



جامعة قاصدي مرباح ورقلة



كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء

مذكرة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء المواد

من إعداد الطالبة: نعامي سميرة

العنوان:

حول نظريات تشكل الزجاج

نوقشت علنا بتاريخ: 2021/06/22

أمام اللجنة المكونة من الأساتذة:

رئيسا

أستاذ محاضر أ

رابح بوعنان

مناقشا

أستاذ محاضر أ

لزهر بن مبروك

مشرفا

أستاذ محاضر أ

عمر بن طويلة

مدعوا

أستاذ متعاقد

لخضر بوستة

السنة الجامعية 2021/2020

الاهداء

الى الشمس التي منحني الدفء وأنارت دربي
الى من وضع المولى-عزوجل - الجنة تحت قدميها

امي ادامها الله لي

الى السماء التي امطرت على ارضي دعما فأنبئت نجاحا

ابي ادامه الله لي

الى ابناء الرحم الواحد اخوتي

الى نفسي التي تعبت وسهرت لاجل هذه اللحظة
الى كل الاساتذة الذين لم يبخلو علي بحرف وعلم
اهدي عملي المتواضع هذا .

شكر وتقدير

الحمد لله حمدًا يليق بجلاله واشكره على جزيل نعمه وعظيم فضله وامتنانه

وأصلى واسلم على خاتم أنبيائه وحبيبه محمد (صلى الله عليه وسلم)

أتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى الاستاذ المشرف الذي لم يخجل عليا

بنصائحه وتوجيهاته طوال مشواري في اعداد المذكرة الاستاذ :

بن طويلة عمر.

الشكر موصول ايضاً للأستاذ : **بوعنان رابح** رئيس لجنة المناقشة ،

وللاستاذ : **بن مبروك لزهرة** لقبوله مناقشة هذه المذكرة .

كما أتوجه بكامل الشكر إلى جميع عمال كلية الرياضيات وعلوم المادة

ولا يفوتني أن أتوجه بالشكر لكل من ساهم معي من قريب أو بعيد في

انجاز هذا العمل .

فهرس المحتويات

الصفحة	العنوان
I	الاهداء
II	شكر وتقدير
III	فهرس المحتويات
VII	فهرس الأشكال
VIII	فهرس الجداول
XI	الترميز
1	مقدمة عامة
الفصل الاول: عموميات حول الزجاج	
3	I - 1- مقدمة
3	I - 2- لمحة تاريخية
4	I - 3- حالات المادة
6	I - 4- التحول الزجاجي
9	I - 5- خصائص الزجاج
9	I - 5- 1- الخصائص البصرية
10	I - 5- 2- الخصائص الحرارية
11	I - 5- 3- الخصائص الكهربائية
11	I - 5- 4- الخصائص الميكانيكية
12	I - 6- انواع الزجاج
12	I - 6- 1- الزجاج الطبيعي
12	I - 6- 2- الزجاج الصناعي
12	I - 6- 2- 1- الزجاج الاكسيدي

13	I - 2-6 - 2 - الزجاج الكالكوجيني
14	I - 3-2-6 - الزجاج الهالوجيني
14	I - 4-2-6 - الزجاج الكلوريدي
14	I - 5-2-6 - زجاج الفلوريد
15	I - 6-2-6 - زجاج الخلائط المعدنية
15	I - 7-2-6 - زجاج زجاج بعض الأملاح أو المركبات العضوية
15	I - 7 - الخاتمة
16	المراجع
الفصل الثاني : نظريات تشكل الزجاج	
18	II - 1-المقدمة
18	II - 2- الجانب الديناميكي الحراري
18	II - 1-2- الديناميكية الحرارية
18	II - 2-2- طرق قياس الخواص الفيزيائية
19	II - 3-2- ديناميكيات الزجاج
19	II - 3-2- 1- اللزوجة
20	II - 2-3-2- الاسترخاء الهيكلي
22	II - 3-3-2- عدم التجانس الديناميكي
21	II - 4-2- نظريات مبنية على أساس ديناميكي حراري أو ثابت انتقال
21	II - 1-4-2- نظرية الحجم الحر
22	II - 2-4-2- نموذج ادم - جيبس
22	II - 3-4-2- نظرية الانتروبيا التكوينية
22	II - 1-3-4-2- نموذج كاوزمان
23	II - 2-3-4-2- نموذج جيبس وديمارزيو
23	II - 3-3-4-2- نموذج ادم - جيبس
24	II - 4-4-2- نظرية الانتقال العشوائي من الدرجة الأولى

25	II - 3- نظريات تستند على الجانب الهيكلي لتشكيل الزجاج
26	II - 3-1- اعتمادا على رقم التنسيق
26	II - 3-1-1- نموذج زكرياسن
29	II - 3-1-2- معيار نسبة نصف قطر غولد سميث
29	II - 3-2- اعتمادا على نوع الرابطة
29	II - 3-2-1- الترابط المختلط الخاصة بسيمكال
30	II - 3-2-2- معيار ستانورث للكهرباء
31	II - 3-3- اعتماد على قوة الرابطة الواحدة
31	II - 3-3-1- معيار قوة الرابطة الواحدة ل سان
32	II - 3-4- اعتمادا على شدة المجال
31	II - 3-4-1- شدة مجال ديتزل
32	II - 3-5- نظرية القيد الطوبولوجي
33	II - 3-5-1- نظرية فيليبس
33	II - 3-5-2- طريقة تحديد الوحدات الهيكلية والقيود المرتبطة ببنية الزجاج
33	II - 4- الخاتمة
34	المراجع
الفصل الثالث : مناقشة نظريات تشكل الزجاج	
36	III - 1- المقدمة
36	اولا - مناقشة النظريات
36	III - 2- نظرية الانتروبيا التكوينية
36	III - 2-1- نموذج جيبس- ديمارزيو
36	III - 2-1-1 نقاط الضعف
37	III - 2-1-2 نقاط القوة
37	III - 2-2- نموذج ادم جيبس
37	III - 2-2-1 نقاط القوة

38	III-2-2-2 نقاط الضعف
38	III-3 نظرية الحجم الحر
39	III-1-3 نقاط القوة
39	III-2-3 نقاط الضعف
40	III-4 نظرية الانتقال العشوائي من الدرجة الأولى
40	III-1-4 نقاط القوة
40	III-2-4 صعوبات
40	III-5 نموذج شبكة العشوائية لذكرياسن
40	III-1-5 نقاط الضعف
40	III-2-5 نقاط القوة
43	III-4 الخاتمة
44	المراجع
45	خاتمة عامة

فهرس الاشكال

الصفحة	الشكل
الفصل الأول	
4	الشكل I - 1 : الحالة الغازية
4	الشكل I - 2 : الحالة السائلة
5	الشكل I - 3 : الحالة الصلبة
5	الشكل I - 4 : بنية بلورية (a) وبنية لابلورية (b)
6	الشكل I - 5 : رسم تخطيطي لمنحنى التحليل الحراري للزجاج
7	الشكل I - 6 : تغيرات الحجم المحدد للزجاج كدالة لدرجة الحرارة.
الفصل الثاني	
19	الشكل II - 1 : يمثل قيمة اللزوجة في مقياس لوغاريتمي كدالة لدرجة الحرارة
20	الشكل II - 2 : يمثل تكوينين للجسيمات مأخوذين من محاكاة حاسوبية حديثة
23	الشكل II - 3 : (a) السعة الحرارية عند ضغط ثابت (b) فرق الانتروبيا (sc)، (sl) بدلالة T_k, T_g, T_m
26	الشكل II - 4 : بنية زجاج سيليكات ثنائية الأبعاد المقدمة من طرف زكرياسن
28	الشكل II - 5 : هياكل زجاجية تخطيطية ثنائية الأبعاد : (a) SiO_2 و (b) المعدلة SiO_2
الفصل الثالث	
38	الشكل III - 1 : مقارنة بين الانتروبيا التكوينية للموقع والكتلة المحسوبة من LCT كدالة لدرجة الحرارة
39	الشكل III - 2 : مقارنة بين درجة حرارة التزجج المحددة من التغير في تمدد الحجم بدلالة P
41	الشكل III - 3 : صور المجهر الإلكتروني للإرسال لبلورة (A) وزجاج (B) ثنائي الأبعاد على النطاق الذري

فهرس الجداول

الصفحة	الجدول
الفصل الاول	
14	الجدول I -1 : خصائص بعض انواع الزجاج
الفصل الثاني	
18	الجدول II -1 : الخاصية المقاسة وطريقة التحليل الحراري وصيغته المختصرة
29	الجدول II -2 : نسب نصف القطر لمشكلات الزجاج النموذجيين
30	الجدول II -3 : الكهروسلبية لأكاسيد تشكل الزجاج الجيدة و معدلات الشبكة
32	الجدول II -4 : تصنيف العناصر على اساس شدة المجال Fs
الفصل الثالث	
42	الجدول III -1 : يمثل الجدول نقاط القوة ونقاط الضعف لنظريات تشكل الزجاج

الترميز

الرمز	معناه	الوحدة
Tg	درجة حرارة الانتقال الزجاجي	C°
Tc	درجة حرارة التبلور	C°
n	معامل الانكسار	-
C	سرعة انتشار الضوء في الفراغ	m/s
C _v	سرعة انتشار الضوء في الزجاج	m/s
λ	الطول الموجي	m
D _v	التشتت	-
R	معامل الانعكاس	-
I	شدة الاشعاع الصادر	w.sr ⁻¹
I ₀	شدة الاشعاع الوارد	w.sr ⁻¹
T	معامل انتقال الضوء في الزجاج	-
α _{ΔT}	معامل التمدد الحراري الخطي	°C ⁻¹
L	الطول الابتدائي للجسم	m
L ₀	طول الجديد للجسم بعد الاستطالة	m
ΔL/ΔL ₀	الاستطالة النسبية لعينة بطول ابتدائي L ₀	-
η	معامل اللزوجة	Pa.s
dy/dt	سرعة التشوه الزاوي	m/s
D	الهشاشة	-
T ₀	درجة حرارة صفرية	C°
De	رقم ديبورا	-
θ	وقت المراقبة	s
τ	وقت الاسترخاء الهيكلي	s
Tm	درجة حرارة الانصهار	C°
T _v	درجة حرارة فوقل	C°
V ₀	الحجم الجزئي	m ³

J/K	الانتروبيا التكوينية	Sc
C°	درجة حرارة كاوزمان	Tk
J/K	انتروبيا الحالة السائلة	S _{liq}
J/K	انتروبيا الحالة الصلبة	S _{xatl}
J/mol.k	السعة الحرارية للسائل	l.Cp
J/g.k	السعة الحرارية للبلورية	c.Cp
s	مقياس زمني مجهري	τ_0
J	الطاق الحرة	DF
m	الابعاد لمنطقة الحجم الخطي	d
J	تكلفة الطاقة لادخال الطاقة الحرة الزائدة في بيئة غير مستقرة	σR^b
-	مقياس حاجز الطاقة	γ_0
J/mol	طاقة تنشيط ارهينوس	$\Delta\mu$
J/mol	حاجز الطاقة	ε
-	المجهر الالكتروني للاسال	TEM
-	حجم التنوي	L*
-	مناطق اعادة الترتيب التعاوني	CRR
A°	نسبة نصف القطر الذري للكاتيون	R _C
A°	نسبة نصف القطر الذري للانيون	R _A
-	قوة الرابطة الفردية	E _b
-	شدة المجال	Fs
-	تكافؤ الانيون	Za
-	تكافؤ الكاتيون	Zc
c	الشحنة	e
A°	المسافة بين الكاتيون والانيون	a
-	ثابت مادلونغ	A

مقدمة عامة

مقدمة عامة

الزجاج من أكثر المواد فائدة في العالم، وذلك لكثرة استعماله في العديد من المجالات التي لا يمكن حصرها، فقد استعمل قديما في الزخارف والأعمال الفنية، وبالرغم من أن الزجاج كان معروفا منذ القديم إلا أنه أثار اهتماما كبيرا في القرن العشرين في الكثير من الصناعات في مختلف المجالات، فاستخدم كمادة أساسية في التركيبات الضوئية (مثل: الليزر) والطبية (مثل: الزجاج الحيوي) والتجارب العلمية (مثل: الأدوات المخبرية) وصناعة الاجهزة الالكترونية (مثل: شاشات الهواتف الذكية) والمباني، وذلك راجع لخصائصه كالصلابة الشفافية، مقاومته للتآكل ... إلخ، التي تجعل منه مادة لا يمكن الاستغناء عنها في أي مجال .

نظرا لوفرة الزجاج وأهميته، فقد يكون من المفاجئ أننا مازلنا لانفهم الكثير عنه، وذلك بسبب طبيعة الزجاج المعقدة فهو مادة لابلورية فائقة التبريد تمتلك خصائص المادة البلورية، والتي أدت بالعديد من علماء الزجاج والمادة المكتفة إلى اقتراح مجموعة من النظريات والفرضيات، لكن لحد الآن لا توجد نظرية واحدة قادرة على التنبؤ وتحديد تحت أي ظروف تكون المواد قادرة على تشكيل الزجاج .

تتلخص إشكالية هذا البحث حول ما مدى نجاح وفشل مختلف نظريات تشكل الزجاج في تفسير ووصف المبدأ الفيزيائي لتشكل الزجاج .

تحتوي هذه المذكرة على ثلاث فصول وهي كالآتي :

الفصل الاول : بعنوان "عموميات حول الزجاج "حيثا سيتم التطرق إلى لمحة تاريخية حول الزجاج والتعرف على حالات المادة والتحول الزجاجي بالإضافة الى أنواعه وخصائصه.

الفصل الثاني : بعنوان "نظريات تشكل الزجاج" يهدف إلى تجميع مختلف نظريات تشكل الزجاج بالاستناد على جانبين، أولا الجانب الديناميكي الحراري، حيث تعتمد نظريات هذا الجانب على تغير ديناميكيات الزجاج، والجانب الثاني الجانب الهيكلي، الذي تعتمد نظرياته على الجانب البنيوي لذرات مادة تشكل الزجاج.

الفصل الثالث : تتم فيه مناقشة بعض النظريات التي تم التطرق إليها في الفصل الثاني من هذا البحث على أساس نقاط القوة ونقاط الضعف في تفسير ظاهرة التزجاج.

الفصل الاول

عموميات

I - 1- المقدمة:

للزجاج مكانة مهمة منذ القديم، ولا يزال يحظى بنفس الأهمية إلى اليوم، حيث استخدم قديما في المواد الزخرفية والتحف الفنية، والآن هو مادة أساسية تستخدم في العديد من المجالات. يمكن تصنيع الزجاج باستخدام مواد معينة، كما يوجد في الطبيعة أيضا، ويتميز بالعديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية، فمنه ما يتسم بالصلابة ومنه ما يظهر عزلا كهربائيا ومنه ما يستخدم كمادة إلكترونية، كما استخدم أيضا في صناعة البصريات والألياف الضوئية وفي صناعة البطاريات الجافة، واستمر تنوع استخدامه حتى وصل الأمر الى المجال الحيوي.

I - 2- لمحة تاريخية:

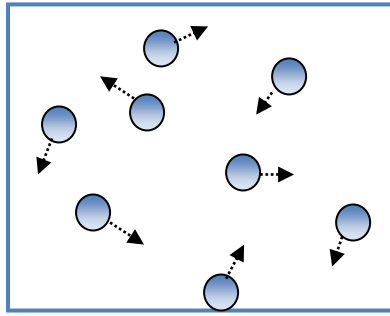
عرف الانسان الزجاج في الطبيعة لأول مرة قبل 4000 عام قبل الميلاد، حيث كان موجودا في البراكين وكان يسمى الزجاج البركاني الأسود، والذي كان يستخدم في صناعة الأسلحة قبل أن يتعلم الانسان كيفية صناعة الزجاج، ويعود تاريخ صناعة الزجاج إلى 2000 ما قبل الميلاد حيث دخل الزجاج في صناعات عديدة، فقد تم استخدامه في صناعة الأواني والمواد الزخرفية و مواد الزينة مما في ذلك المجوهرات، كما كان له تطبيقاته الصناعية والمعمارية، وقد كانت أقدم المواد الزجاجية عبارة عن خرزات ولم يتم التوصل الى الأنبة المجوفة حتى عام 1500 قبل الميلاد.

ويعتبر الصناع الآسيويون أول من أرسى صناعة الزجاج، ومنهم انتقلت الصناعة إلى مصر، حيث ترجع أول أنبة زجاجية إلى حكم تحتمس الثالث (1504- 1450 قبل الميلاد)، وقد ظلت صناعة الزجاج منتعشة في مصر حتى حوالي 1200 قبل الميلاد، ثم توقفت فعليا لعدة قرون من الزمن. وفي القرن التاسع عشر قبل الميلاد ظهرت في سوريا والعراق كمراكز لصناعة الزجاج، وامتدت الصناعة عبر البحر الأبيض المتوسط، وفي العصر الإغريقي اضطلعت مصر بدور رئيسي في تزويد القصور الملكية بالزجاج الفخم، وفي القرن الأول قبل الميلاد، تم التوصل الى عملية نفخ الزجاج في سواحل فينيقيا، كما انتشرت صناعة الزجاج في العصر الروماني.

ابتكر المسلمون التزجيج، ومازالت روائع من أعمالهم في التزجيج باقية في واجهات المساجد والجوامع، وكذلك الأبنية الأثرية إضافة الى ما هو محفوظ في المتاحف الأثرية، وعرف العلماء المسلمون البلور والذي يحتوي على نسب مختلفة من أكسيد الرصاص وصنعوا منه نظارة العيون، وانتقلت صناعة الزجاج إلى أوروبا عندما قام فنيون مصريون بإنشاء مصنعين للزجاج في اليونان. ولكن المصنعين حتما ففر الفنيون الى الغرب بالإضافة للحروب الصليبية [1].

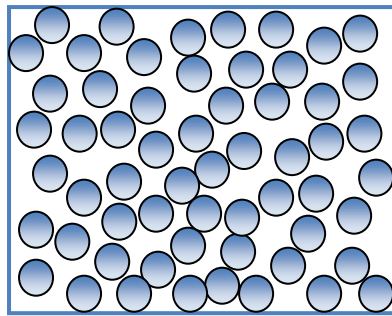
I-3- حالات المادة:

- تعتبر المادة المكون الاساسي والرئيسي للكون إلى جانب الطاقة، والمادة هي عبارة عما يوجد في الكون من ذرات وجزيئات وأيونات مكونة لكل الاجسام، ولها أربع حالات وهي:
- البلازما: يتم انتاج البلازما عن طريق تسخين الغاز وإخضاعه لمجال كهرومغناطيسي قوي بواسطة الليزر ومولد الموجات الدقيقة، وهذا يعمل على تقليل أو زيادة عدد الإلكترونات.
 - الحالة الغازية: تتميز المادة في حالتها الغازية بحجم وشكل متغيرين والمسافات بين جزيئاتها كبيرة جدا كما يمكن ضغطها.



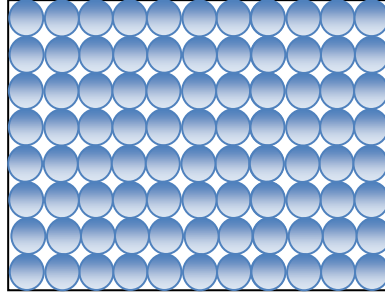
الشكل (I -1): الحالة الغازية

- الحالة السائلة: تترايط فيها الجزيئات مع بعضها بشكل ضعيف كما تتميز بحركية جزيئاتها وهذا ما يفسر قابلية السوائل للجريان واتخاذ شكل الإناء الذي يحتويها.



الشكل (I -2): الحالة السائلة

- الحالة الصلبة: تكون الجزيئات المكونة لهذه الحالة من المادة متقاربة مع بعضها وتترايط بشكل قوي للغاية ونتيجة لهذا الترابط لا يمكن التأثير على حجمها بالضغط [2].



الشكل (I -3): الحالة الصلبة

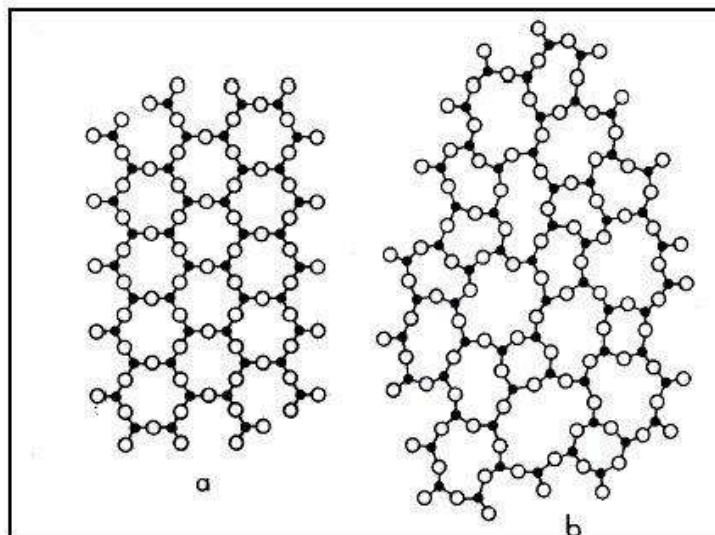
وتنقسم المواد الصلبة الى نوعين وهي:

• **المواد الصلبة البلورية : Crystalline :**

أو الكريستال في الكيمياء وعلم المعادن والمواد ، وهي المواد الصلبة التي لها ترتيب منظم للغاية من ذرات أو جزيئات أو شوارد في بنية ثلاثية الأبعاد محددة جيدا كما تتميز هذه المواد بصلابتها ولها نقاط انصهار عالية فالبلورة هي سلسلة ذرية متكررة وبنية داخلية منظمة تحدها أسطح مستوية ولكل سطح وجه بلوري أمثلة عليها (ألماس، أكسيد الزنك ...). وهذا ما يوضحه الشكل (a-4)

• **المواد الصلبة اللابلورية : Amorphous :**

هي مادة صلبة لا تتوزع فيها الذرة توزيعاً منتظماً وإنما يكون توزيع الذرات فيها عشوائياً ولكن على مسافات تكاد متساوية كما توصف المواد اللابلورية بأنها زجاجية البنية أمثلة عليها (الزجاج، البوليمرات الصلبة و البلاستيك ...) وهذا ما يوضحه الشكل (4 - b)



الشكل (I -4): بنية بلورية (a) وبنية لا بلورية (b) [2]

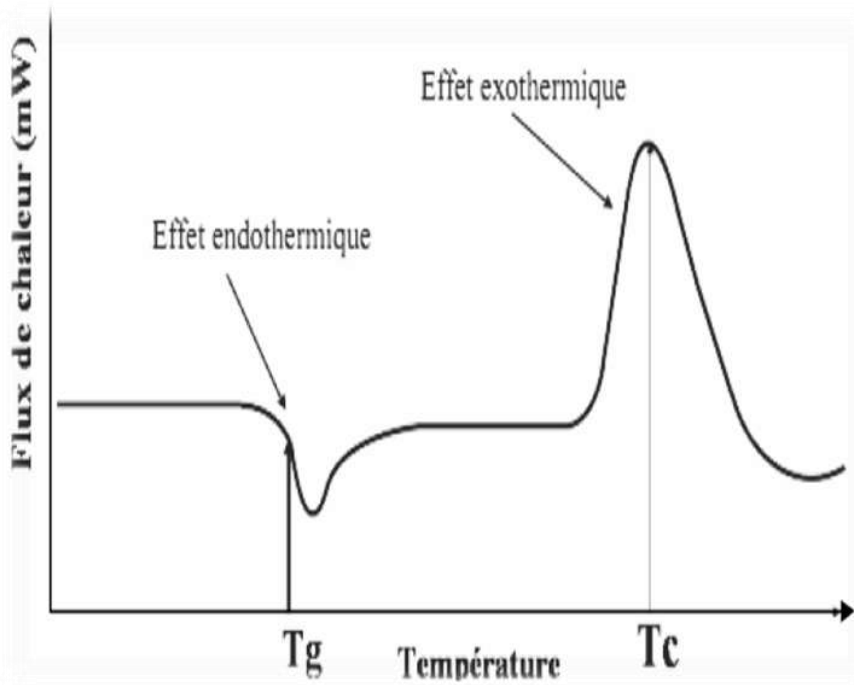
I-4- التحول الزجاجي:

الطريقة التقليدية لإنتاج الزجاج هي تبريد سائل بسرعة كافية بحيث لا يكون للتبلور وقت لحدوثه. يمكن وصف السلوك الحراري للزجاج من خلال تطور المتغيرات الديناميكية الحرارية مثل حجم معين أو المحتوى الحراري حسب درجة الحرارة.

عند مقارنة منحنيات التحليل الحراري التفاضلي أو المحتوى الحراري للزجاج والكريستال الشكل

(I-5) نلاحظ وجود ظاهرتين إضافيتين على منحنى الزجاج:

- تفاعل ماص للحرارة: التزجج
- تفاعل طارد للحرارة: تبلور.



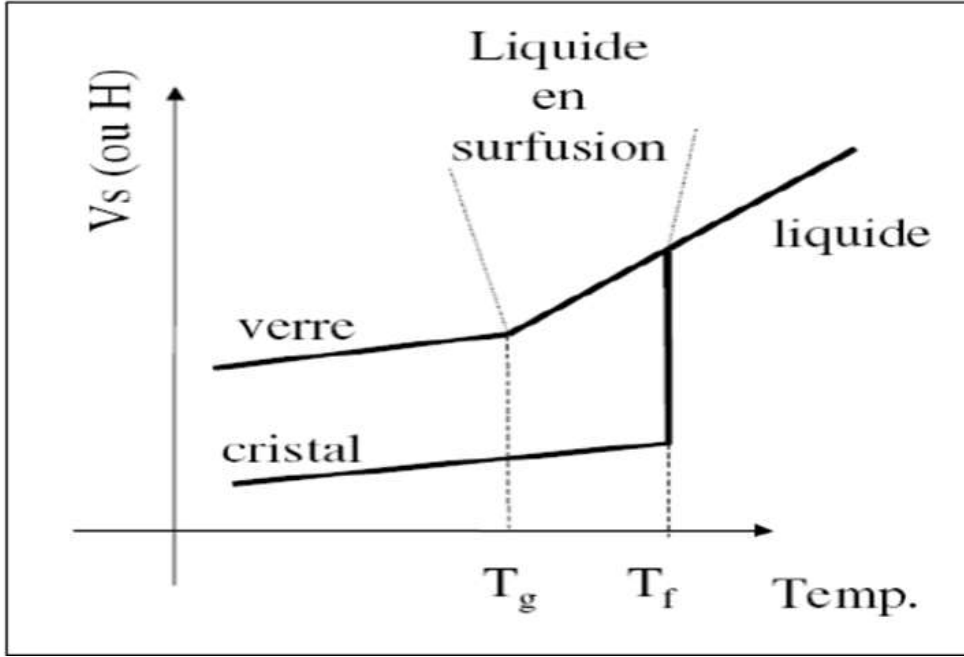
الشكل (I-5): رسم تخطيطي لمنحنى التحليل الحراري للزجاج

Tg: هي درجة حرارة تحول الزجاج

Tc: درجة حرارة التبلور

يتم تفسير ظاهرة التحول الزجاجي، باتباع التغيير في الحجم كدالة لدرجة الحرارة. يوضح الشكل (I - 6) مثالاً لسائل يمكن أن يظل شديد البرودة لفترة كافية لتمرير التزجج دون تبلور، وبالتالي يؤدي إلى تبريد الزجاج. يمكن أن نرى في هذا الشكل أن الحجم يتناقص خطياً لدرجات حرارة أقل من Tc مع ميل السائل، ولكن تحت درجة حرارة التزجج ، حيث تصل اللزوجة إلى حوالي 10^{12} (Pa.s) ، لوحظ انخفاض كبير في

منحدر منحنى التغير بحيث يصبح الانخفاض في الحجم كدالة لدرجة الحرارة موازيًا لدالة البلور، لذلك لا يرى المرء تغيرًا مفاجئًا في الحجم عند T_g كما هو الحال مع الانتقال من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة لمادة متعددة البلورات، هذا يؤكد عدم وجود اختلاف هيكلي عند المرور على T_g ، ولكن يكتسب الزجاج خصائص المادة الصلبة مع الحفاظ على بنية السائل [3].



الشكل (I -6): تغيرات الحجم المحدد للزجاج كدالة لدرجة الحرارة

عند حدوث ظاهرة الانتقال الزجاجي T_g ، يجب مراعاة المفاهيم الأساسية التالية :

- يفترض السائل بنية أو ترتيبًا جزيئيًا أكثر إحكاما عندما تنخفض درجة الحرارة.
- زمن توازن بنية السائل عند درجة حرارة معينة يسمى زمن الاسترخاء الذي يتناسب مع اللزوجة.
- يحدث التزجج عندما لا يتوفر للهيكل وقت للانتظام عند التغير في درجة الحرارة.

تتأثر سرعة التبريد بدرجة حرارة الانتقال الزجاجي، لقد تمت الإشارة إلى أن T_g تحدث عند لزوجة تصل إلى (10^{12}pa.s) ، وهو ما يتوافق مع زمن استرخاء قدره (10^3s) ، لكن زمن الاسترخاء وحده لا يحدد درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g ، يجب أيضًا مراعاة معدل التبريد، أي هناك علاقة طردية بين سرعة التبريد ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي، هذا لأن التحول الزجاجي يحدث عند لزوجة أعلى بكثير، عند درجة حرارة أقل بكثير [4].

الزجاج يتميز عن البلور من خلال جانبين أساسيين: جانب ديناميكي حراري يتميز بوجود فائض في الطاقة، وجانب هندسي يتميز بغياب النظام على مسافة طويلة، وإن كان يظهر محافظاً على البنية المنتظمة في الجوار الأقرب.

I - 5- خصائص الزجاج:

I - 5-1- الخواص البصرية:

• الشفافية: Transparency

تُعدّ الشفافية البصرية إحدى الخصائص الأساسية والمعروفة للزجاج، وهي تعتمد كلياً على التركيب الكيميائي والعناصر الموجودة في الزجاج. يرتبط الاستخدام الشائع لزجاج أكسيد السيليكا بشفافيته الجيدة في الجزء "البصري" (الأشعة فوق البنفسجية + المرئية + الأشعة تحت الحمراء القريبة) من الطيف. بعض أنواع الزجاج التي تحتوي على الفلوريد والفوسفات تكون أكثر شفافية في المجال فوق بنفسجي أكثر من الزجاج الذي يحتوي على السيليكا. الشفافية في مجال الأشعة تحت الحمراء يتميّز بها الزجاج الكالوجيني الذي يكون عاتماً في المجال المرئي [5,6].

• معامل الانكسار: Réfractive index (n)

هو النسبة بين سرعة الانتشار في فراغ الضوء c ، وسرعة الانتشار في الوسط (v):

$$n = \frac{c}{c_v} \quad (1- I)$$

حيث:

c_v : سرعة الانتشار في الزجاج

c : سرعة إنتشار الضوء في الفراغ

ويرتبط n بالطول الموجي من خلال علاقة كوشي:

$$n(\lambda) = n_0 \frac{c}{\lambda_0} \quad (2- I)$$

حيث: n_0 و C ثوابت

يتغير معامل الانكسار بتغير الطول الموجي، إذ تتناقص n بزيادة λ ، وهذا التغير يسمى بالنتشت يعطى بالعلاقة [7]:

$$D_v = \frac{dn}{d\lambda} \quad (3- I)$$

عند سقوط حزمة ضوئية على عتبة زجاجية متجانسة فان جزءا من هذه الحزمة ينعكس على السطح بمعامل انعكاس R يعطى بالعلاقة:

$$R = \frac{(1-n)^2}{(1+n)^2} \quad (4- I)$$

أما الجزء الآخر من الحزمة الساقطة فيتم امتصاصه، وعليه يعرف انتقال الضوء بمعامل T ، ويعطى بالعلاقة [8]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5- I)$$

حيث:

I : شدة الاشعاع الصادر

I₀: شدة الاشعاع الوارد

I-5-2- الخصائص الحرارية:

• التمدد الحراري: Thermal expansion

إن تسخين مادة معينة يؤدي إلى زيادة طاقاتها الحرارية، وبالتالي زيادة سرعة اهتزازاتها الذرية، فإذا كانت قوة الربط بين الذرات لا توافقية فإن هذه الاهتزازات تؤدي إلى زيادة في طول الروابط الذرية ومنه زيادة في حجم العينة، وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة التمدد الحراري.

يربط معامل التمدد الحراري تغير أبعاد الماد بتغير درجة الحرارة، ولذلك يكتب على شكل كسر بين تغير البعد بالنسبة لتغير درجة الحرارة. وتعطى علاقة معامل التمدد الحراري الخطي α بالشكل [8,9]:

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{L}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right) \quad (6- I)$$

حيث:

$\alpha_{\Delta T}$: معامل التمدد الحراري الخطي

$\Delta L/\Delta T$: الاستطالة النسبية لعينة بطول ابتدائي L_0

ΔT : المجال المعتبر، L الطول الجديد بعد التمدد.

• التوصيل الحراري : Heat conduction

بسبب بنية الزجاج غير المنتظمة، يترتب على ذلك أن أنماط الاهتزاز في بنية محلية لا يمكن أن تنتشر إلى الهياكل المجاورة على أطوال كبيرة، عكس المعادن ذات البنية المنتظمة، وعليه فإن التركيب غير المنتظم للزجاج هو المسؤول عن التوصيل الحراري المنخفض .

• اللزوجة: Viscosity

هي مقاومة مائع ما للجريان، ومقدار مقاومته لضغط يجبره على التحرك والسيلان. كلما زادت لزوجة مائع ما قلَّت قابليته للجريان. وبالنسبة للزجاج تتغير اللزوجة بتغير درجة الحرارة، وتقيس اللزوجة مقاومة السائل لإجهادات القص ويُعطى مُعامل لزوجة الزجاج بالعلاقة الآتية [8]:

$$\eta = \frac{d\gamma}{\tau dt} \quad (7- I)$$

$d\gamma/dt$: سرعة التشوه الزاوي (سرعة القص)

τ : إجهاد القص

• الكثافة : Density

في الترتيب الذري العشوائي لمادة صلبة زجاجية، تكون الذرات معبأة بشكل أقل كثافة من البلورة المشابهة لها بنيويًا، مما يترك فراغات بينية أكبر، أو ثقبًا بين الذرات، تشكل هذه المساحات مجتمعة ما يعرف بالحجم الحر، وهي مسؤولة عن انخفاض كثافة الزجاج مقارنة بالبلور.

I-3-5- الخصائص الكهربائية:

يشتهر الزجاج بخصائصه العازلة الممتازة، معظم زجاج الأكسيد موصل أيوني، ولكن موصل كهربائي ضعيف للغاية بسبب انخفاض عدد الأيونات الأحادية التكافؤ (العوازل عالية الجهد، والتعبئة الإلكترونية الدقيقة، وأنابيب التفريغ العالي، والمصابيح... إلخ) [11,10]

• التوصيل الكهربائي : electrical connection

على الرغم من أن معظم أنواع الزجاج يحتوي على أيونات معدنية مشحونة قادرة على نقل التيار الكهربائي، إلا أن اللزوجة العالية للزجاج تعيق حركتها ونشاطها الكهربائي، اللزوجة هي دالة لدرجة الحرارة حيث تزداد الموصلية الكهربائية للزجاج بسرعة مع ارتفاع درجة الحرارة [12].

• ثابت العزل: Dielectric constant

تعتبر الخاصية العازلة أو غير الموصلة للزجاج مهمة، حيث يزيد ثابت العزل الكهربائي للزجاج بشكل عام مع تركيز الأيونات، لذلك تحتوي السيليكا الزجاجية على واحدة من أقل ثوابت العزل الكهربائي، بينما تحتوي معظم سيليكات الصودا والجير على ثوابت عازلة عالية [12].

I-5-4- الخصائص الميكانيكية:

• الصلادة : Hardness

هي قدرة الزجاج على أن يقاوم أي خدش أو أي احتكاك، هذه الخاصية ليست واحدة عند كل أنواع الزجاج بل تختلف بحسب المواد التي يتركب منها، فالزجاج البوتاسي هو أكثر أنواع الزجاج صلادة فهو يقاوم عوامل الاحتكاك دائما، تقدر صلادة الزجاج بنسب الأكاسيد المكونة له [13].

• المرونة: Elasticity

وهي عودة الجسم الى حالته الاصلية بعد زوال العامل المؤثر وعيله تقدر مرونة الجسم بالثقل الذي يتحمله، وتزداد مرونة الزجاج بزيادة درجة الحرارة [13].

• الهشاشة : Fragility

تعكس الهشاشة مدى الدرجة التي ينحرف بها اعتماد درجة حرارة على اللزوجة (أو زمن الاسترخاء) عن سلوك أرهينيوس (Arrhenius behavior) [14].

I-6- أنواع الزجاج:

I-6-1- الزجاج الطبيعي:

نادرا ما توجد المواد في الحالة الزجاجية في الطبيعة، ففي الطبيعة يتشكل الزجاج عندما يتم تسخين الرمل أو الصخور، التي غالبا ما تكون تحتوي على نسبة عالية من السيليكا، إلى درجات حرارة عالية ثم تبريدها بسرعة. وهناك أنواع من الزجاج الطبيعي مثل الزجاج البركاني التي تشكلت بواسطة ضربات الصواعق [11].

I-6-2- الزجاج الصناعي:

هناك العديد من المواد يمكن أن تشكل الزجاج، إلا أن هناك عددا قليلا منها اكتسب أهمية عملية، سنذكرها مع ذكر خصائصها.

I-6-2-1- الزجاج الأكسيدي:

يعتبر الزجاج الأكسيدي الأقدم تاريخياً والأكثر استعمالاً صناعياً، حيث يتكون أغلب الزجاج من الأكاسيد مثل: SiO_2 ، أو خليط من الأكاسيد مثل $SiO_2, BO_3, P_2O_5, GeO_2, B_2O_3$ [6].

• زجاج السليكا :

زجاج السليكا من أهم أنواع الزجاج، فهو عبارة عن مواد شفافة تتكون من رمل السليكا (SiO_2) يذوب عند درجة حرارة عالية جداً (1750-2000 درجة مئوية)، تتكون من تجمع غير منظم من رباعي الوجوه (SiO_4)، تتمتع هذه المادة بشفافية ممتازة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية، لذلك يستخدم على نطاق واسع في مصابيح بخار الزئبق من ناحية أخرى، في مجال الأشعة تحت الحمراء فإنه يمتص بعض النطاقات ثم يصبح معتماً تماماً، كما يتميز زجاج السليكا بعزل حراري تجعل الخصائص البصرية للسليكا قادرة على إنتاج أجهزة على شكل موجات الموجهات أو المكونات الأساسية للألياف البصرية للاتصالات [11]

• زجاج الصودا والجير :

يشكل زجاج الصودا والجير 95% من إجمالي تصنيع الزجاج. ويستخدم في الزجاج المسطح، ونوافذ السيارات والنوافذ الأخرى، والأقذاح، وأدوات المائدة. حدث تحسن عام في النوعية الفيزيائية لكل أنواع الزجاج المسطح، كزيادة التسطیح لإزالة التموجات والاجهادات، ولكن التركيب الكيميائي لم يتغير كثيراً. ويقع التركيب عادة بين الحدود التالية:

SiO_2 (70 - 75 %)

CaO (10 – 15 %)

Na_2O (12 - 16%)

ويتمتع باستقرار كيميائي جيد ومعامل تمدد عالي للغاية [11] .

• زجاج البوروسيليكات :

أنتج زجاج البوروسيليكات لأول مرة من قبل الكيميائي الألماني أوتو شوت (Auto Shot) في أواخر القرن التاسع عشر، وهو نوع من أنواع الزجاج المقاوم للحرارة وللمواد الكيميائية، والذي يتألف بشكل رئيسي من السليكا وأكسيد البورون. يتميز زجاج البوروسيليكات بأن معامل التمدد الحراري له منخفض، مما يجعله مقاوماً للصدمات الحرارية، وذلك بشكل يفوق أنواع الزجاج الأخرى، مما يجعله مناسباً لصنع زجاجيات المختبر. يتميز زجاج البوروسيليكات بعزل كهربائي عالي مما يجعله المكون الأساسي في التطبيقات الكهروتقنية بالإضافة لتحسين الألياف الزجاجية [3].

• زجاج الفوسفات :

يتميز زجاج الفوسفات عن السليكات بدرجات حرارة انصهارها المنخفضة وشفافيتها العالية في الأشعة فوق البنفسجية وانخفاض الشفافية في الأشعة تحت الحمراء [2] .

I-6-2-2- الزجاج الكالكوجيني :

تشكل عناصر المجموعة السادسة (S, S, Te) زجاجًا عند مزجها مع واحد أو أكثر من عناصر المجموعات IV (Ge, Si) أو V (Sb, As) أو مع الهالوجينات. يطلق عليهم الزجاج الكالكوجيني. يتم استغلال الزجاج الكالكوجيني لتصنيع عناصر بصرية لكاميرات الأشعة تحت الحمراء وفي شكل الألياف البصرية ولأغراض التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء عن بعد [15].

I-6-2-3- الزجاج الهالوجيني:

وهي عائلة كبيرة من الزجاج تتكون أساسًا من عناصر الهالوجين مثل الكلور أو البروميد أو اليوديد أو الفلور. نحن نعرف الزجاج المكثور مثل: $ZnCl_2$ ، $BiCl_3$ ، $CdCl_3$ ، أو غيرها من الزجاج الهالوجيني مثل: $ZnBr_2$ ، PbI_2 .

I-6-2-4- الزجاج الكلوريدي:

يُعرف الزجاج الكلوريدي بالصيغة $ZnCl_2$ ، وهو مادة استرطابية للغاية، وكذلك الزجاج المشتق من $BiCl_3$. وفي الآونة الأخيرة تم اكتشاف الزجاج المشتق من $CdCl_2$ في حين التطبيقات الصناعية لهذه الزجاجات لا تزال افتراضية [2]

I-6-2-5- زجاج الفلوريد:

بدأت ثورة زجاج الفلورايد في عام 1975 باكتشاف سلسلة جديدة، مُكوّنها هو فلوريد الزركونيوم. منذ ذلك الحين، خضع هذه النوع من الزجاج للعديد من الدراسات نظرًا لشفافيتها الجيدة في الأشعة تحت الحمراء، هذه المواد هي مرشحة جيدة لصناعة الألياف البصرية للاتصالات. تم اكتشاف أنواع زجاجية أخرى تعتمد على فلوريد الألومنيوم أو فلوريد الإنديوم مثل الأكاسيد. زجاج الفلوروبيريل كان أول زجاج مفلور أبلغ عنه غولد سميث في عام 1926. ظل استخدامها محدودًا بسبب سمية فلوريد البريليوم و أيضًا بسبب قابلية ذوبانها، بعد ذلك تم اقتراح ما يسمى بزجاج ABF (فلور البريليوم الألومنيوم) المشتق من نظام (BaF_2-)

$[CaF_2-AlF_3-BeF_2]$ [16,2]

I-6-2-6-6- زجاج الخلائط المعدنية:

تعطي بعض خلائط المعادن المنصهرة بالتبريد السريع زجاجاً معدنياً. وتعد خلائط بعض المعادن الانتقالية مثل النحاس والزنك (Cu - Zn)، النحاس وتيتانيوم (Cu - Ti)، النيكل والتيتانيوم (Ni - Ti)، وخلائط بعض المعادن الانتقالية وأشبه المعادن مثل (الفوسفور P، البورون B، السليكون Si، الكربون C) و (الحديد Fe، الكوبلت Co، النيكل Ni) من أبرز الأمثلة على ذلك.

I-7-2-6-6- زجاج بعض الأملاح أو المركبات العضوية :

يمكن الإشارة إلى أن مصهور خلائط بعض الأملاح مثل نترات البوتاسيوم ونترات الكالسيوم تتصلب على شكل مادة زجاجية، كما يمكن تحويل كل من الإيثانول، بروبييل الغليكول، الغليسرين والغلوكوز بالتبريد إلى بنية زجاجية.

الجدول (I- I) يظهر بعض الخصائص لبعض أنواع الزجاج.

الزجاج	درجة حرارة التشكل °C	الكثافة $10^3 kg/m^3$	معامل الانكسار n	معامل التمدد الحراري $10^{-8}/°C$
زجاج البوروسيليكات	$T = 825$	$\rho = 2.23$	$n = 1.47$	$\alpha = 3,3$
زجاج السيليكا	$T = 1600$	$\rho = 2.20$	$n = 1.45$	$\alpha = 0,5$
زجاج الصودا والجير	$T = 730$	$\rho = 2.49$	$n = 1.52$	$\alpha = 0,5$

جدول (I- I): خصائص بعض أنواع الزجاج [7]

I -7- الخلاصة:

تم التطرق في هذا الفصل الى المفاهيم الأساسية حول الزجاج ، فقد حظي الزجاج بأهمية بالغة منذ القديم الى غاية يومنا هذا وذلك راجع للخصائص الكهربائية والميكانيكية والحرارية... الخ، التي يتميز بها بالإضافة لظاهرة الانتقال الزجاجي ، كما أن هناك عدة أنواع من الزجاج، ولقد وضعت عدة فرضيات ونظريات من أجل دراسة تكوين الزجاج وهذا ما سيتم التعرض له في الفصل القادم.

مراجع الفصل الأول

- [1] « Verre », un article de Wikipédia, l'encyclopédie libre.(بتصرف)
- [2] Bentouila, Omar. Etude des verres dopés par des rares pour les applications lasers et amplificateurs optique. Thèse de doctorat. Université de Ouargla-Kasdi Merbah. (2016).
- [3] Harper, C.A., Handbook of Ceramics, Glasses, And Diamonds, McGraw-Hill, (2001).
- [4] Bentouila, Omar. Etude de l'effet des terres rares dans les verres Applications: Lasers et amplificateurs Optiques. Diss. Ouargla, Université Kasdi Merbah. (2005).
- [5] M. Yamane et Y. Asahara, Glasses for photonis, Cambridge university press,(2000)
- [6] Viorel Balan, Verres chalcogénures pour l'optique intégrée, thèse doctorat, de l'Université Sciences et Techniques du Languedoc –Montpellier II, (2003)
- [7] Kevin Jojeph Malone, Neodymium-Doped phosphate Glass Waveguide Laser, Ph.D. thesis, University of Colorado at Boulder, (1994)
- [8] غوقالي مبروك، نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي تطبيق : تعيين قرينة الانكسار لموجه بصري مستوى سطحي، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، (2005).
- [9] Rehouma, Etude de l'échange d'ions à l'argent dans un verre aluminoborosilicate application à un procédé d'enterrage selectif des guides, thèse doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, (1994)
- [10] H.Scholze, Le verre, nature, structure et propriétés, Institut du verre, Paris, (1968)
- [11] Hasanuzzaman, Muhammad & Rafferty, Aran & Sajjia, Mustafa & Olabi, Abdul Ghani. Properties of Glass Materials. (2015).
- [12] Varshneya, Arun Kumar. "Industrial glass". Encyclopedia Britannica, 10 May. 2016, <https://www.britannica.com/topic/glass-properties-composition-and-industrial-production-234890>.
- [13] جواد كاظم الخفاجي، سلوى القاسم، دمحي رسول حمود ، عماد الرجيلي، محمد المهداوي، الكيمياء الصناعية، جامعة بغداد ، بيت الحكمة ، (1988)
- [14] Debenedetti, P., Stillinger, F., Supercooled liquids and the glass transition, Nature, 410, 259-267 (2000).
- [15] Virginie Moizan, Étude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures, thèse de doctorat, Université Rennes I, 2008.
- [16] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford, (1957) 138

الفصل الثاني

نظريات تشكّل الزجاج

II-1-1- المقدمة :

يعرف الزجاج على أنه مادة فائقة التبريد من مواد منصهرة (كالسيليكات، الكالكوجينات، السباتك المعدنية...) . ظل التفسير النظري للديناميكيات المرتبطة بهذه العملية أحد المشكلات الرئيسية التي لم يتم حلها في فيزياء المادة المكثفة ، أدى هذا إلى ظهور العديد من الدراسات على مدى العقود الماضية، وإلى يومنا هذا، سواء تجريبية أو نظرية وصولاً إلى المحاكاة العددية، إذ تركز هذه الدراسات على الجوانب الهيكلية و الجانب الديناميكي الحراري والجانب الحركي للزجاج. سنتطرق في هذا الفصل إلى التعرف على بعض نظريات تكوين الزجاج.

II-2- الجانب الديناميكي الحراري للزجاج:

II-2-1 -الديناميكية الحرارية :

تعتمد معظم الدراسات الديناميكية الحرارية على تغيرات الخصائص الفيزيائية (الحرارية) المؤثرة في تكوين الزجاج عند درجة حرارة التزجج، مثل: اللزوجة، زمن الاسترخاء، التصلب، عدم التجانس الديناميكي، الشخوخة، الانتروبي التكوينية...، حيث أن الفهم الشامل لهذه الجوانب من خلال مراقبتها هو الأساس لصياغة الفرضيات والنظريات.

II-2-2- طرق قياس الخواص الفيزيائية:

نعتمد في دراسة تغيرات الخصائص الفيزيائية للزجاج نتيجة لتغير درجة الحرارة على طريقة التحليل الحراري، ويصاحب هذا التغير في الخصائص تغير في الكتلة، أو انطلاق أو امتصاص الطاقة، أو تغير في الحجم[1].

الجدول (II-1) : الخاصية المقاسة وطريقة التحليل الحراري وصيغته المختصرة

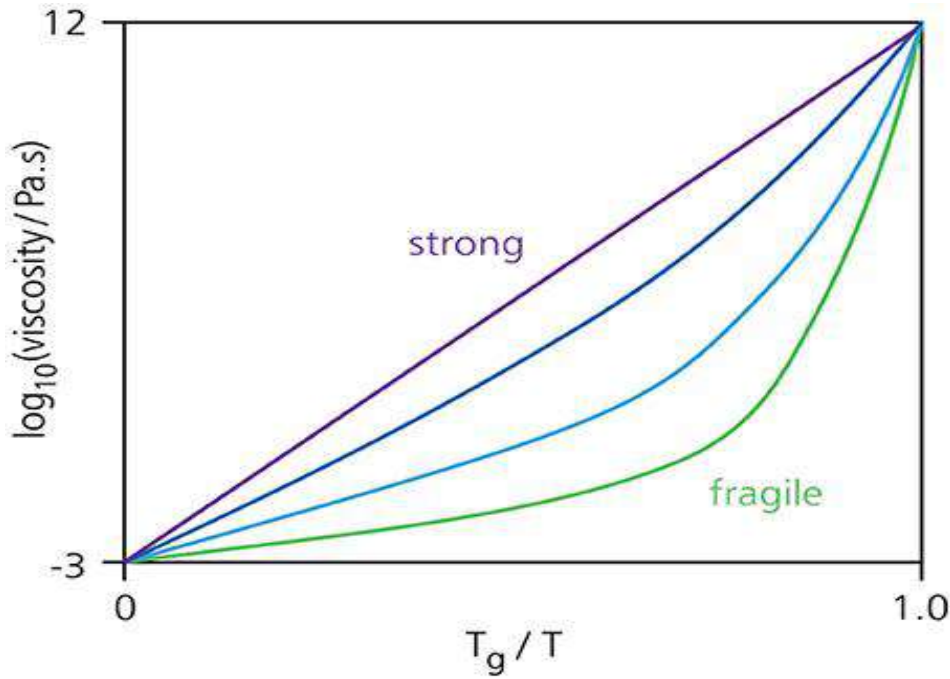
الخاصية المقاسة	طريقة التحليل الحراري	الصيغة المختصرة
المحتوى الحراري	المسح المسعري الحراري	DSC
اللزوجة، التمدد الحراري	التحليل الحراري الميكانيكي	TMA
الكتلة	التحليل الوزني الحراري	DGA

II -2-3- دينا ميكيات الزجاج:

II -2-3-1- الزوجة :

يستخدم مصطلح درجة حرارة التزجج T_g للدلالة على درجة الحرارة التي تبلغ عندها قيمة اللزوجة 10^{13}Pa.s . استخدم هذا التعريف باقتراح من ANGELL [2] من أجل تصنيف الزجاج وفقا لدرجة الهشاشة عن طريق رسم لوغاريتم اللزوجة كدالة لدرجة الحرارة (الشكل II-1) بحيث:

$$\log \eta = f\left(\frac{T_g}{T}\right) \quad (1- II)$$



الشكل (II-1) : يمثل قيمة اللزوجة في مقياس لوغاريتمي كدالة لدرجة الحرارة [3].

يمكن ملاحظة ثلاث انواع من الزجاج [4] :

• النوع الأول هو الزجاج القوي الذي يحكمه قانون ارهينوس ويعطى بالعلاقة:

$$\log \eta = A + B/T \quad (2- II)$$

• النوع الثاني يتوافق مع زجاج السيليكات الشائعة، العلاقة التي يمكن أن تطبق هي علاقة فولشر:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (3- II)$$

• النوع الثالث هو الزجاج الهش الذي ينحرف عن قانون ارهينوس، عادة ما يكون زجاج أيوني يظهر تباينا كبيرا في السعة الحرارية عند T_g ، في حين تكون طاقة التنشيط عالية جدا عند T_g [5].

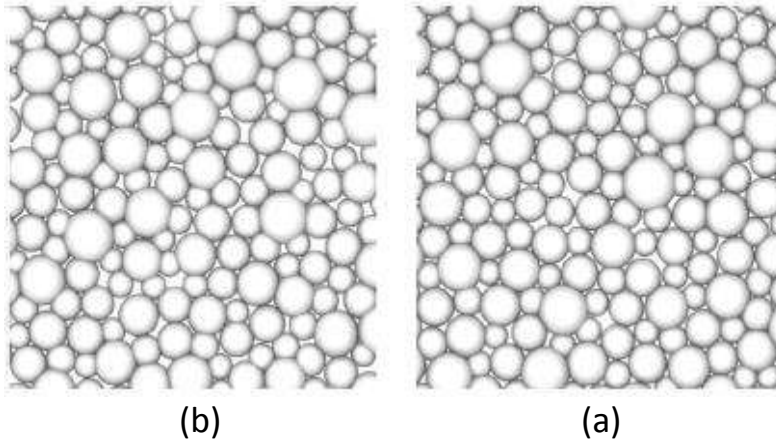
II-2-3-2- الاسترخاء الهيكلي:

قدم راينر رقم ديبورا الذي يعبر عن النسبة بين زمن استرخاء المادة وزمن المراقبة الفعلي، وغالبا ما يستخدم في الريولوجيا لتوصيف سيولة الزجاج تحت ظروف تدفق محددة ويعبر عنه بالعلاقة:

$$De = \tau/\theta \quad (4 - II)$$

حيث: τ زمن الاسترخاء، θ زمن المراقبة.

يزداد زمن الاسترخاء الهيكلي بسرعة تحت درجة حرارة التزجج، ويمكن الحصول عليه كنسبة بين معامل اللزوجة ومعامل القص. يوجد نوعان من الاسترخاء: بطيء α ، وسريع β [5].



الشكل (II-2): يمثل تكوينين للجسيمات مأخوذتين من محاكاة حاسوبية حديثة

يمثل الشكل (a) توازن تكوين سائل مع وقت استرخاء قيمته 10^{-10} s (استرخاء β سريع)، ويمثل الشكل (b) تكوين توازن آخر بالقرب من T_g مع استرخاء قيمته 100 s (استرخاء α بطيء) حيث يتدفق النظام (a) 10^{12} مرة من النظام (b) .

II-2-3-3-2-3- عدم التجانس الديناميكي:

لا يحدث الاسترخاء الهيكلي بشكل موحد في أنحاء المادة، بل يحدث في مجموعة من الجسيمات التي يتم إعادة ترتيبها بشكل جماعي في حين يظل باقي السائل مجمدا مؤقتا [4].

II-2-4-2- نظريات مبنية على أساس ديناميكي حراري أو ثابت انتقال:

II-2-4-2-1- نظرية الحجم الحر: (Vf) Free Volume

تم اقتراح العديد من النماذج، أول نموذج هو Frenkel -Andrade (FA)، الذي يعبر عن اللزوجة عند درجة الحرارة المنخفضة لكن هذا النموذج يفشل عند درجة (T) المتوسطة بين Tg و Tm، لكن أفضل وصف يتم تقديمه من خلال المعادلات شيوخا: معادلة فلوشر – فوغل – تامان (FVT) لوصف سلوك اللزوجة بتعبير تجريبي يصف بيانات اللزوجة عند درجة حرارة متوسطة [3]:

$$\ln \eta(T) = A_{FTV} + \frac{B_{FVT}}{R(T-TV)} \quad (5-II)$$

TV : درجة حرارة فوغل

A، B : ثوابت

يمكن اشتقاق المعادلة من نموذج الحجم الحر الذي يربط لزوجة المصهور بالحجم الحر أو الزائد لكل جزيء. يعتبر الحجم الزائد هو الحجم المحدد للسائل مطروحاً منه حجم جزيئاته مع ارتفاع درجة الحرارة، هناك قدر متزايد من الحجم الحر يمكن إعادة توزيعه بين الأقفاص مما يؤدي إلى زيادة النقل وهذا يؤدي إلى علاقة أسية بين اللزوجة والحجم الحر [6]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp \frac{BV_0}{Vf} \quad (6-II)$$

حيث:

V₀: الحجم الجزئي

B و □ : ثوابت

يتم الانتقال الاساسي بافتراض ان الحجم تمت تعبئته عند درجة حرارة غير صفرية T₀ حيث T₀ < Tg والتي عند إدخالها في المعادلة (6 – II) يعبر عن معادلة FVT للزوجة بالمعادلة [6]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp \frac{BT_0}{T-T_0} \quad (7-II)$$

وتسمى ايضا بصيغة (William –Landel – Ferry) (WLF)

II- 1-4-2- نموذج ادم - جيبس (AG) :Adam and Gibbs

تم الحصول على المعادلة على افتراض أنه فوق درجات حرارة التزجج في سائل ما يمكن أن تستكشف العديد من حالات التكوين المختلفة بمرور الزمن، وأنه مع ارتفاع درجة الحرارة يمكن استكشاف حالات تكوين طاقة أعلى. في المقابل، تحت درجة حرارة التزجج، يُفترض ان الجزيئات الموجودة في الزجاج محاصرة في حالة تكوين واحدة، الناتجة عن اللزوجة في معادلة FTV مع معادلة AG. تعطى العلاقة [3]:

$$\log \eta(T) = A_{AG} + \frac{B_{AG}}{TS_C(T)} \quad (8 - II)$$

حيث :

AG، BG: ثوابت

$S_C(T)$: الانتروبيا التكوينية

وافترضنا ان $s_C(T) = \Delta CP(T - TV)/T$ حيث ΔCP هو جزء الاسترخاء من الحرارة النوعية

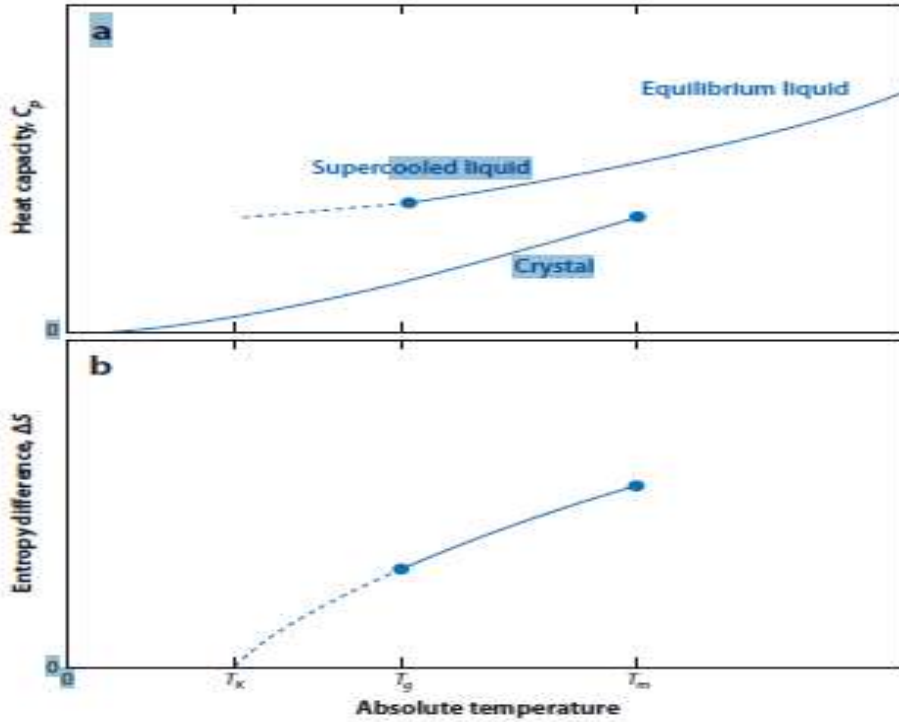
II- 3-4-2- نظرية الانتروبيا التكوينية:

الانتروبيا التكوينية من أهم الكميات الديناميكية الحرارية المميزة للسوائل فائقة التبريد التي تقترب من التزجج، خلال العقود الماضية ظهرت العديد من الدراسات التجريبية والنظرية والرقمية من أجل الفهم الكامل للانتروبيا التكوينية.

II- 1-3-4-2- نموذج كاوزمان (1948):Kauzmann

قام كاوزمان بتجميع البيانات من الانتروبيا الزائدة ($S_{exc} = S_{liq} - S_{xTal}$) ، حيث تمثل S_{liq} انتروبيا الحالة السائلة و S_{xTal} انتروبيا الحالة الصلبة، فلاحظ انخفاض حاد في S_{exc} مع انخفاض درجة الحرارة، فعلق كاوزمان أنه من غير المعقول ان تكون ($S_{xTal} > S_{liq}$) هذا ما يسمى بمفارقة كاوزمان (ازمة الانتروبيا)، فافتراض إمكانية حدوث انتقال زجاجي عند درجة تسمى درجة حرارة كاوزمان T_k حيث $T_k < T_g$ (الشكل 2 - b)، كما شدد كاوزمان على أن C_p العالية بوضوح التي يظهرها الزجاج في الحالة السائلة مقارنة بالحالة البلورية وتستمر هذه الزيادة عند التبريد الفائق وصولاً إلى T_g (الشكل 2-a). تعتمد $\Delta s(T)$ على حرارة الانصهار وتغير الانتروبي عند ضغط ثابت، تمثل من خلال تكامل (T) التي يتضمن تغيرات C_p [7]:

$$\Delta s(T) = \Delta s(T_m) - \int_T^{T_m} [Cp,l(T) - Cp,c(T)] \left(\frac{dT}{T}\right) \quad (9- II)$$



الشكل (3- II): (a) السعة الحرارية عند ضغط ثابت و (b) فرق الانتروبيا للزجاج في الحالة السائلة

والحالة البلورية بدلالة T_g, T_m, T_k [7]

حيث:

C_p, c : السعة الحرارية للبلورة

C_p, l : السعة الحرارية للسائل

II-3-4-2-2- نموذج جيبس وديمارزيو : Gibbs and Di Marzio 1958(GD)

كانا أول من قدم رؤى نظرية حول S_{exc} التي تختفي عند درجة حرارة غير صفرية عن طريق القياس مع النموذج الشبكي لسلاسل البوليمر الخطية باعتبارها سلاسل مرنة التي يكون انتروبيا تكوينه بحتة حيث انه لا يوجد تعريف فريد خاص S_{exc} اذ تستخدم $S_c = S_{exc}$ ضمن الرمز لجميع التقديرات. [7,5]

II-3-3-4-2- نموذج جيبس وادم: Adam and Gibbs 1965(AG)

يحدث الاسترخاء الهيكلي (τ) الذي يصل الى 100 s حيث يتعلق بالمقياس الزمني لتحول النظام الى التوازن من خلال اعادة الترتيب بين الجزيئات عن طريق الحركات الجماعية للعناصر الهيكلية، في حين تكون طاقة التنشيط الفعالة للاسترخاء مساوية لحاجز الطاقة النموذجي لكل جزئ، ويعرف الاسترخاء على انه معكوس الانتروبيا تعطى علاقة الاسترخاء [8] :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{c}{T s_c(T)}\right) \quad (10- II)$$

حيث:

Sc : الانتروبيا التكوينية، c : ثابت و τ_0 : عبارة عن مقياس زمني مجهري .

فسر آدم وجيبس SC(T) على أنها تتناسب عكسياً مع حجم "منطقة إعادة الترتيب الجماعي" ، حيث سيكون هناك ما يكفي من درجات الحرية النشطة، أي ما يكفي من الانتروبيا ، لتمكين إعادة الترتيب. وافترضنا كذلك أن الطاقة الزائدة المرتبطة بهذه المنطقة تكون متناسبة مع حجمها.

تربط نظرية آدم جيبس الاختلاف المستقر لوقت الاسترخاء في درجة حرارة غير صفرية T_0 مع التلاشي المستقر للأنتروبيا الزائدة (تحدد عن طريق الفرق في الانتروبيا بين الحالة السائلة والحالة البلورية للزجاج) فيما يسمى بدرجة حرارة كاوزمان. ترتبط المعادلة التجريبية لنموذج (AG) بمعادلة فوغل - فلوشر-تامان (VFT) التجريبية لوقت الاسترخاء الهيكلي:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{T-T_0}\right) \quad (11- II)$$

حيث $T_0 = Tk$

II-2-4-4- نظرية الانتقال العشوائي من الدرجة الأولى:

theory Random First-Order Transition (RFOT)

تعد نظرية RFOT هي الأكثر استشهاداً بمختلف أنواع الزجاج. كما أنها تفسر بشكل كمي جميع الظواهر الزجاجية بشكل أساسي بطرق بسيطة نسبياً وبديهية فيزيائياً. افترض ولينز وزملاؤه أن حالات الزجاج الدوراني المستقر في نطاق درجة الحرارة $T_0 < T < TMC$ تصبح ثابتة عندما يصبح نطاق التفاعل متناهياً، وأنهم يتحولون فيما بينهم عن طريق الحرارة. المذبذبات المنشطة ثم افترضنا أن النظام ككل يتكون من فسيفساء من المناطق الفرعية، والتي لا تتمتع بدرجات داخلية كافية من الحرية (بمعنى آدم وجيبس) لإجراء انتقال، في حين أن المنطقة الكبيرة جداً سوف تتفكك إلى مناطق أصغر. [6]

وهكذا، يقال إن الفسيفساء تتكون من مناطق فرعية مستقرة هامشياً ذات حجم مميز، على سبيل المثال $R(T)$ يُفترض أن المقياس الزمني الذي تتحول فيه هذه المناطق فيما بينها هو وقت الاسترخاء الهيكلي، لتقدير $R(T)$ و $\tau(T)$ افترض ولينز وزملاؤه أن الطاقة الحرة الزائدة "انتروبيا" التي قد تحدث في هذا النظام يمكن كتابتها في النموذج:

$$\Delta F(R) \approx -Ts_c(T)AdR^d + \sigma R^b \quad (12- II)$$

حيث:

$sc(T)$: الانتروبيا الزائدة لكل وحدة حجم والتي تتلاشى خطياً عند $(T=T_0)$

$A_d R^d$: هي الحجم، (d) : الأبعاد لمنطقة الحجم الخطي R

(σR^b) : هي تكلفة الطاقة لإدخال الطاقة الحرة الزائدة في بيئة غير مستقرة، و $b = d - 1$ [8]

في نظرية RFOT تم استخدام مجموعة من المقاس للدلالة على ان $b=d/2$ ، وهي القيمة التي نتج عنها

قانون (VFT)، لوحظ ان الناتج $\Delta F(R)$ يمر بحد اقصى عند:

$$R = R^* \sim (T - T_0)^{-2/d} \quad (13- II)$$

وقيمته عند هذا الحد الاقصى تعطى بالشكل: $\Delta F(R^*) \sim (T - T_0)^{-1}$

يمكن استنتاج أن حدًا أدنى معينًا من TAP غير مستقر مقابل تنوي قطيرة انتروبيا بحجم أكبر من ℓ^* معين معطى بواسطة:

$$l^* = \left(\frac{b\gamma_0(T)}{dA_d \Sigma(T)} \right)^{1/d-b} \quad (14- II)$$

حيث:

γ_0 : مقياس حاجز الطاقة

l^* : حجم التنوي الحرج

يتم تحديد حجم التنوي الحرج (l^*) بواسطة توازن القوة.

إذا كان حجم التجويف $R > L^*$ ، فإن مساهمة الحجم تدفع إعادة تشكيل الفسيفساء. من ناحية أخرى، إذا كانت $R < L^*$ ، تهيمن مساهمة السطح وتبقى الحالة داخل التجويف كما هي. وهكذا، يتكون النظام من فسيفساء لمجالات مرتبطة بمقياس طول نموذجي L^* [8].

II-3- نظريات تستند على الجانب الهيكلي لتشكيل الزجاج:

تشمل العديد من النماذج معظم الجوانب ذات الصلة المعروف عنها أنها تؤدي لتشكيل الزجاج (رقم التنسيق نوع الرابطة، شدة المجال، نظرية القيد الطوبولوجي)

II-3-1- اعتمادا على رقم التنسيق:

رقم التنسيق للذرة في الجزيء هو عدد الذرات المرتبطة بالذرة. في الكيمياء وعلم البلورات يصف رقم التنسيق عدد ذرات الجوار بالنسبة لذرة مركزية. [9]

II-3-1-1- نموذج زكرياسن: Zachariasen's model (1932)

الشبكات العشوائية النموذجية هي شبكة ثلاثية الأبعاد تفتقر إلى التناظر والدورية، حيث لا تتكرر أي وحدة من الهيكل على فترات منتظمة. بالنسبة لزجاج الأكسيد، تتكون هذه الشبكات من الأكسجين متعدد السطوح بافتراض أن الزجاج يجب أن يحتوي على محتوى طاقة مشابه لمحتوى البلورة، أحيانا بالنظرية البلورية الكيميائية.

مسلمات (قواعد) زكرياسن لتكوين الزجاج:

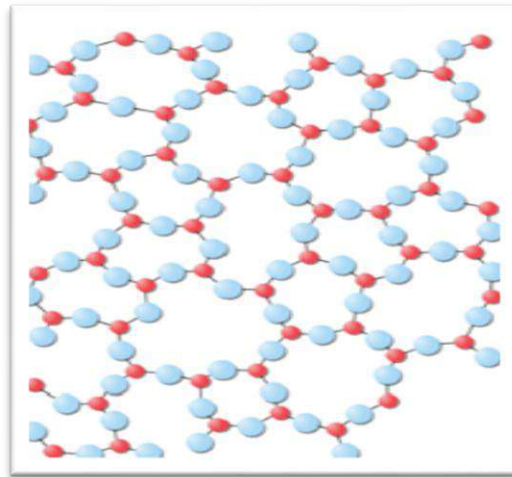
- لا توجد ذرة مرتبطة بأكثر من اثنين من الكاتيونات.

- رقم تنسيق الكاتيون CN صغير 3 او 4.

- يتشارك الاكسجين متعدد السطوح في الزوايا وليس في السطوح او الحواف.

- بالنسبة للشبكات ثلاثية الابعاد يجب مشاركة ثلاث زوايا على الاقل. [10]

بشكل عام يجب استيفاء جميع القواعد الاربعة لحدوث تكوين الزجاج، كما تشير أرقام التنسيق المنخفضة، وقواعد مشاركة الزاوية إلى أن تكون الزجاج أكثر احتمالية مع هياكل متعددة السطوح مفتوحة ومنخفضة الكثافة.



● الشبكة Si ، ● الاكسجين

الشكل (II-4): بنية زجاج سيليكات ثنائية الابعاد المقدمة من طرف زكرياسن

مثال:

السيليكا SiO₂

- رابطة تساهمية Si - O: Sp³ خليط
- قاعدة بولينغ للتعبئة:

$$\frac{r(Si^{+4})}{r(O^{-2})} = \frac{0.4}{1.4} = 0.29 \quad \text{تفضل ترابط رباعي السطوح}$$

تطبيق قاعدة زكرياسن #2

$$\frac{\text{الشحنة}(Si^{+4})}{CN(Si^{+4})} = \frac{4}{4} = \frac{\text{الشحنة}(O^{-2})}{CN(O^{-2})} = \frac{2}{2} \quad \text{تطبيق قاعدة زكرياسن (1)} \Rightarrow 2$$

الهيكل البلوري: تقاسم الزوايا الأربع: تم استيفاء جميع القواعد: SiO₂ تكون زجاجا

مثال 2:

المغنيسيا (MgO)

- رابطة ايونية Mg - O

قاعدة بولينغ للتعبئة

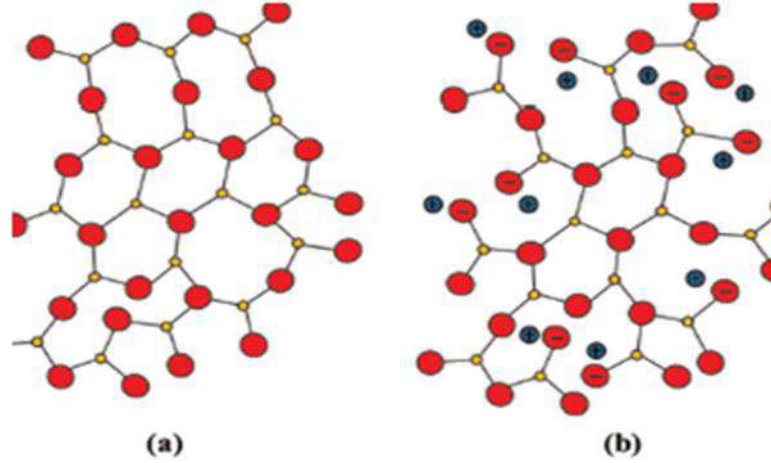
$$\frac{r(Mg^{+2})}{r(O^{-2})} = \frac{0.72}{1.4} = 0.51 \quad \text{يفضل الترابط ثماني السطوح}$$

يخالف قاعدة زكرياسن # 2

$$\frac{\text{الشحنة}(Mg^{+2})}{CN(Mg^{+2})} = \frac{2}{6} = \frac{\text{شحنة}(O^{-2})}{CN(O^{-2})} = \frac{2}{6} \rightarrow CN(O^{-2})=6 \quad \text{تنتهك قاعدة زكرياسن}$$

هيكل بلوري متعدد الوجوه: تقاسم الحافة: لم يتم استيفاء القواعد MgO لا تشكل زجاجا [11].

- تشكل قوة الترابط المسؤولة عن تكوين بنية الشبكة في السيليكا البلورية (SiO₂) شبكات مماثلة في الزجاج الشكل (7- a) وتعتبر بمثابة مُشكِّلين للشبكات. تتشكل السيليكا القلوية بشكل سلس وعند إضافة أكاسيد قلوية مثل (Na₂O) إلى زجاج السيليكا، تصبح أيونات الصوديوم جزءاً من الهيكل وتحتل مواقع عشوائية موزعة في جميع أنحاء الهيكل لتوفير حيادية الشحنة الشكل (7-b).



● ذرة "سيلكا" ● ذرة "اكسجين" ● ايون "صوديوم" ● ايون "اكسجين"

الشكل (II -5): هياكل زجاجية تخطيطية ثنائية الأبعاد (a): شبكة SiO₂ غير متبلورة؛ (b) شبكة SiO₂ المعدلة [13]

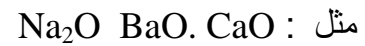
- تم تصنيف الأكاسيد المكونة للزجاج إلى :

• **العناصر المشكلة للزجاج: Network former**

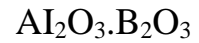


• **معدّلات الشبكة (أكاسيد أساسية): (Network Modifiers)**

تتكون من العناصر القلوية، الأرضية القلوية، عناصر الانتقال كما لا يمكنها أن تشكل الزجاج بمفردها



• **العناصر الوسيطة (الأكاسيد المتذبذبة): Intermédiate**



- **المبادئ الكيميائية البلورية لدراسة التركيب الزجاجي**

كان زكرياسن قد طبق مبادئ الكيمياء البلورية لدراسة بنية الزجاج وخصائصه، كما ان هناك علماء

آخرون قد طبقوا المبادئ الكيمياء البلورية مثل (ديتزل (1942)، سان (1947)، ستانورث (1971))

Goldsmith: 1-3- 2- معيار نسبة نصف قطر غولد سميث

بالنسبة لأكسيد بسيط من الصيغة M_mO_n (M الكاتيون)، يكون تكوين الزجاج ممكناً فقط عندما تنخفض

نسبة نصف القطر الذري (R_C/R_A) (حيث تشير C الى الكاتيون و A الى الأنيون) بين 0.2 الى 0.4

تحتوي معظم البلورات ذات نسبة نصف قطر الكاتيون / الأنيون من 0.2 إلى 0.4 رقم تنسيق رباعي السطوح. في الواقع معظم الزجاج يحتوي على مجموعات رباعية السطوح، تترابط هذه المجموعات السطحية رباعية السطوح خاصة من خلال الايونات.

في وقت لاحق تم الحصول على تأكيد مقنع لهذا الشرط (اكتشاف تكوين BeF_2 والذي استوفى بالفعل هذه العلاقة

مركبات	نسب نصف القطر
SiO_2	$r_{Si} / r_O = 0.39A^\circ : 1.4A^\circ \approx 0.28$
B_2O_3	$r_B / r_O = 0.20A^\circ : 1.4A^\circ \approx 0.15$
P_2O_5	$r_P / r_O = 0.34A^\circ : 1.4A^\circ \approx 0.25$
GeO_2	$r_{Ge} / r_O = 0.44A^\circ : 1.4A^\circ \approx 0.31$
BeF_2	$r_{Be} / r_F = 0.34A^\circ : 1.36A^\circ \approx 0.25$

الجدول (II - 2): نسب نصف القطر لمشكلات الزجاج النموذجيين [13]

تم تحقق شرط نسبة نصف القطر لغولدسميث في حالة GeO_2 . P_2O_5 . BeF_2 . SiO_2 . B_2O_3 .

II - 3 - 2- اعتمادا على نوع الرابطة (السند الكيميائي الزجاجي)

الارتباط الكيميائي المحلي يحمل مفتاح الهيكل العالمي للمواد الصلبة البلورية / غير البلورية

II - 3 - 2- 1- قاعدة الترابط المختلط الخاصة بSmekal

أن رابطة Si-O مثل رابطة (P-O) ليست رابطة تساهمية نقية ذات أطوال روابط محددة بدقة وزوايا روابط غير متوافقة مع الترتيب العشوائي للذرات في الزجاج كما أنها ليست رابطة أيونية بحتة تفتقر إلى أي خصائص اتجاهية. من ناحية أخرى، فإنه يناسب فرضية رابطة سميكال المختلطة كونها تساهمية جزئياً وأيونية جزئياً. بحيث تعتبر رابطة Si-O أيونية مثل رابطة P-O وكلاهما عبارة عن روابط تساهمية مستقطبة [14]

-المركبات غير العضوية على سبيل المثال B_2O_3 و SiO_2 ، حيث تكون روابط A-O تساهمية جزئياً وأيونية جزئياً. [9]

- العناصر (S, Se) لها هياكل متسلسلة مع روابط تساهمية داخل السلسلة وقوى فان دير فالس (وهي قوى التأثيرات المتبادلة بين جزيئات المادة المتعادلة مع بعضها البعض، وتوجد عادة بين جزيئات المركبات التساهمية غير القطبية) بين السلاسل.

II-3-2-2- معيار ستانورث للكهرباء : Stanworth's (1971)

يتضح من خلال هذا المعيار أن الكهروسلبية يمكن استخدامها أيضًا للتنبؤات الدقيقة لتكوين الزجاج في أنظمة هاليدات، وبالتالي، فإن هذا المعيار الذي تم استخدامه لشرح تكوين الزجاج في أنظمة الأكسيد يبدو أكثر قابلية للتطبيق بشكل عام. [13]

• زجاج الأكسيد:

من بين الذرات ذات الكهروسلبية بين 1.90 و 2.20، توجد مُشكَّلات زجاج الأكسيد التقليدية المعروفة (Si, B, P, Ge, As)، والعناصر الأخرى التي تشكل أكاسيدًا تظهر تكوين الزجاج فقط عن طريق تقنيات التبريد المتطاييرة أو من الذوبان الثنائي. يشرح ستانورث هذا الاختلاف من خلال إظهار أن ميل تشكيل الزجاج يتناقص مع زيادة نصف القطر الذري. يوضح أيضًا أن الأكاسيد التي تحتوي على كاتيونات من الكهروسلبية تقريبا 1.90 يمكن أن تشكل زجاجًا معقدًا إذا كان أنصاف أقطارها صغيرة بما يكفي للسماح بذلك. وبالتالي، يمكن أن يكون حجم الكاتيون بمثابة معيار ثانوي للتنبؤ بتكوين الزجاج. [15]

العنصر	الكهرو سلبية
مكونات شبكات الزجاج	
Te	2.1
B	2.0
Si	1.8
P	2.1
Ge	1.7
As	2.0
Sb	1.8
معدلات شبكات الزجاج	
Li	1.0
Na	0.9
K	0.8

الجدول (II-3): الكهروسلبية لأكاسيد تشكل الزجاج الجيدة ومعدلات الشبكة [9]

II-3-3-3- اعتماد على قوة الرابطة الواحدة

II-3-3-1- معيار قوة الرابطة الواحدة ل سان : Sun's(1947)

ينشئ ارتباطاً بين ميل تكوين الزجاج وطاقت روابط العناصر مع ذرة الأنيون في الزجاج. تعطى طاقة تفكك الجزيء:



$Eb = Ed / CN$ يسمى قوة الرابطة الفردية

ترتبط طاقة التفكك بالطاقة الشبكية الديناميكية الحرارية:

$$\bullet \text{ مقدرة من جاذبية كولومية تقريبا: } A \left(\frac{e^2 z^2}{r_0} \right)$$

حيث: A هو ثابت مادلونغ، وهو يمثل تفاعلات كولومية طويلة المدى.

• يمكن تحديدها من قياسات الانضغاطية: معامل الحجم تقريبا $v d^2U / dV^2$

- صنف Sun الأكاسيد وفقاً لقوة روابطها وهي كالآتي:

• **مُشكِّلات الزجاج:** تزيد قوة الارتباط بالأكسجين عن (80 kcal/mol).

مثل: $Al_2O_5, P_2O_5, GeO_2, SiO_2, B_2O_3, \dots$

• **وسطية:** بين (60 إلى 80 kcal/mol) قوة الرابطة مع الأكسجين.

مثل: PbO, ZnO, TiO_2, \dots

• **معدلات الزجاج:** أقل من (60 kcal/mol) قوة الارتباط بالأكسجين.

مثل: $CaO, MgO, K_2O, Na_2O, Li_2O, \dots$ [11]

II-3-3-4- اعتمادا على شدة المجال :

II-3-3-4-1- شدة مجال ديتزل : Dietzel(1942)

من خلال توسيع اعتبار معيار نسبة نصف قطر غولد سميث للأيونات والذرات المكونة للزجاج الى تلك هذا الخاصة بشحناتها، بهذه الطبقة قام ديتزل بتصنيف العناصر على حسب شدة المجال FS يعتبر القوى (الجبذ / التنافر) بين الكاتيونات والأنيونات في الزجاج.

- قوة الجذب:

$$F_S = \frac{(z_a \cdot e)(z_c \cdot e)}{(r_a + r_c)^2} \quad (16- II)$$

حيث: Z_c تكافؤ الكاتيون و Z_a وتكافؤ الأنيون ، r_a, r_c نصف قطر الكاتيون و نصف قطر الأنيون و e هي الشحنة الأولية

$$F_S = \frac{Z_c}{a^2} \text{ ، صنف ديتزل الكاتيونات باستخدام شدة المجال: } a = (r_a + r_c)$$

حيث Z_c تكافؤ الكاتيون و a هي المسافة بين الكاتيون والأكسجين [13]

الجدول (II-4): تصنيف العناصر على اساس شدة المجال F_S

التصنيف	Z_c/a^2	العناصر
مُشَكَّلَة	>1.3	Si .Ge .B .P
الوسيطَة	$0.4 < F_S < 1.3$	Mg .Fe .Al .Ti .Zr
المُعَدَلَة	<0.4	K .Na . Li .Ca . Ba .Pb

-شدة مجال عالية (بالنسبة $C=2.4$) \Rightarrow روابط تساهمية، وصعوبة تكوين الزجاج

- شدة المجال المتوسطة (2-1) \Rightarrow روابط مختلطة، يمكن أن تشكل زجاجاً

- شدة المجال المنخفضة \Rightarrow الروابط الأيونية، لا تشكل زجاجاً

II-3-5- نظرية القيد الطوبولوجي :

II-3-5-1- نظرية فيليبس: (1979) Phillips theory

الذي تم اعتباره في الأصل للأنظمة التساهمية غير المؤكسدة (أي، الكالكوجينيدات)، يأخذ نهجاً مجهرياً أكثر من خلال النظر في اتصال الذرات الفردية في شبكة الزجاج، وفقاً للنظرية فيليبس، يتم تحديد قدرة تشكيل الزجاج من خلال مقارنة عدد درجات الحرية الذرية مع عدد قيود مجال القوة بين الذرية. بالنسبة كل ذرة لديها ثلاث درجات انتقالية من الحرية لنظام في الفضاء ثلاثي الأبعاد، ($Nd=3, 3D$) تتم إزالة درجات الحرية هذه من خلال وجود قيود رابطة صارمة. إذا كان عدد القيود أقل من درجات الحرية المتاحة، فإن

الشبكة تعتبر "مرنة". على العكس من ذلك، إذا كان عدد القيود أكبر من درجات الحرية المتاحة، تصبح الشبكة مقيدة أو جامدة [10,9].

II-3-5-2- طريقة تحديد الوحدات الهيكلية والقيود المرتبطة ببنية الزجاج :

- التوصيف: مثل تجارب الرنين المغناطيسي
- محاكاة الديناميكيات الجزيئية: اقترحت طريقتان لربط الديناميات الجزيئية بنظرية القيد من قبل ماورو وفارشنية (Farchnya، Mauro) والأخرى بواسطة ميكولات (Micolat).
- نهج ماور وفارشنية: يتم تصنيف كل وضع على أنه إما صلب أو مرن حسب ما إذا كان أعلى أو أقل من عتبة معينة للصلابة، تعتمد هذه العتبة على درجة الحرارة للقيود.
- اقتراح ميكولات للقيود الزاوية: يتم التصنيف بناءً على حساب الانحراف المعياري لتوزيعات زاوية الرابطة الجزيئية لنظام زجاجي (زوايا الرابطة المرنة (انحراف معياري عالي) زوايا الرابطة الصلبة (انحراف معياري منخفض) [10].

II - 4 - الخلاصة:

في هذا الفصل سلط الضوء على نظريات تشكل الزجاج بالاستناد على جانبيين، الجانب الديناميكي الحراري بالاعتماد على المتغيرات الديناميكية على أساس الانتقال الزجاجي وهي نظرية الحجم الحر ونظرية الانتروبيا التكوينية وكذلك نظرية الانتقال العشوائي من الدرجة الأولى، والجانب الهيكلي بالاستناد على البنية الهيكلية للزجاج مثل نموذج غولدسميث، وكما الحال بالنسبة لجميع النظريات لها نقاط قوة ونقاط ضعف على أساس نجاحها أو فشلها بالتفسير، لذا سيتم التطرق في الفصل القادم الى مناقشة وتقييم نظريات تشكل الزجاج من حيث نجاحها وفشلها في تفسير ظواهر التزجاج.

مراجع الفصل الثاني

- [1] Lakhdar, Youcef , Etude de la Stabilité et de la Dégradation de Polymères et Mélanges de Polymères à Base de Styrene. PhD thesis, Université Mohamed Khider – Biskra, (2015)
- [2] Angell CA. Formation of glasses from liquids and biopolymers. Science (1995) 267:1924.
- [3] Janssen Liesbeth M. C., Mode-Coupling Theory of the Glass Transition: A Primer, Frontiers in Physics(2018) 6: 97.
- [4] Michael I. Ojovan, Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides, Advances in Condensed Matter Physics, vol. 2008, Article ID 817829, 23 pages, 2008.
- [5] L. Berthier, M. Ozawa, and C. Scalliet, Configurational entropy of glass-forming liquid, The Journal of Chemical Physics, Volume 150, Issue 16,2019/4 /24.page(3/4)
- [6] Tarjus, Gilles. An overview of the theories of the glass transition, arXiv: Statistical Mechanics (2010): n. pag.
- [7] F. H. Stillinger and P. G. Debenedetti, Glass Transition Thermodynamics and Kinetics, Annual Review of Condensed Matter Physics, vol. 4:263-285; 2013.
- [8] Langer, J S., Theories of glass formation and the glass transition. Reports on progress in physics. Physical Society (Great Britain) vol. 77,4 (2014): 042501
- [9] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, and L. Montagne, From glass to crystal: Nucleation, growth and phase separation, from research to applications EDP Sciences. France, 665, 2017.
- [10] John C. Mauro, Topological constraint theory of glass American Ceramic, Society Bulletin, Vol. 90, No .4 :2011 /05.
- [11]R.K. Brow, Structural Theories of Glass Formation, https://web.mst.edu/~brow/pdf_structure1.pdf
- [12] Hasanuzzaman, Muhammad & Rafferty, Aran & Sajjia, Mustafa & Olabi, Abdul Ghani. (2015). Properties of Glass Materials. 10.1016/B978-0-12-803581-8.03998-9.
- [13] Vogel W. (1994) Classical Theories of Glass Structure. In: Vogel W. (eds) Glass Chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-78723-2_4
- [14] Sunandana, Cs. (2009). The Glassy Chemical bond?. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2. 012017. 10.1088/1757-899X/2/1/012017.
- [15] de Leede GLA. Crystallisation behaviour of a fluorozirconate glass. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 1989. 137 p. <https://doi.org/10.6100/IR307993>

الفصل الثالث

مناقشة النظريات

III-1-1- مقدمة :

تعد مناقشة وتقييم نظريات تشكل الزجاج نقطة أساسية ودعوة للتركيز الجديد على نماذج أبسط وأكثر واقعية للتنبؤ بخصائص مواد تشكيل الزجاج. في هذا الفصل ستم مناقشة تقييمية حول بعض نظريات تشكل الزجاج من حيث نجاحها و فشلها في تفسير ظواهر التزجج .

مناقشة وتقييم النظريات

III-2- نظرية الانتروبيا التكوينية :

III-2-1- نموذج جيبس-ديمارزيو:

التركيز الرئيسي لنظرية GD هو "الانتروبيا التكوينية" Sc ، وهو ذلك الجزء من الانتروبيا المائع المرتبط بعدد الحالات التكوينية المتميزة للسائل وحده ، مع استبعاد المساهمات الاهتزازية. كما لا توجد أي طريقة مباشرة لتحديد كمية الانتروبيا التكوينية Sc وغالبًا ما تتضمن مقارنات نظرية GD مع التجربة تم إحراز تقدم حديث في تقدير Sc من عمليات المحاكاة العددية من خلال تحديد عدد الحدود الدنيا التي يمكن الوصول إليها في سطح الطاقة الكامنة التي تصف السائل المكون للزجاج [1].

III-2-1-1- نقاط الضعف :

تتضمن نظرية GD الأصلية لتكوين الزجاج في سوائل البوليمر عددًا من الافتراضات والتقديرات الأخرى التي تحد بشكل كبير من القدرة التنبؤية للنظرية. وهي :

1- تهتم النظرية بالمشكلة المتمثلة في تحديد وتفسير الأساس المفاهيمي لـ "درجة حرارة التزجج المثالية" T_0 .

لا يمكن أن يبقى السائل في حالة توازن بالقرب من T_0 لأن وقت الاسترخاء الهيكلي يصبح أطول بالقرب من درجة الحرارة T_0 ، كما لا يمكن مقارنات نظرية GD مع التجربة وهي بالضرورة غير مباشرة [2].

2- تستند النظرية إلى وصف مبسط للغاية لسلاسل البوليمر باعتبارها مسارات شبه مرنة مكونة من وحدات أحادية الهيكل .

على وجه الخصوص ، أثبتت التجارب الحديثة أن الجوانب الأكثر دقة لتكوين الزجاج ، مثل الهشاشة ، تعتمد بشكل كبير على الهندسة ودرجة صلابة المجموعات الجانبية للبوليمر [2,1]

3- وجوب تعيين درجة حرارة التزجج Tg التي تبدأ عندها التغييرات المعقدة في ديناميكيات السوائل المكونة للزجاج ومن المهم تحديد اتساع هذا الانتقال عن طريق تقدير درجات الحرارة التي تميز بداية

ووسط ونهاية ظاهرة الانتقال الواسعة هذه. في حين تعتمد نظرية GD على T_0 في استقرار تلاشي الانتروبي التكوينية .

تتجاوز هذه المشكلات القدرة التنبؤية لنظرية GD الكلاسيكية وهي المحور الرئيسي لنظرية الانتروبييا المعممة لتكوين الزجاج.

III - 2-1-2- نقاط القوة : وقد أنتج هذا النهج النظري مجموعة واسعة من التنبؤات الكمية المتعلقة بتكوين الزجاج ، وتمت مراجعة العديد من النجاحات للنظرية بواسطة ديمارزيو ويونغ .

III - 2-2 - نموذج ادم - جيبس :

III-2-2-1- نقاط القوة:

- يفترض نموذج AG لديناميات السوائل المكونة للزجاج أن الانخفاض في S عند خفض درجة الحرارة يكون مصحوبًا بحركة جماعية وأن أوقات الاسترخاء الهيكلية للسائل (τ) يتم تنشيطها بارتفاع حاجز (ϵ) يتناسب مع عدد (τ) ضمن "مناطق إعادة الترتيب التعاوني" الافتراضية (CRR) عند درجات الحرارة المرتفعة ، تعتبر عمليات الإزاحة الجزيئية على نطاق ذري غير جماعية تمامًا ، ويقال ارتفاع حاجز AG (ϵ_{AG}) إلى طاقة تنشيط ارهينوس (ثابتة) ($\Delta\mu$) . [3,1]

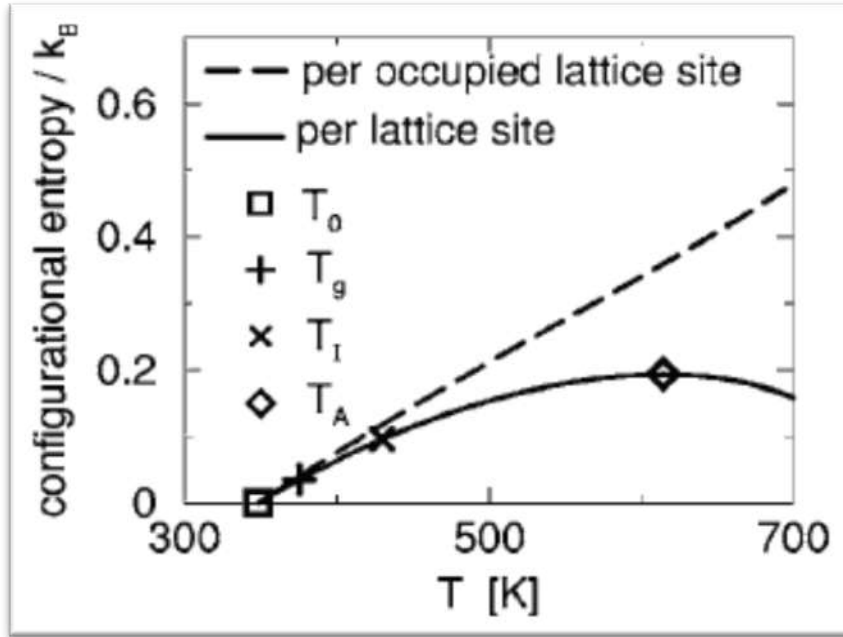
تم أيضًا العثور مؤخرًا على زيادة متناسبة في طاقة التنشيط الظاهرية مع كتلة البوليمر في أنظمة البلمرة التفاعلية ، مما يدعم معقولة فرضية AG الأولى بأن ارتفاع الحاجز (ϵ) يزيد مع "مؤشر البلمرة".

- كما توجد علاقة بين وصف أرهينوس المعمم للزيادة السريعة في أوقات الاسترخاء في السوائل المبردة ونظرية AG لتشكيل الزجاج من خلال فرضية ثانية لنموذج AG، والتي تنص على أن (τ) تتناسب عكسيًا مع الأنتروبي التكوينية. هذه العلاقة مدعومة بأن ارتفاع الحاجز الانتروبي (ϵ) في علاقة أرهينوس المعممة يختلف عكسيًا تقريبًا إلى إنتروبييا المائع S (بالنسبة إلى الزجاج) عند درجات حرارة منخفضة بالقرب من T_g . وبالتالي، فإن فرضية AG الثانية لها أيضًا أساس معقول، على الأقل على مستوى الظواهر.

تتوافق فرضية AG الثانية مع العلاقة المستخدمة على نطاق واسع لطاقة التنشيط المعتمدة على درجة الحرارة لـ Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH) على نطاق واسع من درجات الحرارة بالقرب من T_g ، وربما تقدم أقوى حجة لصالح فرضية AG الثانية . [2]

III-2-2-2- نقاط الضعف:

- تم اثبات عيوب في نموذج AG في السوائل المكونة للزجاج الحقيقي عند درجات حرارة 20-30 كلفن فوق Tg. تم شرح أساس هذه الادعاءات لفشل نموذج AG في درجات حرارة مرتفعة، ويظهر إعادة صياغة نموذج AG من حيث كثافة الانتروبيا لإزالة هذه الصعوبات [1].



الشكل (III-1): مقارنة بين الانتروبيا التكوينية للموقع والكتلة المحسوبة من LCT كدالة لدرجة الحرارة T

III-3- نموذج الحجم الحر (Vf) Free volume:

الفكرة الأساسية هنا هي أن الجزيئات تحتاج إلى حجم "حر" حتى تتمكن من إعادة الترتيب ، عندما يتقلص السائل عند التبريد ، يتوفر حجم حر أقل. لكن النظرية فشلت في التنبؤ لمعظم السوائل المكونة للزجاج ويستند هذا الاستنتاج على الصيغة الاصلية لنظرية الحجم الحر بواسطة معادلة (VFT) والتي تعطي اللزوجة بالعلاقة:

$$\eta = \eta_0 + \exp\left(\frac{BV_0}{V_f}\right) \quad (1-III)$$

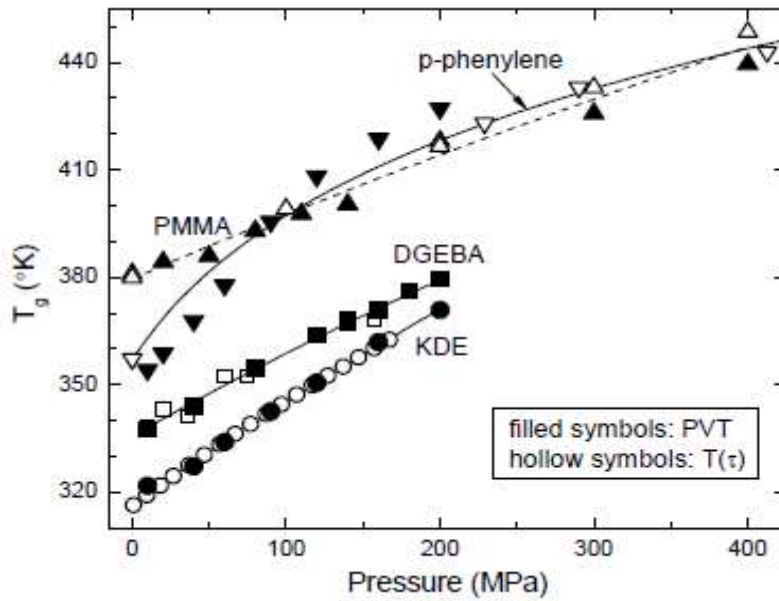
وتعرف بمعادلة (WLF) ايضا. وذلك بافتراض أن الحجم الحر قد تم تجمده عند Tg .

III-3-1- نقاط القوة :

لقد ثبت أن نظرية الحجم الحر هي الأكثر قابلية للتطبيق في المنطقة التي تعلو درجة حرارة التزجج للسائل مباشرة حيث إنها المنطقة التي يتحرك فيها التنقل الجزيئي من خلال توفر الحجم الحر. لقد ظهر أن هذه المنطقة موجودة حتى T_g عند 100 c° [4].

III-3-2- الصعوبات :

- ان الحجم عند التزجج ليس ثابتاً حتى بالنسبة لمادة معينة – (الشكل III-2) على عكس التوقعات. التناقض الآخر هو أن محاولات استخدام النماذج لتحديد الحجم الحر تؤدي إلى قيم تتعارض مع التقديرات من قياسات (T.V.P) الفعلية .
- هذا النموذج لا يمكنه وصف الاستجابة الميكانيكية للمواد غير المتبلورة بشكل صحيح ، خاصة النتائج التي تم الحصول عليها أثناء اختبار الضغط.[5]



الشكل (III - 2) : مقارنة بين درجة حرارة التزجج المحددة من التغير في تمدد الحجم بدلالة الضغط

- تم استخدام التحليل الطيفي لعمر إبادة البوزيترون (PALS) لتوصيف الحجم الحرفي السوائل المكونة للزجاج. أفاد نجاي وزملاؤه أنه عند التقاطع الديناميكي (T_B) ، يوجد انقطاع في مقدار ($\tau_3(T)$) ، متوسط عمر (أيون البوزيترونيوم) نظراً لأن ($\tau_3(T)$) مقياس لمتوسط حجم ثقب الحجم الحر ، فإن المعنى الضمني هو أن التقاطع الديناميكي يعكس تغييراً نوعياً في الحجم الحر وتوزيعه [5].

III-4-4 - نظرية الانتقال العشوائي من الدرجة الأولى Random First Order Transition :

تفترض نظرية RFOT أن القوة الدافعة لإعادة تشكيل الفيسفاء هي كثافة الانتروبيا التكوينية $SC(T)$ وهي دالة لكثافة الطاقة الكامنة عند درجة الحرارة T . يمكننا كتابة مكاسب الطاقة الحرة للنظام بسبب إعادة التكوين بالشكل : $\Delta F = -TS_C(T)A_d R^d \sigma R^b$

III-4-4-1 - نقاط القوة :

RFOT-1 هو تفسير أبعاد طبيعي محدود لنظرية المجال المتوسط للأنظمة المعقدة العامة مع العديد من الحدود الدنيا، تظهر درجتان مميزتان بشكل طبيعي :

2- درجة حرارة ديناميكية T_d حيث يتم تجزئة مساحة الطور إلى حدود دنيا مختلفة والتي تتوافق في متوسط المجال مع انتقال غير متزامن للوضع ، وفي أبعاد محدودة لدرجة الحرارة حيث تكون بعض درجات الحرارة العالية تظهر صلابة التردد وتؤدي إلى تنشيط الديناميكيات (تعكس صدى درجة حرارة جولدشتاين)

3- درجة حرارة ثابتة للمعارف التقليدية حيث تختفي الإنتروبيا التكوينية وحيث يدخل النظام ، إذا تمت معاييرته ، في حالة زجاجية مثالية (تعكس صدى درجة حرارة كاوزمان).

4- يقترح RFOT أن السائل بين TK و T_d يمكن اعتباره فيفساء من العقيدات الزجاجية ذات الامتداد المكاني $l^*(T)$ المحدود بالانتروبيا التكوينية ، المناطق ذات الحجم الأصغر من $l^*(T)$ عبارة عن زجاج (يكون الاسترخاء على نطاقات زمنية طويلة جداً) والمناطق ذات الحجم الأكبر من $l^*(T)$ سائلة بمعنى أنها تستكشف بمرور الوقت عدداً كبيراً جداً من التكوينات غير ذات الصلة ، وتذهب جميع وظائف الارتباط إلى الصفر(وقت استرخاء السائل كله هو وقت استرخاء الزجاج بحجم $l^*(T)$ الافتراض الجوهري أن الديناميكا الحرارية وحدها تحدد قيمة ، يتم إثباته جيداً من خلال المحاكاة الثابتة والديناميكية لسائل داخل تجويف. [6]

III-4-4-2 - صعوبات:

1- لا يوجد إجماع لا على قيمة الأس (b) التي تحدد اعتماد حجم مثل هذه الطاقة غير المتطابقة ولا على العامل الأولي للأبعاد γ_0 واعتمادها على درجة الحرارة كما لا توجد أي فكرة على الإطلاق عن طبيعة الأحداث المنشطة التي تسمح للنظام بالقفز من حالة غير متبلورة إلى حالة أخرى على مقياس $l^*(T)$ هل هذه مصنوعة من قطرات مدمجة وأجسام كسورية وتنوي باطل؟ .

2- تتوافق وصفة وولينز مع $(b = d/2)$ و $(\gamma_0 = Tk)$. على الرغم من أنها تستند إلى حجج موحية ، إلا أنها ليست واضحة بأي حال من الأحوال وغير مدعومة في هذه المرحلة بأي حساب مبدئي أول، عند

توفرها تشير هذه الحسابات الأولية (التحليلية أو العددية) إلى $(b = d - 1)$ ولكن ربما يتم إهمال تأثيرات التقلبات. نجد أيضاً صعوبة في فهم سبب انخفاض درجة الحرارة (γ_0) [6]

3- يجب أن يكون مقياس حاجز الطاقة γ_0 في الواقع مرتبطاً بمعامل القص عالي التردد G_∞ ؟ من المعروف أن هذه الكمية لها اعتماد غير بسيط على درجة الحرارة والذي قد يمثل جزءاً مهماً من زيادة حاجز الطاقة بين T^* و T_g . هذا هو الادعاء الذي قدمه Dyre وآخرون ، في سياق النماذج المرنة حيث يتناسب حاجز الطاقة بشكل مباشر مع G_∞ ، ذا كانت معظم الزيادة في حاجز الطاقة ناتجة عن سلوك معامل القص ، فهناك مساحة صغيرة متبقية للتنبؤ الأساسي لـ RFOT ، أي أن سلوك ارهينوس يرجع إلى زيادة طول الفسيفساء l^* ، نفسه مدفوعاً بالانتروبيا التكوينية ، يبدو لنا أن فهم ما إذا كانت العلاقة التجريبية بين حاجز الطاقة (γ_0) ومعامل القص عالي التردد (G_∞) مصادفة أم أساسية هي واحدة من أكثر المشاكل المحيرة التي تحتاج إلى حل [6].

III - 5- نموذج شبكة العشوائية لـ زكرياسن Zakariassen's Model:

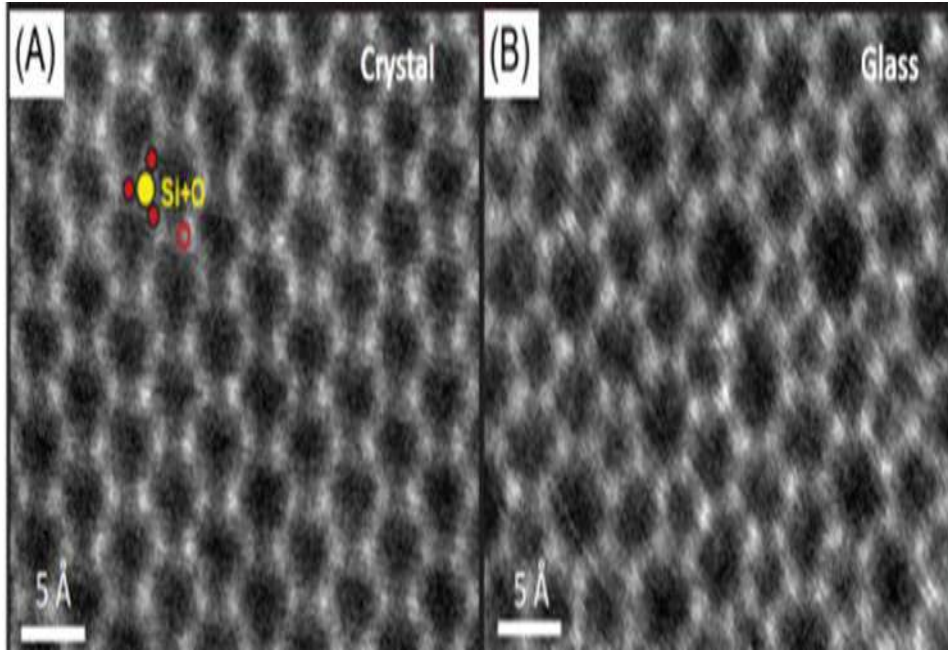
من بين جميع الفرضيات القائمة على الخصائص الهيكلية لمعايير تشكيل الزجاج ، كان لنموذج شبكة العشوائية التأثير الأكبر على الفكر العلمي.

III - 5-1- نقاط الضعف :

ركز التحدي الذي واجه هذا النموذج ، بشكل أساسي من ليبيديف وفالينكوف وغيرهما من العلماء ، على مسألة مدى العشوائية. بسبب الترابط الكيميائي هناك بعض الترتيب، على سبيل المثال يجب أن تحتوي ذرة السيليكون على أربعة ذرات أكسجين كأول جيرانها القريبين وليس اثنين أو ستة من الأكسجين ، وبالتأكيد ليس السيليكون الآخر. الأكسجين بدوره سيتم ربطه بالسيليكون. وبالتالي سيكون عدد ثاني أقرب جيران للسيليكون مشابهاً إلى حد ما لذلك الموجود في البلورة المقابلة. السؤال هو ، "إلى أي مدى يمكن أن يمتد هذا التشابه مع النظام البلوري في الزجاج؟" [7] .

III - 5-2- نقاط القوة :

جاء الدليل الأكثر دقة على دقة وجهة نظر زكرياسن لبنية زجاج السيليكا من هوانغ وآخرون الذين صوروا التركيب الذري لزجاج سيليكات ثنائي الأبعاد (ثنائي الأبعاد) مدعوم على الجرافين. كما هو مبين في الشكل (III-3) ، تظهر النتائج التجريبية من المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) اتفاقاً مدهلاً مع الصورة التي اقترحها أصلاً Zachariassen في عام 1932 [7] .



الشكل (III-3) . صور المجهر الإلكتروني للإرسال (TEM) لبلورة (A) وزجاج (B) ثنائي الأبعاد على النطاق الذري [7]

أهم نقاط القوة ونقاط الضعف لنظريات تشكل الزجاج ملخصة في الجدول (III-1)

الجدول (III-1): يمثل الجدول ملخص نقاط القوة ونقاط الضعف لنظريات تشكل الزجاج

نقاط القوة	نقاط الضعف	النظرية
<p>ثبت أن نظرية الحجم الحر هي الأكثر قابلية للتطبيق في المنطقة التي تعلو درجة حرارة التزجج للسائل مباشرة حيث إنها المنطقة التي يتحرك فيها التنقل الجزيئي للسوائل المكونة للزجاج من خلال توفر الحجم الحر والتي يكون أصلها في النقل الجماعي الخفيف .</p>	<p>- محاولات استخدام النماذج لتحديد الحجم الحر تؤدي إلى قيم تتعارض مع التقديرات من قياسات (P.V.T) الفعلية - الحجم عند التزجج ليس ثابتاً حتى بالنسبة لمادة معينة .</p>	V _F
<p>- معقولة فرضية AG بأن بارتفاع حاجز (ε) يتناسب مع عدد (τ) ضمن "مناطق إعادة الترتيب التعاوني" الافتراضية (CRR) عند درجات الحرارة المرتفعة . - معقولة فرضية AG التي تنص ان (τ) تتناسب عكسياً مع الانتروبي التكوينية .</p>	<p>فشل نموذج AG في السوائل المكونة للزجاج الحقيقي عند درجات حرارة 20-30 كلفن فوق T_g. تم شرح أساس هذه الادعاءات لفشل نموذج AG في درجات حرارة مرتفعة .</p>	AG

<p>- وقد أنتج هذا النهج النظري مجموعة واسعة من التنبؤات الكمية المتعلقة بتكوين الزجاج ، وتمت مراجعة العديد من النجاحات للنظرية بواسطة ديمارزيو ويونغ .</p>	<p>- اعتماد النظرية على T_0 في استقراء تلاشي SC في حين ان التغيرات الديناميكية تعتمد على T_g. - استناد النظرية في توصيف سلاسل البولمر على انها مرنة في حين أثبتت التجارب الحديثة أن الجوانب الأكثر دقة لتكوين الزجاج تعتمد بشكل كبير على الهندسة ودرجة صلابة لسلاسل للبوليمر.</p>	<p>GD</p>
<p>يقترح RFOT أن السائل بين TK و Td يمكن اعتباره فسيفساء من العقيدات الزجاجية ذات الامتداد المكاني (l^*)المحدود بالانتروبيا التكوينية ، المناطق ذات الحجم الأصغر من $l^*(T)$ عبارة عن زجاج والمناطق ذات الحجم الأكبر سائلة .</p>	<p>لا يوجد إجماع لا على قيمة الأس (b) التي تحدد اعتماد حجم مثل هذه الطاقة غير المتطابقة ولا على العامل الأولي للأبعاد γ_0 .</p>	<p>RFOT</p>
<p>تظهر النتائج التجريبية من المجهر الإلكتروني للإرسال (TEM) اتفاقاً مدهلاً مع الصورة التي اقترحها أصلاً Zachariassen في عام 1932 .</p>	<p>المشكلة التي واجهت النموذج على مسألة مدى العشوائية ، أي مدى يمكن أن يمتد هذا التشابه مع النظام البلوري في الزجاج وكان غذا الادعاء من طرف لبيديف واخرون.</p>	<p>نموذج زكرياسن</p>

الخلاصة :

في هذا الفصل تم تقديم مناقشة تقييمية حول نظريات شكل الزجاج على اساس نجاحها وفشلها في التنبؤ بخصائص الزجاج والميزات الاساسية لانتقال الزجاج وتفسير ظاهرة التزجج ، وذلك بذكر نقاط القوة ونقاط الضعف لكلا الجانبين الجانب الديناميك الحراي والجانب الهيكلية،بالاضافة لتقديم بعض الادلة من المحاكاة العددية للنظريات بحيث اظهرت نتائج المناقشة ان هذه النظريات لم تنجح تماما في تفسير ظاهرة التزجج ، ولا تزال جميع هذه الأفكار تقريباً حية حتى اليوم ، مع مناصريها المتحمسين ، والابحاث قائمة من اجل حل جميع مشاكل الزجاج والحصول على تفسيرظواهر التزجج .

مراجع الفصل الثالث

- [1] J. Dudowicz, K. F. Freed, Entropy theory of polymer glass formation revisited. I. General formulation ; <http://dx.doi.org/10.1063/1.2166391> (2006).
- [2] Jacek Dudowicz, Jack F. Douglas, and Karl F. Freed, Advances in the generalized entropy theory of glass-formation in polymer melts, J. Chem. Phys. 141, 234903 (2014).
- [3] Dyre, Jeppe C.; Hechsher, Tina; Niss, Kristine (2009). "A brief critique of the Adam–Gibbs entropy model". Journal of Non-Crystalline Solids. 355 (10–12): 624–627.
- [4] Guangcui Yuan, He Cheng, Charles C. Han, The glass formation of a repulsive system with also a short range attractive potential: A re-interpretation of the free volume theory, Polymer, 131, 2017, 272-286.
- [5] C.M. Roland, K.J. McGrath, R. Casalini, Volume effects on the glass transition dynamics, Journal of Non-Crystalline Solids, 352, 42–49, 2006, 4910-4914.
- [6] Biroli, G. and Bouchaud, J.-P. (2012). The Random First-Order Transition Theory of Glasses: A Critical Assessment. In Structural Glasses and Supercooled Liquids (eds P.G. Wolynes and V. Lubchenko). <https://doi.org/10.1002/9781118202470.ch2>
- [7] Arun K. Varshneya, John C. Mauro, Chapter 3 - Glass formation principles, Editor(s): Arun K. Varshneya, John C. Mauro, Fundamentals of Inorganic Glasses (Third Edition), Elsevier, 2019, Pages 37-69,

خاتمة عامة

للزجاج أهمية بالغة في حياة الانسان نظرا لكثرة استعماله في عدة مجالات، إذ قلّما نجد مجالاً يخلو من استخدام مادة الزجاج، هذا ما جعل العديد من العلماء من بداية القرن العشرين الى الآن يهتمون بدراسته.

يرتكز هذا العمل حول نظريات تشكل الزجاج، من أجل هذا تم في الجزء الأول تقديم مفاهيم عامة حول الزجاج والحالة الزجاجية، فالزجاج مادة لا بلورية سائلة فائقة التبريد تمتلك خصائص المادة البلورية لكنها تبقى محافظة على بنية الحالة السائلة، يتميز بظاهرة الانتقال الزجاجي، بالإضافة إلى أنواعه العديدة التي تكسبه خصائص مميزة تجعل منه مادة أساسية منذ القديم الى يومنا هذا.

في الجزء الثاني من هذا العمل تم التطرق الى بعض نظريات تشكل الزجاج بالاستناد على جانبين مهمين للزجاج، الجانب الأول هو الجانب الديناميكي الحراري الذي يعتمد على تغير ديناميكيات الزجاج (اللزوجة، الاسترخاء الهيكلي، الانتروبي ...) مثل نظرية الحجم الح، ونموذج جيبس-وديمارزيو، نموذج الانتروبي التكوينية. أما الجانب الثاني فهو الجانب الهيكلي بالاعتماد على البنية الهيكلية لمواد التشكيل مثل نموذج غولد سميث، ونموذج سان.

في الجزء الأخير، تمت مناقشة تقييمية للنظريات المذكورة في الفصل الثاني من هذا البحث، بحيث هناك نظريات نجحت في تفسير ظاهرة التحول الزجاجي لكنها فشلت في مواضع معينة، بحيث أنه لحد الآن لا توجد نظرية محددة كانت ناجحة بنسبة مئة بالمئة في تفسير الظاهرة.

من المثير للاهتمام أيضاً في المستقبل استغلال الثروات الرملية الموجودة بكثرة في العديد من ولايات جنوب الجزائر، التي تحتوي على نسبة عالية من السيليكا، بحيث أن تثمين هذه الثروة يمكن أن يكون إحدى الركائز لحدوث قفزة صناعية في العديد من المجالات للتطوير والنهوض بالصناعة الجزائرية.

المخلص:

المبدأ الفيزيائي لتشكل الزجاج لا يزال غير معروف تماما لحد الان ، لذلك تعتبر نظريات تشكل الزجاج من احد اهم المسائل الاساسية في علم الزجاج .

الهدف من هذا العمل هو اعداد و تجميع مختلف النظريات الموجودة الى غاية الان من اجل تفسير ودراسة ظاهرة الانتقال الزجاجي التي تميز التحول الزجاجي والقيام بمناقشتها وتفسيرها على اساس نجاحها وفشلها ، وقد أظهرت نتائج المناقشة أن هذه النظريات لم تكن ناجحة تماما فقد كانت تنجح في مواضع معينة ، وتفشل في مواضع اخرى في التفسير الصحيح لهذه الظاهرة .

الكلمات المفتاحية : الزجاج، الحالة الزجاجية، تشكل الزجاج، خصائص الزجاج، بنية الزجاج

Summary :

The physical principle of glass formation is still not fully known so far, so theories of glass formation are one of the most fundamental problems in glass science.

The aim of this work is to prepare and assemble the various theories that exist so far in order to explain and study the phenomenon of glass transition that characterizes glass transition and to discuss and interpret it on the basis of its success and failure. The results of the discussion showed that these theories were not completely successful, as they were successful in certain places, and fail in other places in the correct interpretation of this phenomenon

Keywords: glass, the vitreous state, the formation of the glass, the properties of the glass, The structure of the glass

Résumé:

Le principe physique de la formation du verre n'est pas encore entièrement connu à ce jour, de sorte que les théories de la formation du verre sont l'un des problèmes les plus fondamentaux de la science du verre.

Le but de ce travail est de préparer et d'assembler les différentes théories qui existent à ce jour afin d'expliquer et d'étudier le phénomène de transition vitreuse qui caractérise la transition vitreuse et de discuter et interpréter sur la base de son succès et de son échec. ailleurs pour bien expliquer ce phénomène

Mots clés : verre, l'état vitreux, la formation du verre, les propriétés du verre, La structure du verre.