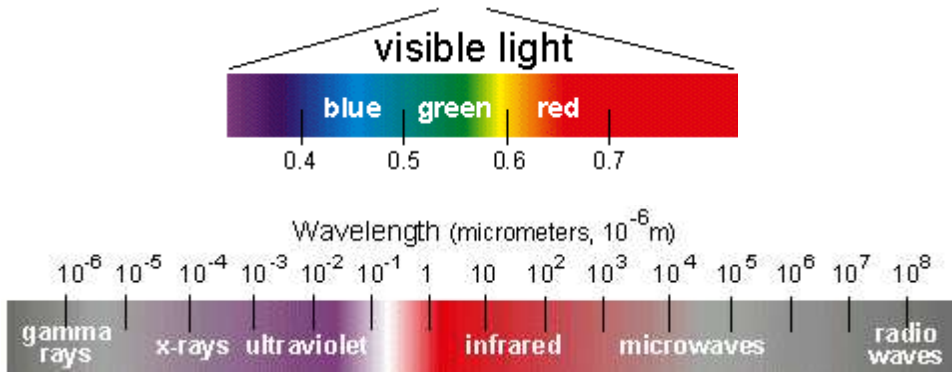
الليزرات هي أجهزة تولد أو تضخم الإشعاعات ذات الترددات الواقعة في مجال الأشعة تحت الحمراء (infrared)، المرئي أو ما فوق البنفسجي (ultraviolet) من الأمواج الكهرومغناطيسية. تعمل الليزرات بإستخدام المبدأ العام الذي إخترع أساسا لترددات الأمواج الميكروية (Microwaves) حيث كان يدعى بالميزر (Maser) وقد جاء هذا الإسم من الأحرف الأولى للكلمات اللاتينية وتعني الأمواج الميكروية المضخمة بفعل الإصدار المتعرض للإشعاعات. وعندما يطال هذا الفعل الترددات الضوئية يصبح عندها ليزر [1]. دخلت أشعة الليزر في العديد من المنتجات التكنولوجية بتقنيات كثيرة ومتنوعة من بينها تقنية LIBS التي تعمل على توليد البلازما. تطلق حالة البلازما على المادة أثناء وجودها بدرجة عالية من التأين [2]. سنقوم في هذا الفصل بتقديم عموميات حول الليزر والبلازما كما سنقوم بشرح قوانين التوازن الترموديناميكي للبلازما وذكر أنواعه.

2-I الليزر :

1-2-I تعريف الليزر :

الليزر هو مصدر لتوليد الضوء المرئي وغير المرئي، والذي يتميز بمواصفات مميزة لا توجد في الضوء. الذي تصدره بقية مصادر الضوء الطبيعية والصناعية. جاءت تسمية كلمة ليزر LASER من الأحرف الأولى لفكرة عمل الليزر والمتمثلة في الجملة التالية (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) التي تعني تكبير الضوء بواسطة الإنبعاث الإستحثاثي للإشعاع الكهرومغناطيسي . وأيضا تعني تضخيم الضوء بإنبعاث الإشعاع المحفز وهو عبارة عن حزمة ضوئية ذات فوتونات تشترك في ترددها وتتطابق موجاتها بحيث تحدث ظاهرة التداخل البناء بين موجاتها لتتحول إلى نبضة ضوئية ذات طاقة عالية. يمثل الشكل (1- I) الأطوال الموجية والألوان المكونة للليزر [3].

عموميات حول الليزر و البلازما



الشكل (1-I) : الأطوال الموجية الناتجة عن التحليل الضوئي باستخدام المطياف [3] .

لقد تنبأ بوجود الليزر العالم ألبرت أينشتاين في 1917 م. حيث وضع الأساس النظري لعملية الإنبعاث الإستحثاثي (stimulated emission). وتم تصميم أول جهاز ليزر في عام 1960م بواسطة العالم ميمان (T.H. Maiman) بإستخدام بلورة الياقوت ويعرف بليزر الياقوت [4] .

2-2-I أسس عمل الليزر:

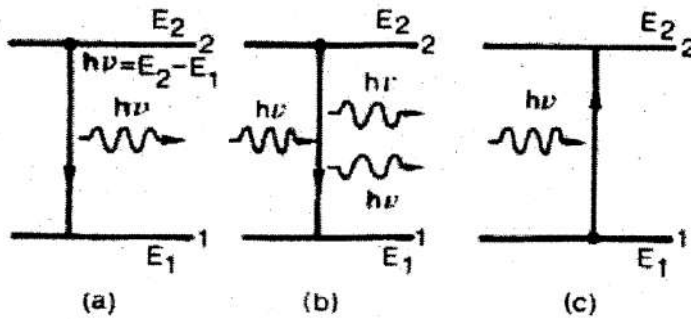
يقوم تشغيل وعمل الليزر على ثلاث ظواهر أساسية تحدث عندما تتفاعل موجة كهرومغناطيسية مع المادة. وهي الإصدار التلقائي، الإصدار المتحرض وعملية الإمتصاص [1].

1. في عملية الإصدار التلقائي تصدر الذرة فوتوناً أثناء إنتقالها من المستوي رقم 2 الى المستوي رقم 1.

عموميات حول الليزر و البلازما

2. في عملية الإصدار المتحرض يحرض الفوتون الوارد الذرة للانتقال من المستوي رقم 2 إلى المستوي رقم 1 ومن ثم نحصل على فوتونين (الفوتون المحرض والفوتون المتحرض).
3. أما في عملية الإمتصاص فإن الفوتون الوارد يمتص لنقل الذرة من المستوي رقم 1 إلى المستوي رقم 2.

يمثل الشكل (2-I) عمليتي الإصدار والإمتصاص.



(a) إصدار تلقائي (b) إصدار متحرض (c) امتصاص

الشكل (2-I) : عملية الإصدار والإمتصاص [1].

3-2-I خصائص شعاع الليزر:

يتميز الليزر بعدة خصائص نذكر منها :

أحادي اللون: شعاع الليزر ضوء أحادي اللون لأن موجاته لها التواتر نفسه تقريباً ضمن مجال طيفي ضيق جداً مما يسبب في إصدار ضوء على درجة عالية من النقاء الطيفي، وهذا يعطي لون محدد لضوء الليزر [5].

توازي الحزم الضوئية (الإتجاهية): يعني أن التشتت أو التفريق في الحزمة يكون معدوماً، كما أنها تكون مركزة بطبيعتها دون الحاجة لإستخدام عدسات. وقطرها قد يصل إلى أقل من قطر الدبوس ويمكنها أن تُرسل إلى مسافات طويلة بفقد قليل في الطاقة خصوصاً إذا إنعدم وجود مواد ممتصة في مسارها [3].

عموميات حول الليزر و البلازما

الترابط: يكون الترابط بين موجات الحزمة الواحدة عالي جداً ومتزامن وهذا ما يساعد الموجات الضوئية أو الفوتونات في تقوية بعضها البعض لتعطي طاقة و قدرة عالية للحزمة الواحدة وهذا الترابط إما أن يكون بناءً أو هداماً.

الشدة الضوئية: شدة الشعاع تكون عالية ومركزة في حزمة ذات قطر ضيق.

مدة دوام النبضة القصيرة: بواسطة تقنية خاصة تدعى تثبيت النمط يمكن إنتاج نبضات ضوئية مدة دوامها تساوي تقريباً مقلوب عرض خط الانتقال الليزري من المستوي رقم 2 إلى المستوي رقم 1 [1].

السطوع: يعرف سطوع المنبع للموجات الكهرومغناطيسية بأنه القدرة الصادرة عن واحدة المساحة من السطح لكل وحدة زاوية مجسمة [1].

I-2-4 شروط الإنبعاث الليزري:

توجد ثلاث شروط لإنبعاث شعاع الليزر:

1. **الإنبعاث المحث:** معظم الذرات في الظروف الطبيعية تكون إلكتروناتها في مستوى

طاقة منخفض. حيث تكون مستقرة ولكن بعضها يكون في حالة تهيج، أي أن إلكتروناتها في مستوى طاقة أعلى. فتقوم هذه الذرات بالتخلص من الطاقة الزائدة حيث تعود إلكتروناتها إلى المستوى المنخفض و ترسل الطاقة على شكل فوتونات مبعثرة و غير مترابطة [5]. يوضح الشكل (I-3) طريقة الإنبعاث المحث.



الشكل (I-3): كيفية إنبعاث الفوتون [5].

2. **التعداد المعكوس:** حيث أن إرسال شعاع ليزر يتطلب عدد كبير من الفوتونات و يتحقق ذلك بزيادة عدد الذرات المثيعة من خلال مصدر طاقة خارجي حيث يصبح

عموميات حول الليزر و البلازما

عدد الذرات المثيجة أكبر من عدد الذرات المستقرة وهذا ما يسمى بالتعداد المعكوس [5]. كما هو موضح في الشكل (I-4) :



الشكل (I-4): إصدار الفوتونات الناتجة عن إثارة الذرة [5].

3. **التكبير الضوئي:** عندما يعطى لمجموعة من الذرات أو الجزيئات طاقة فإننا نتحصل على حالة تهيج لها بمعنى حدوث تعداد كثيف لمستويات الطاقة العليا، إنبعث فوتون خلال إنتقال الذرة إلى مستوى أقل سوف يحدث غالبية الذرات الموجودة في نفس مستويات الطاقة للإنتقال ويؤدي ذلك إلى زيادة عدد الفوتونات.

I-2-5 مكونات جهاز الليزر:

تستخدم في أجهزة إنتاج الليزر مواد مختلفة وطرق ضخ وتصميمات متعددة، حيث لها تطبيقات متنوعة وكثيرة. يتكون الليزر من أجهزة تحوي عدة عناصر أساسية أهمها [5] :

- **الوسط المادي:** تكون المادة الفعالة إما بلورات صلبة (الياقوت الصناعي)، غازات (خليط الهليوم والنيون)، جزيئات غازية (غاز أول أكسيد الكربون وغاز ثاني أكسيد الكربون)، أشباه الموصلات (أرسنيك الجاليوم)، أو صبغات سائلة (صبغات كيميائية عضوية مذابة في الماء).
- **مصدر الطاقة:** توجد أربعة مصادر للطاقة وهي :
- ✓ **طاقة كهربائية:** كإستخدام التفريغ الكهربائي في ليزر غاز ثاني أكسيد الكربون و ليزر الهليوم نيون.

عموميات حول الليزر و البلازما

- ✓ **طاقة ضوئية:** تكون إما باستخدام المصابيح الوهاجة كما في ليزرات الياقوت أو تكون باستخدام شعاع الليزر كمصدر للطاقة كما في ليزرات الصبغات السائلة.
- ✓ **طاقة حرارية:** ضغط الغازات و تغير درجات الحرارة يسبب إثارة ذرات المادة الفعالة.
- ✓ **طاقة كيميائية:** تعطي التفاعلات بين بعض الجزيئات أو المركبات طاقة تؤدي إلى إثارة ذرات هذه المواد.

- **مسبب الرنين(السطح العاكس):** هو منشط عملية تضخيم الضوء ويكون إما:

خارجي : مرآتان متوازيتان في نهاية الأنبوب الحاوي للمادة الفعالة (الليزرات الغازية)
داخلي : طلاء نهايات المادة الفعالة بمواد عاكسة (الليزرات الصلبة).

- **العدسة:** قد يكون السطح الداخلي للعدسة مستوي أو مقعر ويطلق بمادة عاكسة جزئياً للسماح لشعاع الليزر بالخروج من الوسط الى الخارج. وإذا كانت هناك رغبة في تجميع الشعاع الخارج وتركيزه في بؤرة نستخدم عدسة ذات سطح خارجي مقعر.

6-2-I أنواع الليزر :

لليزر أنواع مختلفة على حسب تنوع المادة المستخدمة لإنتاجه. فإذا أردنا تصنيفه بحسب الحالة الفيزيائية للمادة الفعالة يمكن أن نقسمها إلى ليزر الحالة الصلبة أو السائلة أو الليزر الغازي. وهناك حالة خاصة جداً هي حالة ليزر الإلكترون الحر. كما يمكن تصنيف الليزر بإعتماد الأطوال الموجية للشعاع الصادر إلى: ليزر الأشعة تحت الحمراء، الليزر المرئي، ليزر الأشعة فوق البنفسجية وليزر الأشعة السينية .

7-2-I إستخدامات الليزر:

يدخل الليزر كعنصر فعال في كافة المجالات العلمية، الصناعية، الزراعية، الطبية، والعسكرية. حيث تعددت إستخداماته وتطبيقاته في شتى مجالات الحياة ففي الطب تستخدم أشعة الليزر في معالجة بعض أمراض العيون، في العمليات الجراحية مثل جراحة المخ، القلب والأسنان... الخ. أما الصناعة نجده في الاندماج النووي، القطع وتلحيم المعادن، قياس المسافات بدقة متناهية وتحديد الأهداف بدقة بالغة جداً. كما يستخدم الليزر في تسخين المواد الصلبة، السائلة والغازية للحصول على البلازما المنتجة من عملية التسامي بالليزر.

عموميات حول الليزر و البلازما

3-I التسامي:

1-3-I تعريف التسامي:

التسامي أو التصعد هو عملية تحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية دون مرورها بالحالة السائلة. وأهم مثال هو تسامي الثلج حيث يتبخر الثلج دون أن يذوب. يحدث في التسامي تغير لطور المادة. ويكون عند درجات حرارة وضغوط أقل من النقطة الثلاثية في مخطط طور المادة. عند الضغوط النظامية تمتلك معظم العناصر والمركبات الكيميائية ثلاث حالات مختلفة عند درجات حرارة مختلفة، تكون الحالة السائلة هي المرحلة الوسط بين الحالة الصلبة والحالة الغازية. لكن بعض العناصر والمواد تتجاوز الحالة السائلة عند التحول من صلب إلى غاز. تسمى درجة الحرارة التي يحدث عندها هذا التحول بدرجة حرارة التسامي والضغط كذلك بضغط التسامي، ويشار إلى كليهما بمصطلح نقطة التسامي.

2-3-I العوامل المؤثرة على التسامي : يوجد عاملان أساسيان يؤثران في عملية التسامي وهما:

- الضغط: كلما نقص الضغط زاد التسامي إذن عملية عكسية بينهما.
- درجة الحرارة: كلما زادت درجة الحرارة زاد التسامي أي العلاقة طردية.

4-I البلازما:

1-4-I تعريف البلازما:

تعتبر البلازما الحالة الأكثر إنتشارا في الكون بنسبة % 99 وتتميز عن غيرها من الحالات بالطاقة الهائلة التي تمتلكها. ولها صفات مقاربة للحالة الغازية ولكن ليس لها شكل محدد أو كتلة. حيث تعتبر الحالة الرابعة للمادة. يكون الوسط متأين جزئياً أو كلياً [6]، يحتوي على عدد هائل من الذرات التي فقدت إلكترونات أو أكثر وأصبحت بذلك شوارد موجبة (ions). إذن بشكل عام يمكن القول بأن البلازما عبارة عن مزيج غازي يحتوي على إلكترونات وشوارد موجبة وذرات مهيجة (Excited) أو جزيئات معتدلة لها سلوك جماعي، لذلك ينظر إلى الشمس والنجوم كتجمع هائل لبلازما ساخنة [7].

عموميات حول الليزر و البلازما

2-4-I أشكال البلازما:

توجد البلازما في الطبيعة على ثلاثة أشكال من بينها البلازما التي تصدر عن الأجهزة الصناعية مثل: بلازما الاندماج النووي، القوس الكهربائي المستخدم في عمليات اللحام و اللهب الخارج من الصواريخ المنطلقة. والبلازما الطبيعية الأرضية مثل البرق، طبقة الغلاف المتأين والغازات النبيلة، وأما الشكل الثالث فهو البلازما الطبيعية الكونية مثل النجوم، المذنبات والأذرع المجرية.

3-4-I الخصائص العامة للبلازما:

تتميز البلازما ببعض الخصائص منها [8]:

1. في أكثر الأحيان تكون غير متجانسة (درجة الحرارة، التركيز، المجال المغناطيسي).
2. غالباً ما تكون متباينة الخواص أي أن خواصها تعتمد على الإتجاه.
3. البلازما مبددة أي أن الطاقة الميكانيكية أو الكهرومغناطيسية ممكن أن تتحول إلى حرارة.
4. موصلة للكهربائية حيث يظهر حث فارادي عند تحرك البلازما.
5. البلازما لزجة أي أن الطاقة الميكانيكية تتبدد إلى الحرارة وتظهر طبقات بين أطراف البلازما.
6. البلازما موصلة للحرارة بحيث يمكن نقل الحرارة من خلال البلازما إلى جسم آخر.
7. شفافة وغير شفافة للموجات الراديوية اعتماداً على الطول الموجي.
8. ذات نفاذية مغناطيسية ضعيفة لذلك البلازما تعمل على إضعاف المجال المغناطيسي.
9. قد تكون في حالة توازن ميكانيكي عند إحتوائها بمرآة مغناطيسية (عندها لا تكون في حالة توازن ترموديناميكي).
10. تكون غازاً كثيفاً أو ذا كثافات عالية أقرب لكي تكون عبارة عن سائل يخضع للنظرية العامة للغاز المثالي.

4-4-I أنواع البلازما: تختلف البلازما على حسب إختلاف تصنيفها [7] :

عموميات حول الليزر و البلازما

1. التصنيف على حسب درجة التأين: هناك ثلاثة أنواع منها:

✓ البلازما الباردة: (cold plasma).

✓ البلازما الحارة : (hot plasma).

✓ البلازما شديدة البرودة : (very cold plasma).

2. التصنيف على حسب الحرارة المرتبطة بالإلكترونات والأيونات والجسيمات المحايدة المتعادلة إلى [7] :

✓ البلازما الحرارية : (thermal plasma).

✓ البلازما اللاحرارية : (non thermal plasma).

3. التصنيف من حيث وجود المجال المغناطيسي إلى:

✓ البلازما المغناطيسية: (magnetized plasma).

✓ البلازما غير المغناطيسية: (non- magnetized plasma).

هناك أنواع أخرى للبلازما منها:

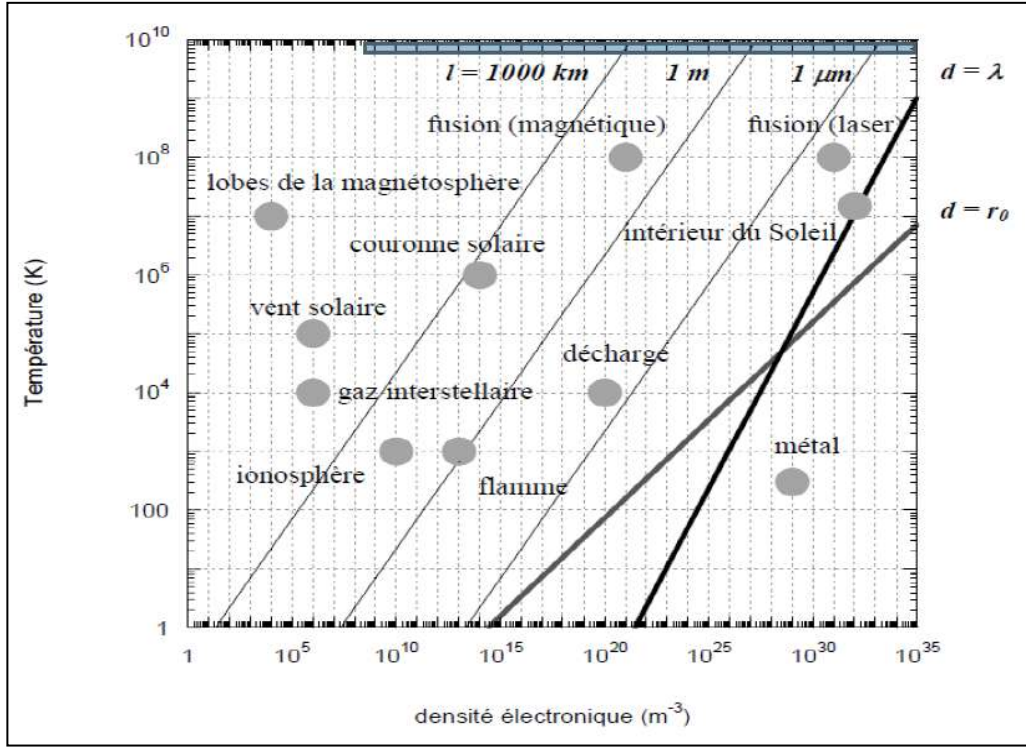
❖ البلازما الحياضية واللاحياضية.

❖ البلازما المغيرة المتواجدة في الفضاء الخارجي، تتميز بوجود الغبار، فإذا صارت

الجسيمات أكبر تصبح عبارة عن بلازما الحبيبية.

❖ البلازما الكواركات لها حالة نووية ذات كثافة مادية هائلة.

عموميات حول الليزر و البلازما



الشكل (I-5): تصنيف البلازما [9,7].

I-5 معادلات التوازن الثرموديناميكي في البلازما:

لمعرفة الحالة الثرموديناميكية للبلازما يجب دراسة المعادلات التالية:

I-5-1 معادلة صاها ودرجة التأين: إن أكثر حالات دراسة البلازما شيوعاً هي دراسة حالة الغازات المتأينة. حيث يحدث التأين إذا أعطيت للذرة كمية كافية من الفوتونات عالية التردد، حيث ترددها يتجاوز تردد العتبة للذرات. نسمي الطاقة اللازمة لتأين ذرة واحدة إلى أيون بطاقة التأين وهي مساوية لطاقة إرتباط إلكترون في المدار الأخير.

وضع العالم صاها علاقات لحساب درجة التأين وأشهرها تلك الذي يكون الغاز موجود في حالة توازن حراري [9-11]:

$$\frac{n_i}{n_n} = 2,4 \cdot 10^5 \frac{T^{3/2}}{n_i} e^{-\frac{e u_i}{kT}} \quad (I-1)$$

n_i : تركيز الايونات (cm^3).

n_n : تركيز الذرات المعتدلة.

عموميات حول الليزر و البلازما

u_i : طاقة التأين.

T: درجة الحرارة المطلقة (بالكلفن).

تبين معادلة صاها نسبة التأين المتوقعة لأي نوع من الغاز عند درجة حرارة معينة. حيث تبين لنا النسبة بين الكثافة العددية للجسيمات المشحونة إلى الكثافة العددية للجسيمات المتعادلة (المحايدة) للغاز في حالة التوازن الحراري. نرملها بالرمز α . نقول أن البلازما ضعيفة التأين إذا كانت $\alpha < 10^{-3}$. وإذا كان العكس أي $\alpha > 10^{-3}$ فإن حالة البلازما تكون عالية التأين. تكتب درجة التأين بالشكل التالي [12-13-14]:

$$\alpha = \frac{n_e}{n_n + n_e} \quad (I-2)$$

حيث:

n_e : كثافة الجسيمات المشحونة (الأيونات أو الإلكترونات).

n_n : كثافة الجسيمات المحايدة.

2-5-I -تواتر البلازما:

عند دراسة إهتزازات أمواج البلازما نميز حالتين [10-15-16]:

الحالة الأولى: بلازما غير الممغنطة وفي هذه الحالة نميز تواترين هما:
تواتر لانغميور للأيونات:

$$\omega_{p_i} = \left(\frac{e^2 n_i}{M \varepsilon_0} \right)^{1/2} \quad (I-3)$$

تواتر لانغميور للإلكترونات [17-18-19]:

$$\omega_{p_e} = \left(\frac{e^2 n_e}{m_e \varepsilon_0} \right)^{1/2} \quad (I-4)$$

الحالة الثانية: بلازما الممغنطة يوجد في هذه الحالة بالإضافة إلى التواترين السابقين تواتر إضافي آخر يسمى التواتر السيكلتروني [10].

عموميات حول الليزر و البلازما

$$\omega_{pe} = \left(\frac{e}{m_e} B \right)$$

حيث:

m_e : كتلة الإلكترون.

M : الكتلة المولية.

I-5-3 درجة الحرارة:

غالباً ما نرسم لدرجة حرارة الإلكترونات بالرمز T_e ، في الحالة العامة نأخذ بعين الإعتبار كل من درجة حرارة الإلكترونات والأيونات. تعتبر درجة حرارة الإلكترونات الأكثر أهمية مقارنة بدرجة حرارة الجسيمات الأخرى (أيونات, جسيمات محايدة). نعرف درجة الحرارة الإلكترون في حالة التوازن الترموديناميكي بالعلاقة التالية [20-21-22-23]:

$$E = \left\langle \frac{1}{2} m_e V_e^2 \right\rangle = \frac{3}{2} K T_e \quad (I-6)$$

حيث $\langle V_e^2 \rangle$ هي السرعة المربعة المتوسطة للإلكترونات المعرفة بـ:

$$\langle V_e^2 \rangle = \int_0^\infty V^2 f_e(V) d^3V \quad (I-7)$$

$f_e(V)$ هي الدالة التوزيعية لسرعة الإلكترونات. تكتب بإستعمال قانون ماكسويل بولتزمان:

$$f_e(V) = \left(\frac{m_e}{2\pi K_B} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{m_e V^2}{2\pi K_B} \right)} \quad (I-8)$$

نفرض الدالة التوزيعية لطاقة الإلكترونات بـ :

$$f_e(E) = 4\pi V^2 f_e(V) dV \quad (I-9)$$

$$f_e(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (K_B T_e)^{3/2} E^{1/2} e^{-\left(\frac{E}{K_B T_e} \right)} \quad (I-10)$$

عموميات حول الليزر و البلازما

الطاقة الحركية الوسطى بين الجزيئات $\langle E \rangle = \frac{3}{2}KT$. بما أن T و $\langle E \rangle$ مرتبطتين مباشرة يمكن التعبير عن T في فيزياء البلازما كمقدار طاقة ووحدتها وحدة طاقة.

6-I أهم المقادير في البلازما:

6-I-1 طول دباي: يعرف طول دباي على أنه المسافة التي عندها تقريبا يحدث حجب لتأثير الشحنة. وترجع تسميتها إلى العالم الهولندي بيتر ديباي [23-24] عبارته تكتب بالشكل التالي:

$$\lambda_D = \left(\frac{V_e}{\sqrt{2}\omega_{pe}} \right) \quad (I-11)$$

حيث V_e هي سرعة الإلكترون ويمكن أيضا إعطاء علاقة أخرى له [25-26-27]:

$$\lambda_D = \sqrt{\left(\frac{\epsilon_0 K_B T_e}{e^2 n_e} \right)} \quad (I-12)$$

6-I-2 طول لاندي: ندعو طول لاندي المسافة التي تتساوى فيها الطاقة الكامنة للتفاعل بين إلكترونين ذي طاقة حركية حرارية. هذه المسافة تعطي بالشكل التالي [20-28-29]:

$$\lambda_L = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon K_B T_e} \right) \quad (I-13)$$

7-I قوانين التوازن الترموديناميكي:

في حالة التوازن الترموديناميكي الكلي تكون درجة حرارة البلازما واحدة في كامل حجمها أي أنه يمكن كتابة العبارة التالية $T = T_{ex} = T_e = T_i = T_r$ [25]. حيث يمكن تعريفها على التوالي: درجة حرارة (الإثارة، الإلكترونية، الأيونية والإشعاعية). تخضع البلازما في التوازن الترموديناميكي لقوانين عدة وهي قانون ماكسويل بولتزمان، قانون صاهها، قانون دالتون و بولتزمان ومعادلات بلانك ومعادلات الحيات الكهربائي للبلازما [30-31].

عموميات حول الليزر و البلازما

1-7-I قانون توزيع السرعات ماكسويل - بولتزمان:

كثافة البلازما N تمثل عدد الجسيمات في وحدة الحجم لكل صنف (أيونات، جسيمات حيادية، إلكترونات) ويخضع توزيعها لعبارات إحصائية تدعى دوال التوزيع التي تصف عدد الجسيمات في اللحظة t والموضعين r و $r+dr$ [22]. حيث $f \equiv f(t, r, v)$ دالة للزمن، الموضع والسرعة .

في الفيزياء الإحصائية نميز ثلاث دوال لتوزيع الجسيمات:

- توزيع فيرمي ديراك.
- توزيع بور أنشتاين.
- توزيع ماكسويل بولتزمان.
- إذا كان الغاز في حالة توازن ترموديناميكي وطاقة التفاعل بين الجسيمات مهمة أمام الطاقة الحركية فإن الجسيمات تخضع لتوزيع ماكسويل بولتزمان. التي تعبر عن التصادمات أثناء الحركة العشوائية وتكتب دالة توزيع السرعات كما يلي [22]:

$$f_m = \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{mv^2}{2\pi K_B T} \right)} \quad (I-14)$$

2-7-I قانون بولتزمان:

في حالة التوازن الحراري تحدد إسكانات مستويات الطاقة بإحصاء بولتزمان. إذا كانت N_j و N_i تمثلان إسكان المستويين (i) و (j) فإن [1-30-32]:

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} e^{-\left(\frac{E_j - E_i}{K_B T} \right)} \quad (I-15)$$

في حالة التوازن الحراري يكون لدينا:

$$N_j < \frac{g_j}{g_i} N_i \quad (I-16)$$

عموميات حول الليزر و البلازما

حيث تعمل المادة بمثابة مادة ماصة عند التردد ν_0 , وهذا ما يحدث في الظروف الاعتيادية، وفي حالة عدم التوازن الحراري التي فيها:

$$N_j > \frac{g_j}{g_i} N_i \quad (I-17)$$

المادة في هذه الحالة تعمل بمثابة مضخم، ويقال إن هناك إنقلاب إسكاني في المادة (inversion population). الذي فرق الإسكان يساوي:

$$N_j - \frac{g_j}{g_i} N_i > 0 \quad (I-18)$$

المادة التي يتحقق فيها هذا الإنقلاب تعتبر وسطاً فعالاً (active medium). من أجل أي نوع جزيئي للبلازما حيث N_i تمثل عدد جزيئات من هذا النوع الذي يكون في حالة إثارة E_i . يمكن أن نكتب N_i بالعلاقة التالية [33-34-35]:

$$N_i = \frac{g_i}{B(T)} e^{-\frac{E_i}{K_B T}} \quad (I-19)$$

تدعى العلاقة بقانون بولتزمان.

حيث تمثل g_i الوزن الإحصائي للحالة E_i , وهي جداء درجات الإسكانات لنفس المستوي:

$$g_i = g_i^t \cdot g_i^e \cdot g_i^v \cdot g_i^r \quad (I-20)$$

طاقة كل جزيئي للبلازما يمكن أن نكتبها بجمع أربعة حدود وهي:

$$E_i = E_i^t + E_i^e + E_i^v + E_i^r \quad (I-21)$$

حيث:

E_i^t : هي الطاقة الحركية الإنسحابية.

E_i^v : هي طاقة الإثارة الاهتزازية.

عموميات حول الليزر و البلازما

E_i^r : هي طاقة الإثارة الدورانية.

E_i^e : هي طاقة الإثارة الالكترونية.

تعطى دالة التوزيع $B(T)$ بالعلاقة التالية:

$$B(T) = B^t(T)B^e(T)B^v(T)B^r(T) \quad (I-22)$$

تمثل $B^e(T)$ و $B^v(T)$, $B^r(T)$ دوال التوزيع الدورانية، الإهتزازية والإنتقالية على الترتيب والمعرفة بـ:

$$B^t(T) = \sum_i g_i^t e^{-\frac{E_i^t}{K_B T}} \quad (I-23)$$

$$B^v(T) = \sum_i g_i^v e^{-\frac{E_i^v}{K_B T}} \quad (I-24)$$

$$B^e(T) = \sum_i g_i^e e^{-\frac{E_i^e}{K_B T}} \quad (I-25)$$

$$B^r(T) = \sum_i g_i^r e^{-\frac{E_i^r}{K_B T}} \quad (I-26)$$

حيث $B^t(T)$: هي دالة التوزيع الخارجية $B^e(T)$, $B^r(T)$ و $B^{ext}(T)$ و $B^v(T)$ هم دوال التوزيع الداخلية حيث:

$$B^{int}(T) = B^e(T)B^v(T)B^r(T) \quad (I-27)$$

إن يمكن كتابة دالة التوزيع تحت الشكل التالي:

عموميات حول الليزر و البلازما

$$B(T) = B^{ext}(T)B^{int}(T) \quad (I-28)$$

I-7-3 قانون بلانك:

قام العلماء بجهود كبيرة لحساب كثافة الطاقة، ولكن ضلت النتائج غير صحيحة، إلى غاية مجيئ العالم بلانك بداية القرن العشرين الذي أدخل فرضية التكميم في الضوء. التي نصت على أن الطاقة لا تأخذ قيماً إعتباطية من 0 إلى ∞ . بل القيم المسموحة لها تكون مضاعفات لكمية صحيحة، ومنتاسبة مع تردد النمط أي أن عبارتها تأخذ الشكل التالي [1-36]:

$$E = nh\nu \quad (I-29)$$

n : عدد صحيح موجب.

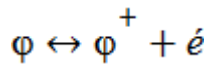
h : ثابت بلانك.

حيث معادلة بلانك هي [1-37-38]:

$$U_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (I-30)$$

I-7-4 قانون صاها إيجارت "Saha" :

دائماً في التصادمات الفعالة الذرة عند التأين تعطي أيون ϕ^+ وإلكترون.



يتم إعطاء التوازن بين التأين وإعادة التركيب بواسطة قانون صاها- إيجارت [33]:

$$\frac{N_e N_i}{N_0} = A_2 e^{\left(-\frac{E_{ion} + \delta E}{K_B T}\right)} \quad (I-31)$$

حيث:

E_{ion} : هي طاقة التأين.

δE : هي تصحيح للطاقة.

N_i : هي كثافة الأيونات الموجبة.

عموميات حول الليزر و البلازما

N_0 : هي كثافة الجسيمات المحايدة.

N_e : هي كثافة الإلكترونات.

مع:

$$A_2(T) = \frac{B_e^{int}(T) B_{\phi}^{int}(T)}{B_{\phi}^{int}(T)} \frac{(2\pi\mu K_B)^{3/2}}{h^3} \quad (I-32)$$

$2=B_e^{int}(T)$ (دالة توزيع من أجل الإلكترونات)

$m_e = \mu$ (كتلة الإلكترون)

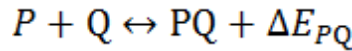
العلاقة تصبح بالشكل :

$$\frac{N_e N_i}{N_0} = \frac{2 \times B_{\phi}^{int}(T)}{B_{\phi}^{int}(T)} \frac{(2\pi\mu K_B)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{E_{ion} + \delta E}{K_B T}} \quad (I-33)$$

هذا القانون يسمح بتحديد درجة التأين للوسط في التوازن .

5-7-I قانون جولدمبارج – واج:

يكتب تفاعل التفكك-إعادة التركيب بالشكل [33]:



تعطى معادلة التوازن الموافق لتفاعل التفكك-إعادة التركيب بقانون جولدمبارج- واج [33-39]:

$$\frac{N_P N_Q}{N_{PQ}} = A_1(T) e^{-\frac{E_{dis}}{K_B T}} \quad (I-34)$$

نضع:

$$A_1(T) = \frac{B_P^{int}(T) B_Q^{int}(T)}{B_{PQ}^{int}(T)} \frac{(2\pi\mu K_B)^{3/2}}{h^3} \quad (I-35)$$

مع:

$\mu = \frac{m_Q}{m_P + m_Q}$ هي الكتلة المختزلة.

عموميات حول الليزر و البلازما

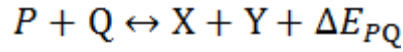
$E_{dis} = \Delta E_{PQ}$: هي طاقة التفكك.

h : ثابت بلانك.

T : هي درجة حرارة التفكك T_{dis} .

6-7-I قانون إغينيس:

التفاعلات الفعالة هي المسؤولة عن التغيير في عدد N_K أو الجزيئات لكل نوع. يوافق تفاعل كل نوع طاقة محددة للمتفاعلات والنواتج [33].
نفترض أن التفاعل الفعال عكوس:



حيث:

ΔE_{PQ} : هي طاقة التفاعل.

عندما يكون التصادم الفعال محقق يتم توزيع الأنواع بقانون إغينيس.

$$A(T) = \frac{N_X N_Y}{N_P N_Q} = A_0 e^{\left(-\frac{\Delta E_{PQ}}{K_B T}\right)} \quad (I-36)$$

حيث:

N_P و N_Q : كثافة المتفاعلات.

N_X و N_Y : كثافة النواتج.

$A(T)$: ثابت التوازن الذي يتعلق بدرجة الحرارة.

مع:

$$A_0 = \frac{m_X m_Y B_X^{int}(T) B_Y^{int}(T)}{m_P m_Q B_P^{ext}(T) B_Q^{ext}(T)} \quad (I-37)$$

حيث:

m_X, m_Y, m_P, m_Q : كتل المتفاعلات والنواتج.

T : درجة حرارة التفاعل.

عموميات حول الليزر و البلازما

هذا القانون يسمح بقياس تأثير درجة الحرارة على التوازن الفعال.

7-7-I قانون دلتون:

الضغط الكلي P للبلازما هو مرتبط بدرجات الحرارة T_i لكل أنواع الجزيئات (i) للوسط بواسطة الكثافة n_i للجزيئات [40-41].

$$P = \sum_i K_i T_i n_i \quad (I-38)$$

8-7-I قانون الحياد الكهربائي:

البلازما هي متعادلة كهربائيا وتحقق العبارة التالية [38-42]:

$$n_e q_e + n_p q_p + n_n q_n = 0 \quad (I-39)$$

$$n_e = \sum_j N_j \cdot q_j \quad (I-40)$$

n_e : كثافة الإلكترونات. q_e : شحنة الإلكترونات.

n_p : كثافة الأيونات الموجبة. q_p : شحنة الايونات الموجبة.

n_n : كثافة الأيونات السالبة. q_n : شحنة الايونات السالبة.

8-I أنواع التوازن الحراري:

يمكن تصنيف أنواع التوازن الحراري في البلازما إلى:

1-8-I التوازن الحراري الكلي:

تمتلك جزيئات البلازما في حالة التوازن الحراري الكلي نفس السرعات، الضغط ونفس درجة الحرارة في كل نقطة من حجم البلازما، تقريبا الجزيئات يكون لها نفس السلوك. وبالتالي نستطيع تطبيق جميع القوانين المتعلقة بالبلازما في جميع نقاط حجمها. من بين هذه القوانين (قانون بولتزمان، قانون صاها، قانون بلانك وقانون توزيع ماكسويل بولتزمان للسرعات). يشبه الإشعاع الناتج عن البلازما في هذه الحالة إشعاع الجسم الأسود، كما أن التوازن الكيميائي يتبع قانون الفعل الكتلي [43].

عموميات حول الليزر و البلازما

2-8-I التوازن الحراري المحلي :

في ظروف معينة يمكن أن تكون البلازما في حالة التوازن الحراري المحلي، وتعرف درجة حرارة التوازن المحلي على أنها درجة الحرارة لكل نقطة من البلازما ويمكن تطبيق جميع القوانين ماعدا قانون بلانك [44].

3-8-I التوازن الحراري المحلي الجزئي:

عندما تكون الكثافة ضعيفة جدا (خاصة الكثافة الإلكترونية) عدد التصادمات لوحدة الزمن غير كافي لضمان توازن مجهري عكسي للمستويين لذلك فقط جزء من مستوي الإثارة يكون في حالة التوازن الحراري المحلي. قانون بولتزمان لا يتحقق إلا في الحالات الأكثر إثارة (القريبة من التأين) [4-33-45].

4-8-I حالة عدم التوازن:

في الكثير من الحالات غالبا ما يكون التأين ناتجا عن الحقل الكهربائي الخارجي. حيث لا يكون الغاز في حالة توازن حراري. وسوف يصل إلى حالة ثابتة يمكننا أن نميز المعاملات $\alpha, T_e T_0, T_i$. يتم تعريف درجات الحرارة الثلاثة شرط أن $(\frac{3}{2}KT)$ تمثل الطاقة الحركية المتوسطة للجسيمات سرعتها المتوسطة معدومة. قد يكون مهم في أنبوب التفريغ النموذجي. يمكن أن تأخذ $T_i = 300K$ ، $T_e = 3 \cdot 10^4 K$ ، ترجع قيمة T_e إلى فعل الحقل الكهربائي على الإلكترونات الساخنة. و بتعريف آخر هو الوسط الذي لا يمكن تطبيق قوانين التوازن الحراري فيه [6-46].

مراجع الفصل الأول

- [1] م. كوسا؛ فيزياء الليزر وتطبيقاته؛ منشورات جامعة دمشق كلية العلوم، (2006/2005).
- [2]www.kutub.info1259.pdf.
- [3] س. بن حميد اللحياني؛ الليزر وتطبيقاته؛ كلية العلوم، جامعة أم القرى، (2012).
- [4] ف. عبودي قيصر؛ الليزر؛ جامعة الموصل، (1403هـ-1984م).
- [5] س. محمد ضاهر؛ الليزر وطاقته العالية؛ المركز الوطني للمتميزين، (2014/2015).
- [6] H.Daoui ;Contrubution àl'étude du comportement fluide de plasma lors de l'interaction des torches à plasma avec les métaux ;Mémoire de Magister ;Université de Ouargla, (2008).
- [7] M. Azzaoui; Etude de spectroscopie atomique et molculaire dans un pulvérateur cathodique magnétron; Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2013).
- [8] ب. ربيع؛ أساسيات في فيزياء البلازما؛ رئيس كلية التربية بن حيان/جامعة بابل.
- [9] Z. Fekairi ; Effet des conditions initiales sur la propagation d'une decharge haute pression; Mémoire de Magister, Université de Sciences Et Technologies Oran Mohamed Boudiaf, (2012).
- [10] و. م. صهيوني؛ مقدمة في فيزياء البلازما ؛ سلطنة عمان، (2006) .
- [11] ر.ع. الربيعي؛ محاضرات في فيزياء البلازما؛ الجامعة التكنولوجية، (2017).
- [12] M. Salhi; Adaptation et Caractérisation d'un Système d'élaboration de Couches minces par la technique PVD; Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2006).
- [13] R. Blanc; Développement et Caractérisation de gravure des espaceurs SI3N4 pour les technologies fdsoi; these de doctorat, Université de Toulouse, (2014).

عموميات حول الليزر و البلازما

- [14] F. P .Torresorres; Potentialités d'un plasma hors-équilibre localisé pour la réalisation d'antennes imprimées reconfigurables ou autolimitantes; thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2014).
- [15] R. Blanc; Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si₃ N₄ pour les technologies, Micro et nanotechnologies/Microélectronique ; thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, (2014).
- [16] H. Bahouh ; Contribution à la modélisation d'une décharge continue d'un gaz moléculaire; Mémoire de Magister, Université Metouri Constantine, (2014).
- [17] C. Fallon; Optical Diagnostics of Colliding Laser Produced Plasmas: Towards Next Generation Plasma Light Sources; thèse de doctorat, Dublin City University, (2013).
- [18] H. Murbat. H. Hamza; The Influence of Nd: YAG Laser Energy on Plasma Characteristics Produced on Si: Al Alloy Target in Atmosphere Pressure ; J. Mater sci .Appl 3: 1-7, (2017).
- [19] M. Thiyagarajan; J. Scharer; Experimental Investigation of 193 nm Laser Breakdown in Air; University of Wisconsin, IEEE Plasma Sciences Special Issue on Pulsed Power, vol. 36, no 5, p. 2512-2521, (2008).
- [20] Dj. Ben youcef; Modélisation particulière et Multidimensionnelle des Décharges Hors Equilibre a Basse Pression Excitées par Champs électriques Magnétiques ;thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2011) .

عموميات حول الليزر و البلازما

[21] N. Ikhlef; Modélisation Numérique d'un Installation Convertisseur-Plasma D'induction en Vue d'un Comande Optimale; thèse de doctorat, Universite de Batna, (2010).

[22] س. عبّيد؛ دراسة في ثلاث ابعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطروني بإستعمال طريقة الحجوم المنتهية؛ مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2012).

[23] H. Kebiali ; Contribution a L'étude par la Simulation Numérique de Dynamique Moléculaire de la Croissance des Couches minces par procédé PECVD; Mémoire de Magister, Universite Kasdi Merbah Ouargla, (2013).

[24] س. قريشة؛ إستخدام نموذج توزيع المشتقات الفضائية للحقول الكهربائية الأيوني الموضوعي في البلازما؛ أطروحة دكتوراه علوم في الفيزياء، (2013).

[25] C. Ursu; Caracterisation par Methodes Optique et Electriques du Plasma Produit par Ablation Laser; thèse de doctorat, Université Lille 1Sciences et Technologies France, (2010).

[26] J. Chengfei; Dépôts de TaNx par pulvérisation Cathodique magnétron à fort taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée; thèse de doctorat, Université Paris-sud, (2011).

[27] A. Mezeghrane; Caractérisation des Plasmas Foides d'hydrocarbures azote/méthane et argon/méthane: Application aux épots de Couches minces; thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeris Tizi-Ouzou, (2010).

[28] A. Naam; L'opérateur de collision électrique dans les plasmas relativistes; Mémoire de Magister, Universite Kasdi Merbah Ouargla, (2006).

[29] س. إبراهيم؛ محاضرات في البلازما؛ جامعة الوادي، (2018).

عموميات حول الليزر و البلازما

[30] M. Girault; Etude d'un plasma généré lors d'un traitement de surface métallique par ablation laser dans l'air: caractérisations du rayonnement et des nanoparticules induits; thèse de doctorat, Université de Bourgogne Français, (2015) .

[31] M. Naiim Habib; Caractérisation d'une source de particules de carbone créée par Ablation pour calibrer les mesures d'érosion par spectroscopie dans un tokamak ; thèse de doctorat, Université de la Méditerranée, (2011).

[32] P. Ratovoson; Caractérisation expérimentale d'un arc impulsif; thèse de doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, (2015).

[33] L. Benmebrouk; Simulation Numérique des Spectres de Hélium Emis dans les Chambres Cathodique pour la Détermination de la Densité et la Température Electroniques; Thèse de doctorat, université Kasdi Marbah Ouargla, (2015).

[34] R. Gaudio, M. Dell'Aglio, O.Pascale , G. S. Senesi and A. Giacomo; Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental; Cultural Heritage and Space, Sensors 10,7434-7468, (2010).

[35] K. Rifal; etude expérimentale des approches pour améliorer la sensibilité de la technique LIBS pour l'analyse des solides et des liquides; thèse de doctorat, Université du Québec INRS-energie, Matériaux et Télécommunications, (2013) .

[36] M. De Sousa; Contribution à la purification de déchets de silicium solaire oxydé à l'aide d'un procédé assisté par plasma thermique; thèse de doctorat, Université Limoges, (2014).

عموميات حول الليزر و البلازما

- [37] B. Xueshi; Laser induced Plasma as a function of the laser parameters and the ambient gas; thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon, (2014).
- [38] L. Patatut; Développement d'un dispositif de LIBS pour l'analyse quantitative en ligne des procédés de purification du silicium fondu, Génie des procédés; thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, Français, (2015).
- [39] S. Dilmi; Etude de quelque processus atomique affectant la cinétique: Application à l'ionisation de l'hélium neutre et quelque ions héliumoides; Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2014).
- [40] P. Ratovoson; Caractérisation expérimentale d'un arc impulsif; Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2015).
- [41] E. Langlois-Bertrand; Caractérisation d'un jet de plasma d'argon laminaire: détermination des champs de températures par spectroscopies atomique et moléculaire et mesures de vitesses d'écoulement; thèse de doctorat, Université D'Orléans, (2011).
- [42] D. Margarone; Ion Acceleration and diagnostics in laser –Generated plasmas; thèse de doctorat, Università degli studi Messina scuola di Doctorato in fisica XX ciclo, (2004-200).
- [43] G. Vanhulle; Etude de la cinétique chimique et des propriétés de transport d'un plasma d'arc SF₆-C₂F₄ en déséquilibre thermique. Application à l'étude des disjoncteurs haute tension; Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2018).
- [44] M. Moisan, J pelletier; « physique des plasmas collisionnels » ; EDP sciences, France, (2006).

عموميات حول الليزر و البلازما

[45] B. Held; « physique des plasmas froids», dunod ,Paris, (2005).

[46] J. L. Delcroix et A. Bers; « Physique des plasmas »; Volume 1. Inter Editions, Paris, (1994).

الفصل الثاني

خصائص تفاعل الليزر

مع المعدن-الاطياف

الذرية

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

II-1 مقدمة:

تعتبر البلازما حالة من حالات المادة. قد تكون طبيعية مثل النجوم، المذنبات والبرق، كما يمكن أن تكون إصطناعية وذلك بإستخدام الآلات والتقنيات مثل تفاعل الليزر مع المعدن حيث ينتج عنه التقطيع، التلحيم والتسامي حيث البلازما الناتجة في هذه الحالة تدعى بالبلازما المحثة بالليزر. تدرس الأطياف الصادرة عنها بإستعمال تقنيات متطورة تساعد على معرفة التركيب الكيميائي للمركبات المعروفة وغير المعروفة في الطبيعة. فمن بين العلوم التي أختصت بدراسة البنية البلورية هي علم المطيافية أو علم الأطياف Spectroscopy. حيث سنتطرق في هذا الفصل للتعريف بعلم الأطياف وشرح أهم تقنية من تقنياته وهي مطيافية التحليل الطيفي بالليزر (تقنية LIBS)

II-2 تعريف علم الأطياف :

هو علم دراسة التأثير بين الإشعاع (سواء كان كهرومغناطيسيا أو إشعاع جسيمات) والمادة. القياسات الطيفية (Spectrometry) هي عبارة عن قياس لهذه التأثيرات سواء كانت عملية إمتصاص أو إنبعاث أو تشتت "تبعثر" للطيف الكهرومغناطيسي. الأجهزة التي تقوم بهذه القياسات تدعى بالمطياف (spectrometer). والشكل المتحصل عليه عبارة عن طيف. حيث تعتبر المطيافية أحد فروع العلوم التي تقوم بدراسة بنية المادة و للتحليل الكيفي والكمي. بتقديم العلم الحديث تم تطوير تقنيات المطيافية، فمن بين هذه التقنيات تقنية LIBS وهي تقنية تساهم في دراسة التركيب الكيميائي للمركب بدقة وحساسية عالية.

II-3 تقنية مطيافية الليزر (التحليل الطيفي بالليزر) المستعملة لدراسة البنية البلورية للمركب:

على مر السنين طورت الكيمياء التحليلية الكثير من الأدوات والتقنيات، فبعضها ذات طبيعة كيفية تختص بتحديد نسب تواجد العناصر والمركبات في المادة بالتحليل، وأخرى ذات طبيعة كمية، حيث تقوم بقياس مقدار تواجد عنصر أو أكثر في المادة. في كلا التقنيتين فإن علم التحليل الكيميائي يعتمد على العينة للكشف عن المركبات الكيميائية المكونة لها. حيث أصبح الإعتماد على الليزر كأداة تحليلية لا يمكن الإستغناء عنها. تعرف التقنيات الضوئية التي تستخدم الليزر كأداة تحليلية بإسم التحليل الطيفي بالليزر والتي تعمل على إستحثاث العينة ثم تحليلها للحصول على الطيف الكهرومغناطيسي الناتج عن الإنبعاث الإشعاعي أو الإمتصاص الإشعاعي [1].

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

II-4 أنواع التحليل الطيفي بالليزر:

يعمل مطياف الليزر بتسليط ضوء الليزر على العينة للحصول على ضوء يمكن أن يحلل بواسطة المطياف الضوئي . الأطياف المستخدمة في مطياف الليزر هي أطياف رامان، أطياف الفسفرة وأطياف البلازما المستحثة بالليزر (تقنية libS). حيث هذه الأخيرة سنستخدمها في دراستنا لعينتي النحاس والفلورين.

II-5 تقنية LIBS:

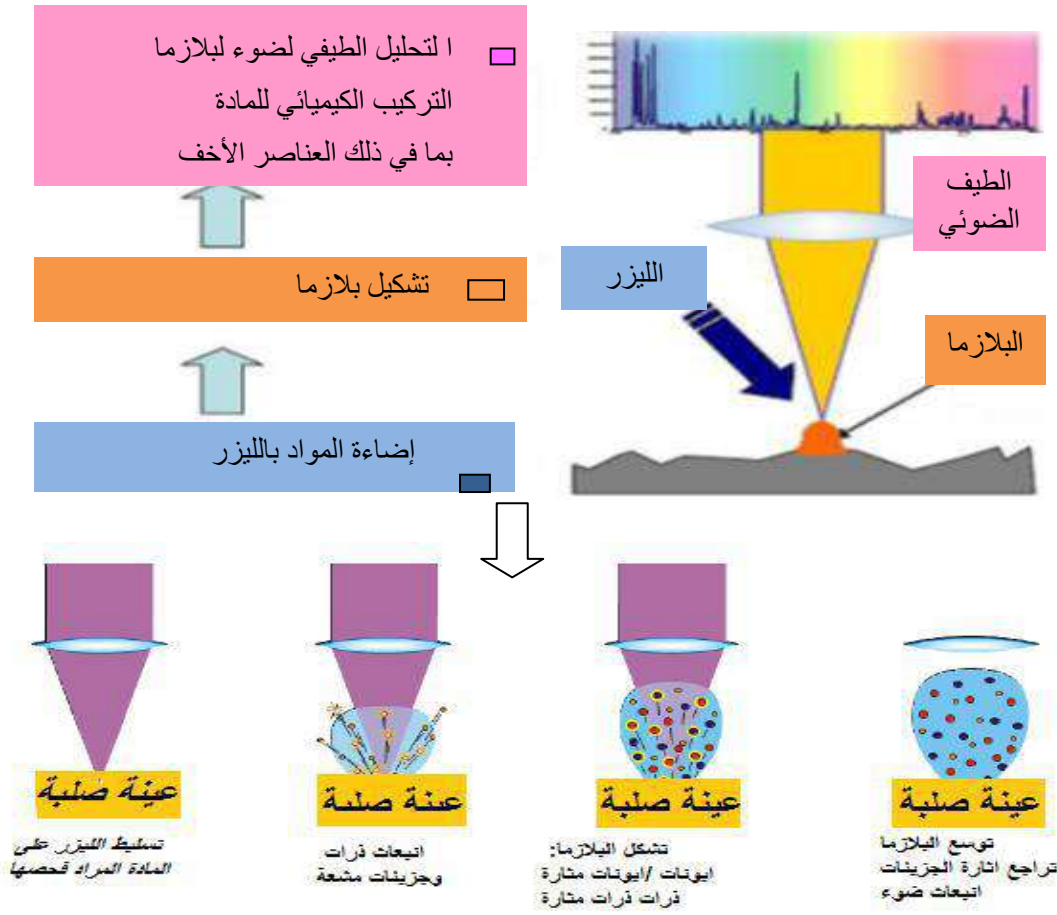
II-5-1 تعريف تقنية LIBS:

تدعى باللغة الانجليزية(Laser Induced Breakdownsp Spectrometry) التي تسمى بمطيافية البلازما المحثة بالليزر. حيث تم تطويرها في عام 1960م [2-3]. وفي 1963م قام الباحثين الفرنسيين جونين دبراس جودن ونيكول لويديس بنشر أول إستعمال لليزر من أجل التحليل الطيفي للقطع الصلبة. وبين السنوات(1964- 1967م) تطورت المنشآت الأولى المؤسسة للتسامي بالليزر من طرف زايس جارل -اش. دخلت تقنية LIBS بداية القرن 20 م التطبيقات من خلال مخابر الصناعة[4] .

II-5-2 مبدأ عمل تقنية LIBS:

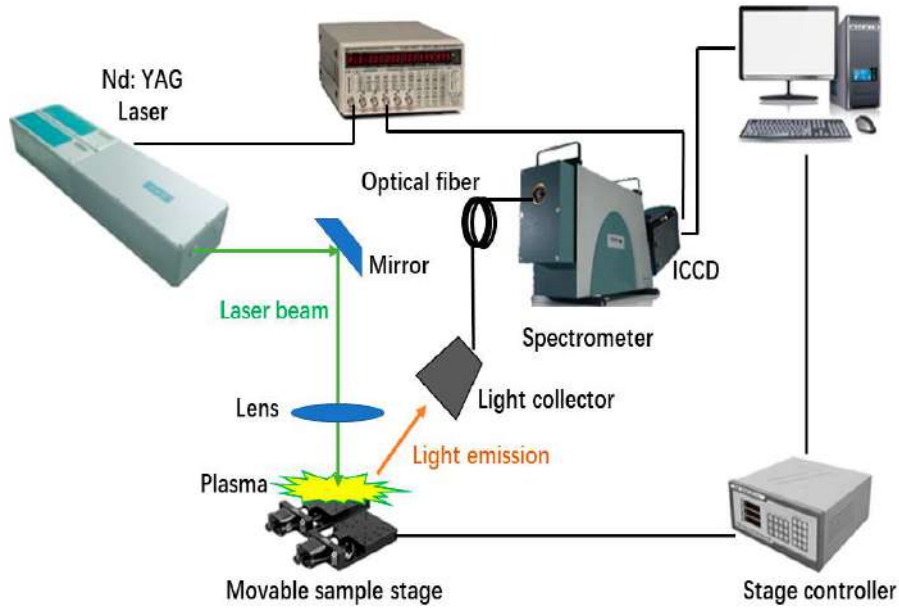
تعتمد تقنية LIBS على تفاعل الليزر مع المعدن حيث يتم تسليط ذبذبات الليزر بإستطاعة عالية تصل إلى مليارات (الواط/سنتمتر مربع) (w/cm^2). بعد مدة زمنية معينة تقدر بنانو ثانية (من 5 الى 20 نانو ثانية) من تسخين المعدن يمكننا الحصول على بخار ناتج عن إثارة الذرات والجزيئات الذي ينتج عنه توليد سحابة من البلازما المحثة بالليزر والمكونة من ذرات، ذرات متأينة، أيونات وأيونات متأينة[5-6-7-8]. مراحل تكوين البلازما موضحة في الشكل التالي:

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية



الشكل (II-1): مراحل تكوين البلازما [4-9-10-11]

التحليل الطيفي للبلازما المتشكلة يسمح بمعرفة وتحديد التركيب العنصري للمعدن.



الشكل (II-2): تركيب تقنية LIBS [12].

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

II-3-5 الآليات الفيزيائية لتقنية LIBS:

1- التسامي بالليزر: يؤدي تسليط نبض الليزر على سطح المعدن إلى إمتصاص الليزر وبالتالي إلى رفع درجة الحرارة المحلية للموضع البؤري أي عملية التسخين. بعد مدة زمنية قصيرة وبسرعة يحدث إنصهار ثم تبخر للمعدن وهذا ما يدعى بالتسامي. هذه الظاهرة متعلقة بالخصائص الترموفيزيائية والضوئية للمعدن والتي سنذكرها لاحقا [13].

2- تكوين البلازما: للحصول على البخار المؤين بواسطة حزمة الليزر، يوجد طريقتين لتأين العناصر وهما [13]:

- التأين المتعدد الفوتونات: يتطلب الإمتصاص المترامن إلى العديد من الفوتونات المسببة في تأين أي نوع. وهي أكثر فعالية من أجل النبض بالأشعة فوق البنفسجية (UV) التي تكون فوتوناتها أكثر نشاطا من الأشعة تحت الحمراء. الفوتونات تتسبب في تأين أولي للذرة في البلازما إذن ظهور لأول الكترون حر.

- التأين بالتأثير الإلكتروني: تمتص الإلكترونات فوتونات الليزر أثناء التصادمات غير المرنة مع الأنواع الموجودة في البخار هذه الظاهرة هي Bremsstrahlung Inverse(B.I).

هاتان الظاهرتان تتسببان في التأين السريع للبخار الذي يسبب إنهيار وبالتالي تكوين البلازما.

3- تفاعل الليزر- بلازما: تتكون البلازما من البخار الساخن فوق سطح المعدن. إمتصاص البلازما لحزم الليزر يبدأ عن طريق Bremsstrahlung Inverse(B.I) بتصادمات الكترون- ذرة حيادية ثم الكترون- ايون. كذلك الفوتونات الساقطة تقوم بعملية تسخين البلازما هذا ما يؤدي إلى زيادة الإمتصاص.

4- إنبعاث البلازما: البلازما المتشكلة من جزيئات، ذرات وأيونات. الأشعة المنبعثة منها. يمكن دراستها وتحليلها بتقنية LIBS للتعرف على العناصر المكونة للتركيب الكيميائي [13].

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

4-5-II محاسن ومساوئ تقنية LIBS:

1-4-5-II محاسن تقنية LIBS:

تعتبر تقنية LIBS من التقنيات التي لها العديد من المحاسن مقارنة بتقنيات المطيافية الأخرى فمن بينها [13-14-15-16-17-18-19] :

1. يمكن إستعمال تقنية LIBS في الأدوية وفي المجالات العسكرية، ميتالوجي. كما أن تقنية LIBS هي كثيرة الإستعمال في المحيطات المنتهية مثل كشف المركبات السامة ، تلوث السطوح، كشف التلوث المعدني في الأرض.
2. كما يمكن إستخدامها من أجل مراقبة نوعية المياه.
3. تقنية LIBS بسيطة التركيب وغير مكلفة (Simplicité)
4. تقنية LIBS سريعة (Rapidité) حيث مدة تفاعل الليزر- معدن تأخذ فقط بعض ميكروثانية.
5. تقوم تقنية LIBS بدراسة العينة من دون التحضير المسبق لها (Analyse directe)
6. يمكن تطبيقها على كل المعادن وعلى كل حالات المادة الصلبة، السائلة والغازية.
7. يمكنها الكشف عن غالبية مكونات التركيب الكيميائي في تحليل واحد.
8. تعطي كل العناصر إنتقالات إشعاعية منتشرة مما يجعل الطيف الملاحظ يكون واسع و بالتالي عدد العناصر الملاحظة يكون كبير.
9. القياس يمكن أن يكون في الهواء دون نقل العينات للمخبر.
10. التحليل عن بعد: الليزر ونظام الضوء (collection) يمكن أن يوضع على أمتار من العينة .

11. تركيب تقنية LIBS صغير و يمكن نقله (Intégration et portabilité).

12. حجم التسامي (Quasi non-destructive) معتبر حيث يتغير بين $1 \mu m^3$ و m^3 على حسب شروط d'irradiation إذن يبقى الضرر جد ضعيف أي غير مدمرة للقطعة.

2-4-5-II مساوئ تقنية LIBS:

مساوئ تقنية LIBS قليلة مقارنة بمحاسنها حيث يمكن عددها في [13-14-15-16-17-18-19] :

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

1. توليد البلازما هو عشوائي (Reproductibilité) يتعلق بسطح المعدن.
2. إستعمال الليزر عالي الإستطاعة يمكن أن يضر الأضواء أو يحدث تأين للهواء المتصل بالعدسات.

II-5-5 التركيب الصناعي لتقنية LIBS :

أولاً: الجزء الرئيسي هو جهاز الليزر ويستخدم في تقنية LIBS ليزر من نوع YAG:Nd الذي طوله الموجي 1064nm. يعمل الليزر بنظام النبضات وكل نبضة تصل إلى العينة يكون لها زمن يتراوح من 5 الى 20 نانو ثانية. كما توجد أنواع أخرى من الليزر يتم إستخدامها وهي موضحة في الجدول التالي [1].

الجدول (II -1): أنواع الليزر المستعملة في تقنية LIBS [10].

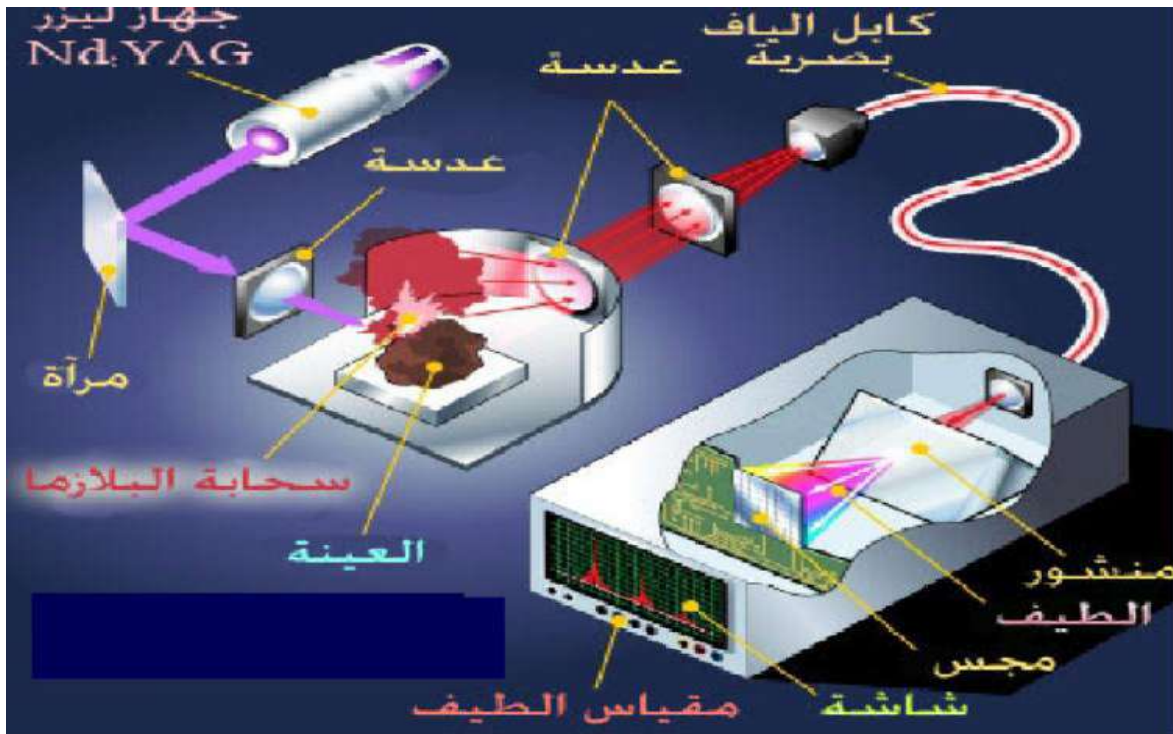
نوع الليزر	طول الموجة	وقت النبض	طاقة/ النبض
CO2	10.6m	100s-10	0.1- 5J
déclenché CO2	10.6m	200ns	0 J.1
Er : YAG déclenché	2.94m	170ns	25mj
Nd : YAG	10.6m	5- 10n s	.1- 3J
Ruby	694.3m	0.2-10n s	.1- 500J
Ruby déclenchéJ	694.3m	5- 30n s	1- 50J
Ruby impulsion en picosecond	694.3m	10p s	0.01- 0.5J
Nd: YAG à fréquence doublée	352.0m	4- 8n s	0.5- 2J
Nd : YAG à fréquence triplée	354.7m	4- 8n s	0.2- 0.7J
N2Laser	337.1m	3- 6n s	0.1- 0.6mJ
XeClExcimer	308m	20- 30n s	0.5- 1J
Nd: YAGà fréquence quadruplée	266 m	3- 5n s	0.1- 0.3J
Excimer KrF	248m	25- 35n s	0.5- 1J
Excimer ArF	193m	8- 15n s	8- 15mJ

ثانياً: يمر شعاع الليزر عبر عدسة تقوم بتجميع طاقة الليزر على العينة. كلما كان تركيز أشعة الليزر أكبر كلما كانت الطاقة اللازمة لإنترزاغ الجسيمات من سطح العينة أقل. وجد أن كل نبضة من نبضات الليزر تحمل طاقة في حدود 10- 100 ملي جول وهذه كافية لإنترزاغ بعض جسيمات المادة. وتكون ما يعرف بسحابة البلازما.

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

ثالثاً: تتمدد سحابة البلازما المكونة من الغاز المتأين وخلال فترة زمنية في حدود ميكروثانية. تبدأ الذرات في الإسترخاء وتنتقل إلى المدارات الأرضية مطلقة فوتونات ضوئية تعرف بإسم طيف الإنبعاث تسقط هذه الفوتونات على عدسات تجمعها وتركزها على نظام من الألياف البصرية. يقوم نظام الألياف بنقل الضوء إلى المطياف.

رابعاً: يحتوي المطياف على منشور يعمل على تشتيت الضوء حسب طوله الموجي وتقوم كاميرا خاصة بتسجيل الطيف وبدراسة الأطوال الموجية للضوء المنبعث ومقدار شدته كما موضح في الشكل أدناه يمكن التعرف على العناصر الموجودة في العينة ومقدار تركيزها.



الشكل (II-3): التحليل الطيفي المستحث بالليزر [1].

II-5-6 المقادير المؤثرة على تفاعل الليزر مع المعدن في تقنية LIBS:

عند تفاعل الليزر مع المعدن تنشأ البلازما المحيطة بالليزر التي لها مقادير فيزيائية تتعلق بتركيب تقنية LIBS و ببعض المؤثرات الخارجية نذكر منها [10]:

1. خصائص الليزر مثل:

• طول الموجة: حيث أكثر الأطوال إستخداماً هي (500, 532, 1064) nm

• وقت النبض وبعد الليزر عن الهدف يلعب دور مهم في تقنية LIBS.

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

- طاقة نبض الليزر: كلما كانت الطاقة عالية كان إنتزاع الجسيمات أسهل
- نوع الليزر المستعمل في التجربة.
- 2. حالة المعدن والخصائص الفيزيائية الخاصة به.
- 3. نظام الإستكشاف.
- 4. الوسط المحيط بالمعدن والتركييب.

II-6 الأطياف الذرية:

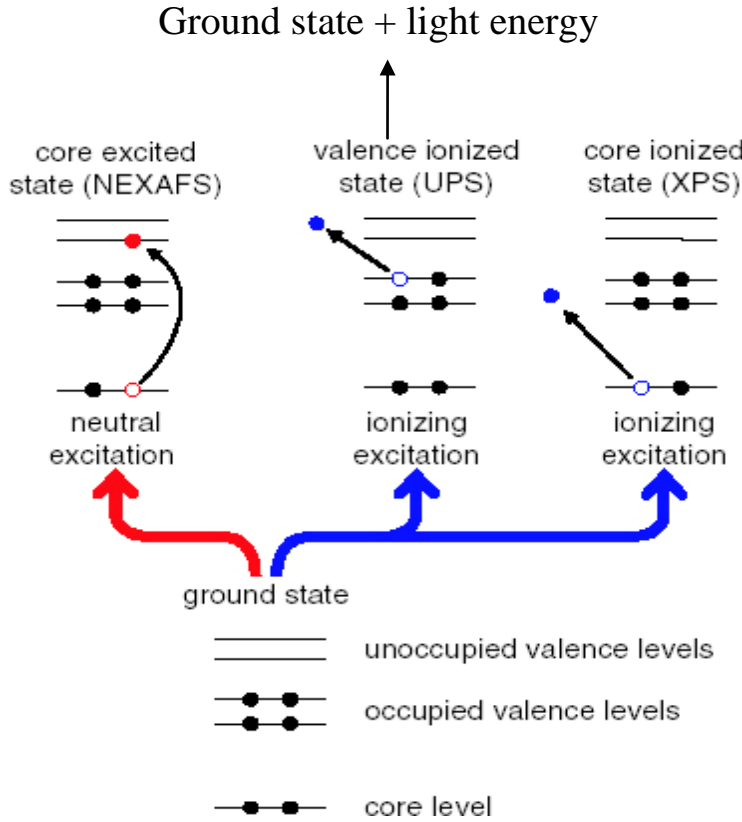
II-6-1 مقدمة:

إن ظهور المطياف في عام 1859 م مكن من إجراء الدراسة على الإشعاع الذي تطلقه الذرة بحرص وعناية. تهدف دراسة البنية الذرية والجزيئية للذرات والجزيئات من معرفة تركيب المواد. ويُطلق على دراسة الطيف وتحليله بإسم " التحليل الطيفي " بغض النظر عن المطياف المستخدم في دراسته سواءً كان موشور أو السطح المتعرج. تستخدم هذه الأجهزة للحصول على الطيف في المناطق المختلفة سواءً كانت مرئية أو غير مرئية (تحت الحمراء- فوق البنفسجية).

II-6-2 تعريف الطيف:

الطيف هو نتيجة تشتت شعاع له طاقة معينة إلى عدة أطوال موجية. فإذا كان الإشعاع صادراً عن ذرة مثارة فإنه يُسمى بالطيف الذري، ويُسمى الجهاز البصري المستخدم في دراسته بالمطياف [20].

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية



الشكل (4-II) : التمثيل التخطيطي للحالة المثارة وغير المثارة للذرة [21].

3-6-II أنواع الطيف:

لقد أعتمد بور في دراسته لتركيب الذرة ووصوله إلى النموذج الذي وضعه لذرة الهيدروجين على دراسة الأطياف الذرية التي يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أنواع:

- 1- طيف اللهب (Flam Spectra).
- 2- طيف الإصدار (Emission Spectra) وهناك نوعان من طيف الإصدار (الانبعاث) هما : الطيف المستمر والطيف غير المستمر أي الطيف المتقطع
- 3- طيف الامتصاص (Absorption Spectra) .

4-6-II التعريضات والانتقالات للأطياف:

1-4-6-II آليات التعريض الطيفي:

طيف الشعاع المنبعث من البلازما يفترض أن يكون متناظر بالنسبة للشدة العظمى، حيث لديه بعض الطول والعرض نتيجة لتأثير الاضطرابات المنتجة بالإلكترونات الحرة، الأيونات والذرات الموجودة في البلازما. يمكن للحقول الكهربائية والحقول المغناطيسية أن تسبب أيضا في التعريضات والانتقالات للأشعة. تنقسم آليات التعريض إلى مجموعتين رئيسيتين هما

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

التعريض المتجانس وغير المتجانس. في المجموعة الأولى تخضع جميع الجزيئات الغاز إلى نفس التأثير. أما المجموعة الثانية فيظهر التأثير بشكل مختلف لكل مجموعة من الجزيئات. شكل الطيف هو نتيجة تراكم العديد من ظواهر التعريض [22].

II-4-6-2 أنواع التعريض الطيفي:

نستطيع تصنيف تعريض الخطوط الطيفية المنبعثة من المرسل في البلازما إلى:

تعريض الأجهزة:

أجهزة القياس للتحليل الطيفي تتسبب في المزيد من التوسع أو التشتت في الخطوط الطيفية المشاهدة. دقة قياسات المطيافية محددة بعرض خط القياس. عرض الأطياف التجريبية تتطلب توزيعين عرض أولي وعرض تجريبي للأجهزة المستعملة وفي هذه الحالة يجب حساب هذا العرض. شكل التعريض يمكن أن يكون على شكل غوص أو شكل لورينتز [23].

تعريض دوبلر :

أول أسباب التعريض هو فعل دوبلر، الذي دائما يسيطر على شكل الطيف في البلازما قليلة الكثافة والتي لها درجة حرارة مرتفعة. هذا الفعل يكون نتيجة التردد الملاحظ لخط الطيف، وهو يتغير بحركة الذرة [23]. يعتبر هذا التعريض تعريضاً غير متجانساً حيث يعتمد على شعاع سرعة الجزيئي.

تكتب عبارة التوتر الملاحظ بالشكل التالي:

$$v = v_0 \left(1 + \frac{V}{C} \right) \quad (\text{II-1})$$

حيث تخضع سرعات مختلف الذرات في البلازما لتوزيع ماكسويل. ينتج الطيف بتوزيع متناظر بالنسبة لـ v . هذا التوزيع يعطى بالشكل:

$$\frac{I_v}{I} = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta v_D} e^{-\frac{(v_0 - v)}{\Delta v_D}} \quad (\text{II-2})$$

عرض دوبلر بالهرتز هو :

$$\Delta v = v_0 \sqrt{\frac{2K_B T \ln 2}{mC^2}} \quad (\text{II-3})$$

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

شكل خط العرض بفعل دوبلر هو شكل غوص و نصف العرض لنصف الارتفاع معطى بـ:

$$\Delta\lambda_D = \lambda_0 \sqrt{\frac{2K_B T \ln 2}{mC^2}} \quad (\text{II-4})$$

λ_0 : هو طول الموجة للطيف المركزي.

K_B : ثابت بولتزمان.

T : درجة الحرارة بالكلفن.

m : الكتلة لوحدة الكتل الذرية حيث $m = A.M$.

A : هو العدد الكتلي.

M : كتلة البروتون.

C : سرعة الضوء.

التعريض الطبيعي:

يرتبط العرض الطاقى للمستوي المثارة بزمن حياة هذا المستوي، حيث يعبر عن هذا الارتباط من خلال علاقة هزنبارغ إن وجود عرض طاقي للمستوي سيؤدي إلى ظهور تعريض في الخط الطيفي الذي له شكل رياضي معروف يدعى بالتابع اللورنزي وفق المعادلة [22]:

$$\Gamma_N = \frac{\gamma_N^2}{\gamma_N \pi (v - v_0)^2 + \gamma_N} \quad (\text{II-5})$$

حيث γ هو العرض الطيفي للخط (HWHM) ترتبط قيمة العرض الطيفي مع عمر المستوي الأدنى τ' وعمر المستوي المثار τ'' وفق المعادلة:

$$\gamma = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{1}{\tau'} + \frac{1}{\tau''} \right) = \frac{1}{2\pi c \Delta\tau} \quad (\text{II-6})$$

هذا العرض الطبيعي غالباً ما يكون مهمل أمام فعل دوبلر وتعريض التصادمات.

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

التعريض بالتصادمات :

إن السبب الأساسي لتعريض خطوط الطيف في البلازما هو الاضطراب الناجم عن الذرات. وذلك بمختلف جزيئاتها المشحونة والغير المشحونة، وفي هذه الحالة يحدث التعريض بواسطة التصادم يمكن تقسيمه إلى ثلاث تعريضات: التعريض بالرنين، تعريض فاندرفالز وتعريض ستارك. التعريض بالتصادمات هو تعريض متجانس. يعطي تابع شكل الخط لهذا التعريض بالعلاقة التالية :

$$\varphi_c(v) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta v}{(v-v_0)^2 + \left(\frac{\Delta v_c}{2}\right)^2} \quad (\text{II-7})$$

حيث: Δv_c هو العرض الطيفي التصادمي وهو مقدار فيزيائي يتعلق بالمعاملات المحيطة للعينة المدروسة ويمكن حسابه وفق المعادلة:

$$\Delta v_c = 2P \sum_i \gamma_i C_{rel}^i \quad (\text{II-8})$$

γ_i : معامل التعريض التصادمي من أجل الغاز المؤثر (i) الموجود داخل العينة وله الضغط الجزئي $C_{rel}^i P_{total}$.

C_{rel}^i : هي النسبة المولية للغاز المؤثر على المجموع الكلي لمولات المكونات الغازية في العينة.

ترتبط معاملات التعريض مع درجة الحرارة على شكل قوة من الدرجة n وفق العلاقة:

$$\gamma_i(T) = \left(\frac{T_0}{T}\right)^n \gamma_i(T_0) \quad (\text{II-9})$$

حيث: $T_0 = 273,15K$

كما يمكن الحصول على المقادير السابقة من بنية المعطيات العالمية للغازات (HITRAN) القيمة العظمى للتابع اللورنزي عند التردد المركزي ν_0 تعطى بالمعادلة :

$$\varphi_c(\nu_0) = \frac{2}{\pi \Delta \nu_0} \quad (\text{II-10})$$

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

التعريض المختلط:

في الشروط الطبيعية التي يكون فيها أثر التعريض الغوصي والتصادمي حاضراً بحيث لا يمكن إهمال أي هاتين الآليتين يكون التعريض الناتج ضمن هذه الشروط هو تركيب من التعريضين السابقين ويعبر عنه رياضياً بجداء طبي للتابعين. يمكن حساب التابع الرياضي المعبر عن هذا النوع من التعريض بالعلاقة التالية [22].

$$\phi_v(v) = \phi_D(v_0) \frac{z}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{z^2 + (\omega - y)^2} dy = (\phi_D(v_0)V(z, \omega) \quad (\text{II-11})$$

يدعى التعريض السابق بتعريض voigt.

حيث:

z : نسبة التعريض التصادمي الى تعريض دوبلر وزيادة قيمة هذا المقدار يعني إزدیاد التعريض التصادمي على حساب تعريض دوبلر ويعطى بـ:

$$z = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\Delta v_D} \Delta v_c \quad (\text{II-12})$$

ω : يعبر على المسافة المنظمة عن مركز الخط v_0 . يتم الحصول عليها بتقسيم المسافة الطيفية على العرض الطيفي لتعريض دوبلر كما في المعادلة.

$$\omega = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta v_D} (v - v_0) \quad (\text{II-13})$$

y : هو متغير التكامل الذي يعطى بالمعادلة التالية:

$$y = \frac{2U\sqrt{\ln 2}}{\Delta v} \Delta v \quad (\text{II-14})$$

وأخيراً $v(z, \omega)$: هو التابع voigt الذي يمكن تمثيله عبر حساب التكامل السابق باستخدام الطرق العددية.

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

الإنزياح التصادمي: هناك ظاهرة تنجم عن تصادم الجزيئات تسمى الإنزياح الطيفي. تعبر عن الإنزياح في مواقع المستويات الطاقة تحت تأثير الضغط. يمكن حساب الانزياح التصادمي بالمعادلة.

$$v_0' - v_0 = \delta v \quad (II-15)$$

v_0' : هو الخط الجديد او التردد المركزي الجديد لخط الامتصاص.

II-6-5 خصائص طيف الشعاع:

يتميز طيف الشعاع بخصائص ثلاث وهي [24]:
الطول الموجي المركزي: تعطى عبارته بالشكل التالي.

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} \quad (II-16)$$

عرض نصف الطول: يكتب بالشكل التالي.

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda^2}{2\pi c} \Delta \omega \quad (II-17)$$

الانتقال: معادلته هي:

$$s_\lambda = \lambda_0 - \lambda \quad (II-18)$$

λ_0 : الطول المركزي الأعظمي لشكل الطيف غير المضطرب .

II-6-6 أشكال خيط الطيف:

لتكن $g(x)$ شكل الخيط المنبعث بدلالة طول الموجة. هذه الدالة تعكس مختلف مقادير الخصائص ومراحل الإنبعاث. ويمكنها أن تأخذ شكل بسيط مثل شكل غوص، شكل لورنتز وشكل فولت أو الشكل المركب. حيث الشكل الأخير ناتج عن تركيب مجموعة ظواهر [25].

شكل غوص:

شكل غوص عبارته على النحو التالي:

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{\beta\pi}} \exp(-x^2/\beta^2) \quad (\text{II-19})$$

حيث: $\beta = \Delta v$ و $x = \Delta v = v - v_0$

شكل لورنتز:

معادلة شكل لورنتز تعطى بالشكل التالي:

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta}{(x^2 + \delta^2)} \quad (\text{II-20})$$

حيث: $\delta = \frac{\Delta v}{2}$ و $x = v - v_{ij}$

شكل فوالت:

دالة خط فوالت هي تركيب لشكل غوص ولورنتز وتكتب بالشكل التالي :

$$Q(v) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Delta v_0} \exp\left(-\left(\frac{v - v_0}{\Delta v_0}\right)^2\right) \quad (\text{II-21})$$

حيث العرض المكافئ:

$$\Delta v_0^2 = \Delta v_L^2 + \Delta v_G^2 \quad (\text{II-22})$$

Δv_L : عرض شكل لورنتز

Δv_G : عرض شكل غوص

الشكل المركب أو المختلط:

يمكن كتابة عبارة الشكل المركب على النحو التالي :

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x-y)g(y)dy = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy \quad (\text{II-23})$$

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

✓ إذا كان $f(x)$ و $g(x)$ هما دوال لورنتز لهما المقادير γ_1 , γ_2 و $F(x)$ هي أيضاً

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$$

دالة لورنتز لها المقدار

✓ إذا كان $f(x)$ و $g(x)$ هما دوال غوص لهما المقادير β_1 , β_2 و $F(x)$ هي أيضاً

$$\beta^2 = \beta_1^2 + \beta_2^2$$

دالة غوص لها المقدار

✓ إذا كان $g(x)$ دالة لورنتز و $f(x)$ دالة غوص لهما المقادير γ و β على التوالي الشكل

النهائي هو شكل فولت.

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

مراجع الفصل الثاني

- [1] م.ي. الشيخ ؛ دراسة اللوحات الفنية باستخدام تقنية أطياف البلازما المستحثة بالليزر؛ ماجستير جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا، كلية الدراسات العليا، (2017).
- [2] M.A. Kasem , M. A. Harith; Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Africa; Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry Volume, Article ID 648385, 10 pages, (2015).
- [3] R.Gaudiuso, M. Dell’Aglia, O. De Pascale, G. S. Senesi and A. De Giacomo; Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental; Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results, Sensors Volume 7434-7468, (2010).
- [4] N. Tilly ;Les Applications d’un laser d’anlyse; des systèmes Nucléaires à L’exploration Spatiale ,CEA /service informtion Media , (2014).
- [5] A. B. Gojani; Experimental Study of Laser-Induced Brass and Copper Plasma for Spectroscopic Applications; International Scholarly Research Network ISRN Spectroscopy, Volume, Article ID 868561, 8 pages, doi:10.5402/2012/868561, (2012).
- [6] V. Detalle, C. Loisel1, A. Texier, D. Syvilay, É. M. Victoire, S. Duchêne, M. Bouichou, D. Giovannacci, F. Surma, and J.L. Heitz ; Développement de méthodologies analytiques des matériaux du patrimoine par LIBS (MAPALIBS); Actes du colloque Sciences des matériaux du patrimoine culturel – 2 , volume 106-110, Paris, (2012).
- [7] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli and R. Velotta; Characterization of laser-ablation plasmas; Journal of Physics B Atomic Molecular and Optical Physics; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 32R131–R172 , (1999) .
- [8] F. Salehi- Marzijarania, S. Z. Shoursheinia, H. Shirvani-Mahdavi,

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

and S. Pashaei-Adla; The effect of self-absorption correction using internal reference on determining heavy metals concentration by laser induced breakdown spectroscopy; International Journal of Optics and Photonics (IJOP) Vol. 8, No. 1, Winter-Spring, (2014).

[9] R. Bruder, D. L’Hermite, A. Semerok¹, V. Detalle, and Q. Glorieux; Application de la spectroscopie d’émission optique sur plasma induit par laser à l’analyse du patrimoine culturel: enjeux, principes et réalisations, DPC/SCP/LRSI CEA Saclay 91191 Gif sur Yvette 2 LRMH 29 rue de Paris 77420 Champs sur Marne.

[10] A. AIT Oumezane; L’émission d’un Plasma en Equilibre, type Collisionnel-Radiatif; Mémoire de Magister. Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen,(2012).

[11] J. Luc Lacour, D. Menut, D. L’hermite, L. Salmon, and P. Mauchien ; La Spectroscopie d’émission Optique Sur Plasma Produit Par Laser pour L’analyse élémentaire (LIBS); Technique Instrumentale. Spectra Analyse, vol. 37, no 261, p. 42-47n, (2008).

[12] F. Liu, L. Ye,J. Peng, K.Song, T. Shen, C. Zhang and Y. He; Fast detection of copper content in rice by laser-induced breakdown spectroscopy with uni-and multivariate analysis; Sensors, vol. 18, no 3, p. 705, (2018).

[13] M.R. Benrabbah; Développement de procédés plasma pour l’élaboration et la caractérisation du silicium photovoltaïque ; Thèse de doctorat de Génie des Procédés, Université Pierre et Marie Curie, (2015).

[14] J.B. Sirven ;Détection de Métaux Lourds dans Les Sols par Spectroscopie D’émission sur Plasma Induit par Laser (LIBS); Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2006).

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

[15] L. Mercadier; Spectroscopie de Plasma Induit par Laser pour L'analyse des Composants Face au Plasma de Tokamaks : Étude Paramétrique Mesures Autocalibrées ; Thèse de doctorat, Université de la Méditerranée, (2011).

[16] Z. Haider, Y. Mumajat, and R. Kamarulzaman; laser-Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS) a Promising Technique its Limitations and a Proposed Method ; jurnal teknologi57 (Sciences & Engineering) Suppl 1,: 45–56 © Penerbit UTM Press, Universiti Teknologi Malaysia , vol. 57, no 1,(2012).

[17] R. Saad ; Etudes physico-chimiques des plasmas induits par laser pour l'analyse quanti-tative des matériaux dans les systèmes nucléaires Plasmas ;these de doctorat, Université de Bordeaux,(2014).

[18] J. L. Gottfried , F.C. De Lucia; Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Capabilities and Applications ; Army Research Laboratory, ARL-TR-5238, (2010).

[19] J. Picard ; Développement de la LIBS pour l'analyse en ligne de Produits Uranifères et Plutonifères solides ; these de doctorat, Université de Bourgogne, (2015).

[20]<https://www.alfreed-ph.com/2019/02/Studied-atomic-spectra.html>

[21] ز. سعد، ف. ك. على اسلام، م. عبد الفتاح، ه. نجوى زهران، و إ. خميس؛ استخدام التقنيات النووية والذرية في التحليل العنصري والنظائري؛ الهيئة العربية للطاقة الذرية ، تونس، (2008) . (

[22] م. دلّه؛بناء منظومة تحليل طيفي ليزري لقياس تركيز بعض الغازات الصناعية دكتوراه؛ المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا قسم الفيزياء، (2016) .

[23] L. Benmebrouk ;Simulatin Numérique des Spectres de L'Hélium Emis dans Les Chambres Cathodiques pour la Détermination de la Densité

خصائص تفاعل الليزر مع المعدن-الاطياف الذرية

et la Température Electronique ; These de doctorat, Université kasdi marbah ouargla,(2015).

[24] M. Azzaoui ;Etude de spectroscopie atomique et moléculaire dans un pulvérateur cathodique magnétron ; Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah Ouargla,(2013).

[25] F. Khelfaoui ; Cour de Master Physique du rayonnement; Université kasdi Marbah Ouargla, (2012 – 2013).

الفصل الثالث

الدراسة التحليلية

لظيفي النحاس

والفلورين التجريبي

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

III-1 مقدمة:

عند الحصول على أطياف أشعة البلازما لمركبات مجهولة التركيب بتقنيات متطورة ومختلفة، نلجأ لمعرفة وحساب بعض المقادير الفيزيائية لها. حيث لا يمكن معالجتها معالجة عينية. ولهذا يتم دراسة الإشعاع الكهرومغناطيسي الصادر عنها. فيحلل هذا الأخير كيفيا لمعرفة العناصر التي تشكل البلازما، وكما لمعرفة تركيزها ودرجة حرارتها، وبصيغة أعم فالطيف المنبعث من المادة له أهمية كبيرة في التعرف على العناصر المختلفة. في هذا الفصل سنقوم بدراسة وتحديد العناصر المشعة في بلازما النحاس و بلازما الفلورين. وذلك من خلال دراسة الأطياف الصادرة عنها في الهواء باستخدام ليزر Nd: YAG بتقنية LIBS. لأجل حساب درجة الحرارة والكثافة الالكترونية للبلازما يجب التطرق لطرق الحساب باستخدام البرنامج الرقمي المبرمج بلغة الفورترن.

III-2 طرق التشخيص:

توجد العديد من الطرق الحسابية لحساب درجة الحرارة والكثافة الالكترونية لأطياف البلازما المحثة بالليزر منها:

III-2-1 حساب درجة الحرارة:

لتحديد ولحساب درجات حرارة البلازما المستحثة بالليزر نستخدم بعض الطرق منها [1].

III-2-1-1 طريقة لرونز فاوولر ميلن:

تكتب الشدة I_{if} لشعاع الطيف بدلالة درجة الحرارة في التوازن الترموديناميكي بالشكل التالي:

$$I_{if} = hc \frac{g_{if} A_{if} N(T_{ex})}{4\pi \lambda_{if} B(T_{ex})} \exp \frac{-E}{K_B T_{ex}} \quad (III-1)$$

يسمح المنحنى البياني I_{if} بتحديد درجة الحرارة $T(r)$ في أي قطر للبلازما. هذه الطريقة ليست ضرورية لمعرفة احتمالية الانتقال للشعاع، وتعرف بإسم طريقة لرونز فاوولر ميلن.

III-2-1-2 طريقة نسبة الشدة بين خطي الطيف:

تستخدم هذه الطريقة في حالة توفر شروط التوازن الترموديناميكي بين مستويات الطاقة. لحساب

درجة الحرارة يجب حساب النسبة بين شدة خطي الطيف $\frac{I_{ij}}{I_{kl}}$ [2-3-4-5-6-7]:

$$\frac{I_{ij}}{I_{kl}} = \frac{g_i \cdot A_{ij} \cdot \lambda_{kl}}{g_k \cdot A_{kl} \cdot \lambda_{ij}} \exp \left(\frac{E_k - E_i}{k_B T} \right) \quad (III-2)$$

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

ومنه نجد درجة الحرارة [8-9-10-11-12] :

$$k_B T(\text{ev}) = \frac{(E_K - E_i)}{\left(\ln \left(\frac{I_{ij} \cdot g_k \cdot A_{kl} \cdot \lambda_{ij}}{I_{ij} \cdot g_i \cdot A_{ij} \cdot \lambda_{kl}} \right) \right)} \quad (\text{III -3})$$

III-1-2-3 طريقة الرسم التخطيطي لبولتزمان (حرارة الإثارة):

يتم تشخيص درجة حرارة الإثارة T_{exc} بقياس شدة الخط الطيفي للإنبعاث الضوئي I_{if} المتعلقة بالانتقال من المستوي (i) إلى المستوي (f)، على إفتراض أن عدد السكان في المستويات الذرية يحقق توزيع بولتزمان، و شدة الخطوط الطيفية تعطى بـ [1-12-13-14]:

$$I_{if} = hc \frac{N g_i A_{if}}{\lambda B(T_e)} \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T_{\text{ex}}}\right) \quad (\text{III -4})$$

حيث:

h: هو ثابت بلانك.

C: هي سرعة الضوء في الفراغ.

$B(T_{\text{exc}})$: هي دالة التوزيع .

λ : هو الطول الموجي الموافق للانتقال .

A_{if} : إحتمال الانتقال.

عندما يتحقق التوازن في البلازما يمكن معرفة درجة الحرارة في مجال المطيافية برسم منحني بولتزمان، بإستخدام المعادلة السابقة (III-4) نتحصل على

[1-15-16-17-18-19-20 -21-22] :

$$\ln \frac{I_{if} \lambda}{g_i A_{if}} = \frac{-E_i}{T_{\text{exc}}} + \ln \frac{B(T_{\text{ex}})}{hcN} \quad (\text{III -5})$$

يمكن تبسيطها بالشكل التالي [1-23]:

$$Y = ax + b \quad (\text{III -6})$$

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

بحيث [1-24-25-26-27-28]:

$$Y = \ln \frac{I_{if}\lambda}{g_i A_{if}} \quad (III -7)$$

$$x = -\frac{1}{T_{ex}} \quad (III -8)$$

$$b = \ln \frac{B(T_{ex})}{hcN} \quad (III -9)$$

ومنه نجد [25]:

$$y = \frac{-E_i}{T_{exc}} + \ln \frac{B(T_{ex})}{hcN} \quad (III -10)$$

يرسم شكل بولتزمان $\ln \left(\frac{I_{if}\lambda}{g_i A_{if}} \right)$ بدلالة $(-E_i)$ لمختلف الإنتقالات المختارة بدقة. لإيجاد درجة

الحرارة نحسب ميل المستقيم المرسوم. النقاط المشاركة فيه تكون في حال توازن ترموديناميكي

[29-30-31].

درجة الحرارة الناتجة من شكل بولتزمان هي أيضا مشاركة في التوازن لإثارة المستويات الطاقوية للنوع المعتبر.

III-2-1-4 طريقة صاها بولتزمان (حرارة التأين):

تطبق طريقة صاها بولتزمان لحساب درجة حرارة التأين وإستنتاج الكثافة الالكترونية للوسط في

حالة التوازن الترموديناميكي. تعطى العبارة بالشكل التالي [1-24-32]:

$$\frac{N_{r+1}N_e}{N_r} = \frac{2}{Z_r} \frac{Z_{r+1}}{h^3} \frac{(2m_e K T)^{\frac{3}{2}}}{e^{\frac{-E_{jr}}{k_B T_i}}} \quad (III -11)$$

N_{r+1} و N_r : الكثافة الأيونية.

N_e : الكثافة الالكترونية.

m_e : كتلة الإلكترون.

k_B : ثابت بولتزمان .

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

Z_r و Z_{r+1} : الأوزان الإحصائية.

E_{ir} : طاقة التآين بين الحالة r و $r+1$.

III-2-2 حساب الكثافة الإلكترونية:

III-2-2-1 استعمال تعريض ستارك للإشعاعات الطيفية:

في حالة الذرات الثقيلة الكثافة الإلكترونية هي شبه متناسبة مع تعريض ستارك $\Delta\lambda_s$. تأخذ العبارة بالشكل التالي [1] :

$$N_e = \frac{N_e^0}{2\omega} \Delta\lambda_s \quad (\text{III -12})$$

III-2-2-2 استعمال معادلات التوازن الترموديناميكي :

عندما تكون البلازما في حالة توازن ترموديناميكي تكون درجة حرارة التآين معروفة. ومنه يمكن استخراج الكثافة الإلكترونية وذلك بإستعمال معادلة صاها السابقة (III -11).

III-3 الدراسة التحليلية لمركب النحاس ومركب الفلورين:

III-3-1 تعريف النحاس:

النحاس عنصر من عناصر الجدول الدوري يقع في الدورة الإنتقالية الأولى ويعتبر أول عنصر في المجموعة الأولى (IB). تسمى هذه المجموعة بإسمه، العدد الذري له 29، وزنه الذري 63.546 وتوزيعه الإلكتروني $3d^{10}4s^1$ [Ar] [33] ، درجة إنصهاره تساوي إلى 1083م⁰ ودرجة غليانه تصل الى 2595م⁰. يعتبر النحاس من أول المعادن التي تم إستخدامها وإستعمالها من طرف الإنسان وثاني المعادن من حيث تعدد المنافع بعد الحديد. وقد تم إكتشافه منذ أكثر من عشرة آلاف عام قبل الميلاد[34]. وهو عبارة عن فلز محمر اللون. يتغير لونه و خصائصه عندما يتحد مع عناصر أخرى مشكلاً مركبات مختلفة. ويرجع إسم أوإشتقاق النحاس إلى الأصول من الإسم اللاتيني لجزيرة قبرص (Cyprus) وسمي بالخام (Cyprium) ثم حرف على مدى السنين إلى (Cyprum). يتواجد في الطبيعة في عدة صور إما منفرد أو متحد منها على سبيل المثال الأكاسيد . يتم الحصول على جزءه النقي بواسطة الكهرلة أو التحليل الكهربائي. النحاس مادة لينة قابلة للطرق تتفاعل كيميائياً مع المصدر الخارجي وهو الجو. بالإضافة إلى أنه بطيئ التفاعل مع الأحماض المخففة[33]. وقد أشتق رمزه الكيميائي (Cu) من الحرفين الأولين لإسمه .

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

يستعمل النحاس في صناعة الكهرباء حيث تستهلك أكبر كمية منه في صناعة المولدات الكهربائية . في صناعة السبائك حيث يخلط النحاس مع المعادن الأخرى لإنتاج السبائك. كذلك يستخدم في التلحيم، والإستخدامات الغذائية.

III-3-2 تعريف الفلورين(فلوريد الكالسيوم) :

يعرف على أنه معدن مكون من الفلور والكالسيوم، وهو مركب كيميائي صيغته الكيميائية (CaF_2) ، يكون على شكل بلورات بيضاء إنحلاليتها في الماء ضعيفة جداً. يتواجد في الطبيعة بشكل كبير على هيئة معدن الفلوريت يحوي هذا المعدن على % 60 من فلوريد الكالسيوم وألياف عبارة عن باريت وكبريتيدات مختلفة وكوارتز كثافته 3.18 g/mol كتلته المولية 78.08 g/mol . يوجد الفلورين طبيعياً في قطران الفحم [24]، ولكن يمكن الحصول عليه صناعياً من تفاعل نزع هيدروجين من ثنائي فينيل الميثان. كما يمكن أن يتم تحضيره من إختزال مركب فلورين باستخدام الزنك. يتم تحضيره مخبرياً بتفاعل كربونات الكالسيوم مع حمض الهيدروفلوريك [35]. كما يمكن تسميت الفلورين بالفلورسبار وهو الفلز الرئيسي الذي يُستحصل منه الفلور. يستعمل في الصناعات التعدينية. وقد لوحظ، في القرن السابع عشر، أن الفلورسبار الصلب يصدر ضوءاً عندما يُسخَّن، ودعت هذه الظاهرة بالفلورة (fluorescence). وعندما تبيَّن في بداية القرن التاسع عشر أن الفلورسبار يحوي عنصراً جديداً F، إقترح أمبير (A.Ampere) أن يسميه بالفلور [35].

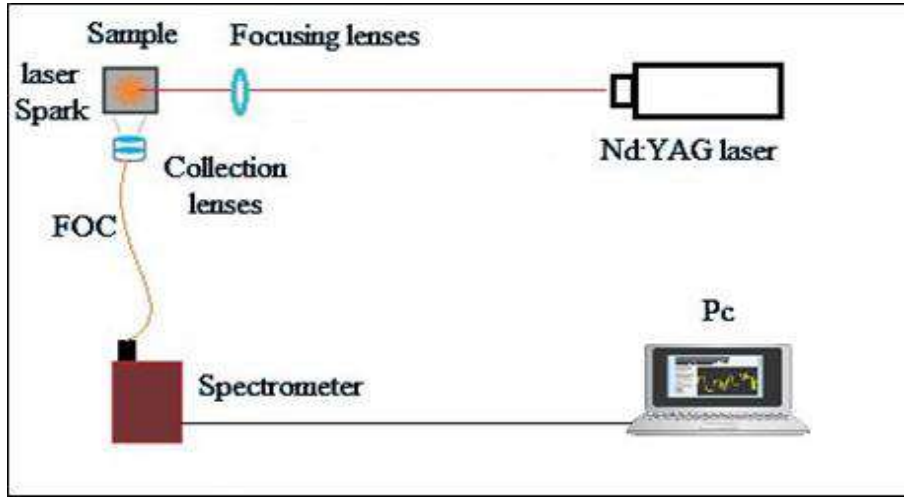
III-3-3 دراسة الأطياف التجريبية لبلازما النحاس وبلازما الفلورين:

III-3-3-1 تجربة الطيف التجريبي لبلازما النحاس :

يعمل الليزر المستخدم في التركيب التجريبي لتقنية LIBS الموضحة في الشكل (III-1) ذو الطول الموجي 1064 نانومتر ومن نوع Nd: YAG بنظام النبضات حيث يتراوح زمن نبضة من 5 إلى 20 نانو ثانية وكل نبضة من نبضات الليزر تحمل طاقة ما بين 10 إلى 100 ملي جول وهي طاقة كافية لإنتزاع الجسيمات من العينة أي تتحول العينة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية مباشرة ويتشكل بما يسمى بسحابة البلازما، تتمدد هذه السحابة المتكونة من غاز متأين، وخلال فترة زمنية في حدود ميكروثانية تبدأ الذرات في الاسترخاء وتنتقل إلى المدارات الأرضية أي العودة إلى حالة الإستقرار مطلقة لفوتونات ضوئية التي تعرف بإسم طيف الإنبعث " spectral émission " تسقط هذه الفوتونات الضوئية على عدسات تجمعها وتركزها على نظام الألياف البصرية والذي بدوره ينقل ضوء البلازما إلى فتحة مدخل محلل الطيف الذي يعمل على تشتيت الضوء حسب

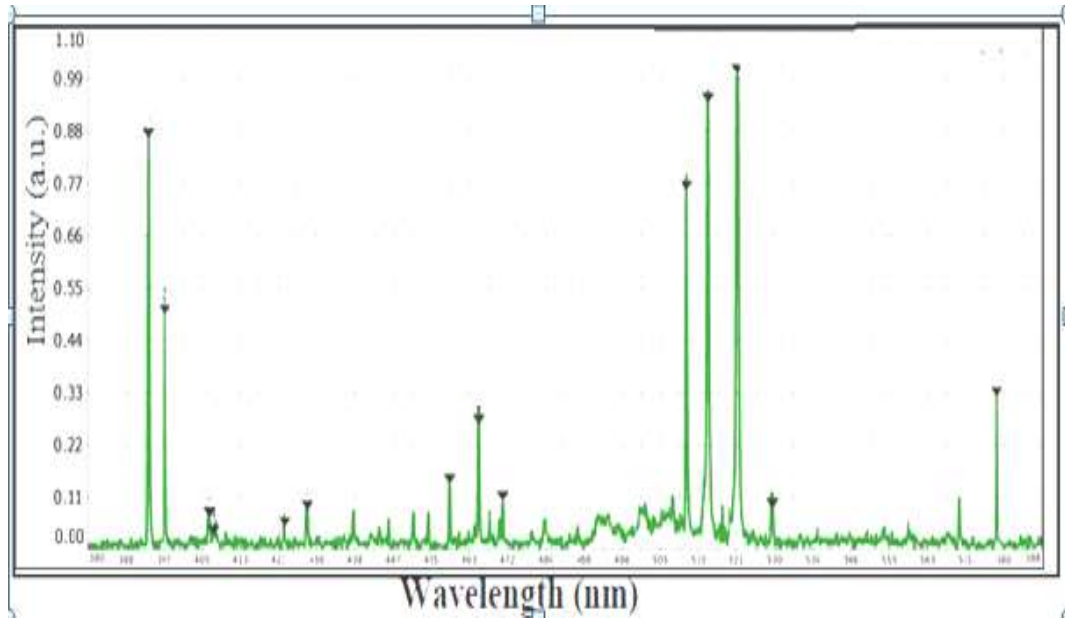
الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

طول الموجي وتقوم كاميرا خاصة بتسجيل الطيف. الشكل (III-1) رسم تخطيطي يوضح عملية التسامي بالليزر وتسجيل الطيف التجريبي لكل من النحاس و الفلورين على التوالي:



الشكل (III-1) : رسم تخطيطي لعملية التسامي بالليزر وتسجيل طيف الإنبعاث [16].

يمثل الشكل (III-2) الشكل التجريبي المتحصل عليه لخطوط الإنبعاث بالنسبة لعينة النحاس باستخدام تقنية LIBS :



الشكل (III-2) : الطيف التجريبي الناتج عن بلازما النحاس [36].

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

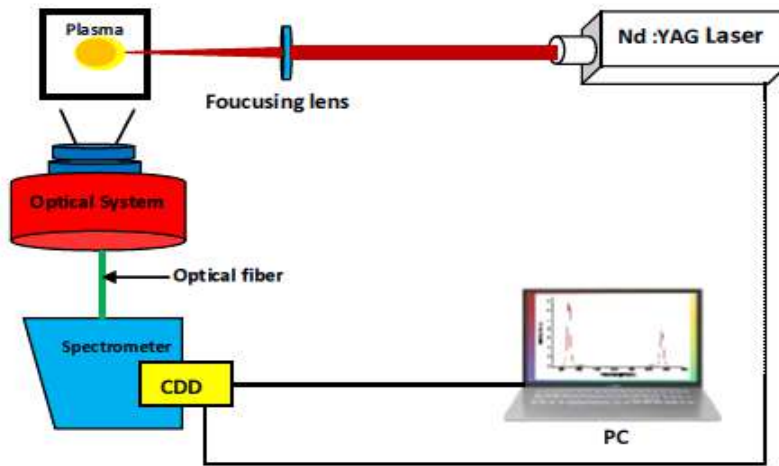
III-3-2 تجربة الطيف التجريبي لبلازما الفلورين :

من أجل توليد بلازما الفلورين المحيئة بالليزر قمنا بتنفيذ العمل التجريبي في مختبر تحليل الصخور والمعادن (CNRS ، نانسي ، فرنسا). حيث نستخدم نفس مبدأ تقنية LIBS لتجربة الطيف التجريبي لبلازما النحاس، الليزر المستعمل كان من نوع Nd: YAG ذو الطول الموجي -532-1064 (355-266nm)، المقادير التي طبقت في التجربة موضحة في الجدول التالي [37]:

الجدول (III - 1) : المقادير التجريبية.

المقدار	القيمة
الترددات (Fluencies)	50 J.cm^{-2} لنبض الليزر
عرض النبض (Pulse width)	بضع عشرات من Femtosecond
وقت النبض (Delay number)	بضع عشرات من Nanosecond
	400 ns

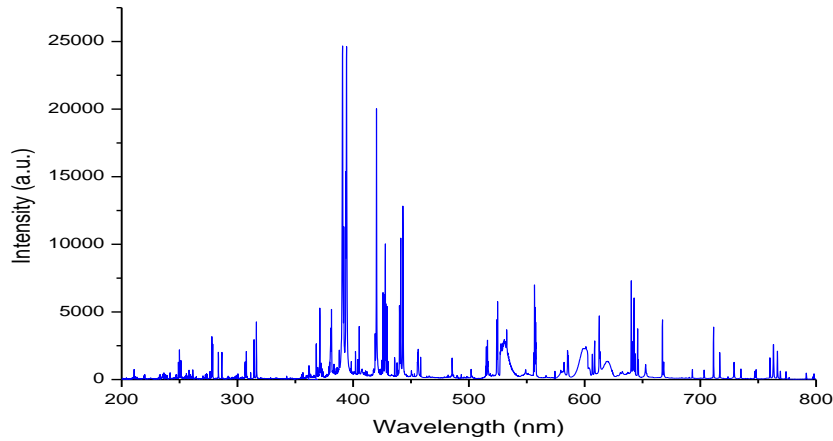
التركيب التجريبي المعتمد موضح في الشكل المقابل:



الشكل (III-3) : رسم تخطيطي لعملية التسمي بالليزر لمادة الفلورين .

الأطياف التجريبية المتحصل عليها في المخبر من طرف الدكتور يان فوكادو وآخرون ممثلة في الشكل الآتي:

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية



الشكل(III-4): الطيف التجريبي الناتج عن بلازما الفلورين (CaF_2) [37].

III-3-4 أهم القوانين المستعملة لدراسة أطياف بلازما النحاس والفلورين:

من أجل دراسة الأطياف التجريبية الناتجة عن العينتين نقوم بإعادة رسمها نظرياً، إنطلاقاً من قاعدة معطيات الفيزياء الذرية وباستخدام برنامج عددي تم برمجته بلغة الفورترن و بناءه بمجموعة من القوانين من بينها [36]:

-توزيع ماكسويل بولتزمان .

-توزيع بولتزمان .

-قانون صاها.

-قانون دالتون.

-قانون الحصيلة الحيادية للبلازما .

-قانون إنحفاظ المادة .

-التعريض الطبيعي.

-تعريض دوبلر .

-مفعول ستارك.

-تعريض التصادمات.

-التعريض التجريبي شكل غوص.

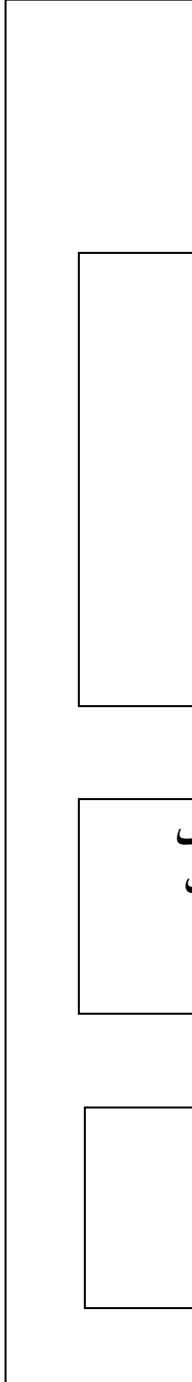
-التعريض التجريبي شكل لورنتز.

-قانون التعريض المركب.

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

III-3-5 البرنامج العددي للأطياف النظرية:

الشكل (III-5) يمثل مخطط البرنامج العددي الذي تم إعداده بلغة الفورترن بغية الحصول على الأطياف النظرية لبلازما النحاس و الفلورين و على قيم درجة الحرارة و الكثافة الالكترونية.



الشكل (III-5): مخطط توضيحي للبرنامج العددي.

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

III-3-6 تحضير قاعدة معطيات الفيزياء الذرية لمركبي النحاس والفلورين:

نقوم بتحضير قاعدة معطيات الفيزياء الذرية في المجال المطابق للمجال المستعمل في الجانب التجريبي بواسطة الموقع الإلكتروني NIST [38]. نقوم بإدخال البيانات اللازمة من أجل تنفيذ البرنامج والمتمثلة في الطول الموجي ودرجة الحرارة.

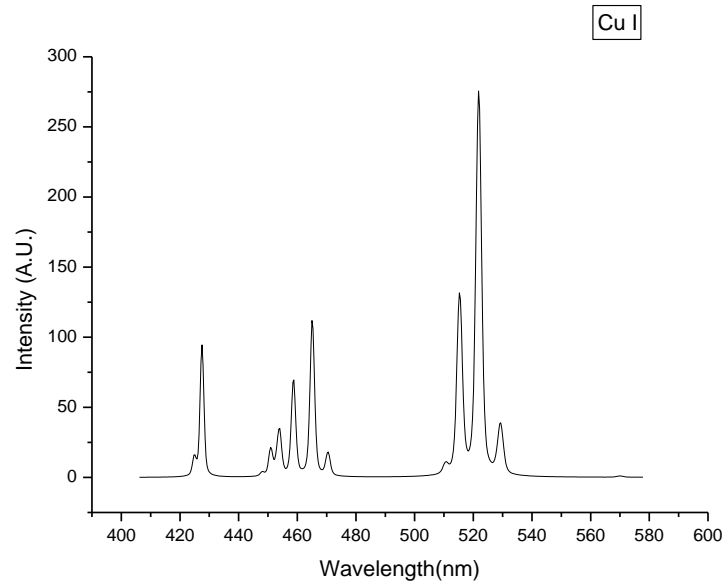
III-3-7 رسم الأطياف النظرية لمركبي النحاس والفلورين وبعض الشوائب المحتملة:

III-3-7-1 رسم الأطياف النظرية لمركب النحاس وبعض الشوائب المحتملة:

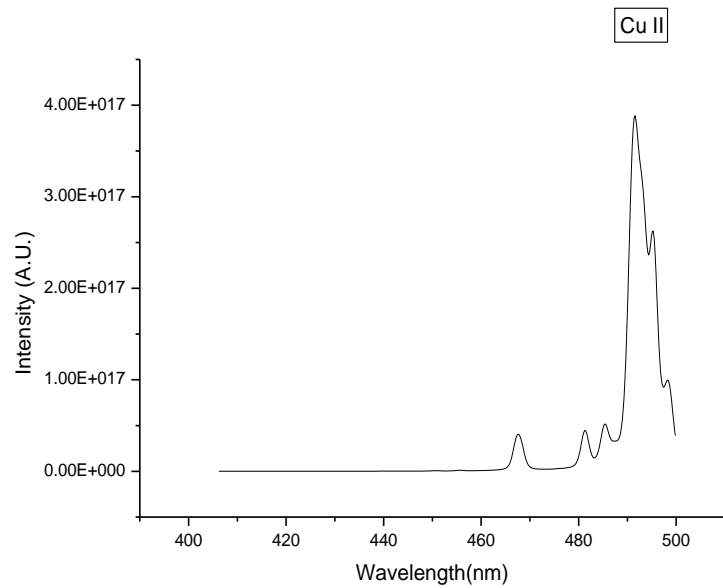
نقوم برسم الأطياف الذرية الخاصة بعنصر النحاس وبعض الشوائب الموجودة في المجال (nm 400-600)، وذلك باستخدام قاعدة المعطيات الدولية للفيزياء الذرية المعترف بها NIST، من أجل الحصول على معلومات حول بعض العناصر (النحاس، الأزوت، الهيدروجين، الكربون، الأكسجين)، مثل الطول الموجي λ_{ki} ، الطاقة بين المستويات E_i و E_k ودرجة التوالد g_k و g_i وإحتمال الانتقال A_{ki} [38]. وبعد إعداد البرنامج العددي وبفرض أن الوسط في حالة توازن ترموديناميكي محلي. يتم إدخال البيانات اللازمة من أجل تنفيذه والمتمثلة في مجال الطول الموجي ودرجة حرارة الوسط. يتم الحصول على الأطياف النظرية للنحاس (CuI) وكذلك (CuII) وبعض الشوائب المتوقع وجودها في الوسط، الهدف من هذه الأطياف هو مقارنتها بالأطياف التجريبية، و إختيار الأطياف التي تكون في حالة توازن ترموديناميكي، من أجل إستنتاج درجة الحرارة والكثافة الإلكترونية للوسط المدروس.

الشكلين (III-6) و (III-7) يمثلان الأطياف النظرية لكل من (CuI) و (CuII) على التوالي :

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية



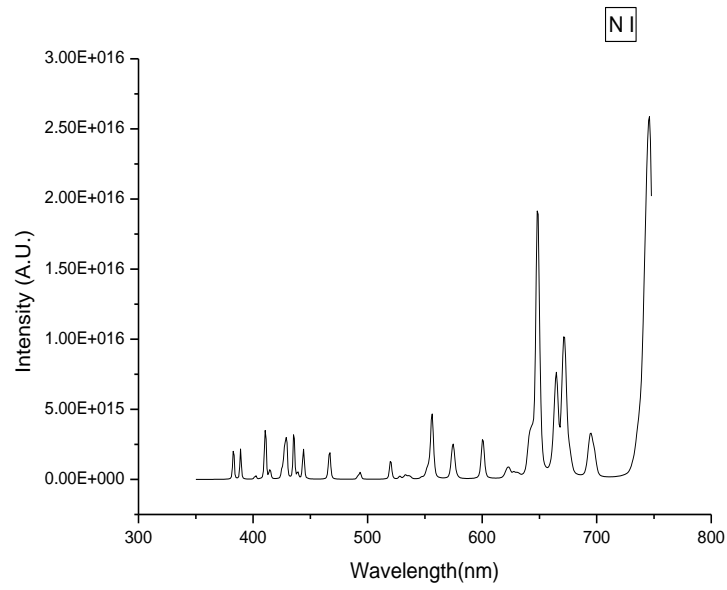
الشكل (III - 6): الطيف النظري للنحاس (Cu I).



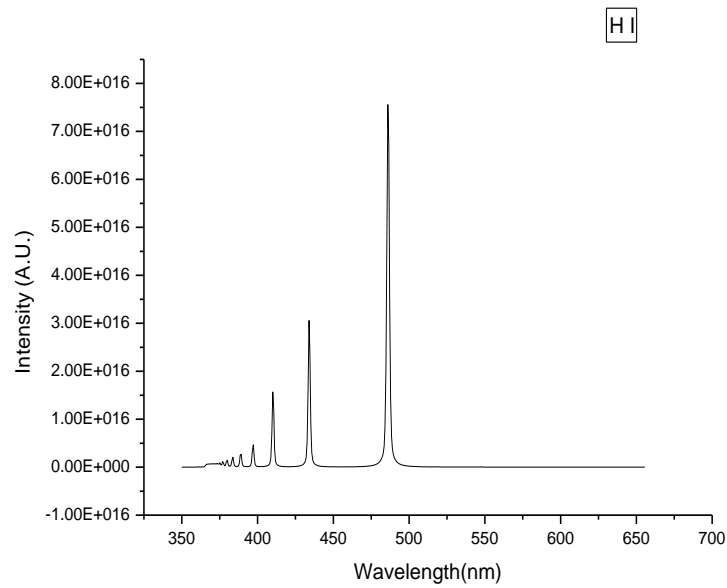
الشكل (III - 7): الطيف النظري للنحاس (Cu II).

كما يمكن ملاحظة أطياف بعض الشوائب المحتملة في الوسط مثل الأزوت (N I)، الهيدروجين (H I)، الأوكسجين (O I) و الكربون (C I)، نتمثلها بالترتيب في الأشكال التالية:

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

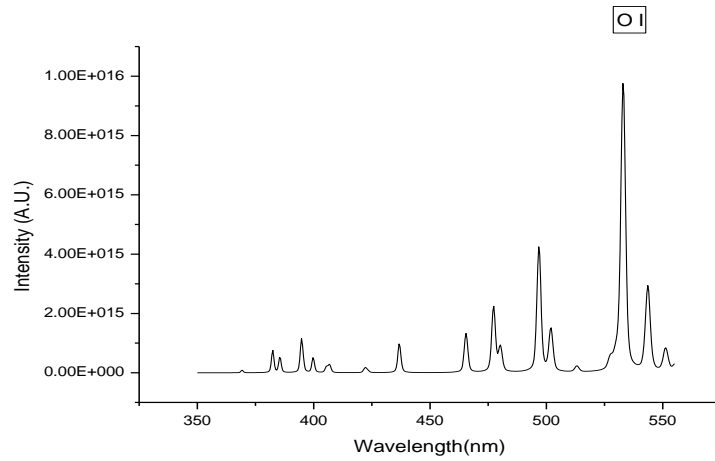


الشكل (8-III): الطيف النظري للأزوت (N I).

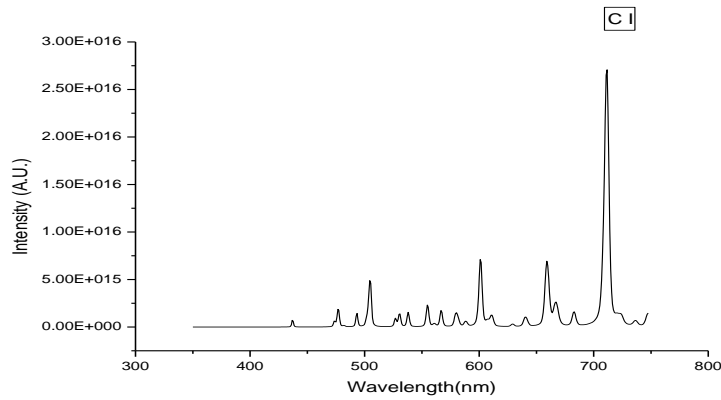


الشكل (9-III): الطيف النظري للهيدروجين (H I).

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية



الشكل (III-10): الطيف النظري للأوكسجين (O I).



الشكل (III-11): الطيف النظري للكربون (C I).

III-3-7-1-2 طريقة التحليل الطيفي:

بالمطابقة بين الأطياف النظرية و الأطياف التجريبية للنحاس تمكنا من الحصول على الجدول (III-2) الذي يوضح تطابق الأطياف والعناصر المتوقع تواجدها في الوسط.

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

الجدول (2-III): جدول المقارنة بين الأطياف النظرية والتجريبية.

الرقم	العنصر	طول الموجة (nm)	الشدة I(u.a)
1	CuI	393.304	3.8
2	CuI	396.416	2.2
3	CuI+OI	406.320	0.3
4	CuI+HI	407.319	0.2
5	NI	409.409	0.1
6	CuI	423.094	0.2
7	CuI	427.51	0.4
8	CI	438.871	0.4
9	CuI	453.680	0.3
10	CuI	452.695	0.6
11	CuI	465.111	1.1
12	CuII	467.843	0.3
13	CuI	453.153	0.1
14	CuII	485.349	0.2
15	CuII	492.094	0.1
16	OI	501.227	0.4
17	CuI	510.551	3.3
18	CuI	515.323	4.2
19	NI	518.181	0.3
20	CuI	521.819	4.4
21	CuI	529.251	0.5
22	NI	571.891	0.5
23	CI	539.916	0.1

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

(1) حساب درجة حرارة الوسط:

يعتمد التحليل الطيفي على إختيار الأطياف المناسبة من أجل حساب درجة حرارة الوسط. وذلك بتطبيق طريقة النسبة (طريقة بولتزمان) التي تعتمد على حساب نسبة الشدة ما بين إنتقالين. يمثل الجدول (3-III) الطيفين المختارين لحساب درجة حرارة الوسط.

الجدول(3-III): معطيات الفيزياء الذرية للانتقالات المختارة.

I(u.a)	(nm) λ	g_i	g_k	$A_{ki}(s^{-1})$	(ev) E_i	(ev) E_K	العنصر
4.4	521.819	4	6	7.5×10^7	3.8166920	6.1920251	CuI
0.5	529.251	8	8	1.09×10^7	5.395050	7.7370227	CuI

نأخذ λ_1 و λ_2 الأطوال الموجية لإسكانات المستوية N_1 و N_2 الشدة الكلية للخط تعطى بالعلاقة:

$$I_1 = N_1 \frac{A_1 \cdot hc}{\lambda_1} \quad (III - 13)$$

$$I_2 = N_2 \frac{A_2 \cdot hc}{\lambda_2} \quad (III - 14)$$

يتم إعطاء علاقة إسكان لكل مستوي في حالة التوازن الترموديناميكي بقانون بولتزمان : [39-40]

$$N_i = \frac{g_i}{B(T)} \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (III - 15)$$

من أجل حساب درجة الحرارة نستعمل طريقة النسبة بين شدتي خطي الطيف I_1 و I_2 :

$$R = \frac{I_1}{I_2} \quad (III - 16)$$

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 \cdot A_1 \cdot \lambda_2}{g_2 \cdot A_2 \cdot \lambda_1} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right) \quad (III - 17)$$

$$K_B T = \frac{E_2 - E_1}{\ln\left(\frac{R g_2 A_2 \lambda_1}{g_1 A_1 \lambda_2}\right)} \quad (III - 18)$$

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

بالإستعانة بمعطيات الجدول (3-III) وتطبيقها في العلاقة (III-18):

$$K_B T = 3.26 \text{ eV} \quad \text{نجد :}$$

ومنه نتحصل على قيمة درجة الحرارة:

$$T = 3.26 \times 10^3 \text{ K}$$

مناقشة النتائج:

من خلال العمل الحسابي الذي قمنا به تم إختيار إنتقالين من طيف النحاس التجريبي (CuI) لهما الطول الموجي $\lambda_1 = 521.81 \text{ nm}$ ، $\lambda_2 = 529.25 \text{ nm}$ ، وبناءً على معطيات الفيزياء الدولية الذرية وبتطبيق قانون بولتزمان نلاحظ أن درجة الحرارة الإلكترونية المحسوبة $T = 3.26 \text{ (eV)}$ تدخل ضمن مجال درجات الحرارة الإلكترونية للبلازما المخبرية الباردة والتي تكون غالباً محصورة ما بين 1 و 5 إلكترون فولت [41-42]. كما قمنا بالمقارنة بين الطيفين التجريبيين مع الطيفين النظريين، وذلك من أجل التطابق في نسبة الشدة بينهما بإفترض أن الأطياف النظرية في حالة توازن حراري، وبالتالي نستنتج أن الوسط الذي تمت فيه التجربة في حالة توازن حراري محلي.

(2) - حساب الكثافة الإلكترونية:

هناك عدة طرق تطبق من أجل حساب الكثافة الإلكترونية للوسط كما ذكرنا سابقاً. سنطبق في عملنا هذا طريقة صاها على إفتراض أن الوسط في حالة توازن ترموديناميكي ، وسنختار طيفين من نفس العنصر وفي حالتين مختلفتين وهما (CuI) و (CuII).

الجدول (III - 4): معطيات الفيزياء الذرية للإنتقالات المختارة للطيفين المختارين.

العنصر	$E_K \text{ (eV)}$	$A_{Kf} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\lambda \text{ (nm)}$	$I \text{ (u.a)}$
CuI	16.85	$7.5 \cdot 10^7$	521.819	4.4
CuII	6.19	$10.1 \cdot 10^9$	467.843	0.3

مع العلم أن طاقة تأين النحاس هي: $E_{ion} = 7.726 \text{ (eV)}$

ولدينا سابقاً درجة الحرارة الإلكترونية التالية: $T = 3.26 \text{ (eV)}$ أي $T = 37.816 \times 10^3 \text{ K}$

وبالإعتماد على معطيات الجدول (4-III) نجد:

$$R = \frac{I_{CuI}}{I_{CuII}} = 14.66 \quad \text{(III - 19)}$$

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

وبتعويض المعطيات في معادلة صاها:

نجد:

$$\frac{N_I n_e}{N_0} = 7.24722625 \times 10^{28} \text{m}^{-3} \quad (\text{III -20})$$

ومن خلال حساب نسبة الشدة مابين طيفين لكل من النحاس في الحالة الأساسية و كذا النحاس المؤين مرة واحدة نتحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{I_{\text{CuI}}}{I_{\text{CuII}}} = \frac{N_0 B_{\text{CuII}} A_{\text{if}} \lambda_{\text{CuII}}}{N_I B_{\text{CuI}} A_{\text{if}} \lambda_{\text{CuI}}} \exp\left(\frac{E_{\text{icui}} - E_{\text{icuii}}}{T}\right) \quad (\text{III -21})$$

و التي نجد من خلالها:

$$\frac{N_0}{N_I} = 168.505 \quad (\text{III -22})$$

وبالتعويض في المعادلة (20-III) نتحصل على الكثافة الإلكترونية التالية للوسط:

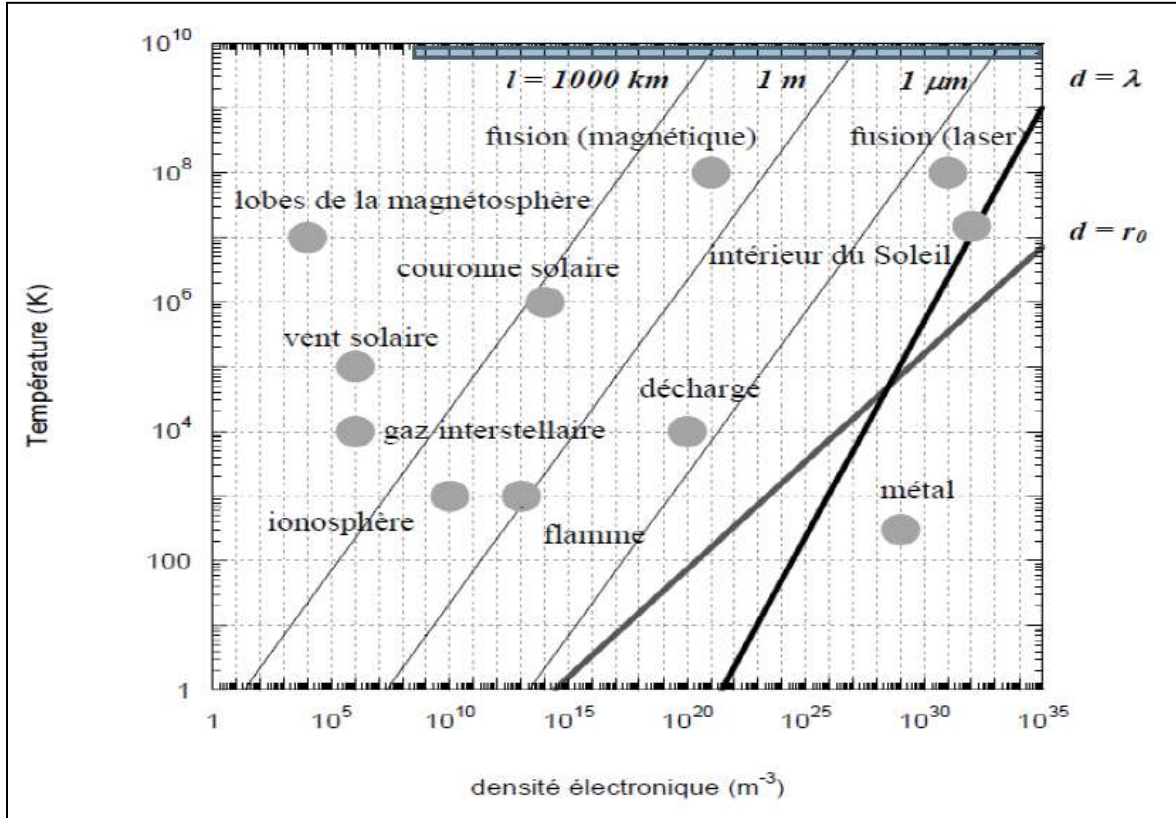
$$n_e = 1.22 \times 10^{31} (\text{m}^{-3})$$

$$n_e = 1.22 \times 10^{25} (\text{cm}^{-3})$$

مناقشة النتائج:

الكثافة الإلكترونية المحسوبة تتوافق مع درجة الحرارة المحسوبة، حيث كليهما يقع ضمن تصنيف البلازما المخبرية، وهذه النتائج تتوافق مع الشكل (12-III).

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

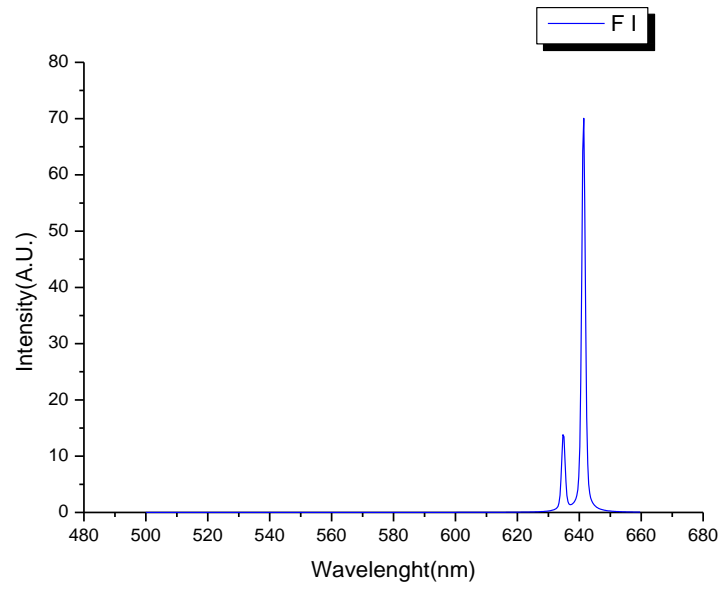


الشكل (III-12): تصنيف البلازما [43].

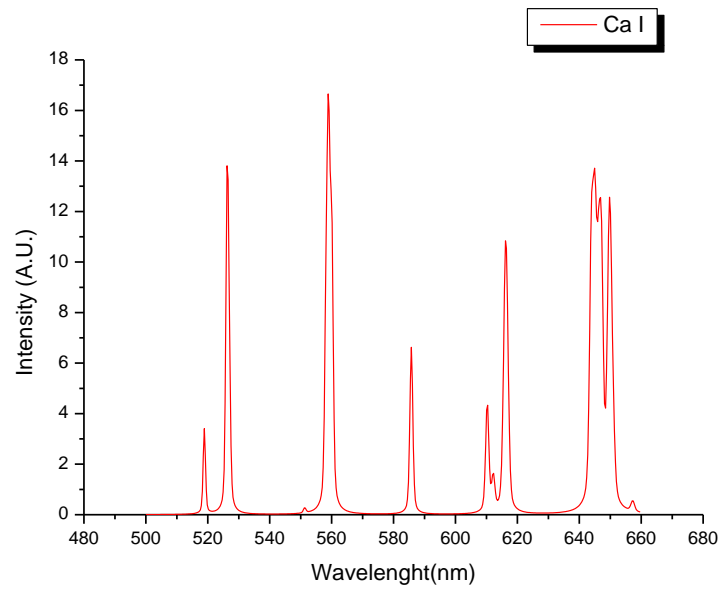
III-3-7-2 رسم الأطياف النظرية لمركب الفلورين (CaF_2) وبعض الشوائب المحتملة:

لحساب الأطياف النظرية نقوم بنفس الخطوات المتبعة لعنصر النحاس، وذلك بالإستعانة بقاعدة المعطيات الدولية للفيزياء الذرية لجميع العناصر التي قد تكون موجودة في الوسط ($\text{F}, \text{Ca}, \text{Ca}^+$) والشوائب المحتملة ($\text{N}, \text{H}, \text{O}, \dots$). بعد إدخال كل المعلومات الموجودة ضمن الملحق في البرنامج العددي السابق، نتحصل على الأطياف النظرية للعناصر المتواجدة في المجال (480-680 nm) وهي موضحة في الأشكال التالية:

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

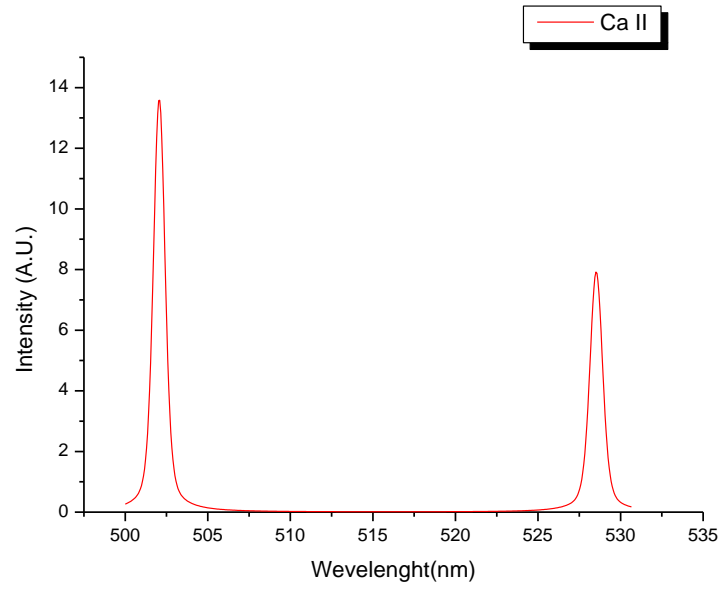


الشكل(III-13): الطيف النظري للفلور (F I).

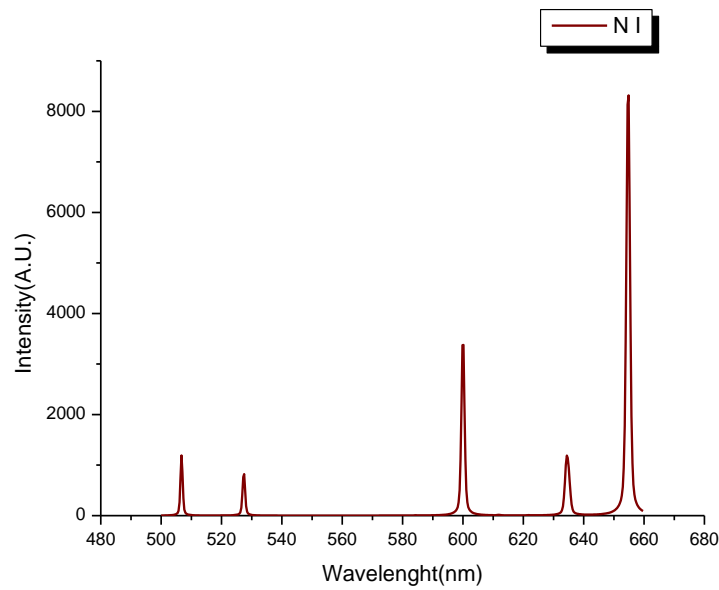


الشكل(III-14): الطيف النظري للكالسيوم (Ca I).

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

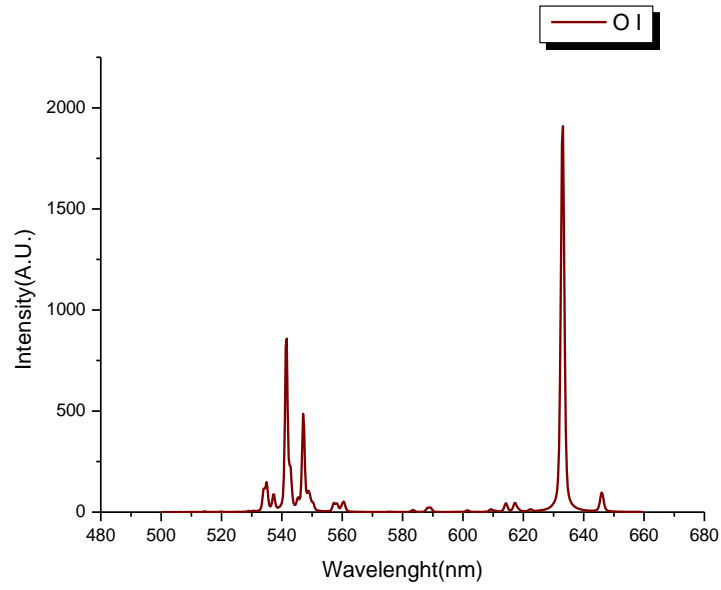


الشكل (III-15): الطيف النظري للكالسيوم (Ca II) .

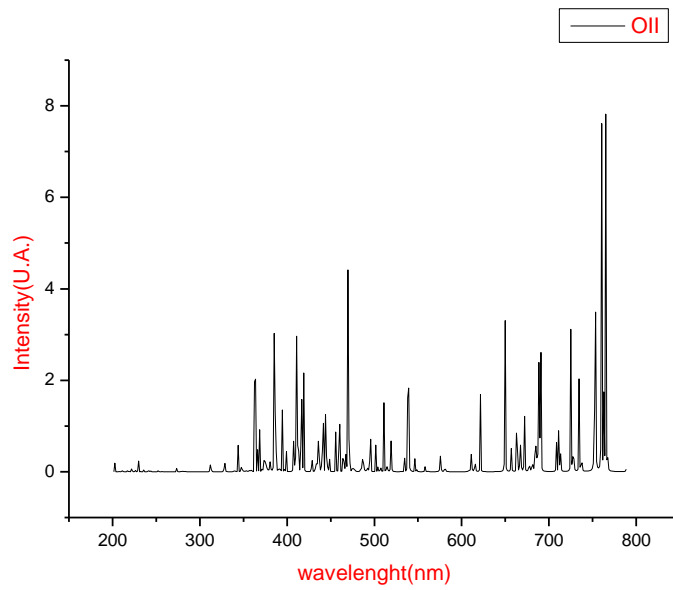


الشكل (III-16): الطيف النظري للازوت (N I) .

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

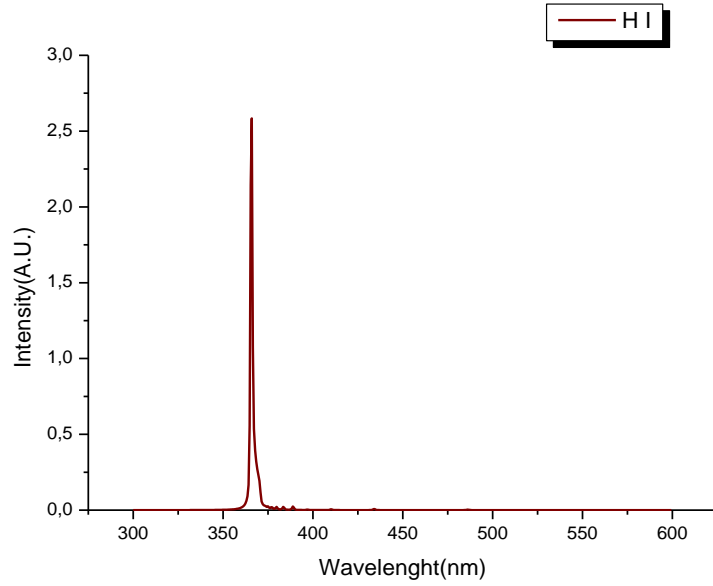


الشكل(III-17): الطيف النظري للأكسجين(O I).



الشكل(III-18): الطيف النظري للأكسجين(O II)

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

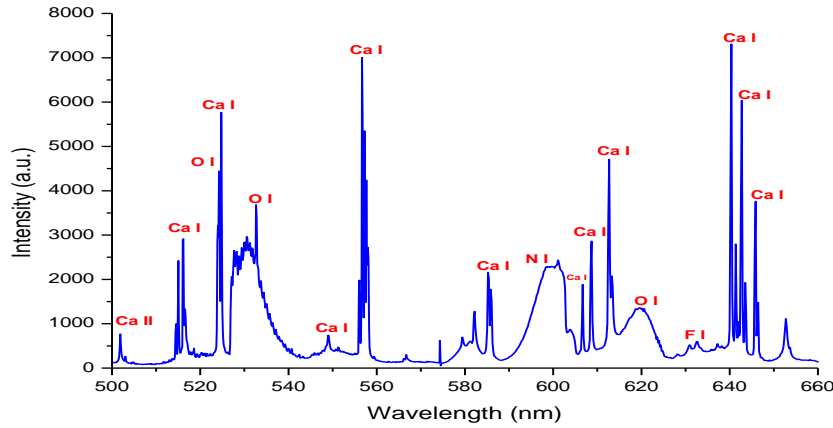


الشكل (III-19): الطيف النظري للهيدروجين (H I).

III-7-3-2 طريقة التحليل الطيفي:

III-7-3-2-1 تحديد العناصر الكيميائية المسؤولة عن الإصدارات الطيفية:

بعد المقارنة بين الأطياف التجريبية والأطياف النظرية تم تحديد العناصر المدونة في الشكل التالي:



الشكل (III-20): تحديد بعض العناصر الكيميائية المشعة لمادة الفلورين [44].

من بين العناصر الكيميائية المشعة نختار الأطياف المسجلة بالجدول رقم (III-4) حيث نستخدمها في عملية التشخيص الرقمي للوسط. وتم أخذ المعطيات الذرية لهذه الإنتقالات من الموقع الإلكتروني المعتمد (NIST) [45].

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

III-3-7-2-2 حساب درجة حرارة الوسط:

يرتكز التحليل الطيفي على إختيار الأطياف المناسبة من أجل حساب درجة حرارة الوسط بتطبيق طريقة بولتزمان التي تعتمد على حساب نسبة الشدة ما بين إنتقالين. ولهذا تم إختيار الأطياف المسجلة في الجدول التالي:

الجدول (III-5): المعطيات الذرية الخاصة بالإنتقالات لكل من الفلور والكالسيوم .

الرقم	العنصر	λ (nm)	$I_{exp}(u.a)$	$A_{ki}(s^{-1})$	g_k	g_i	$(ev)E_K$	$(ev)E_i$
01	Ca I	518.88	1.8	$4 \cdot 10^{+7}$	5	3	5.32	2.93
02	Ca I	558.87	7.8	$4.9 \cdot 10^{+7}$	7	7	4.73	2.52
03	F I	634.85	0.2	$1.8 \cdot 10^{+7}$	4	4	14.68	12.73

من أجل حساب درجة الحرارة T نقوم بحساب النسبة R ما بين خطي الطيف I_1 و I_2 ، ومن خلال تعويض معطيات الجدول السابق في العلاقة (III-16) نجد أن $K_B T = 1.927 eV$. حيث تمثل درجة الحرارة الإلكترونية للوسط الناتج عن تسامي لمادة الفلورين.

مناقشة النتائج:

تعتبر قيمة درجة الحرارة المحسوبة متوافقة تماما مع تصنيف البلازما المخبرية الباردة و التي لها درجة الحرارة الإلكترونية المحصورة ما بين 1 و 5 الكترون فولط [41-42].

III-3-7-3-3 المعايير الرقمية و حساب النسب:

من أجل حساب نسب تواجد الفلور و الكالسيوم في بلازما الفلورين نقوم بعملية المعايرة الرقمية، حيث نتبع الخطوات التالية:

✓ حساب نسبة الشدة R_T لكل من الكالسيوم و الفلور نظرياً بإفتراض أنّ لهما نفس التركيز (1مول لكليهما).

✓ نقوم بحساب نسبة الشدة R_E ما بين كل من الكالسيوم و الفلور تجريبياً إنطلاقاً من الأطياف التجريبية.

حتى نتمكن من المطابقة ما بين النسبتين R_T و R_E يجب إضافة عاملين x و y اللذين يمثلان عدد المولات الفعلية بالوسط لكل من الكالسيوم و الفلور على الترتيب.

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

حيث نقوم بقسمة الشدة التجريبية للكالسيوم على x مول، والشدة التجريبية للفلور على y مول وبالمطابقة نتحصل على العلاقة التالية:

$$R_E y = R_T x \quad (III - 23)$$

إنطلاقاً من معطيات الجدول (III-5) نختار الطيف رقم (1) لعنصر الكالسيوم (لأنه الأكثر احتمالاً وإستقراراً بالمقارنة مع الأطياف الأخرى) والطيف رقم (3) لعنصر الفلور لأنه الوحيد الذي تم تمييزه.

بفرض أن جميع الذرات التي تم حثها بالليزر في حالة مثارة، وإنطلاقاً من عبارة الشدة الطيفية ضمن البرنامج العددي نتحصل على الشدات النظرية التالية:

الجدول (III-6): الشدات النظرية لكل من الفلور والكالسيوم .

العنصر	$I_T(u. a)$
Ca	0.048
F	0.153

بأخذ دالة التوزيع لكل عنصر كالتالي:

$$B(T) = 2.g + 1 \quad (III-24)$$

من خلال الأطياف المتحصل عليها تجريبياً نسجل الشدات التجريبية التالية:

الجدول (III-7): الشدات التجريبية لكل من الفلور و الكالسيوم .

العنصر	$I_E(u. a)$
Ca	1.8
F	0.2

باستخدام النسبة ما بين الطيفين وبحساب النسبة (R_E و R_T) حيث:

$$R_T = \frac{I_{Ca}}{I_F} = 0.313 \quad (III - 25)$$

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

$$R_E = \frac{I_{Ca}}{I_F} = 9 \quad (III - 26)$$

وبالتعويض في المعادلة (III – 23) وبفرض x يساوي واحد مول نتحصل على:

$$9y = 0.313x \Rightarrow y = 0.03475mol$$

مناقشة النتائج:

بعد الحصول على النتائج نستنتج أن ذرات الكالسيوم متواجدة في الوسط بنسبة %96.53 و الباقي عبارة عن ذرات الفلور التي تشكل نسبة %03.47. أي أن الوسط يغلب عليه عنصر الكالسيوم. والذي كان واضح في العناصر المشعة التي تم تحديدها حيث أن أغلبها يعود لعنصر الكالسيوم.

الخلاصة:

تمكنا في هذا الفصل من تحديد العناصر المشعة المكونة لعنصري النحاس و الفلورين، وذلك إنطلاقاً من تحليل أطيافهما التجريبية الناتجة عن التسامي بالليزر باستخدام تقنية (LIBS)، كما تم استنتاج الأطياف النظرية لهما بإستعمال برنامج رقمي أعد بلغة الفورترن. بالإضافة الى حساب كل من درجة الحرارة والكثافة الالكترونية للوسط. كما تم التوصل إلى حساب نسب تواجد عنصري الفلور و الكالسيوم في وسط بلازما الفلورين والذي يغلب عليه عنصر الكالسيوم.

مراجع الفصل الثالث

- [1] A. Farah; Souguez Spectroscopie optique d'émission et spectroscopie laser pour le diagnostic des plasmas induits par laser ;These doctorat , Université d'Orléans, (2015).
- [2] Q.I. Mouaidat; Laser -Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): An Innovative Tool For Studying Bacteria;These doctorat , Submitted to the Graduate School of Wayne State University, (2011).
- [3] V. Lazic; Laser-Induced Plasma Underwater Spectroscopic Applications, Enhancement of The Emission and Bubble Cavitation; These doctorat , Unuversita Degli Studi Di Roma "Tor Vergata", (2008).
- [4] H.H. Ley, A. Yahaya, and R. K. Raja Ibrahim ;Analytical Methods in Plasma Diagnostic by Optical Emission Spectroscopy; A Tutorial Review, Journal of Science and Technology, vol. 6, no 1, (2014).
- [5] S. ÜNAL YE ŞILLER; Contruction And Optimization Studies Of A Hydride Generation Laser-Induced-Breakdown Spectrometric System,(HG-LIBS); For The Determination Of. Toxic Elements In Aqueous Samples,(2013).
- [6] J.O. Caceres, J. T. Lopez, H. H. Telle, and A. Gonzalez Urena;Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy; Universidad Complutense de Madrid. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, vol. 56, no 6, p. 831-838,(2001).
- [7] J. Iqbal, S. Mahmood, I. Tufail, H. Asghar, R. Ahmed, and M.A. Baig ;On the use of laser induced breakdown spectroscopy to characterize the naturally existing crystal in Pakistan and its optical emission spectrum;

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

- Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, vol. 111, p. 80-86, (2015).
- [8] K. Aadim; Characterization of Laser induced cadmium plasma in air; Iraqi Journal of Science, Vol 56, No.3B, pp: 2292-2296,(2015).
- [9] A. M. El Sherbini, A. Aziz ,S. Al Amer, A. T. Hassan, and T. M. El Sherbini; Spectrometric Measurement of Plasma Parameters Utilizing the Target Ambient Gas O I & N I Atomic Lines in LIBS Experiment; Optics and Photonics Journal, vol. 2, no 04, p. 286, (2012).
- [10] I. Radivojevic; Spectrochemical Analysis of Solid Samples by Laser-induced Plasma Spectroscopy ; These Doctorate, Universite Munchen, (2004).
- [11] L. Wenqi; Temporal and spatial characteristics of laser-induced plasma on organic materials and quantitative analysis of the contained inorganic elements; These de doctorat, Universite Claude Bernard Lyon 1, (2005).
- [12] C. Fallon; Optical Diagnostics of Colliding Laser Produced Plasmas: Towards Next Generation Plasma Light Sources ; These de Doctorat. Dublin City University ,(2013).
- [13] W. Tawfik, Y. Mohamed ; Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) identification of seawater salinity ; Optica Applicata, Vol. XXXVII, No.1–2, (2007).
- [14] C.G. Brown ; LAser Induced Breakdown Spectroscopy For Detection Of Organic Residuese: Impact Of Ambient Atmosphere and Laser Parameters; These de Doctorat ,University of Central Florida, (2011).

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

- [15] A. K. Hussain, A. Abd Al-Razzaq; Plasma characteristics of Ag:Al alloy produced by fundamental and second harmonic frequencies of Nd:YAG laser; Iraqi Journal of Physics, vol. 14, no 31, p. 205-214, (2016).
- [16] M. S. Mahde , A. H. Ali, and M.H. Hussein ;Diagnostic Study of Copper Plasma in Air by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS); Engineering and Technology Journal, vol. 33, no 5 Part (A) Engineering, p. 1002-1008 ,(2015).
- [17] S. Yong Oh, F. Yu Yueh, and J. P. Singh; Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Application to Nuclear Waste Management – 916; In : Proceedings of the WM2009 conference. Phoenix, (2009).
- [18]W. Jingge, F. Hongbo, N. Zhibo,C. Xinglong, H. Wengan, and D. Fengzhong ;Temporal and Spatial Evolution of Laser-Induced Plasma; from a Slag Sample* 3University of Science and Technology of China, Plasma Science and Technology, Vol.17, No.8, (2015).
- [19]P. Stavropoulosa, b. C. Palagasc, G. N. Angelopoulosc, and D. N. Papamantelloc, S. Courisa; Calibration measurements in laser-induced breakdown spectroscopy using nanosecond and picosecond laser; Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, vol. 59, no 12, p. 1885-1892, (2004).
- [20] M. Hanif, M. Salik, and M. A. Baig; Diagnostic Study of Nickel Plasma Produced by Fundamental (1064 nm) and Second Harmonics (532 nm) of an Nd: YAG Laser; National University of Sciences & Technology, Rawalpindi, Pakistan. Journal of Modern Physics ,vol. 3, no 10, p. 1663, (2012).
- [21] C. Aragón, J. A. Aguilera; CSigma graphs: a new approach for plasma characterization in laser-induced breakdown spectroscopy; Journal of

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 149, p. 90-102, (2014).

[22] ع. الجندي، بسام. غزولين؛ استخدام الدراسة الطيفية في تعيين درجة حرارة بلازما الزئبق وتركيز عناصرها الماصة عند قيم مختلفة لفرق الكمون المطبق باستخدام أشعة الليزر؛ أبحاث اليرموك "سلسلة العلوم الأساسية والهندسية"، (2011).

[23] N. Ahmed, R. Ahmad, M. Rafiqe, and M.A. Baig ; comparative study of Cu–Ni Alloy using LIBS, LA-TOF, EDX, and XRF; University Press. Laser and Particle Beams, vol. 35, no 1, p. 1-9, (2017).

[24] G.Travaillé ; Spectroscopie LIBS sans étalonnage. Examen critique et applicabilité à l'analyse de sols pollués ; thèse de doctorat, L'université Bordeaux 1, (2010).

[25] M. Horňáčková, Z. Grolmusová, J. Rakovský, J. Plavčan, and P. Veis ; Optimization of Plasma Parameters for Preliminary Analysis of Chromium Containing Tablet by Laser Induced Breakdown Spectroscopy; University in Bratislava. WDS'11 Proceedings of Contributed Papers, Part II, 198–203, (2011).

[26] D. M. Devia, L. V. Rodriguez-Restrepo , and E. P, Restrepo ; Methods Employed in Optical Emission Spectroscopy Analysis: a review; Ingeniería y Ciencia, vol. 11, no. 21, pp. 239–267, (2015).

[27] V. Ulises, L. Contreras ; Double-Pulse and Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) on quantitative analysis, Thèse de doctorat, Centro de Investigaciones en Óptica, (2013).

[28] A. Ciucci, Mi. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni; New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy; Appl. Spectrosc, 53, 8, (1999).

الدراسة التحليلية لأطياف النحاس و الفلورين التجريبية

[29] J.A. Agulera, C. Arzgon; Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements; Spectrochim, Acta Part B, 59, 1861-1876, (2004).

[30] S. Yalcin, D. R. Crosley, G. P. Smith and G.W. Faris; Influence of ambient conditions on the laser air spark; Appl; Phys; B, 68, 121-130, (1999).

[31] K. Rifal; Étude expérimentale des approches pour améliorer la sensibilité de la technique LIBS pour l'analyse des solides et des liquides; these de doctorat, Université du Québec,(2013).

[32] J.F. Lagrange ; Etude spectroscopique et imagerie rapide d'une plume d'ablation laser obtenue à partir de cibles céramiques d'oxydes complexes ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$);Physique des plasmas [physics.plasm-ph], Université François Rabelais - Tours, (2010).

[32] ر. سالم مفتاح ، ف. زيدان علي؛ عنصر النحاس؛ بكالوريوس؛ جامعة سبها، (2014) /2015 .

[34] أ. ص. طرشي؛ صناعة النحاس؛ بقسنطينة دراسة فنية؛ مذكرة ماجستير، جامعة ابي بكر بلقايد تلمسان، (2014 /2015) .

[35] م. حامد محمد العربي؛ دراسة شاملة حول عنصر الفلور (اكتشافه -استخلاصه- مركباته واستخدماته)؛ جامعة سبها كلية العلوم قسم الكيمياء،(2016) .

[36] L. Benmebrouk ; Nouvelle Méthode de Diagnostique des Plasmas: Hors l'équilibre thermodynamique. Éditions universitaires européennes, (2017).

[37] H. Daoui1, L. Benmebrouk, S. TLILI, A. Kaddour, L. Mohammedi, and A. Achouri; Simulation Study of a Fluorine Spectrums Induced by Laser Sublimation; Journal of Physics Communications, vol. 4, no 6, p. 065012, (2020) .

- [38] R.Y. Kramida, A. E. Reader; NIST atomic spectra database. National Institute of Standards and Technology; Gaithersburg, MD, (2008).
- [39] L. Benmebrouk, F. Khelfaoui; Spectroscopic determination of the electrical parameters in 40.68 MHz Argon discharge; J. Atoms and Molecules, 6(4): 1004 - 1009, (2016).
- [40] L. Benmebrouk, F. Khelfaoui , and L. Mohammedi; Spectroscopic determination of the electrical parameters of a micro-wave discharge in helium plasma; Int. J. Phys. Sci. Vol. 11(2), pp. 19-22, 30 January, (2016).
- [41] P. Chabert ; Plasma radiofréquence pour la microélectronique; Laboratoire de physique des plasma, CNRS, Ecole polytechnique, UPMC, U. Paris Sud. (2014).
- [42] E. Toader, J. Phys, D: Appl, Phys, 29, pp. 2606-2671, (1996).
- [43] M.S. Mahde, A. H. Ali , and M. H. Hussein ; Diagnostic study of copper plasma in air by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS); Engineering and Technology Journal, vol. 33, no 5 Part (A) Engineering, p. 1002-1008, (2015).
- [44] Y. Foucaud, C. Fabre, B. Demeusy, I. V Filippova, and L.O. Filippov ; Optimisation of fast quantification of fluorine content using handheld laser induced breakdown spectroscopy; Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc., vol. 158, p. 105628, (2019).
- [45] A. Kramida, Y. Ralchenko, and J. Reader; NIST Atomic Spectra Database; (ver. 5.5. 6 (<https://physics.nist.gov/asd>), National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD, (2018).

الفصل الرابع

مناقشة نتائج الطرق

التحليلية المستعملة في

دراسة صخور منطقة

ورقلة مع استنتاج

الطيف النظري لها

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

IV-1 مقدمة:

في الفصل السابق قمنا بتشخيص بلازما النحاس والفلورين وتحديد العناصر المشعة في الوسط بواسطة تقنية LIBS . أما في هذا الفصل سنقوم بدراسة عينة من عينات صخور منطقة ورقلة لغرض معرفة تركيبها الكيميائي. حيث تزخر صحراءها بتنوع تركيبها الصخري ابتداء من الرمال، الحصى، الحصباء، إلى الصخور ذات الحجم الصغير والكبير. قمنا في بداية العمل بجمع مجموعة من الصخور، وتحضيرها من أجل دراستها في أجهزة المخبر. لهذا سنتطرق لبعض طرق التحليل الطيفي الفيزيائية والكيميائية، التي تعتبر من أهم وأسهل وأدق التقنيات للتحليل البنيوي والكمي للعينات المدروسة، إذ إستعملنا خلال دراستنا التطبيقية التقنيات التالية وهي : تقنية مطيافية إنعراج الأشعة السينية (DRX) ، تقنية مطيافية فلورة الأشعة السينية (XRF) ، تقنية مطيافية الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء، وتقنية المجهر الإلكتروني الماسح. وفي آخر الفصل قمنا برسم الطيف النظري لLIBS لأحد هاته العينات المدروسة.

IV-2 دراسة الصخور:

IV-2-1 تعريف الصخور: الصّخور بالإنجليزية (les Rocks) تتألف الصخور من البلورات الصلبة لمركبات معدنية وأشباه معدنية مختلفة. تشكلت بعمليات طبيعية عبر الأزمنة المختلفة من تاريخ الأرض. حيث تترتب على شكل بلورات متفاوتة الحجم، تشكل الصخور جزءاً أساسياً في تركيب القشرة الأرضية، وعلى هذا يكون الصخر ذو خاصية مميزة تفرقه عن صخر آخر وتجعله وحدة قائمة بذاتها. أما المعدن فهو وحدة الصخر نفسه. وتختلف الصخور عن بعضها البعض من حيث أنواع المعادن المكونة لها وعلاقة هذه المعادن ببعضها البعض في الصخر الواحد.

IV-2-2 أشكال وأحجام الصخور:

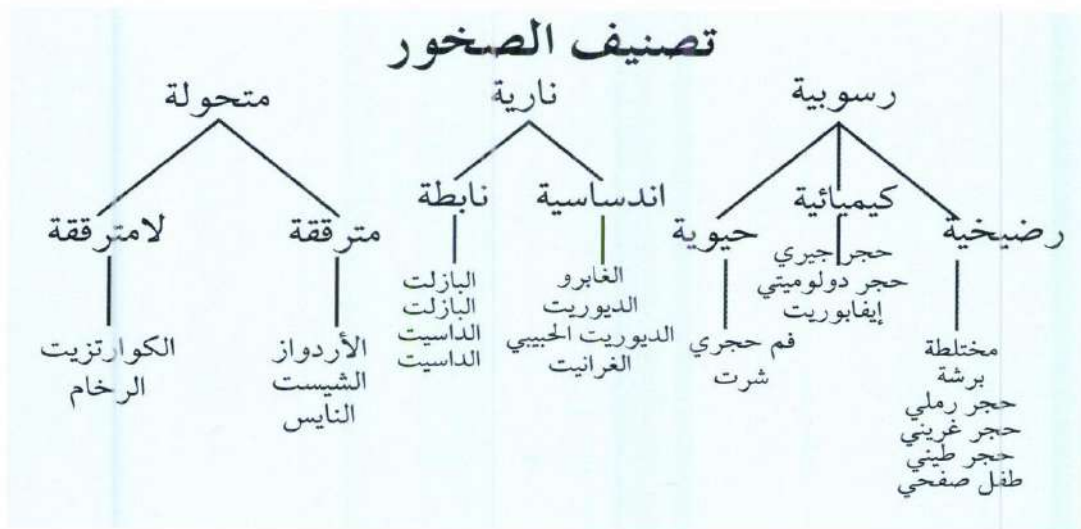
توجد الصخور بأحجام وأشكال مختلفة بدءاً من الكتل الصخرية الكبيرة التي تشكل التلال إلى حبات الرمال الدقيقة على شواطئ الأنهار والبحار والصحارى. الجلاميد هي أكبر أنواع الصخور. الحصباء هي صخور أصغر من الجلاميد ولكنها أكبر من الحصى، الرمال هي صخور دقيقة الحجم حبيبية الشكل. الطمي هي أصغر أنواع الصخور [1].

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

3-2-IV أنواع الصخور:

توجد عدة أسس لتصنيف الصخور إلى مجموعات مختلفة، حيث يمكن تصنيفها بحسب الخصائص الفيزيائية، وبحسب التركيب المعدني أو الكيميائي، أو بحسب طريقة ومكان تشكلها و أحجام جسيماتها [1].

الشكل الآتي يوضح تصنيف الصخور:



الشكل (IV-1): تصنيف الصخور [1].

3-IV تشخيص بنية عينات الصخور باستعمال الطرق الطيفية :

من أجل دراسة التركيب البنيوي لبعض العينات الصخرية يجب تتبع المراحل التالية:

1-3-IV جمع العينات:

بعد عملية البحث والتنقيب جمعنا عدد معين من الصخور لمنطقة ورقلة. حيث تختلف عن بعضها البعض من حيث الحجم، اللون، والتركيب. تم رصد الموقع باستخدام إحداثيات التطبيق GPS، التي أخذت القيم التالية: $x=5.53$ ، $y=31.80$ و $h=192$ m الموضحة في الشكل التالي (IV-2):

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة



الشكل (IV-2): الإحداثيات الجغرافية لموقع العينات.

في دراستنا قمنا بأخذ ثلاث عينات من الصخور ذات ألوان مختلفة اللون البني، البني الفاتح واللون الأسود.

IV-3-2 تحضير العينات للدراسة:

تمت عملية تحضير العينات بثلاث مراحل متتالية و هي: مرحلة الصقل، مرحلة السحق، ومرحلة الحفظ.

✓ مرحلة الصقل:

قمنا في المرحلة الأولى بصقل العينات بغرض التخلص من كل الشوائب المترابطة على السطح الخارجي لها والزيادة في نقاوتها، وذلك باستخدام جهاز الصقل من نوع (MECAPOL-P255) (U) المتوفر على مستوى المخبر. حيث نقوم بتشغيله أولاً، ثم نضع سطح العينات على السطح الخشن المخصص للصقل في الجهاز، وبذلك نتحصل على عينات ملساء و أكثر نقاءاً.

✓ مرحلة الطحن:

في هذه المرحلة تسحق العينات جيداً وذلك باستخدام جهاز طحن ميكانيكي، بعد تكسير العينات إلى أجزاء صغيرة ذات حجم صغير، نقوم بوضعها في الجهاز تدريجياً ونحدد دقة الطحن. يستمر الطحن لحوالي رُبُع ساعة، إلى أن تصبح العينات ناعمة جداً كالمسحوق (تشبه الدقيق).

✓ مرحلة الحفظ:

بعد الحصول على مسحوق العينات، نقوم بحفظه في علب بلاستيكية مغلقة بإحكام. وذلك لتفادي أي تأثيرات خارجية ناجمة عن رطوبة الجو. كما دونا على العلب كل المعلومات المتعلقة به. الشكل (IV-3) يمثل جميع الإجراءات المتخذة لتحضير العينات.

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة



الشكل (3-IV) : جميع الإجراءات المتخذة لتحضير العينات.

4-IV طرق التحليل الطيفي المستخدمة في دراسة عينة الصخر:

بعد دراسة العينات الثلاث بواسطة تقنيات التحليل الطيفي، تم إختيار عينة منها لغرض عرض نتائجها في الأطروحة

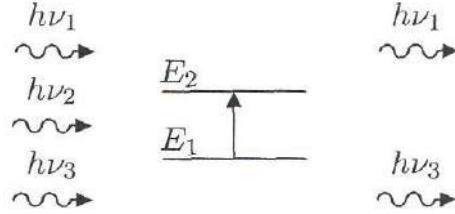
1-4-IV التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء (diffractogrammes) :

1-1-4-IV مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

الأشعة تحت الحمراء ليس لها طاقة عالية تأثر بها على حركة الإلكترونات في الذرات، ولكن يمكن أن يحدث لها إمتصاص نتيجة الإهتزازات (vibration) أو الدوران (rotation) للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزئي. ولكي يحدث الإمتصاص لابد أن يحدث في الجزئي تغير في ثنائية الإستقطاب (dipole moment)، فإذا تصادفت أن الشعاع له نفس طاقة التردد مثل طاقة الإهتزاز أو الدوران للمركبات فإنه يحدث له إمتصاص. تعتبر الإمتصاصات التي تكون نتيجة الدوران

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

قليلة الأهمية خصوصاً للسوائل أو المواد الصلبة ولكن لها إستخدامات للغازات، في حين أن الإمتصاصات الناتجة عن الإهتزازات هي الأكثر أهمية. تتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الإهتزازية في الجزئي على نوع الذرة و طبيعة الروابط الكيميائية [2].



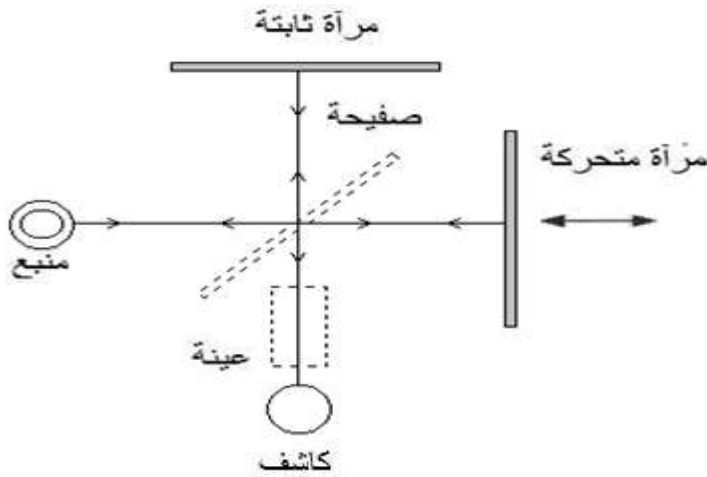
$$=h\nu E_2 - E_1$$

الشكل (4-IV): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء [3].

2-1-4-IV مسار الأشعة داخل جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء:

الجهاز المستخدم لدراسة مطياف الأشعة تحت الحمراء هو جهاز بسيط مكوناته الأساسية عبارة عن مصدر للأشعة، حامل للعينة وكاشف. يستخدم مطياف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه للحصول على طيف الخاص بالمركب. حيث ينقسم الشعاع الوارد من المصدر إلى حزمتين متساويتين الحزمة الأولى لها طول موجة ثابت توجه إلى المرآة الثابتة، أما الحزمة الثانية لها طول موجة متغير توجه إلى المرآة المتحركة. يتم تجميعها في نفس المسار لتعبر العينة ومن ثم تسقط على الكاشف، الذي بدوره يحولها إلى إشارة كهربائية، وبواسطة تحويل فورييه للإشارة الملتقطة، نتحصل على طيف إنعراج يمثل طول الموجة بدلالة الإمتصاص [3-4-5-6].

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة



الشكل (5-IV): مخطط مسار الأشعة تحت الحمراء في مطياف الأشعة تحت الحمراء

[3-4-5-6].

3-1-4-IV تحضير العينة لإجراء القياس بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تحضر العينة الصلبة المراد دراستها بالمطياف (FTIR) على هيئة قرص مضغوط، وذلك بطحن 1% من العينة الصلبة (1-2) (ملي غرام) مع 99% من بروميد البوتاسيوم (KBr) الجاف (100-400) ملي غرام في إناء، والإستمرار في الطحن لمدة تقارب 10 دقائق في القاع بشكل دائري، وذلك بهدف الحصول على توزيع متجانس لكلا العنصرين.



الشكل (6-IV): صورة أدوات طحن الخليط.

نضع الخليط في أداة الكبس ونوزعه على الحامل المخصص بشكل متساوي، ثم نضعه في المكبس. الشكل (7-IV) يوضح ذلك. يخضع المزيج لضغط شديد ليتشكل في الأخير قرصاً شفافاً

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

له قطر 10 mm وسمك مساوي الى 0.5 mm.



الشكل (7-IV): المكبس و لوحه المستعملة في تقنية الاشعة تحت الحمراء.

بعد تحضير العينة التي أخذت شكل القرص نضعها في جهاز المطياف للقياس والحصول على الطيف التجريبي .

4-1-4-IV الجهاز المستعمل للقياس بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

في هذا العمل قمنا بتسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء بواسطة مطياف تحويل فورييه (FTIR) من نوع (SHMADZU FTIR-8300). كما هو موضح بالشكل (8-IV)، الذي يعمل في المجال الطيفي $[400-4000 \text{ cm}^{-1}]$.



الشكل (8-IV): جهاز مطيافية الامتصاص ما تحت الحمراء بتحويل فورييه.

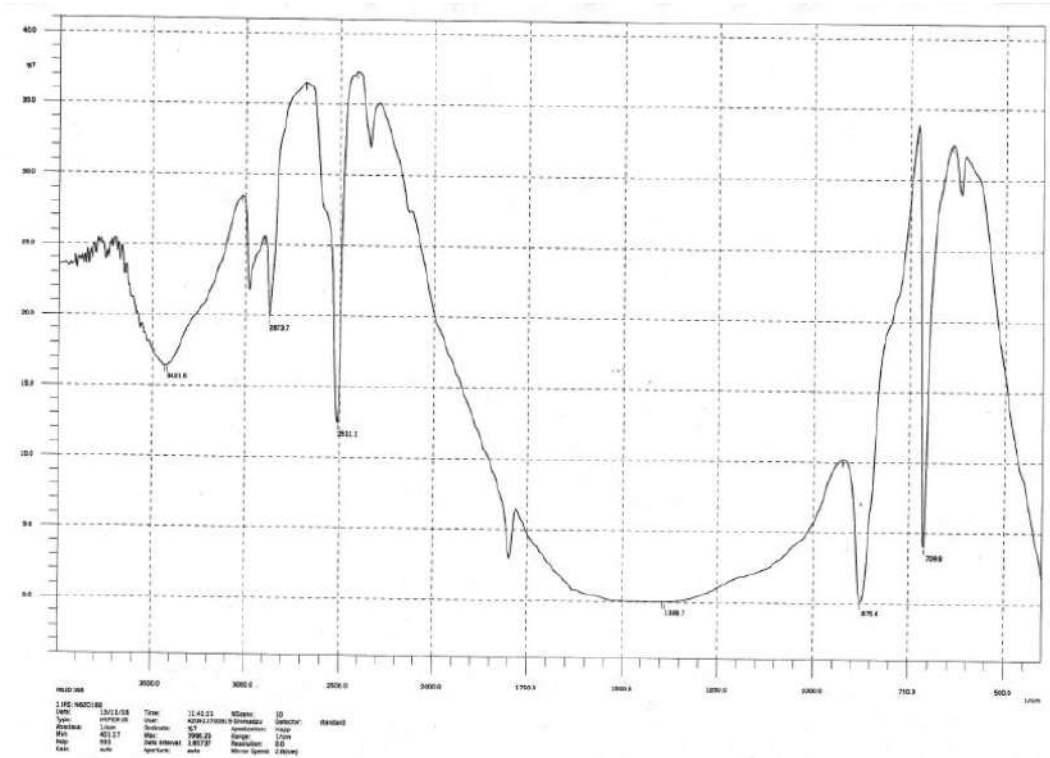
مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

5-1-4-IV مناقشة نتائج مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء FTIR :

تعتبر تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر، وهذا يتعلق بالتحليل الفيزيو-كيميائي للمواد. تركز تقنية مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء (FTIR) على إمتصاص جزيئات العينة للأشعة تحت الحمراء. حيث يستخدم طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء في تعيين المركبات الجزيئية للمادة، أي يمكن أن نصنف أجزاء تركيب الجزيء وتلك الأربطة التي تربط الجزيء ببعضه، تعتبر كثافة حزمة الإمتصاص مبينه لتركيز تلك المادة الماصة للأشعة الساقطة، الحزم الممتصة في طيف الأشعة تحت الحمراء يقابلها ترددات إهتزازية للجزيء المحدد. تلك الترددات الملاحظة إنما تعتمد أيضا على العلاقة الداخلية الخاصة للذرات في وحدة الجزيء.

● تسجيل طيف العينة باستعمال تقنية الأشعة تحت الحمراء FTIR :

أعط التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء الطيف الموضح في الشكل التالي :



الشكل (9-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للعينة.

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

• تحديد التراكيب الجزيئية للعينات الصخرية:

لغرض التحليل الكيفي لعينة الصخر المدروس، يكفي تحديد أطوال الموجات الممتصة الموافقة للمجموعات الكيميائية الموجودة فيها، حيث تم تحديد المجموعة الوظيفية الموافقة لكل إمتصاص في العينة، وذلك بمقارنة أشرطة الإمتصاص في الطيف مع دراسات أخرى لمواد مشابهة.

الجدول (1-IV): المجاميع الوظيفية الموافقة لأشرطة الإمتصاص لطيف عينة الصخر [6].

الطول الموجي	خواص الحزمة	المجال المطابق (cm^{-1})	المجموعة الوظيفية	إسم المجموعة	النفاذية
cm^{-1} 3421.5	حزمة عريضة	3400-3200	Si- O	أحادي السيلكون	14.75
2873.7	حزمة متوسطة حادة	2840	Si-OCH ₃	ميتوكسي السيلكون	21.25
2515.0	حزمة متوسطة حادة	2560	Si-H	هيدروجين السيلكون	14
875.6	حزمة قوية حادة	950-810	Si-OH	هيدروكسيد السيلكون	0.1
813.9	حزمة متوسطة حادة	813	Si-C	كربون- السيلكون	16
709.8	حزمة قوية حادة	760-710	Si - 	فينيل سيلان	4

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (1-IV) يتبين أن شريط الإمتصاص $cm^{-1}3421.5$ يعود إلى المجموعة الوظيفية (Si - O) التي تشير إلى وجود الكوارتز في المجال المطابق لـ $cm^{-1}(3400 - 3200)$. يعد الكوارتز من أكثر المواد وفرة على سطح الأرض بعد الفلدسبار، $(CaAl_2Si_2O_8, NaAlSi_3O_8, KAlSi_3O_8)$ [8]، حيث تركيبه الكيميائي عبارة عن ثاني أكسيد السيلكون (SiO_2). يوجد نوعان منه أكثرها شيوعاً كوارتز α أو كوارتز المنخفض الذي يتبلور عند درجات حرارة أقل من $573\text{ }^\circ\text{C}$ (درجة حرارة منخفضة) ويمتلك شبكة سداسية، ويمكن أن يتحول الكوارتز المنخفض عند درجات الحرارة أعلى من $573\text{ }^\circ\text{C}$ إلى الكوارتز المرتفع أو

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

الكوارتز β [9]. الشكل (10-IV) يوضح مراحل تحول الكوارتز:

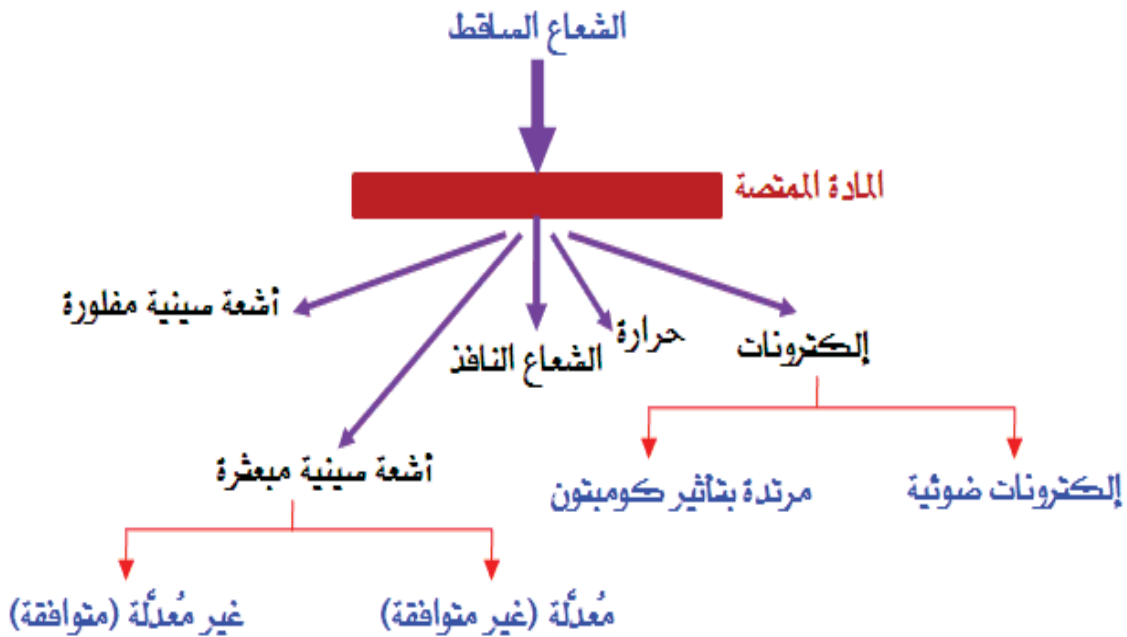
α -quartz	β -quartz	β -cristobalite
	573 °C	1050 °C
(trigonal)	\rightleftharpoons (hexagonal)	\rightleftharpoons (cubic)
		\rightleftharpoons (silica melt)
2.65gcm ³	2.53gcm ³	2.20gcm ³

الشكل (10-IV): التحولات الطورية للكوارتز [8].

2-4-IV تقنيات مطيافية التحليل بالأشعة السينية:

1-2-4-IV تفاعل الأشعة السينية مع المادة:

بما أن الوحدات الأساسية لمادة ما هي الذرات، فإنها تتكون من نواة في المركز محاطة بأغلفة من الإلكترونات مرتبة ترتيباً فراغياً في مدارات (مستويات للطاقة). تتفاعل الأشعة السينية في أساسها مع الإلكترونات لا مع أنوية الذرات. يوضح الشكل (11-IV) الطرق المختلفة لتفاعل الأشعة السينية مع المادة [10].



الشكل (11-IV): التأثيرات المختلفة لتفاعل الأشعة السينية مع المادة [10].

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

IV-2-2-4 استخدام الأشعة السينية في تحليل التركيب البنائي للمادة الصلبة:

من أجل دراسة التركيب البلوري بواسطة مطيافية الأشعة السينية لأي مركب، يجب استخدام تقنيتين وهما تقنية حيود الأشعة السينية (DRX) وتقنية فلورية الأشعة السينية (XRF).

IV-2-2-4 تقنية التحليل بحيود الأشعة السينية (DRX) :

IV-2-2-4-1 مبدأ تقنية حيود الأشعة السينية:

كان العالم براغ أول من وضع شروط هندسية يجب أن تتحقق لكي يحدث الحيود في البلورة [10]. حيث تمكن من فرض نموذج بسيط للتركيب البلوري به نستطيع معرفة اتجاه حيود الأشعة السينية في البلورة بعد سقوطها عليها. لقد أعتبر أن شعاع أحادي اللون ذو طول موجي وحيد من الأشعة السينية المتوائمة يسقط على البلورة، كما هو موضح في الشكل (IV-12) علاوة على ذلك، لقد أفترض أنه يمكن تمثيل الذرات التي تكون مراكز التشتت الفعلية بمجموعة من المستويات المتوازية يعمل كل منها كمرآة تعكس الأشعة السينية التي يفصل بينها مسافة ثابتة d تدعى بالبعد الشبكي البلوري [12]. ولاحظ أنه عندما تسقط حزمة من الأشعة السينية على إحدى الذرات في أي من المستويات البلورية فإنها تعاني من ظاهرة الإنعراج (التشتت). وذلك اعتماداً على نظرية التداخل للأمواج، وتوصل إلى وضع قانون أو معادلة سميت بإسمه وتعطى بالشكل التالي : [11-12-13-14].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1-IV)$$

حيث:

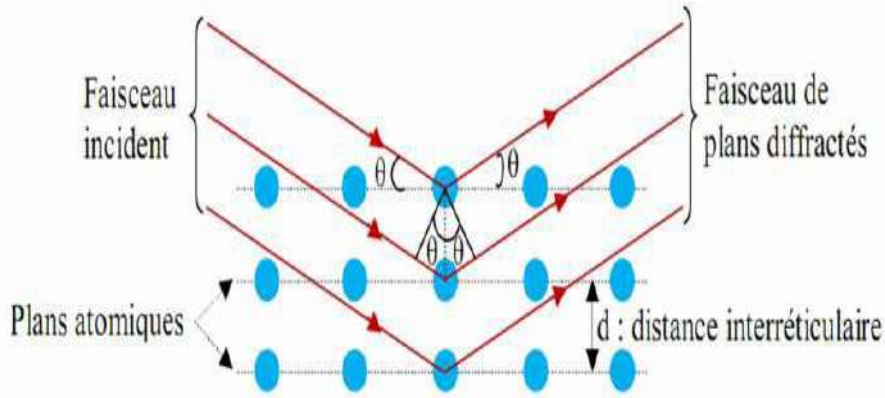
θ : تمثل الزاوية المشكلة بين الشعاع الوارد ومستوى السطح البلوري .

d : يمثل المسافة الفاصلة بين مستويين بلوريين متتاليين.

λ : يمثل الطول الموجي للشعاع السيني الوارد .

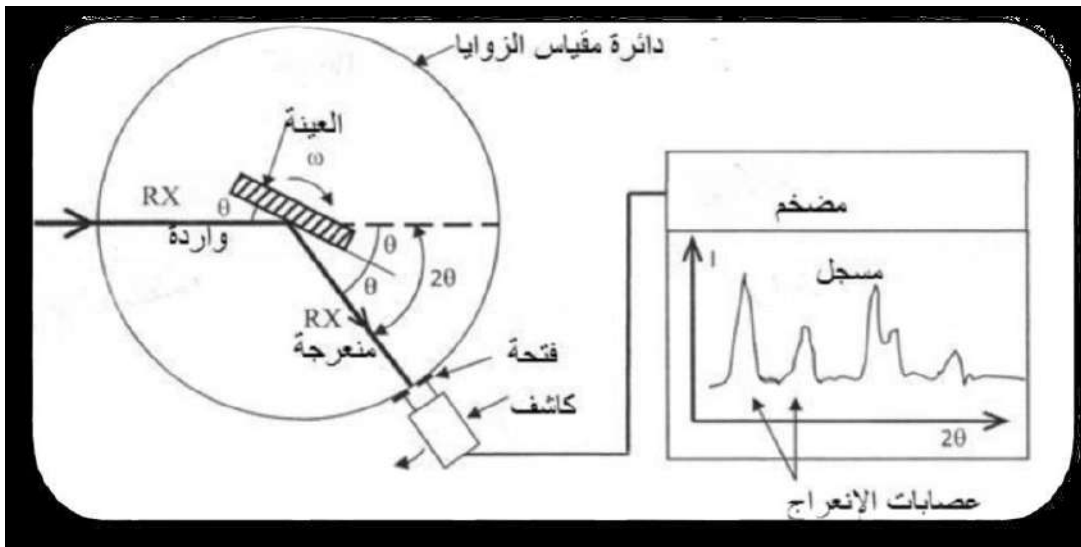
n : هي عبارة عن عدد صحيح يمثل ترتيب المستوي البلوري حيث $n = 1, 2, \dots$

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة



الشكل (12-IV): قانون براغ [10].

تعتبر طريقة مطياف الحيود طريقة حديثة ومتطورة حيث يتم تسجيل طيف الحيود بواسطة عدادات الكترونية وجهاز راسم بدلا من ألواح التصوير. تبنى فكرة عمل هذه الطريقة على مبدأ استخدام طول موجي λ ثابت و تغيير زاوية سقوط الأشعة θ ، وعلى ذلك يكون المتطلب الأساسي في هذه الطريقة هو إمكانية توفر أشعة سينية أحادية اللون ذات طول موجي معلوم. يمكن الحصول على أشعة سينية أحادية اللون بطريقة ملائمة باستخدام بلورة تعمل كمرشح. مرة أخرى، يتم الحصول على فعل الترشيح بوضع البلورة في مسار الأشعة السينية البيضاء المنبعثة من أنبوبة التوليد بزاوية سقوط معينة تسمح بتحقيق قانون براغ عند أكبر شدة إشعاع ($K\alpha$) منبعثة من البلورة. يستخدم شرط طول موجي ثابت وزاوية متغيرة في أكثر من تقنية منها دوران العينة باستخدام مطياف الحيود وطريقة المسحوق.



الشكل (13-IV): عمل مطياف حيود الأشعة السينية [10].

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

يبين الشكل الذي في الأعلى الترتيب العملي لطريقة مطياف الحيود . توضع العينة(على شكل بلورة أو مسحوق معبأ) في مركز منضدة دوارة ويجب مراعاة أن تكون المسافة بين الموحد والعينة وبين الكاشف والعينة متساويتان. يتم تعريض العينة لشعاع أحادي اللون من الأشعة السينية المنعكسة من الموحد. يتم تدوير العينة بسرعة ثابتة حول محورها بينما يدور الكاشف حول مركز العينة بسرعة مضاعفة و ذلك للمحافظة على نفس شروط الضبط وتركيز الأشعة الساقطة على الكاشف. يقوم جهاز الراسم برسم طيف التشتت (شدة الأشعة-زاوية براغ). تمثل كل قمة تشتت إنعكاس برافى وتمثل المساحة تحت كل قمة شدة التشتت المتكاملة[10]. ترتبط المسافة الفاصلة بين المستويات البلورية في النظام المكعبى $d(hkl)$ مع ثابت الشبكة a بالعلاقة المعروفة الآتية [10-13].

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + K + L}} \quad (2-IV)$$

كما يمكن حساب عرض الحبيبات البلورية المعطى بطريقة شيرر حيث يعتمد على عرض هذب الإنعراج[13].

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta(hkl)} \quad (3-IV)$$

L: قطر البلورات في الاتجاه العمودي على عائلة المستويات(hkl).

2-2-2-4-IV تحضير العينة لإجراء التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية(DRX):

حُضرت العينة بغرض إجراء التحليل بواسطة تقنية إنعراج الأشعة السينية (DRX) وفق طريقة المسحوق (طريقة ديبياي-شيرر). حيث تسحق العينة بشكل جيداً. ثم توضع في حامل ذا بنية غير بلورية يجعلها بشكل قرص دائري سميك، ثم يضغط يدوياً بواسطة صفيحة وهذا من أجل الحصول على سطح مستوي. الشكل (14-IV) يوضح ذلك:

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة



الشكل (IV-14): نموذج لعينة تم تحضيرها للقياس بواسطة تقنية إنعراج الأشعة السينية.

IV-2-2-3-4 الجهاز المستعمل في إنعراج الأشعة السينية (DRX) ومبدأ القياس :

تستخدم تقنية حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction technique) كأداة لفحص التركيب الدقيق للمواد المختلفة. حيث تعتبر من الطرق السهلة والأدق للتعرف على التركيب البلوري للمادة. حيث توجد تصميمات هندسية عديدة لجهاز حيود الأشعة السينية، كما أنها تشترك في ثلاثة عناصر أساسية، وهي: مصدر للأشعة السينية (قذف الإلكترونات)، وكاشف (عداد) لعد الأشعة الحادثة، بالإضافة إلى حامل العينة المطلوب فحصها. الجهاز الذي إستعملناه لتقنية حيود الأشعة السينية (DRX) من نوع (SEIFERT)، يعمل بطول موجي $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ ، حيث يتم توجيه الأشعة الصادرة من أنبوب الأشعة السينية نحو العينة، و من ثم تنعرج وتحلل بواسطة العداد. فيتحرك المنبع و العداد في آن واحد حيث يدور العداد بزاوية θ (2). الهدف المستعمل هو النحاس، يتم تغذيته بواسطة مولد تحت توتر مقداره 40 KV وشدة التيار 30 mA، الجهاز موضح في الشكل (IV-15):

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة



الشكل (IV-15): جهاز إنعراج الأشعة السينية المستعملة لدراسة العينة.

4-1-2-4-IV البرنامج المستخدم في تحليل نتائج مخططات إنعراج الأشعة السينية:

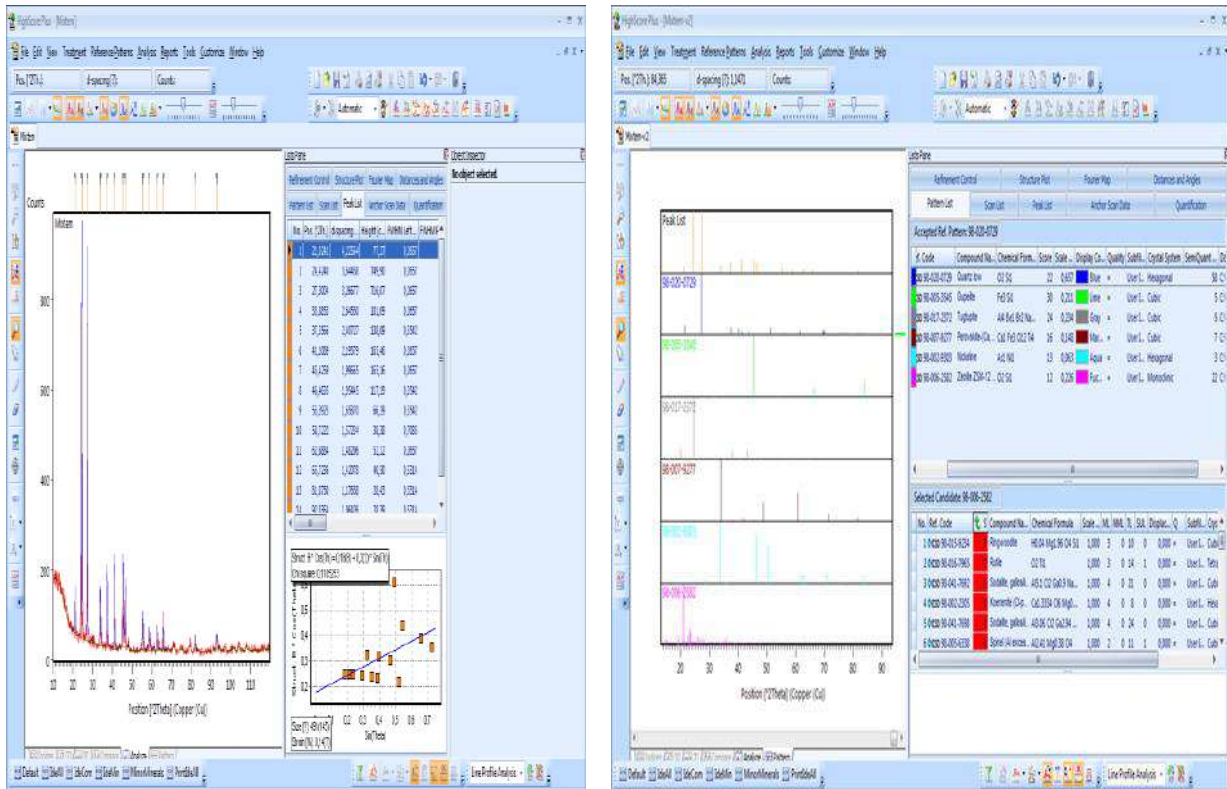
يوجد العديد من البرامج التي تعالج معطيات حيود الأشعة السينية بطريقة آليه منها:

Match, High Score Plus, FullProf لقد أختارنا برنامج High Score Plus. الذي يعتبر من أحد البرامج الحاسوبية التي تعالج بيانات إنعراج الأشعة السينية، وذلك بإستخدام قواعد بيانات تحوي على معلومات عديدة عن مختلف التراكيب البلورية. بإمكان هذا البرنامج المطابقة بين المعلومات المقدمة له من مخطط حيود الأشعة السينية للعينة المدروسة و قواعد البيانات، معطيا التركيب البلوري الأكثر تطابقا وكذا تركيزه [3]. تم تحليل العينة من خلال مقارنة مخطط حيود الأشعة مع قاعدة المعطيات العالمية (ICDD)، والذي يعطي التفاصيل التركيبية للمادة. عملية المقارنة هذه أنجزت بإستخدام برنامج High Score Plus وقاعدة البيانات (2014) 2 PDF. والتي تضم كل البيانات للمواد المحدثة الى غاية 2014م.

● تحديد الأطوار البلورية:

يتم إحتساب النتيجة لجميع الملفات لتحديد مدى مطابقتها للبيانات التجريبية. عند قبول الملف أي الطور البلوري ذي المطابقة الأفضل يتم نقله للمنطقة المقبولة في قائمة المخطط. تعاد العملية نفسها لجميع الأطوار الأخرى.

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

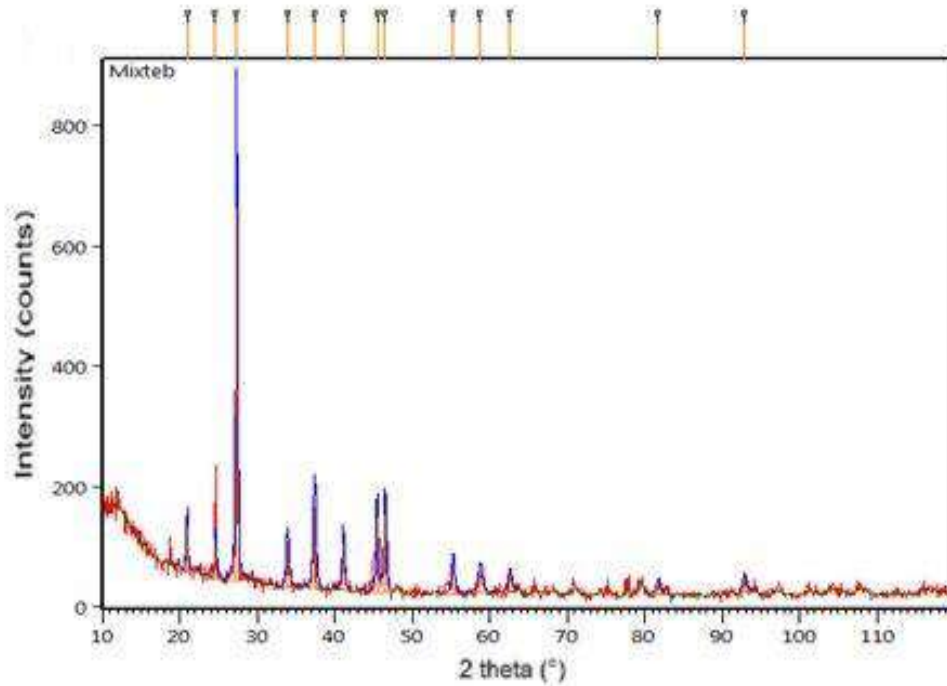


الشكل (IV-16): واجهة البرنامج المستخدم في تحليل نتائج مخططات إنعراج الأشعة السينية.

2-2-2-4-IV مناقشة نتائج تقنية إنعراج الأشعة السينية (DRX) :

يسمح لنا جهاز إنعراج الأشعة السينية بتسجيل مخطط الإنعراج للعينة المدروسة من الصخر. حيث تسمح هذه التقنية بتحديد شدة الخطوط المنعرجة و الزوايا الموافقة لها. بمعرفة زوايا الإنعراج يمكن تحديد المسافات البينية للسطوح الذرية (d_{hkl})، ومنه نستطيع حساب قرائن ميلر (hkl). بإستخدام برنامج (HighScore) تم الحصول على مخطط العينة المدروسة :

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة



الشكل (17-IV): مخطط إنعراج الأشعة السينية للعينة المدروسة.

من خلال مقارنة النتائج التجريبية لهذا المخطط مع قاعدة البيانات، نتحصل على المركبات البلورية الموجودة في العينة والموضحة في الجدول (2-IV):

الجدول (2-IV): المركبات وزوايا الحيود الموافقة للعينة.

معاملات ميلر (h k l)	المسافة البينية (\AA) d_{hkl}	الصيغة الكيميائية	زوايا الإنعراج 2θ ($^{\circ}$)	المركب
0 1 1	3.26010	SiO_2	27.33	Quartz low
0 2 2	1.99051	Fe_3Si_1	45.53	Gupeiite
1 1 0	2.38700	SiO_2	37.65	Quartz low
1 0 1	4.21835	$\text{H}_{0.5}\text{Mn}_1\text{O}_2$	21.04	Groutellite
2 2 2	2.15554	$\text{Ca Fe}_3\text{O}_{12}\text{Ti}_4$	41.87	Perovskite
2 1 0	1.56266	SiO_2	59.06	Quartz low
0 3 1	1.33380	SiO_2	70.55	Quartz low

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

1 0 4	1.26200	SiO ₂	75.23	Quartz low
1 3 0	1.61938	Fe ₅ Si ₃	56.80	Xifengite
1 2 1	1.99821	Fe ₅ Si ₃	45.34	Xifengite
2 1 3	1.17058	SiO ₂	82.30	Quartz low
3 0 1	2.63029	H _{0.5} Mn ₁ O ₂	34.05	Groutellite
0 0 4	1.40750	Fe ₃ Si ₁	66.36	Gupeiite
1 1 4	1.15865	SiO ₂	83.33	Quartz low
2 0 1	1.92594	SiO ₂	47.15	Quartz low
2 1 3	1.32167	H _{0.5} Mn ₁ O ₂	71.29	Groutellite
1 1 2	1.93000	Fe ₅ Si ₃	47.04	Xifengite
1 1 2	3.62525	Al ₄ Be Br ₂ Na ₈ O ₂₄ Si ₇	24.53	Tugtupite
0 2 0	2.06720	SiO ₂	43.75	Quartz low
2 0 0	4.75800	H _{0.5} Mn ₁ O ₂	18.63	Groutellite
1 3 3	1.29161	Fe ₃ Si ₁	73.22	Gupeiite
3 1 1	1.93726	H _{0.5} Mn ₁ O ₂	46.85	Groutellite
0 4 0	1.45969	Fe ₅ Si ₃	63.70	Xifengite
3 0 2	1.22273	SiO ₂	78.09	Quartz low

من خلال الجدول السابق يتبين أن أغلب خطوط الإنعراج التي ظهرت في مخطط جهاز إنعراج الأشعة السينية (DRX) للعينة تدل على وجود الكوارتز (SiO₂) من النوع ألفا (المنخفض). حيث لوحظ من خلال إنعراجه البارز والشديد عند الزاوية $2\theta = 27.33^\circ$ بالإضافة إلى إنعراجه الأخرى عند الزوايا 2θ : 37.65° ، 59.06° ، 70.55° ، 75.23° ، 82.30° ، 83.33° ، 47.15° ، 43.75° ، مع ظهور بعض الخطوط التابعة لمركبات أخرى مثل (Fe₃Si₁)، Groutellite، Xifengite(Fe₅Si₃)، Perovskite (Ca Fe₃O₁₂Ti₄)، Gupeiite، Tugtupite (Al₄Be Br₂ Na₈O₂₄Si₇)، (H_{0.5}Mn₁O₂)

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

كما نلاحظ أن العينة لها 6 مركبات ومنه نستنتج أنها تمتاز بتنوع التركيب الكيميائي. بمطابقة قواعد البيانات لبرنامج HighScore والمعلومات المقدمة له من مخطط إنعراج الأشعة السينية للعينة الصخرية، يتم تحديد النتائج البنيوية الخاصة بالمركبات الأكثر تطابقا. تتمثل هذه النتائج في أبعاد البنيوية للخلية، ونظام التبلور الخاص لكل مركب. النتائج مثلت في الجدول (3-IV):

الجدول (3-IV): النتائج البنيوية لمركبات العينة المتحصل عليها من برنامج HighScore:

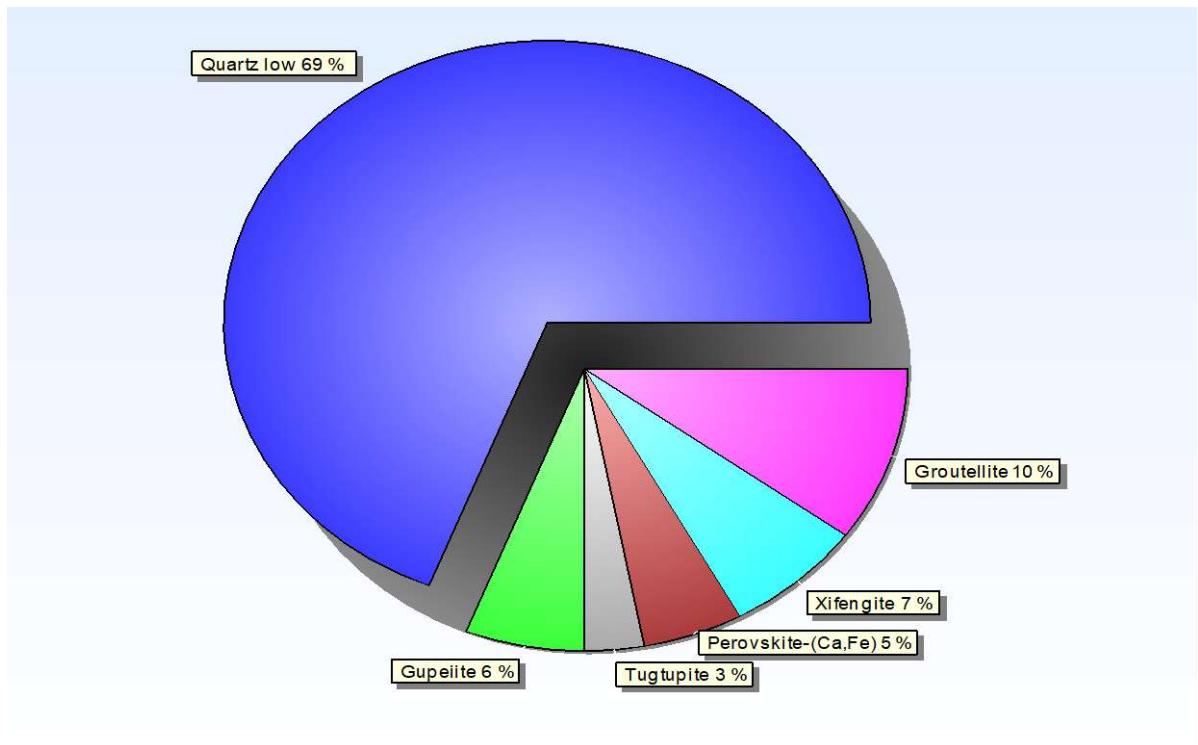
المركبات	الصيغة الكيميائية	نظام التبلور	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)
Quartz	SiO ₂	Hexagonal	4.774 0	4.7740	5.3010	90
Groutellit ^e	H _{0.5} Mn ₁ O ₂	Orthorhombic	9.516 0	2.8640	4.7060	90
Xifengite	Fe ₅ Si ₃	Hexagonal	6.742 0	6.7420	4.7080	90
Gupseite	Fe ₃ Si ₁	Cubic	5.630 0	5.3600	5.3600	90
Perovskite	Ca Fe ₃ O ₁₂ Ti ₄	Cubic	7.467 0	7.4670	7.4670	90
Tugtupite	Be Br ₂ Na ₈ O ₂₄ Si ₇	Cubic	8.880 0	8.8800	8.8800	90

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

β (°)	90	90	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	120	90	120

• النسب المئوية لمركبات العينة المدروسة

بإستخدام برنامج HighScore قمنا بتقدير نسب هذه المركبات في العينة، وبالتالي يمكننا تلخيص نتائج الجدول السابق في المخطط البياني الموضح في الشكل التالي:



الشكل (IV-18): النسب المئوية للمركبات في العينة.

نلاحظ من خلال عرضنا للنتائج أن النسبة المئوية للكوارتز في العينة الصخرية بمنطقة ورقلة قد بلغت 69 % من النسبة المئوية الكلية كما هو موضح في الشكل (IV-18) ، يليه المركب Groutellite بنسبة 10 %، أما المركبين Xifengite و Gupeiite فكانت نسبة توأجهما 7 % و 6 % على الترتيب، كما سجل المركب Perovskite نسبة تصل إلى 5 %، في حين أقل نسبة سجلت للمركب Tugtupite ب 3 %.

نلاحظ من خلال النتائج المتحصل عليها النسبة المئوية للكوارتز في العينة المدروسة قد بلغت

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

النسبة المئوية الأكبر. أما بقية المركبات الأخرى سجلت نسب مئوية تقل عن 11% لكل مركب. وهذا يدل على أن التركيب الغالب على العينة المدروسة هو الكوارتز .

IV-2-4-3 تقنية التحليل باستعمال مطيافية فلورة الأشعة السينية :

الهدف من هذه التقنية هو الحصول على مركبات المادة ونسبها المئوية.

IV-2-4-1 مبدأ تقنية فلورة الأشعة السينية:

عند خضوع المادة إلى أشعة مرتفعة الطاقة ذات الأطوال الموجية القصيرة، تتعرض الإلكترونات الداخلية للتهيج، وتقفز إلى المدارات الخارجية بعد التغلب على الحاجز الطاقي الذي يربطها بالنواة. نتيجة لذلك يصبح التشكيل الإلكتروني لذرات المادة غير مستقراً، بحيث تقوم إلكترونات الغلاف الخارجي بتغطية النقص والعودة إلى المدارات الداخلية لملئ المكان الشاغر، وتصدر بذلك إشعاعاً مميزاً للعنصر المكون للمادة. واثناء ذلك تتحرر الطاقة الزائدة عن طاقة هذا الإلكترون في المدار الجديد القريب من النواة والأشعة المنبعثة تتمثل بموجات كهرومغناطيسية ذات طاقة منخفضة وهي أقل من طاقة الأشعة السينية الإبتدائية الساقطة على المادة وتسمى بالأشعة الفلورية وتكون طاقة فوتونات الأشعة المنبعثة ذات قيم محددة مميزة لكل عنصر على أثر الإنتقال بين مدارات محددة للإلكترون في العنصر ومنه يمكن إستخدام فلورية الأشعة السينية الناتجة في الكشف عن نسبة وفرة العناصر الموجودة في العينة ويستخدم في عملية تحليل العينات بهذه التقنية جهاز يسمى مطياف فلورية الأشعة السينية الذي يتميز بعدم تدميره للعينات من الصخور والمعادن والمواد البيولوجية.

IV-2-4-2 تحضير العينة لإجراء التحليل بواسطة مطيافية فلورة الأشعة السينية (XRF):

نأخذ جزء من العينة التي حفظت سابقا من أجل تحليلها بواسطة مطيافية فلورة الأشعة السينية، نضعها في الحامل المخصص للجهاز، ثم نوجه الجهاز مباشرة عليها ونكبس على زر الجهاز ليصدر لنا الأشعة السينية ومنه نتحصل على النسب المئوية للمركبات المتواجدة، الشكل (V-19) يوضح نموذج لإحدى العينات التي تمّت التجربة عليها.

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة



الشكل (IV-19): صورة فوتوغرافية لعينة مجهزة للقياس.

3-3-2-4-IV الجهاز المستعمل في تقنية فلورة الأشعة السينية :

نستخدم في دراستنا هذه جهاز مطيافية فلورة الأشعة السينية و الذي يعد أحد أخف أجهزة (XRF) المحمولة والأسرع كما هو موضح في الشكل (IV-20)، حيث توجد العديد من التصاميم للأجهزة المستخدمة في تقنية الفلورة، يحتوي جهاز الفلورة على أنبوب الأشعة السينية وكاشف لإستقبال الأشعة السينية المتفلورة المنبعثة من العينة، ومن ثم معالجتها وتحليلها والكشف عن العناصر المختلفة الداخلة في تركيبها على شاشة ملونة يعمل جهاز الفلورة في مدة تقدر ببضع دقائق.



الشكل (IV-20): جهاز الفلورة بواسطة الاشعة السينية.

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

IV-4-3-2-4 مناقشة نتائج مطيافية التحليل بالفلورة الأشعة السينية (XRF):

باستخدامنا جهاز مطيافية فلورة الأشعة السينية و الذي يتميز بسرعه العاليه وسهولة إستعماله، نتحصّل على النتائج التي تحدد نوعية وتركيز العناصر الكيميائية المكونة للعينه المدروسة. سواء كانت ذات نسبة عاليه(العناصر الاساسية) أو نسب منخفضة (العناصر النادرة). الجهاز مبرمج للكشف عن عدد كبير من العناصر الكيميائية ذات الفلورة. حيث تبين النتائج الموضحة بالجدول (4-IV) نسب تواجد العناصر الكيميائية للعينه المدروسة باستخدام تقنية الفلورة (XRF).

الجدول (4-IV): نتائج التحليل الكيميائي للعينه المدروسة بواسطة الفلورة (XRF).

العناصر الكيميائية	نسبة التركيز للعينه المدروسة	العناصر الكيميائية	نسبة التركيز للعينه المدروسة
المغنيزيوم (Mg)	24.07	روديوم (Rh)	14.40
ألومنيوم (Al)	4.21	إنديوم (In)	19.67
سيليكون (Si)	21.83	الرينيوم (Re)	2.44
كبريت (S)	2.55	المنغنيز (Mn)	LOD
حديد (Fe)	4.55	روثينيوم (Ru)	4.63
النيكل (Ni)	0.54	زركونيوم (Zr)	1.05
الزنك (Zn)	LOD	المجموع	99.94

LOD: تعني أن المركب ظهر بنسبة ضئيلة في العينه.

نلاحظ أن مجموع النسب المئوية لتراكيز العناصر الكيميائية في الجدول (4-IV) يقل عن 100%. نفس ذلك على أن تقنية الفلورة (XRF) لايمكنها الكشف عن التراكيز ذات النسب الضئيلة في العينه المدروسة.

تُوضّح نتائج الجدول أن العينه الصخرية تحتوي على نسب معتبرة من المغنيزيوم (Mg) ، والسيلكون (Si)، بالإضافة إلى الانديوم (In) و الروديوم (Rh)، حيث تعتبر العناصر الاساسية، في حين العناصر الأخرى (النادرة) ظهرت بنسب ضعيفة لا تزيد عن 6%.

يجدر الإشارة الى أن جهاز فلورية الأشعة السينية يظهر تراكيز العناصر الكيميائية المكونة للعينه بشكل تركيز ذري لا تركيز جزيئي.

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

في أغلب الأحيان لا يوجد المعدن بمفرده في الطبيعة، ولكنه يتحد مع الأوكسجين ليولد الأكاسيد، باعتبار الأكسيد وحدة كيميائية أساسية التي تدخل في تركيب الصخور للقشرة الأرضية، وبالتالي يمكن أن نتحصّل على ثنائي أكسيد معدن السيلكون (SiO_2) المكون لهذه الصخور [15].
نعلم ان الأكاسيد تدخل في تكوين مركبات أخرى. فثنائي أكسيد السيلكون موجود ضمن الكوارتز (SiO_2) وهو ما تأكده نتائج التقنية السابقة [15].

العناصر الكيميائية الغالبة:

المغنيزيوم (Mg): هو عنصر كيميائي رمزه Mg وعدده الذري 12 ووزنه الذري 24.305 ذو الكثافة 1.73 g/cm^3 يقع في المجموعة الثانية من الجدول الدوري، حيث يشكل 3% من تركيب القشرة الأرضية. للمغنيزيوم العديد من التطبيقات فمثلا تستخدم كربونات المغنيزيوم MgCO_3 كمادة عازلة [16].

السيلكون (Si): عنصر كيميائي رمزه Si وعدده الذري 14 ويعتبر ثاني أكثر عنصر شيوعا على الأرض بعد الأوكسجين وهو يقع في المجموعة الرابعة عشر من الجدول الدوري. ولونه رصاصي مسود وهو على شكل بلورات، حيث درجة إنصهاره 1414°C وكثافته 2.33 g/cm^3 ووزنه الذري 28.086. يدخل السيلكون في صناعة الزجاج و الأسمنت، وهو بحد ذاته شبه موصل لذلك يدخل في صناعة أشباه الموصلات وغيرها من الأجهزة الالكترونية [16].

الانديوم (In): اللانديوم عنصر كيميائي نادر لونه أبيض وله الرمز الكيميائي In، عدده الذري 49 وهو ينتمي للمجموعة 13 (IIIA) من الجدول الدوري، وزنه الذري 114.818 و كثافته 7.31 g/cm^3 و يذوب في درجة حرارة قدرها 156.61°C . يدخل الانديوم في صناعة المفاعلات النووية كمبرد كما يدخل في صناعة محركات و محامل الطائرات [16].

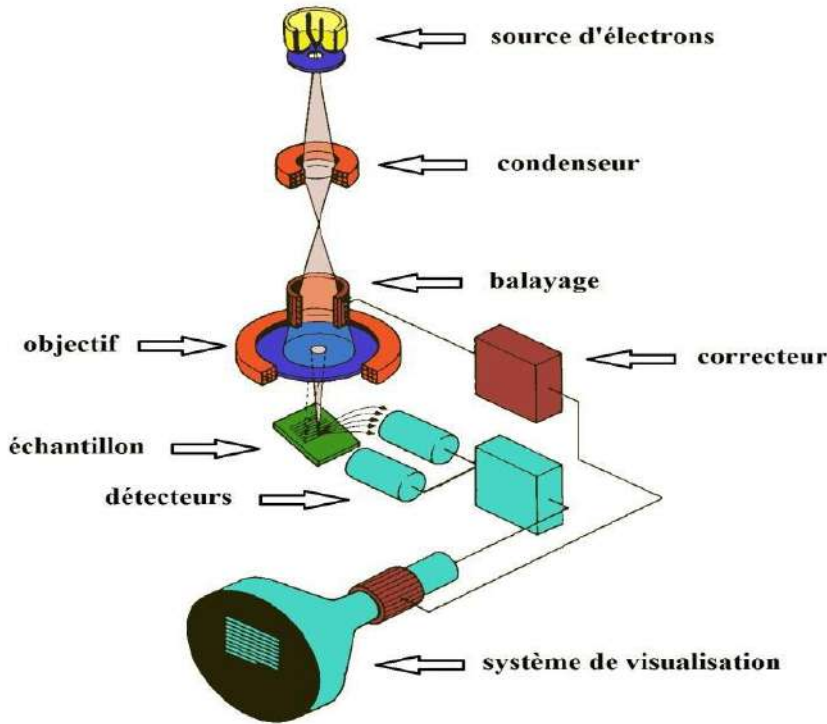
الروديوم (Rh): عنصر كيميائي رمزه Rh وهو ذو لون فضي مبيض، عدده الذري 45 ووزنه الذري 102.905 ودرجة إنصهاره 1966°C . وهو أعلى المعادن النفيسة على الإطلاق حيث يستخدم كمادة مقاومة للتآكل و كذلك يستخدم في صناعة المرايا والمجوهرات [16].

IV-3-4 تقنية مطيافية المجهر الالكتروني الماسح:

IV-4-2-1 تعريف المجهر الالكتروني الماسح: هو نوع من أنواع المجاهر الإلكترونية التي

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

تنتج صور للعينة عن طريق المسح بشعاع مركز من الإلكترونات .
مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح: يعتمد المجهر الإلكتروني الماسح في دراسة سطوح العينات على المسح الدوري لسطح العينة بواسطة شعاع الكتروني مركز ينحرف دوريا ليمسح السطح فيما يشبه ما يحدث في مسح شاشة التلفزيون لتتضح الصورة على شاشة وميضية. يتم مسح شعاع الإلكترون بشكل عام باستخدام المسح النقطي. ويتم الجمع بين موقع الشعاع مع الإشارة لإنتاج صورة. تتفاعل الإلكترونات مع الذرات في العينة تنتج إشارات مختلفة تحتوي معلومات حول سطح المعدن وتركيبه الكيميائي. إن أسلوب المجهر الإلكتروني الماسح الأكثر شيوعا هو الكشف عن الإلكترونات الثانوية المنبعثة من ذرات بواسطة شعاع الإلكترون [17] .

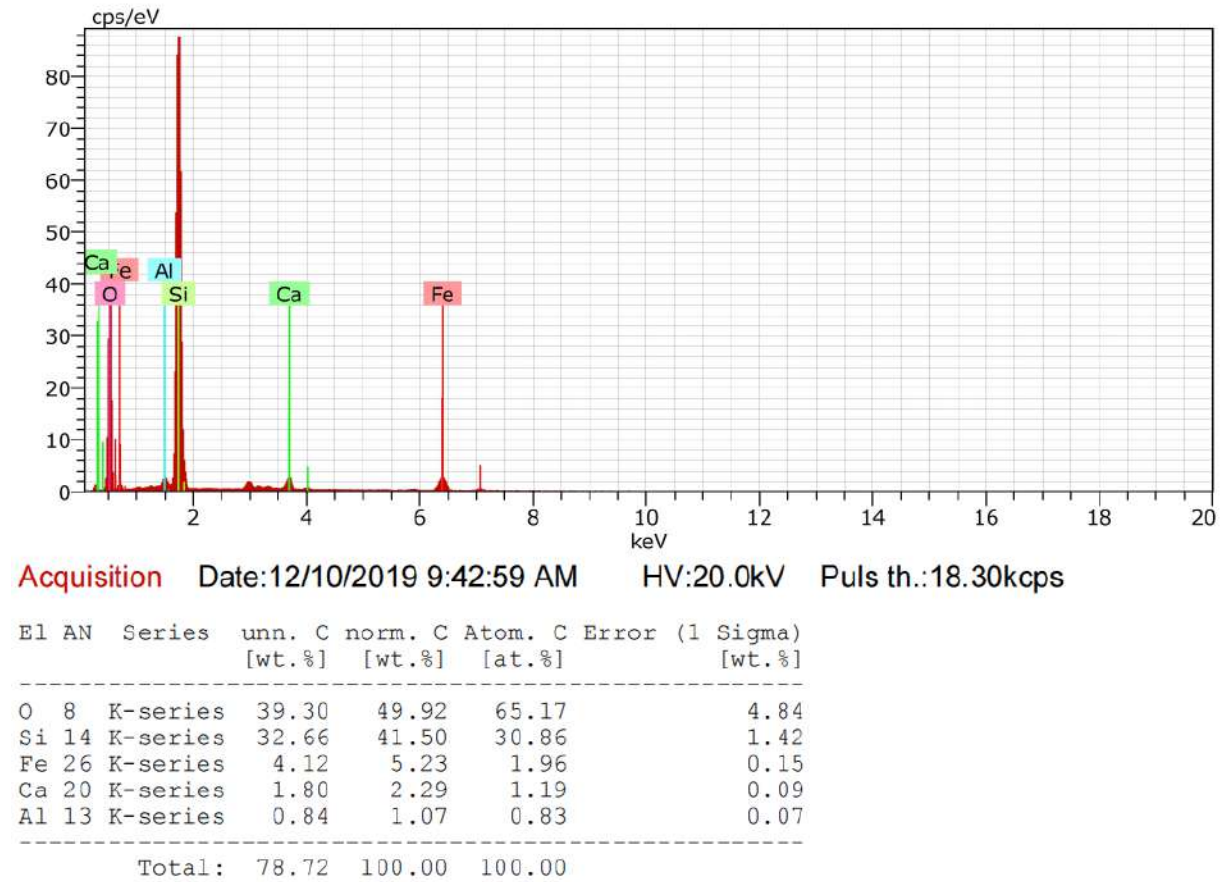


الشكل(IV-21) : المجهر الإلكتروني الماسح [18].

2-4-2-4-IV مناقشة نتائج تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) :

تعتبر تقنية المجهر الإلكتروني الماسح الأفضل والأدق من بين التقنيات السابقة في تحديد تركيب العينة. النتائج المتحصل عليها من تقنية (MEB) للعينة المدروسة موضحة في الشكل (IV-22).

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة



الشكل(IV-22) : نتائج تقنية MEB للعينة المدروسة.

من خلال النتائج المتحصل عليها في جامعة بسكرة نلاحظ التطابق الكبير لنتائج تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) مع نتائج التقنيات السابقة. كما نلاحظ من الشكل عدد ذرات الأكسجين تقريباً ضعف عدد ذرات السيلكون وبالتالي يمكن أن نتحصّل على ثنائي أكسيد السيلكون (SiO_2) المكون لهذا الصخر. حيث ثنائي أكسيد السيلكون موجود ضمن الكوارتز (SiO_2) وهو ما تأكده نتائج التقنيات السابقة. من خلال التجارب السابقة نلاحظ تطابق التقنيات الأربع حيث أظهرت أن العينة تتركب من الكوارتز.

3-4-2-4-IV رسم الطيف النظري للعينة المدروسة:

سنحاول في هذا الفصل إستنتاج طيف LIBS المتوقع للعينة الصخرية المدروسة و ذلك إعتماًداً على نتائج تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) والبرنامج الرقمي السابق .

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

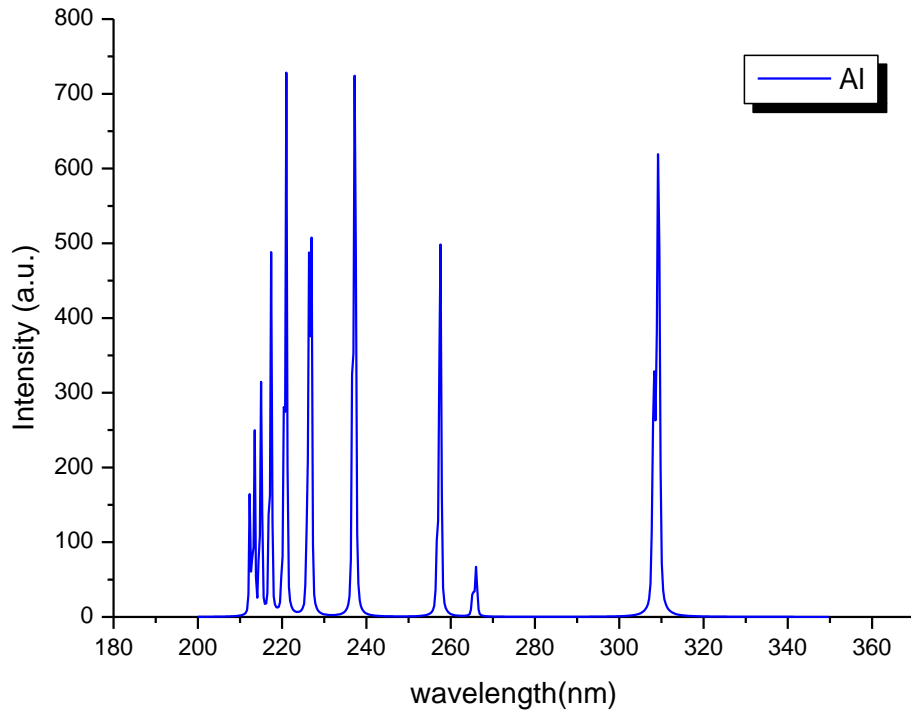
حيث نقوم أولاً برسم أطيف العناصر المتوقع تواجدها في الوسط على حدى وفي مجال الأشعة فوق البنفسجية (400-10) نانومتر. حيث قمنا بتحضير قاعدة المعطيات الفيزياء الذرية للعناصر المؤكد تواجدها حسب الجدول أعلاه (O, Si, Fe, Ca, Al) بالإضافة للعناصر المتوقع تواجدها في الوسط (كالنيتروجين، الكربون و الهيدروجين). عند تنفيذ البرنامج الرقمي لرسم الأطيف إستخرجنا عدد الإنتقالات الطيفية التالية من قاعدة المعطيات الفيزياء الذرية (NIST) و الموضحة في الجدول (5-IV).

الجدول (5-IV): عدد الانتقالات الطيفية.

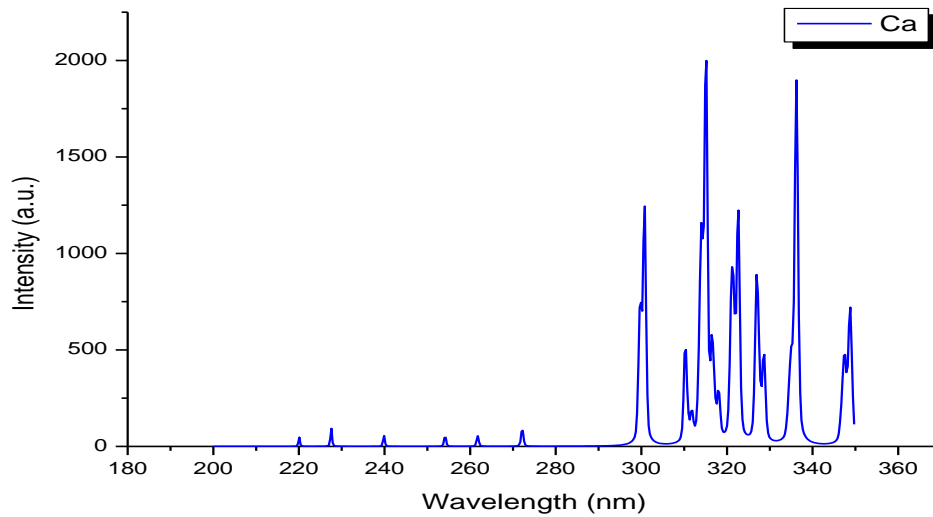
العنصر	عدد الانتقالات الطيفية
O	58
Si	34
Fe	727
Ca	43
Al	35
C	07
N	00
H	00

حيث تمكنا من الحصول على الأطيف النظرية التالية لكل عنصر متواجد في الوسط:

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

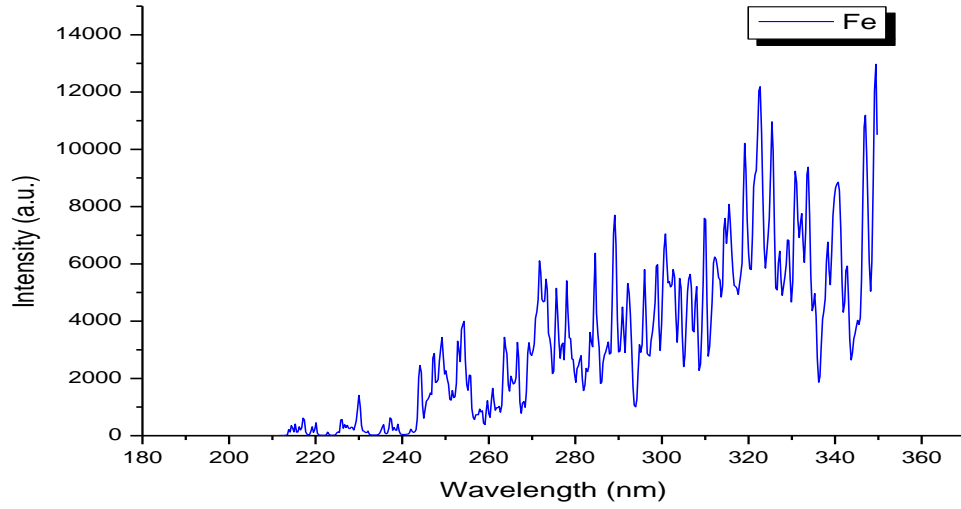


الشكل (23-IV): الطيف النظري للالمنيوم (Al).

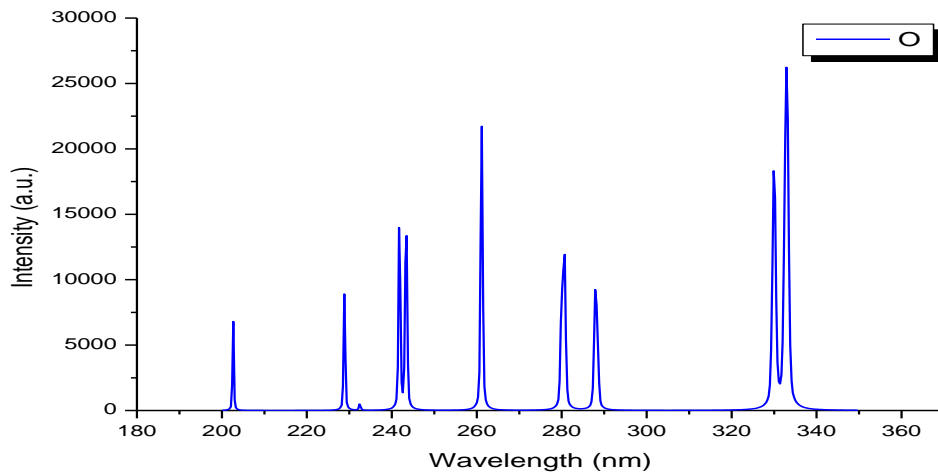


الشكل (24-IV): الطيف النظري للكالسيوم (Ca).

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

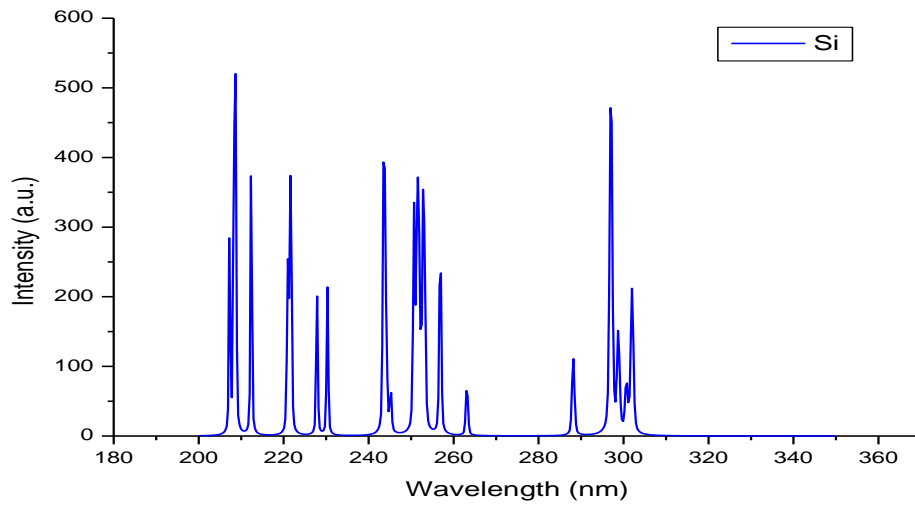


الشكل (25-IV): الطيف النظري للحديد (Fe).

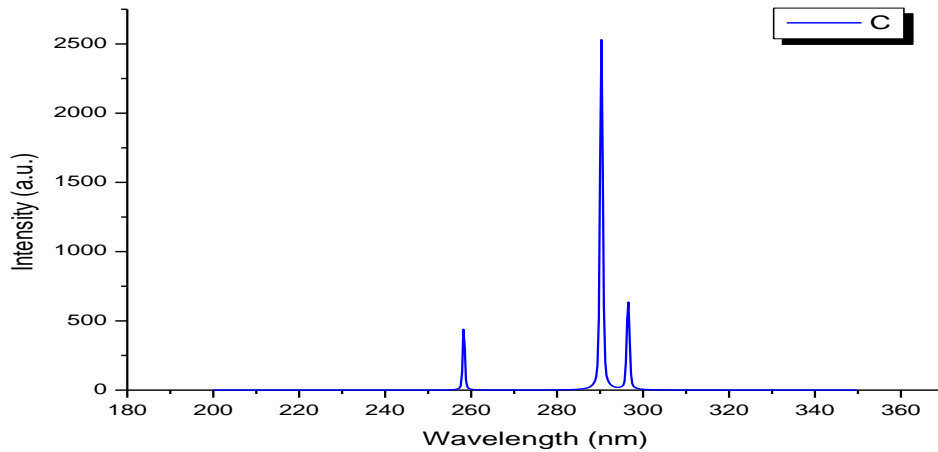


الشكل (26-IV): الطيف النظري للهيدروجين (O1).

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة



الشكل (27-IV): الطيف النظري للسيليكون (Si).

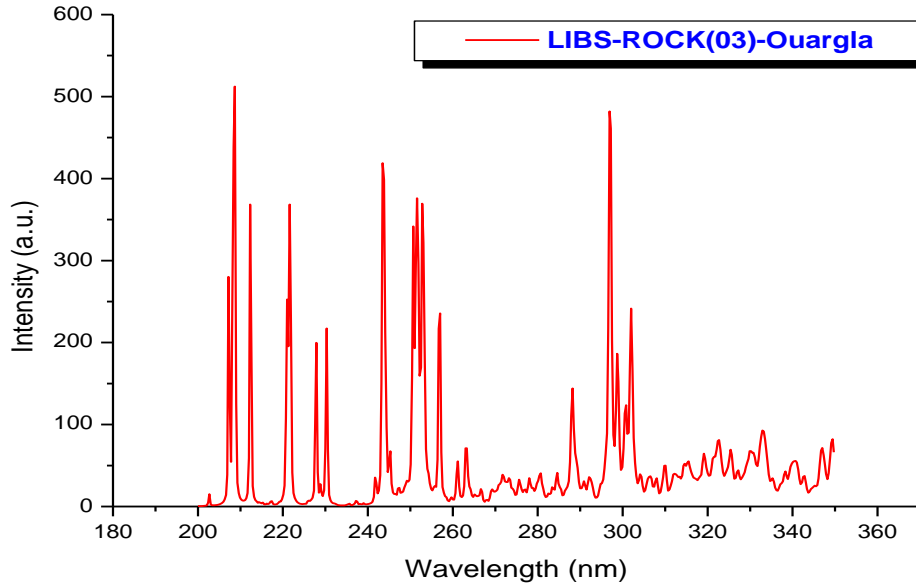


الشكل (28-IV): الطيف النظري للكربون (C).

• رسم الطيف النظري للعينة المدروسة:

بعد الحصول الأطياف النظرية نقوم بدمجها و بالإعتماد على نسب التواجد المدرجة في نتائج تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) نتحصل على الطيف النظري لـ LIBS النهائي المتوقع للعينة الصخرية المدروسة.

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة



الشكل (V-29): الطيف النظري للعينه المدروسة.

بمقارنة عامة للطيف LIBS المستنتج للعينه الصخرية مع طيف الفلورين والنحاس التجريبيين نلاحظ تشابه في الشكل العام للطيف، الإختلاف الحاصل في القمم يعبر عن نسبة تواجد العناصر المميزة لكل عينة .

الخلاصة:

تمكنا في هذا الفصل من دراسة عينة صخرية من منطقة ورقلة، الذي تم تحديد التركيب الكيميائي لها بإستعمال طرق التحليل الطيفي وهي: إنعراج الأشعة السينية (DRX)، فلورة الأشعة السينية (XRF)، مطيافية إمتصاص الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وكذلك تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (MEB). من خلال نتائج التقنيات تبين أن العينة تغلب عليها مادة الكوارتز بنسبة كبيرة و مركبات أخرى بنسب ضعيفة نسبيا. كما إستطعنا إستنتاج الطيف النظري لـ LIBS للعينه المدروسة وذلك بالإعتماد على نتائج تقنية المهر الالكتروني الماسح (MEB) بغية دمج الجانب النظري بالجانب التجريبي .

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

مراجع الفصل الرابع

- [1] ع.د. افندي، د. سائر، ب. جي؛ أطلس الصخور والمعادن؛ دار الشرق العربي، حلب، سوريا، (2014).
- [2] ز. رحمانى؛ المطيافية الجزيئية؛ جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016/ 2015).
- [3] V. Mazet ; Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de la ligne de base et du spectre de raies. Traite ment du signal et de l'image ; Université Henri Poincaré Nancy I .Français, (2005).
- [4] س. بوضياف؛ تحديد التركيب الجزيئي للأصناف الحبيبية المختلفة لرميل كثنان منطقة ورقلة وحساب تركيز الكوارتز فيها باستخدام التقنيات الطيفية؛ أطروحة دكتوراه كلية العلوم و التكنولوجيا وعلوم المادة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016).
- [5] أ. الصفار؛ الطرق الالية في التحليل الكيميائي؛ ديوان المطبوعات الجامعية، الصفحة 125-100، (1991).
- [6] B. Stuart; Fundamentals and Applications; University of Technology Sydney, Australia, (2004).
- [7] Ph.J. Launer ; Infrared Analysis Of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations, silicon Compounds-Silicones Gelest ; Inc Morrisville, PA , (2011) .
- [8] م. م. العيد؛ دراسة أثر المعالجة الحرارية على تركيب رمل كثنان ورقلة وعلى ناقلية الكهربائية باستخدام الطرق الطيفية؛ دكتوراه في الطور الثالث ل م. د، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016).
- [9] ع. الغنيم؛ نبذة تعريفية عن “معادن السيليكا” وصفاتها وأماكن وجودها؛ الموسوعة الجيولوجيا الجزء الخامس، مؤسسة الكويت للتقدم العلمي، (1998).
- [10]C. Fallon; Optical Diagnostics of Colliding Laser Produced Plasmas: Towards Next Generation Plasma Light Sources ;These Doctorate. Dublin City University,(2013).

مناقشة نتائج الطرق التحليلية المستعملة في دراسة صخور منطقة ورقلة

[11] W. Tawfik, Y. Mohamed ;Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) identification of seawater salinity; Cairo University, Optica Applicata, Vol. XXXVII, No. 1–2, (2007).

[12] B. Christopher G ; LAser Induced Breakdown Spectroscopy For Detection Of Organic Residuese: Impact Of Ambient Atmosphere and Laser Parameters; These Doctorat University of Central Florida, (2011).

[13] H. Ali, A. R. Ahmed; Plasma characteristics of Ag:Al alloy produced by fundamental and second harmonic frequencies of Nd:YAG laser; Department of Physics, College of Science, University of Baghdad Iraq. Vol.14, No.31, PP. 205-214, (2016).

[14] M. Mohammed, A. Alaa, and H .Mohannad; Diagnostic Study of Copper Plasma in Air by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS);Engineering and Technology Journal, (2015).

[15] ع.م. إ. خليل؛ علم المعادن؛ كلية العلوم، جامعة الزقايق، جمهورية مصر العربية، (2014).

[16] أ.أ. العالي؛ مصادر الكيمياء؛ عناصر الجدول الدوري.

[17] ش.م.ع. الغامدي؛ دراسة بعض الخواص الفيزيائية للمركب العضوي رباعي سيانوكين وثنائي الميثان؛ مذكرة ماجستير، جامعة الملك عبد العزيز جده، المملكة العربية السعودية، (2009).

[18] B. Paulin ; Sythese et Caracterisation de Nanoparticules de Phosphure de Cobalt dans des Solides Mesoporeux Orcanises ; These Doctorat, Université de Haute Alsace-Mulhouse, (2013).

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

تضمنت الأطروحة دراستين مختلفتين الأولى أختصت بالجانب النظري والثانية بالجانب التطبيقي، كان الهدف منهما تطبيق تقنيات طرق التحليل الطيفي. حيث تمكنا من تحديد العناصر المشعة المكونة للعينات الصلبة المتمثلة في عنصري النحاس والفلورين. وذلك إنطلاقاً من تحليل أطياف النحاس والفلورين التجريبية الناتجة عن التسامي بالليزر باستخدام تقنية LIBS. حيث قمنا بشرح التركيب التجريبي الذي تم من خلاله تسجيل الأطياف التجريبية لمادة النحاس والفلورين، وبعدها عرضنا البرنامج المعد بلغة الفورترن الذي مكنا من إستنتاج الأطياف النظرية. وكذلك قمنا بحساب كل من درجة الحرارة والكثافة الإلكترونية للوسط، وكانت النتائج المتحصلة عليها مقبولة، حيث أن درجة الحرارة الإلكترونية المحسوبة لبلازما النحاس تساوي إلى $T = (3.26 \text{ eV})$ ، أما لبلازما الفلورين فهي (1.92 eV) وهي ضمن مجال البلازما المخبرية المتفق عليها. كما أن الكثافة الإلكترونية للنحاس التي تم حسابها بتطبيق قانون صاها تساوي إلى $n_e = 1.22 \times 10^{31} (\text{m}^{-3})$ ، وهذه القيمة تبين أن البلازما المتحصل عليها عن طريق تسامي مادة النحاس في الهواء ضعيفة التأين وتدخل ضمن تصنيف البلازما المتفق عليه. كما تم التوصل إلى حساب نسب تواجد عنصري الفلور والكالسيوم في وسط بلازما الفلورين والذي يغلب عليه عنصر الكالسيوم بنسبة 96.63% والباقي عبارة عن عنصر الفلور بنسبة 3.36%. وهذا كان واضح في العناصر المشعة التي تم تحديدها. حيث أن أغلبها يعود لعنصر الكالسيوم.

كما قمنا بدراسة تجريبية لصخور منطقة ورقلة الهدف منها معرفة مكوناتها وإستنتاج الطيف النظري لها. حيث إستعملنا طرق التحليل الطيفي المتوفرة على مستوى المخبر من أجل تحديد التراكيب الجزيئية والذرية للعينات المدروسة إختارنا التقنيات التالية: مطيافية إنعراج الأشعة السينية (DRX) التي تمكن من تحديد التراكيب البلورية (الأطوار البلورية) الرئيسية للصخور المدروسة، و تقنية فلورة الأشعة السينية (XRF) حيث تسمح بإعطاء تراكيز العناصر الذرية الموجودة بها. وكذلك تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) التي تتميز بالدقة العالية في تحديد الذرات المشكلة للعناصر. و أخيراً تقنية إمتصاص الأشعة تحت الحمراء (FTIR) التي تكشف على الروابط الجزيئية المتضمنة داخل تركيب العينات .

تم دراسة وتحليل عينة من العينات الصخرية و النتائج التجريبية المتحصل عليها من التقنيات الأربع كانت كالاتي:

تقنية إنعراج الأشعة السينية (DRX):

مكنت الدراسة باستخدام إنعراج الأشعة السينية (DRX) من تحديد التراكيب البلورية الرئيسية للعينة المدروسة، وكذا نسبة تواجد كل مركب فيها. حيث تبين أن العينة الصخرية لمنطقة ورقلة تتكون في أغلبها من مادة الكوارتز (Quartz) التي صيغتها (SiO_2) من نوع ألفا وذلك بملاحظة الإنعكاس الأساسي والمتواجد في أعلى قمة عند البعد البيني للعينة $d=3.26010\text{\AA}$ ، في الزوايا $2\theta = 27.33^\circ$. إذ بلغت نسبة تواجده بـ 69%. كما تحتوي على المركبات (Fe_3Si_1) $\text{H}_{0.5}\text{Mn}_1\text{O}_2$,Xifengite(Fe_5Si_3) ,Perovskite ($\text{Ca Fe}_3\text{O}_{12}\text{Ti}_4$) ,Gupeiite Tugtupite($\text{Al}_4\text{Be Br}_2\text{Na}_8\text{O}_{24}\text{Si}_7$). مكنت هذه التقنية من تحديد الأبعاد البلورية والنظام البلوري لكل مركب.

تقنية فلورة الأشعة السينية (XRF):

لقد أظهرت لنا تقنية فلورة الأشعة السينية (XRF) وبشكل أدق العناصر الكيميائية للعينة المدروسة. فهي تعطي تراكيز العناصر الذرية الموجودة فيها، إذ بينت أنها تتكون من عناصر أساسية وهي المغنيزيوم (Mg) ، السيلكون (Si) و الأنديموم (In) و الروديوم (Rh)، في حين العناصر الأخرى (النادرة) ظهرت بنسب ضعيفة لا تزيد عن 6%.

تقنية إمتصاص الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

بفضل تقنية مطيافية الإمتصاص ما تحت الحمراء (FTIR)، تمكنا من إظهار أغلب الروابط الموجودة في العينة الصخرية لمنطقة ورقلة والتي تعود لمركب الكوارتز. فقد بين شريط الإمتصاص عند cm^{-1} (3417.2-3421.5) في المجال المطابق cm^{-1} (3400 -3200) على وجود الكوارتز بحزمة عريضة متوسطة، وهو ما يتوافق تمام مع النتائج المتحصل عليها باستخدام التقنيات السابقة.

آخر تقنية والمتمثلة في تقنية المهر الإلكتروني الماسح (MEB) التي أظهرت نتائجها التطابق الكبير مع نتائج التقنيات السابقة. حيث بينت أن العينة تتركب من الكوارتز. كما إستطعنا إستنتاج الطيف النظري لـ LIBS للعينة وذلك بالإعتماد على نتائج تقنية (MEB) وذلك من أجل دمج الجانب النظري بالجانب التجريبي. في إنتظار توفر أجهزة تقنية (LIBS) للحصول على الطيف التجريبي للعينة .

من خلال النتائج السابقة إستطعنا التوصل إلى التركيب الجزيئي للعينة الصخرية وتحديد نسب العناصر الموجودة فيها، إذ بينت أن الكوارتز له النسبة الأكبر في تركيبها أي لها تشابه كبير في

تركيب ومنشأ الرمل، حيث يمكن تصنيف العينة المدروسة ضمن الصخور الرسوبية. النتائج المتحصل عليها هي منطلق لأبحاث وأعمال تجريبية في المستقبل. كإستخلاص مادة الكوارتز والإستفادة منها. حيث تُظهر بلورات الكوارتز خاصية تعرف بإسم الكهربائية الضغطية حيث أنها تنتج كهرباء عند ضغطها مما يجعلها تستخدم في الساعات الدقيقة وأجهزة البث الحديثة. كما يمكن إستخلاص بعض العناصر كعنصر الروديوم والسليكون لإستخدامه في تطبيقات تكنولوجية جديدة والتفكير في بحوث نظرية وتجريبية في مجال الفيزياء وذلك في كيفية الإستفادة من الصخور.

الملخص:

تمكنا في هذا العمل من تحديد العناصر المشعة المكونة لعنصري النحاس و الفلورين، وذلك إنطلاقا من تحليل أطيافهما التجريبية الناتجة عن التسامي بالليزر باستخدام تقنية (LIBS)، كما تم استنتاج الأطياف النظرية لهما. بالإضافة الى حساب كل من درجة الحرارة والكثافة الإلكترونية للوسط، حيث أن درجة الحرارة الإلكترونية لبلازما النحاس تساوي إلى (T= 3. 26eV)، و لبلازما الفلورين فهي (1.92eV) وهي ضمن مجال البلازما المخبرية المتفق عليها. كما وجدنا الكثافة الإلكترونية للنحاس مساوية إلى $n_e = 1.22 \times 10^{31} (m^{-3})$ وهذه القيمة تبين أن البلازما المتحصل عليها ضعيفة التأين. كما تم التوصل إلى حساب نسب تواجد عنصري الفلور و الكالسيوم في وسط بلازما الفلورين والذي يغلب عليه عنصر الكالسيوم بنسبة 96.63% والباقي عبارة عن عنصر الفلور بنسبة 3.36%. كما تم دراسة عينة صخرية من منطقة ورقلة، الذي حدد فيها التركيب الكيميائي لها باستعمال طرق التحليل الطيفي وهي: إنعراج الأشعة السينية (DRX)، فلورة الأشعة السينية (XRF)، مطيافية إمتصاص الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وكذلك تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (MEB). من خلال تقنية (DRX) تبين أن العينة تتكون أساسا من الكوارتز- α بتركيز 69% و مركبات أخرى بتركيز ضعيفة نسبيا. و كما أظهرت تقنية (XRF) نسب تراكيز العناصر الكيميائية المكونة للعينة بـ 24.07% من المغنسيوم و 21.83% من السيلكون بالإضافة إلى الانديوم بـ 19.67% و الروديوم بـ 14.40% ، أما في تقنية (FTIR) تمكنا من إظهار أغلب الروابط الموجودة في العينة والتي تعود لمركب الكوارتز. وأخر تقنية هي تقنية (MEB) التي تطابقت نتائجها مع نتائج التقنيات السابقة كما استطعنا استنتاج الطيف النظري لـ LIBS للعينة وذلك بالاعتماد على نتائج تقنية (MEB) بغية دمج الجانب النظري بالجانب التجريبي .

الكلمات المفتاحية: المحاكات، التوازن الترموديناميكي، الاطياف، خط الطيف ، البلازما، الليزر، تقنية LIBS.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons pu déterminer les éléments radioactifs qui composent les éléments cuivre et fluor. C'est basé sur l'analyse de leurs spectres expérimentaux issus de la sublimation laser en utilisant la technique (LIBS), et les spectres théoriques qui sont déduits pour eux. En plus de calculer la température et la densité électronique du milieu, de fait que la température électronique du cuivre est égale à (T=3,26eV), et pour le fluor, elle est de (1,92 eV) et se trouve dans le domaine convenu du plasma de laboratoire. Nous avons également trouvé que la densité électronique du cuivre est égale à $n_e=1,22 \times 10^{31} (m^{-3})$, et cette valeur indique que le plasma obtenu est faiblement ionisé. On a également calculé les rapports de présence de fluor et de calcium dans le milieu plasmatique de fluor, qui est principalement du calcium de 96,63% et le reste est le composant du fluor de 3,36%. Un échantillon de roche a également été étudié dans la région de Ouargla, où la structure chimique a été déterminée à l'aide de méthodes de spectroscopie : diffraction de rayons X (DRX), fluoration de rayons X (XRF), spectromètre d'absorption infrarouge (FTIR) ainsi que la technologie de microscope électronique à balayage (MEB). Grâce à la technique DRX, nous avons constaté que l'échantillon est principalement composé de quartz α à une concentration de 69% et d'autres composantes avec des concentrations relativement faibles. La technique (XRF) a montré les pourcentages des concentrations des éléments chimiques qui composent l'échantillon avec 24,07% de magnésium et 21,83% de silicium en plus de l'indium de 19,67% et du rhodium avec 14,40%. Mais pour la technique (FTIR), nous avons pu montrer la plupart des liaisons présentes dans l'échantillon qui appartiennent au composé de quartz. La dernière technique est la technique (MEB), dont les résultats sont identiques à ceux des techniques précédentes. Nous avons également pu déduire le spectre théorique du LIBS pour l'échantillon à partir des résultats techniques (MEB) pour intégrer l'aspect théorique à l'aspect expérimental

Mots clés: simulation, équilibre thermodynamique, spectres, raie de spectre, plasma, laser ,Technique de LIBS.

Abstract:

In this work we were able to determine the radioactive elements that make up the elements copper and fluorine. This is based on the analysis of their experimental spectra from laser sublimation using the technique (LIBS), and the theoretical spectra that are deduced for them. In addition to calculating the temperature and electron density of the medium, from the fact that the electronic temperature of copper is equal to ($T=3.26\text{eV}$), and for fluorine, it is (1.92 eV) and is in the agreed range of laboratory plasma. We also found that the electron density of copper is equal to $n_e=1.22 \times 10^{31}(\text{m}^{-3})$, and this value indicates that the obtained plasma is weakly ionized. The presence ratios of fluorine and calcium in the fluorine plasma medium were also calculated, which is mainly calcium of 96.63% and the rest is the fluorine component of 3.36%. A rock sample was also studied in the region of Ouargla, where the chemical structure was determined using spectroscopic methods: X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorination (XRF), infrared absorption spectrometer (FTIR) as well as the scanning electron microscope (SEM) technology. Through the XRD technique, we found that the sample is mainly composed of α -quartz at a concentration of 69% and other components with relatively low concentrations. The technique (XRF) showed the percentages of concentrations of chemical elements that make up the sample with 24.07% magnesium and 21.83% silicon in addition to indium of 19.67% and rhodium with 14.40%. But for the technique (FTIR), we were able to show most of the bonds present in the sample that belong to the quartz compound. The last technique is the technique (SEM), whose results are identical to those of the previous techniques. We were also able to deduce the theoretical spectrum of LIBS for the sample from the technical results (SEM) to integrate the theoretical aspect with the experimental aspect

Key words: simulation, thermodynamic equilibrium, spectra, spectrum line, plasma, laser, LIBS technique.