

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء



رقم الترتيب:
رقم التسلسل:



مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

شعبة: الفيزياء

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة

من إعداد: يومبعي مسعودة

الموضوع

نمذجة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج الأكسيدي

تطبيق: تعيين بيان قرينة على عينة من الزجاج السيليكاتي

نوقشت يوم: 2016/05/25

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا.
مناقشا.
مناقشا.
مقررا.

جامعة الوادي
جامعة الوادي
جامعة الوادي
جامعة الوادي

أستاذ مساعد قسم أ-
أستاذ مساعد قسم أ-
أستاذ التعليم العالي
أستاذ مساعد قسم أ-
أستاذ مساعد قسم أ-

بفاص عز الدين
تيوه بلخير
رحومة فرحات
غوقالي مبروك

الموسم الجامعي: 2016/2015

الإهداء

إلى والدي العزيزين أطال الله في عمرهما وأعانني على برهما، وزوجي العزيز و محمد وكل إخوتي وأخواتي وكل من العائلتين يومبعي والتجاني وكل الأساتذة والزملاء والأصدقاء.

شكر و عرفان

الحمد لله الذي وفقني لأتم هذا العمل وهذه المرحلة من حياتي الجامعية، كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى:

الأستاذ الفاضل غوقالي مبروك الذي أطر هذا العمل وواصل نصحي وإرشادي طوال مدة إعداد هذه المذكرة

والى اللجنة المناقشة التي قامت بمعاينة هذه المذكرة

والدتي التي لطالما كان هدفها إيصالي لهذه النجاح

إلى زوجي أحمد الكبير الذي لم يدخر أي جهد لمساعدتي

كل الأساتذة الذين لم يخلوا علينا بأي جهد طوال سنواتي الدراسية في الجامعة

والى أخي محمد ياسين الذي ساعدني كثيرا

والى كل الزميلات و الزملاء و الأصدقاء

وعلى رأسهم صديقتي مدخل خديجة التي رافقتني و ساعدتني طوال هذه المدة

وصديقتي سميرة قدوار التي رغم أننا لم نلتقي أبدا إلا أنها لم تتركني وساعدتني كثيرا

وإلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد .

يومبعي مسعودة

فهرس المحتويات

I قائمة الأشكال
III قائمة الجداول
IV قائمة الرموز
11 مقدمة عامة

الفصل الأول: عموميات حول الموجات الضوئية

14 تمهيد
14 1-I إنكسار و انعكاس الضوء في الأوساط العازلة
14 1-1-I الإنكسار و الإنعكاس
15 2-1-I زاوية بروستر
16 2-I الموجات الضوئية
16 1-2-I تعريف الموجات الضوئية
16 2-2-I الموجه البصري المستوي السطحي
17 3-2-I أنواع الموجات الضوئية
17 1-3-2-I أنواعها من حيث الشكل الخارجي
17 2-3-2-I أنواعها من حيث قرينة الانكسار
18 3-I توجيه الضوء في الموجات الضوئية
18 1-3-I حالة الموجه ذو قرينة القافزة
20 2-3-I حالة موجه ذو قرينة متدرجة
21 4-I الطرق التجريبية لتعيين قرينة الانكسار
21 1-4-I قياس بيان قرائن الموجه بواسطة مطيافية M-lines
22 2-4-I وصف التركيب التجريبي لمطيافية M-lines
23 3-4-I إظهار بيان قرينة الانكسار لموجه بطريقة قياس التخميد

24	5-I طرق تصنيع الموجهات الضوئية المستوية.....
25	1-5-I تصنيع الموجهات عن طريق تغيير قرينة الانكسار.....
25	1-1-5-I بتقنية الانتشار الأيونى.....
25	2-1-5-I تقنية التبادل الأيونى.....
26	3-1-5-I تقنية الزرع الأيونى.....
26	2-5-I تصنيع الموجهات بعملية الترسيب.....
26	1-2-5-I تقنية ترسيب والتفتيت (الاقتلاع) بالليزر PLD.....
26	2-2-5-I تقنية الترسيب محلول- هلام Sol-gel.....
27	3-2-5-I تقنية الترسيب الكيمائى للأبخرة CVD.....
27	6-I خلاصة.....

الفصل الثانى: الزجاج الأكسيدي

29	تمهيد.....
29	1-II تصنيف المواد فى الطبيعة.....
30	1-1-II حالة التزجيج.....
31	2-II تعريف الزجاج.....
31	3-II بنية الزجاج الأكسيدي.....
31	1-3-II الزجاج الأكسيدي البسيط.....
32	1-1-3-II قواعد Zachariasen لتشكيل الزجاج الأكسيدي.....
33	2-1-3-II العلاقة بين قطر الكاتيون و العدد التناسقى.....
34	2-3-II الزجاج الأكسيدي المركب.....
35	1-2-3-II الأكاسيد المشكلة للشبكة الزجاجية.....
37	2-2-3-II الأكاسيد المغيرة للشبكة الزجاجية.....

383-II-2-3 الأوكاسيد الوسطية
404-II الخصائص الفيزيائية للزجاج
401-II-4 اللزوجة
432-II-4 الإستقرار الكيمائي
443-II-4 الناقلية الكهربائية النوعية
464-II-4 قرينة الانكسار
485-II خطوات تصنيع عينة من الزجاج الأوكسيدي
486-II خلاصة

الفصل الثالث: نمذجة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج الأوكسيدي

50تمهيد
501-III نبذة تاريخية حول ظاهرة التبادل الأيوني
502-III التبادل الأيوني في الزجاج الأوكسيدي السليكاتي
3-III تأثير عملية التبادل الأيوني على الخصائص البصرية للزجاج الأوكسيدي
544-III تحضير الموجه الضوئي بتقنية التبادل الأيوني
561-4-III معايير اختيار العينة الزجاجية و المحلول الملحي
562-4-III تطبيق عملية التبادل الأيوني من أجل تصنيع موجه ضوئي
575-III نمذجة ظاهرة التبادل الأيوني بين العينة و المحلول
571-5-III التبادل الأيوني بين سطح العينة و المحلول
602-5-III التبادل الأيوني داخل العينة
601-2-5-III التبادل الأيوني بالانتشار الحراري الصرف
642-2-5-III التبادل الأيوني بمساعدة حقل كهربائي خارجي
663-5-III حل معادلة التبادل الأيوني عدديا

67III-4-5 إيجاد قرينة الانكسار
69III-6 الخلاصة
	الفصل الرابع: تطبيق محاكاة ظاهرة التبادل الأيوني وتعيين وسائط الانتشار المجهولة
71تمهيد
71IV-1 تأثير وسائط الانتشار في بيان القرينة
71IV-1-1 تأثير معامل الانتشار D
74IV-1-2 تأثير الوسيط α
75IV-1-3 تأثير الحقل الكهربائي الخارجي E_{ext}
76IV-1-4 تأثير الحركية الأيونية μ
77IV-1-5 تأثير عامل الزمن t
78IV-2 تعيين وسائط الانتشار في موجه ضوئي معين
78IV-1-2 تعيين معامل الانتشار D و الوسيط α لموجه ضوئي مستو
80IV-2-2 تعيين قيمة الحركية الأيونية μ لموجه ضوئي مستو
81IV-3 تحليل مناقشة النتائج
82IV-4 خلاصة
84الخلاصة العامة
86قائمة المراجع

قائمة الأشكال

- 15 إنكسار و انعكاس شعاع ضوئي. الشكل (1-I):
- 16 شكل الموجه البصري المستوي السطحي. الشكل (2-I):
- 17 مختلف أنواع الموجهات الضوئية. الشكل (3-I):
- 18 تمثيل لمسار موجة في موجه ذو قرينة قافزة وبيان هذه القرينة. الشكل (4-I):
- 20 تمثيل لمسار موجة في موجه ذو قرينة متدرجة وبيان هذه القرينة. الشكل (5-I):
- 22 الارتباط بصري بين الموشور و الموجه المستوي. الشكل (6-I):
- 22 التركيب التجريبي لمطيفية M-lines الشكل (7-I):
- 23 بيان القرينة المعين بطريقة M-lines الشكل (8-I):
- 24 التركيب التجريبي لطريقة قياس التخميد. الشكل (9-I):
- 26 مبدأ عمل تقنية التبادل الأيوني. الشكل (10-I):
- 27 المبدأ العام لتقنية محلول-هلام Sol-gel الشكل (11-I):
- الترتيب الذري لـ: (a) البنية الصلبة البلورية (b) البنية الصلبة الأمورفية الشكل (1-II):
- 29 (c) البنية الغازية [8]
- 30 يمثل مقارنة بين التحول الزجاجي و البلورة بدلالة درجة الحرارة. الشكل (2-II):
- 32 نموذج لمتعدد الوجوه في زجاج السليس. الشكل (3-II):
- 32 الفرق بين البنية البلورية (a) و اللا بلورية للزجاج (b). الشكل (4-II):
- 36 ترابط رباعيات الوجوه بواسطة الأكسجينات الجسرية. الشكل (5-II):
- 37 فعل الأكاسيد المغيرة على الشبكة الزجاجية. الشكل (6-II):
- 39 تمثيل توضيحي لتعويض Al_2O_3 بـ SiO_2 في زجاج سيليكات الصوديوم الشكل (7-II):
- 41 منحنى تغير اللزوجة بدلالة درجة الحرارة لزجاج صودوكالسيكي. الشكل (8-II):
- 42 تغير لزوجة زجاج سيليكاتي ثنائي تبعا لتغير نسبة إضافة أكسيد المعدن القلوي. الشكل (9-II):
- تغير درجة حرارة الزجاج ('pondéral') $(SiO_2 - Na_2O)$ (82/18) عند تعويض SiO_2 بأكاسيد أخرى عند قيم محدد للزوجة، تبعا لتغير النسبة الوزنية لإحلال الأكسيد المعوض. الشكل (10-II):
- 42

- الشكل (11-II) تغير النسب المئوية للضياح في الوزن بعد تعويض متساوي الجزيئات لـ
 Na_2O بأكاسيد أخرى في الزجاج ('pondéral' 75/25) (Na_2O)
 44 $(SiO_2 -$ تبعا لتغير النسبة المولية لإحلال الأكسيد المعوض، في حالة
 الهجوم الكيميائي بالماء.....
- الشكل (12-II): تغير مقاومة الزجاج ('pondéral' 82/18) $(SiO_2 - Na_2O)$ عن تعويض
 45 بأكاسيد أخرى، تبعا لتغير النسبة الوزنية لإحلال الأكسيد المعوض.....
- الشكل (13-II) تغير قرينة الانكسار لزجاج سيليكاتي ثنائي تبعا لتغير النسبة المولية لأكسيد
 47 المعدن القلوي المضاف.....
- الشكل (14-II). خطوات تصنيع عينة زجاجية.....
 48
- الشكل (1-III): السطح البيني محلول-زجاج حيث B أيون الملح ($Ag^+.K^+.Ti^+.....$)
 51 الذي ستبادل مع كاتيون الزجاج A^+
- الشكل (2-III) التركيب التجريبي للتبادل الأيوني الحراري الصرف
 53
- الشكل (3-III): التركيب التجريبي للتبادل الأيوني بتطبيق حقل كهربائي خارجي
 53
- الشكل (4-III): التبادل الأيوني على مستوى السطح البيني.....
 58
- الشكل (5-III): التبادل الأيوني عند الانتشار الحراري الصرف
 61
- الشكل (6-III): التبادل الأيوني في وجود حقل كهربائي خارجي.....
 65
- الشكل (1-IV): تأثير معامل الانتشار الناتج من تغير المادة.....
 72
- الشكل (2-IV): تأثير معامل الانتشار الناتج عن تغير درجة الحرارة.....
 73
- الشكل (3-IV): تأثير تغير الوسيط α
 74
- الشكل (4-IV). تأثير الحقل الكهربائي الخارجي E_{ext}
 75
- الشكل (5-IV): تأثير الحركة الأيونية μ
 76
- الشكل (6-IV): تأثير عامل الزمن t
 77
- الشكل (7-IV): تعيين قيم D و α لموجه ضوئي مستوي محضر على الزجاج -Soda
 79 lime بالتبادل Ag^+/Na^+ في غياب حقل كهربائي خارجي.....
- الشكل (8-IV): تعيين قيم D و α لموجه ضوئي مستوي محضر على الزجاج Soda-lime
 80 بالتبادل Ag^+/Na^+ في غياب حقل كهربائي خارجي.....
- الشكل (9-IV): تعيين قيم μ في موجه ضوئي مستوي محضر على الزجاج Soda-lime
 81 بالتبادل Ag^+/Na^+ في وجود حقل كهربائي خارجي.....

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
	عرض الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	جدول (1.I)
	معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة	جدول (2.I)
	الخصائص الأساسية لأكسيد القصدير	جدول (3.I)
	تسميات العناصر الموجودة في التركيب التجريبي	جدول (1.III)
	نتائج حسابات الكتل اللازمة للتطعيم	جدول (2.III)
	قيم d_{hkl} في الاتجاهات (110) ، (101) و (211) لشرائح أكسيد القصدير	جدول (3.III)
	قيم ثوابت الشبكة للشرائح المدروسة	جدول (4.III)
	سمك الشرائح المطعمة بـ Li (0 – 10%)	جدول (5.III)
	قيم فجوة الطاقة للعينات المدروسة	جدول (6.III)
	قيم المقاومة السطحية والمقاومية الكهربائية للعينات المدروسة	جدول (7.III)

قائمة الرموز

✓ الرموز اللاتينية:

- A : الهجوم الكيميائي.
C : سرعة انتشار الضوء في الفراغ.
 C_v : سرعة انتشار الضوء في الزجاج.
 C_0 : التركيز السطحي الابتدائي.
D : معامل الانتشار الذاتي.
 D_0 : معامل التواتر.
 D_v : معامل التشتت في الزجاج.
 E_a : طاقة التنشيط.
 E_{ext} : الحقل الكهربائي الخارجي.
 E_{int} : الحقل الكهربائي الداخلي.
H : نسبة Haven .
 J_i : تدفق أيونات النوع i .
K : ثابت بولتزمان.
 $n_s n_g$: قرينتي انكسار الموجه و العينة على الترتيب.
 n_p : قرينة انكسار الموشور.
P : الاستقطابية الالكترونية.
R : ثابت الغازات المثالية.
 R_M : معامل الانكسار للنوع M .
T : درجة الحرارة المطلقة .
 T_g : درجة حرارة التحول الزجاجي.
 T_f : درجة حرارة الانصهار.

✓ الرموز اليونانية:

- α : معامل التخميد .
 β_m : ثابت الانتشار .
 η : اللزوجة
 θ_B : زاوية بروستر .
 θ_i : زاوية الورود .
 θ_r : زاوية الانعكاس .
 θ_t : زاوية الانكسار .
 λ : الطول الموجي .
 μ : الحركية الأيونية .
 σ : الناقلية الكهربائية .
 φ : التغير الطوري المرافق للانعكاس موجه- عينة .
 φ : التغير الطوري المرافق للانعكاس موجه -هواء .
 χ : الانكسارية .

✓ الاختصارات :

- CCD: آلة تصوير عالية الدقة (Spot insight) .
CVD: تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة .
PLD: تقنية الاقتلاع بالليزر .
TE: استقطاب عرضي كهربائي (Transverses Electrique) .
TM: استقطاب عرضي مغناطيسي (Transverses Magnétique) .

المقدمة العامة

المقدمة العامة

لقد استطاع الإنسان الوصول إلى ما هو عليه من تطور صناعي كبير لاعتماده على التكنولوجيا الحديثة التي شملت كافة المجالات، إلا أنه لم يكتفي بذلك فضلً يسعى إلى تطوير هذه التكنولوجيا و تبسيطها بكافة السبل، وقد انغمس في استعمال الدارات الكهربائية و تطويرها خاصة في ميدان الاتصالات لكن نظراً لمحدوديتها وتعقيدها فقد وجّه اهتمامه في مطلع القرن العشرين لاستعمال الدارات الضوئية كبديل عنها وقد ظهرت الألياف الضوئية كأهم و أفضل وسط كهروضوئي وذلك لسرعتها الفائقة في نقل الإشارة الضوئية و سعة تخزينها العالية، بالإضافة إلى فقدانها الضعيف للطاقة خلال الانتشار [1] (0.2dB/km).

إن نقل الإشارة الضوئية من المصدر إلى أداة الاستعمال يحتاج إلى استعمال مركبات إلكترونية مساعدة لمعالجة الإشارة الضوئية، لذا جاءت المركبات الكهروضوئية التي تقوم على تكنولوجيا الضوء المدمج وهي تعمل على تضخيم و توجيه و معالجة الإشارة الضوئية، وتعد الموجات الضوئية من أهم هذه المركبات التي تقوم على استقبال الأمواج الكهرومغناطيسية و حصرها للانتشار في اتجاه واحد ومحدد. وقد حازت هذه الموجات على قسط كبير من الاهتمام و البحث فتعددت طرق و مواد تصنيعها و تطويرها وذلك من خلال عدة تقنيات من بينها تقنية التبادل الأيوني، والتي تعمل على تحفيز عينة زجاجية على تبديل أيوناتها بأيونات محلول ملحي ملامس لسطحها وذلك تحت درجة حرارة و تركيز معينين بغرض رفع قيمة قرينة انكسار سطح العينة. وهذا التباين في قيم قرائن الانكسار بين سطح و داخل العينة يعمل على منع تسرب الإشارة الضوئية و توجيهها في اتجاه واحد، وفعلاً قد تم التوصل إلى هذا المركب تجريبياً و الحصول على نتائج مهمة خاصة من جانب التقليل من نسبة الضياع الطاقوي، إلا أنه تبقى بعض وسائط الانتشار مجهولة مثل معامل الانتشار و الحركية الأيونية لأيونات المتبادل، لكن و لحل هذا الإشكال تم اللجوء إلى نمذجة و محاكاة هذه الظاهرة و التوصل إلى بيان القرينة النظري ثم مطابقته مع البيان التجريبي من أجل تحديد هذه الوسائط المجهولة.

و منه فالهدف الأساسي الذي يسعى إليه هذا العمل هو إيجاد الوسائط المناسبة لاستعمالها في تصنيع موجات و مركبات بصرية أكثر تعقيداً و أكبر مردوداً [1-2].

وقد تضمن عملنا نمذجة عددية لظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج الأكسيدي، وذلك وفقاً لأربع فصول كانت كما يلي:

الفصل الأول : تضمن تعريفاً للموجات الضوئية ومبدأ عملها و أنواعها، و قد ركزنا على الموجه الضوئي المستوي، ثم تطرقنا إلى الطرق التجريبية التي يتم من خلالها تعيين بيان قرينة الانكسار مثل طريقة التخميد و مطيافية M-lines و بعض التقنيات المعتمدة في تصنيعها .

الفصل الثاني: فقد اهتم بمادة تصنيع هذه المركبات ألا وهي مادة الزجاج، و بالأخص الزجاج الأوكسيدي فقدمنا دراسة شاملة له من حيث البنية و الوظيفة و الخصائص الفيزيائية و الكيميائية المميزة له ثم عرجنا على مراحل تصنيع عينة زجاجية .

الفصل الثالث: تعرضنا إلى تقنية التبادل الأيوني في الزجاج الأوكسيدي و الزجاج السليكاتي على وجه التحديد، و مدى تأثيرها على الخصائص البصرية و قرينة الانكسار، و كيفية إجراء هذه العملية و خطواتها و من ثمة قمنا بنمذجة و محاكاة الظاهرة لاستخراج بيان قرينة الانكسار، و استنتاج بعض المعاملات المهمة .

الفصل الرابع : درسنا في هذا الفصل موضوع و سائط الانتشار و مدى تأثيرها على عملية التبادل الأيوني في العينة المدروسة و ذلك باستعمال و تطبيق المحاكاة التي تعرضنا لها في الفصل السابق. كما قمنا برسم بيان قرينة الانكسار عند شروط معينة و مقارنتها ببعض النتائج التجريبية التي سبقنا إليها بعض الدارسين في هذا المجال و ذلك للتأكد من مدى صحة محاكاتنا للظاهرة و إستخراج هذه الوسائط المجهولة و في الأخير حاولنا مناقشة هذه النتائج و تحليلها .

الفصل الأول

عموميات حول الموجات الضوئية

I- عموميات حول الموجات الضوئية

تمهيد:

لقد إحتار العلماء في طبيعة الضوء فمنهم من اعتبره تدفق جسيمات ومنهم من جزم بأنه عبارة عن أمواج، فالفعل الكهروضوئي و فعل كومبتون يشيران إلى ضرورة اعتبار الضوء مؤلفا من جسيمات مادية لكن ذلك لا يعطي تفسيراً لظاهرتي الانعراج و التداخل الضوئيين [1]. لذلك تمت المزوجة بين هاذين التصورين، و تم الإقرار بما يسمى ازدواجية طبيعة الضوء (موجة وجسيم).

عند انتشار الأمواج الكهرومغناطيسية في وسط مادي تحدث تأثيرات متبادلة بينها وبين المادة، ومن بين الظواهر التي تحدث للإشعاع ظاهرتي الانعكاس و الانكسار، لقد تم استغلال هاتين الظاهرتين في ابتكار ما يعرف بالموجهات الضوئية و التي تقوم باحتباس الأمواج الكهرومغناطيسية و توجيهها للانتشار في اتجاه واحد [2] مثل الألياف البصرية، موجه الموجة المجوف، و الموجهات البصرية المستوية السطحية. هذه الأخيرة ستكون محل دراستنا في هذا الفصل حيث سنقوم بشرح أهم مبادئ عملها وتعريفها وذكر أنواعها كما سنتطرق إلى طرق تعيين قرينة انكسارها ... الخ.

I-1 إنكسار و انعكاس الضوء في الأوساط العازلة :

I-1-1 الإنكسار و الانعكاس:

يسقط الشعاع الضوئي على الحد الفاصل بين وسطين لهما قرينتي انكسار مختلفتين بزواوية تسمى زاوية الورود، فينكسر بزواوية أخرى تسمى زاوية الانكسار، كما هو موضح في الشكل (I-1) و العلاقة بين هاتين الزاويتين تعطى كالتالي [2]:

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_r \quad (1-I)$$

يعرف هذا القانون بقانون سنال-ديكارث Snell-Descartes

حيث :

n_1 و n_2 هما قرينتي انكسار الوسط الأول و الوسط الثاني على الترتيب .

θ_i و θ_r هما زاويتي الورود و الانكسار على الترتيب .

كما يمكن أن يعاني هذا الشعاع انعكاسا بزواوية انعكاس في نفس الوسط الذي ورد فيه و العلاقة بين زاويتي الورود و الانعكاس تكون من الشكل :

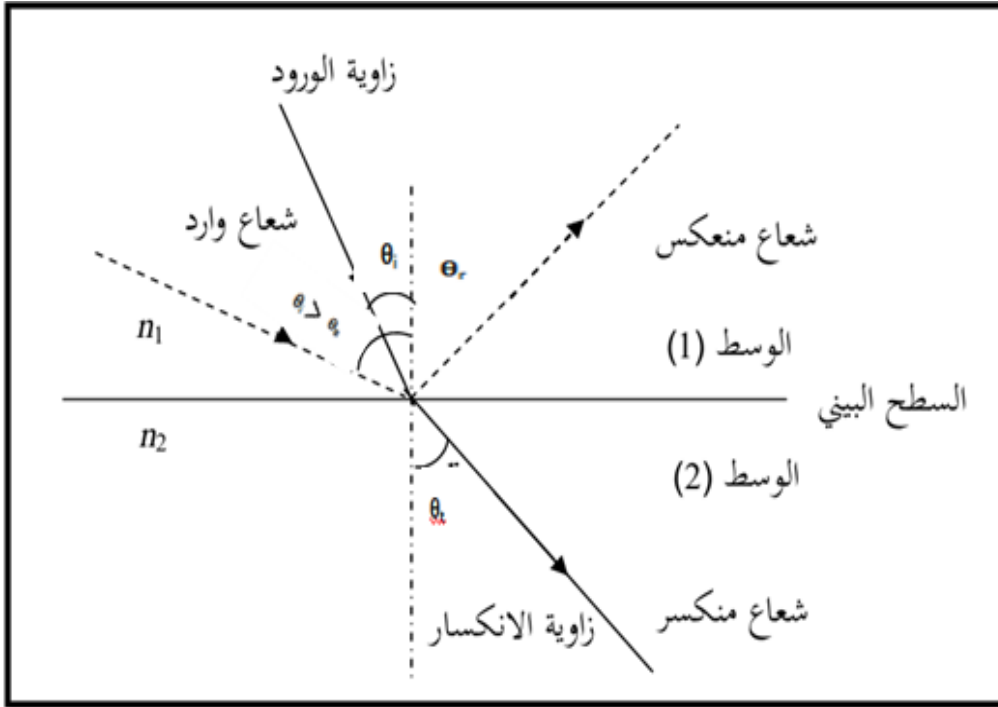
$$\theta_i = \theta_r \quad (2-I)$$

حيث :

θ_r هي زاوية الانعكاس .

وهناك حالة أخرى حيث ينعكس الشعاع الوارد كليًا وذلك عندما تكون قرينة انكسار الوسط (2) أقل من قرينة انكسار الوسط (1) فتكون زاوية الورود أكبر من زاوية حدية تدعى زاوية الانعكاس الكلي وتعطى بالعلاقة :

$$(3-I) \theta_i = \arcsin(n_2/n_1)$$



الشكل (1-I): انكسار و انعكاس شعاع ضوئي.

2-1-I زاوية بروستر:

إذا سقط شعاع ضوئي بزاوية ورود قدرها $\theta_i = (\pi/2) - \theta_B$ سوف يجتاز مستوى السطح البيني دون أن يحصل له أي انعكاس و تعرف هذه الزاوية باسم زاوية بروستر و يرمز لها θ_B ويمكن إيجاد قيمتها من قانون سنال-ديكارت كالتالي:

$$\frac{\sin \theta_B}{\sin \theta_i} = \frac{\sin \theta_B}{\sin \left(\frac{\pi}{2} - \theta_B \right)} \Rightarrow \tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \quad (4-I)$$

بحيث إنه إذا سقط الضوء على سطح بيني بزاوية بروستر فإنه لا يستقطب، لهذا السبب تسمى الزاوية θ_B أحيانا بزاوية الاستقطاب [3].

2-I الموجات الضوئية:

تم التركيز على دراسة الموجات الضوئية منذ نهاية الحرب العالمية الثانية، وقد تطورت خاصة في سياق الحرب الباردة إلى غاية الوصول إلى المركبات الكهروضوئية التي تستطيع تحويل الإشارات الضوئية إلى إشارات كهربائية [4].

1-2-I تعريف الموجات الضوئية :

هي عبارة عن أنظمة عازلة كهربائياً تستطيع توجيه و تغيير خصائص الأمواج الكهرومغناطيسية كما أنه يمكنها التحكم في سعتها و طورها و استقطابها، وعادة ما تكون هذه المواد شفافة و ذات بنية أمورفية أي غير بلورية.

يقوم مبدأ عملها على احتباس الأمواج الكهرومغناطيسية وحملها على الانتشار في اتجاه محدد، وذلك بعد سقوطها على السطح الخارجي للموجه، ثم يتم نقل الإشارات الضوئية فترسل هذه الأخيرة نتيجة انعكاسها على جدرانه الداخلية التي تعتبر نواقل مثالية.

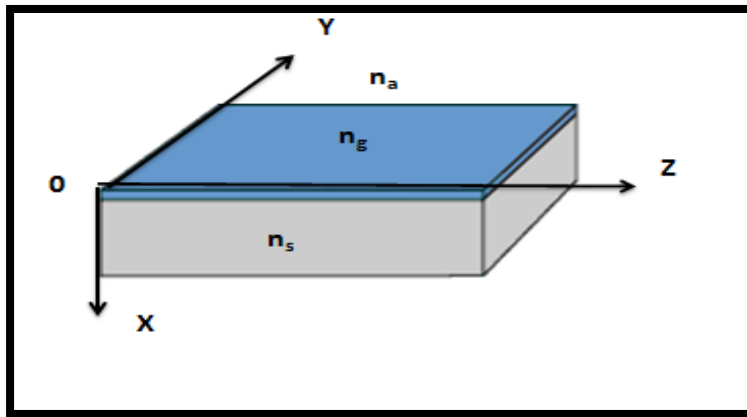
2-2-I الموجه البصري المستوي السطحي:

هو عبارة عن موجه بشكل متوازي سطوح متراكب يسمح بتوجيه الأمواج الضوئية في اتجاه واحد فقط، يتم تحضيره بإنشاء طبقة رقيقة قرينة انكسارها n_g على سطح عينة زجاجية شفافة بقرينة انكسار n_s أقل، وبذلك يكون الموجه مؤلفاً من ثلاث طبقات متميزة من حيث قرينة انكسارها [2] الشكل (2-I).

1- طبقة عليا (الهواء) قرينتها n_a .

2- طبقة وسطى موجهة (الموجه) قرينتها n_g .

3- طبقة سفلى (العينة الزجاجية) قرينتها n_s .



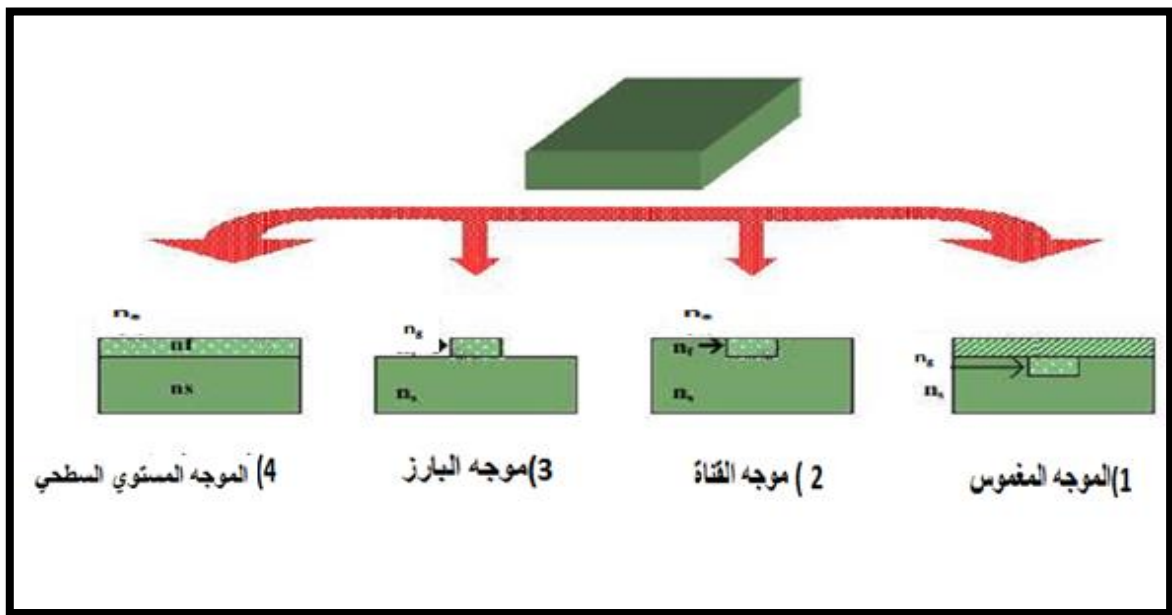
الشكل (2-I): شكل الموجه البصري المستوي السطحي.

I-2-3 أنواع الموجات الضوئية :

يمكن تصنيف الموجات الضوئية إما على حسب شكلها الخارجي أو على حسب بيان قرينة انكسارها وذلك كالتالي:

I-2-3-1 أنواع الموجات من حيث الشكل الخارجي:

يكون التصميم الهندسي للموجات الضوئية متنوع تنوع الاستخدام الذي تصنع من أجله لذا فهناك عدة أنواع من الموجات الضوئية منها ما هو مبين في الشكل (I-3) التالي:



الشكل (I-3): مختلف أنواع الموجات الضوئية [5].

I-2-3-2 أنواع الموجات من حيث قرينة الانكسار:

تنقسم الموجات الضوئية من حيث قرينة انكسارها إلى نوعين [5] :

- ❖ موجات ضوئية ذات قرينة انكسار قافزة : حيث تكون قرينة الانكسار في هذا النوع ثابتة بالنسبة إلى الاتجاه العرضي لانتشار الضوء .
- ❖ موجات ذات قرينة انكسار متدرجة: تكون قرينة الانكسار في هذا النوع متغيرة بانتظام بالنسبة إلى الاتجاه العرضي لانتشار الضوء.

3-I توجيه الضوء في الموجات الضوئية :

تنتقل الموجة الضوئية في الموجه الضوئي عن طريق ظاهرتي الانكسار و الانعكاس بحسب نوع قرينة انكسار الموجه الضوئي .

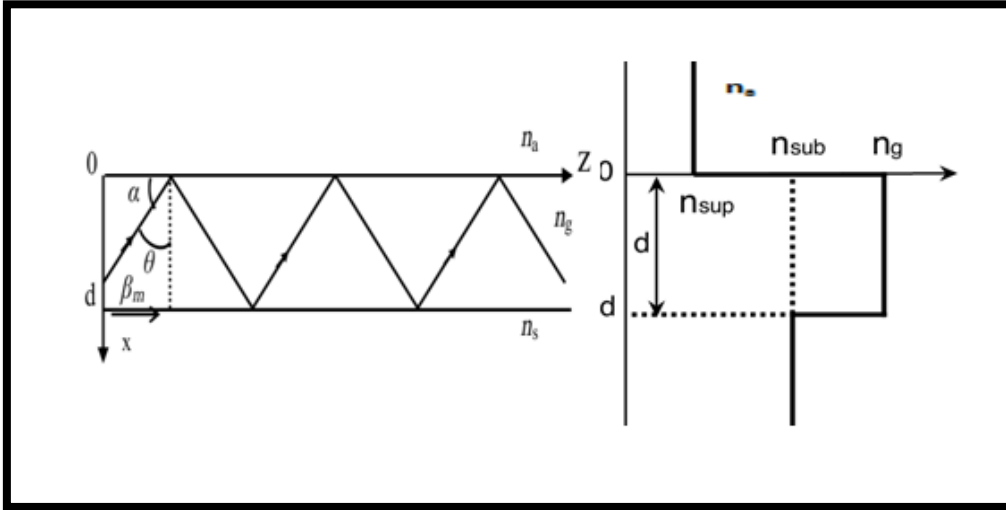
1-3-I حالة الموجه ذو قرينة القافزة :

تنتقل الموجة الضوئية في الموجه ذو القرينة القافزة عن طريق الانعكاس الكلي على السطحي الوسطين (موجه-هواء) و (موجه-عينة) فيكون مسارها بشكل خط مستقيم منكسر الشكل (4-I) وذلك بعد تحقيق شرط الانعكاس الكلي التالي [5]:

$$\theta_i > \theta_{RT} = \arcsin(n_s/n_g) \quad (5-I)$$

حيث:

θ_i و θ_{RT} زاوية الورود و زاوية الانعكاس الكلي على الترتيب .



الشكل (4-I): تمثيل لمسار موجة في موجه ذو قرينة قافزة وبيان هذه القرينة ([2]بتصرف).

تعطى علاقة التبدد في الموجه الموجي ذو القرينة القافزة كالتالي [2]:

$$2dn_g k_0 \cos(\theta) + \varphi_s + \varphi_a = 2m\pi \quad (6-I)$$

حيث:

n_g : قرينة انكسار الموجه .

k_0 : طولية شعاع الموجه المنتشر في الفراغ .

θ : زاوية الورود .

φ_s : التغير الطوري المرافق للانعكاس على السطح البيني (موجه-عينة).

φ_a : التغير الطوري المرافق للانعكاس على السطح البيني (موجه-هواء).

التغيران الطوريان مرتبطان بطبيعة استقطاب الحقل الكهربائي للموجة الكهرومغناطيسية الواردة للموجه و يعطيان بالعلاقة [2]:

$$\varphi_j = -2 \arctg \left(\Gamma \frac{\sqrt{(\cos(\alpha))^2 - \frac{n_j^2}{n_g^2}}}{\sin(\alpha)} \right) \quad j = a, s \quad (7-I)$$

حيث نميز حالتين للاستقطاب:

1. استقطاب عرضاني كهربائي (TE (Transverses Eléctrique) عند استقطاب الحقل الكهربائي

في اتجاه المحور (OY) ويكون عندها $\Gamma = 1$.

2. استقطاب عرضاني مغناطيسي (TM (Transverses Magnétique) عند استقطاب الحقل

الكهربائي في المستوي (XOZ) عندئذ يكون $\Gamma = \frac{n_g^2}{n_j^2}$.

يلاحظ من أجل كل قيمة لـ m يوجد قيمة وحيدة لزاوية الورود θ ($\theta = \theta_m$) حل للمعادلة، الموجه

الكهرومغناطيسية المرافقة تدعى النمط الموجه من الرتبة m يميز نمط معين m بثابت يدعى ثابت الانتشار

β_m يعطى بالعلاقة [2]:

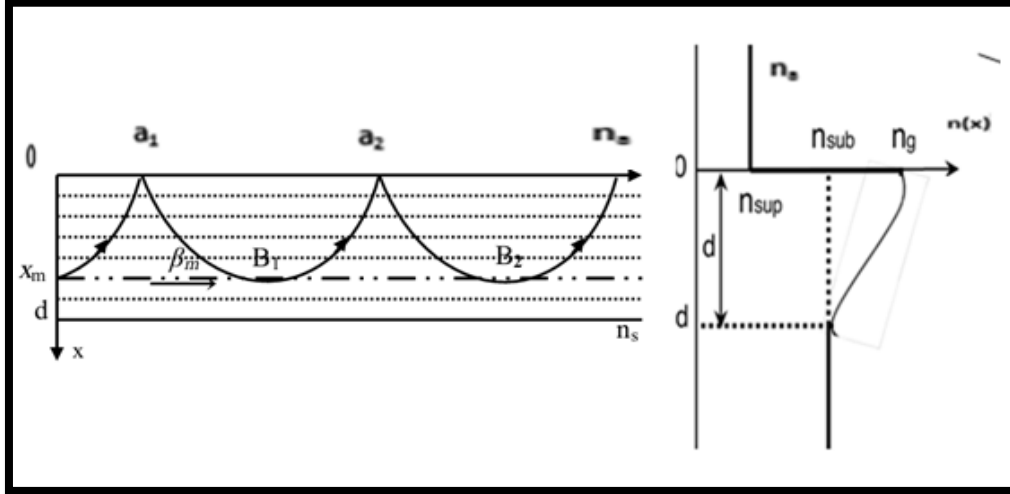
$$\beta_m = k_0 n_g \sin(\theta_m) = k_0 n_m \quad (8-I)$$

حيث:

n_m : قرينة الانكسار الفعالة للنمط m .

2-3-I حالة موجة ذو قرينة متدرجة:

تنتقل الموجة الضوئية في الموجه ذو القرينة المتدرجة عن طريق الانعكاس الكلي على السطح البيني (موجة-هواء) في النقاط (a_1, a_2, \dots) كما في حالة الموجه ذو القرينة القافزة، ثم تعاني سلسلة من الانكسارات ناتجة عن تدرج القرينة، متخذة في ذلك مسارا منحنيا، إلى أن يحدث الانعكاس الكلي على أحد السطوح (YOZ) ذي المعادلة $x=x_m$ في إحدى نقاط الدوران (B_1, B_2, \dots) الشكل (5-I).



الشكل (5-I): تمثيل لمسار موجة في موجه ذو قرينة متدرجة وبيان هذه القرينة ([2]بتصرف).

يعطى ثابت الانتشار في الموجه ذو القرينة المتدرجة بالعلاقة :

$$\beta_m = k_0 n_g(x) \sin(\theta(x)) = k n_g(x_m) \quad (9-I)$$

حيث :

$n_g(x)$: قرينة انكسار الموجه عن العمق x .

$n_g(x_m)$: قرينة الانكسار الفعالة للنمط m .

أما علاقة التبدد فتعطى بالعلاقة التالية [2]:

$$k_0 \int_0^{x_m} \sqrt{(n_g(x))^2 - (n_g(x_m))^2} dx = m\pi - \frac{\phi_s}{2} - \frac{\phi_a}{2} \quad (10-I)$$

حيث :

φ_s : التغير الطوري المرافق للانعكاس في نقاط الدوران .

φ_a : التغير الطوري المرافق للانعكاس على السطح البيني (موجه –هواء)، وهو مطابق لحالة الموجه ذي القرينة القافزة، إذ أن الانعكاس يتم بالطريقة نفسها .

I-4 الطرق التجريبية لتعيين قرينة الانكسار:

هناك عدة طرق لقياس وتعيين قرائن انكسار في موجه ما، وسنقوم بذكر طريقتين هما طريقة مطيافية M-lines و طريقة قياس التخميد Measurement d'atténuation.

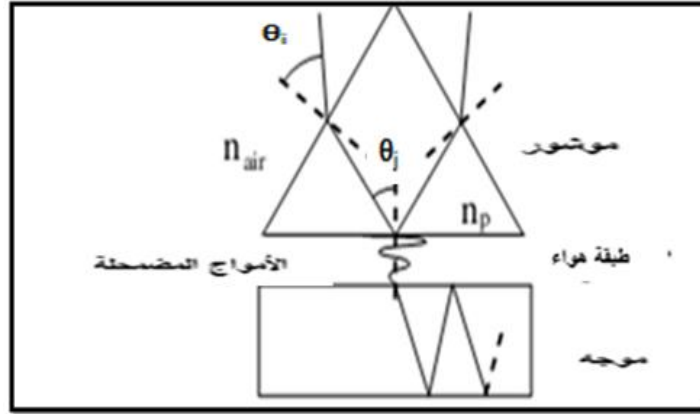
I-4-1 قياس بيان قرائن الموجه بواسطة مطيافية M-lines :

مطيافية M-lines هي طريقة تعتمد على التحليل الضوئي لتحديد القرائن الفعالة لنمط موجه ما بواسطة مؤشر تجميع .

الشكل (6-I) يوضح الطريق الذي تسلكه الموجة الواردة فتعبر قاعدة المؤشر حيث تنعكس بزاوية θ_j التي تكون مرتبطة مباشرة حسب قانون ديكرات بزاوية الورود θ_i ، هذا الانعكاس يرافقه اضمحلال للموجة في نقطة تجميع الموجات المضمحلة ويكون الموجه أقل انكسارا من المؤشر. ومنه يمكن تقدير الزاوية θ_j عن طريق n_p (قرينة انكسار المؤشر) حيث لما $\sin(\theta_j)=n_m$ (زاوية التزامن) سيحدث تجمع للموجات المضمحلة وتعتبر n_m كنمط ورود فعال في الموجه، وبإرسال حزم متماثلة ومتقاربة تتكون سلسلة زوايا تسمح بإيجاد تمثيل أو بيان لعدة أنماط وهذا يؤدي إلى الوصول إلى الخطوط المظلمة على الصورة حيث أن هذا الخط المظلم يسمح بتحديد القرينة الفعالة للنمط وذلك بالعلاقة [6]:

$$n_m = n_p \sin \left(A_p d \arcsin \left(\frac{\sin(\theta_j)}{n_p} \right) \right) \quad (11-I)$$

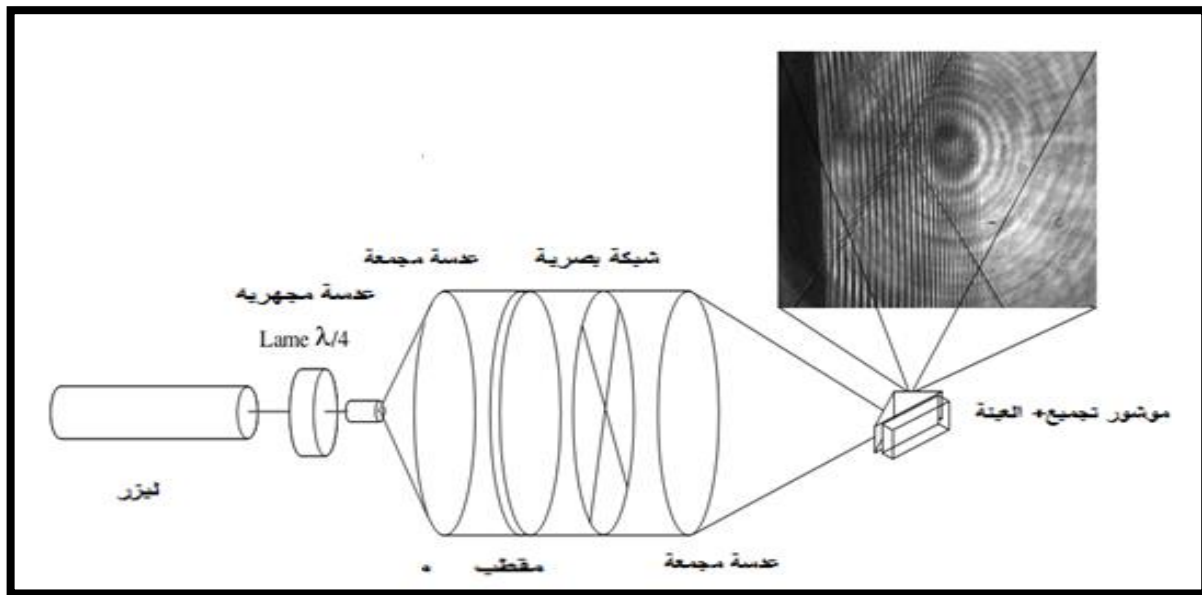
المؤشر يمتلك قرينة انكسار مرتفعة جدا مقارنة بالعينة وذلك لتحقيق الانعكاس الكلي.



الشكل(6-I): الارتباط بصري بين الموشور و الموجه المستوي [6].

2-4-I وصف التركيب التجريبي لمطيافية M-lines :

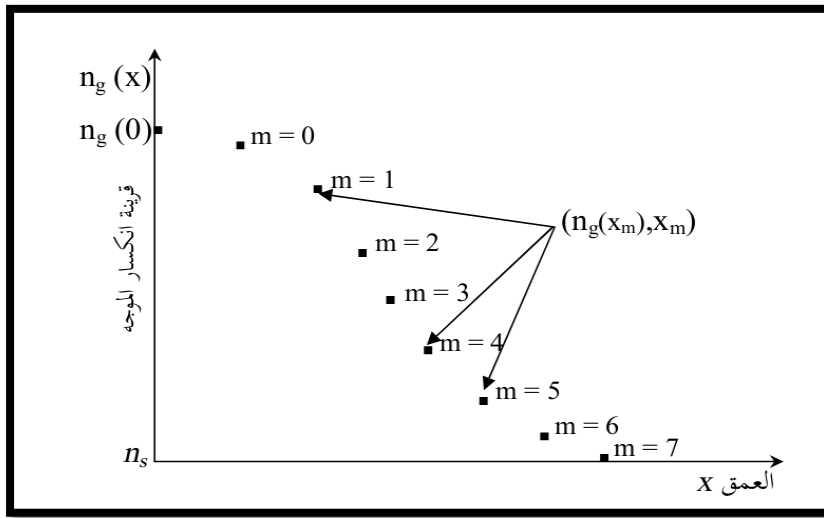
عند إرسال حزمة ليزرية بطول موجي وحيد من مصدر ليزري لغاز ما، تمر هذه الحزمة من عدسة مجهرية تعمل على تعريضها، لتزد العدسة المجمعة (Lentille convergente) التي تعمل على تجميعها ثانية لتلج إلى المقطب (Polarimètre) الذي يعمل على استقطاب الحزمة الواردة إليه (TE, TM)، بعدها تقع الحزمة المستقطبة على العدسة المجمعة التي تعمل على تجميعها في قاعدة الموشور الموضوع مع العينة وسط مقياس للزوايا (Goniomètre) مزود بشاشة تسمح بعرض الحزمة المنعكسة و بالتالي الخطوط المظلمة [6].



الشكل(7-I): التركيب التجريبي لمطيافية M-lines [6].

انطلاقاً من هذه النتائج وضع كل من Wentzel-Kramer-Brillouin خوارزمية تمكن من إيجاد قيمة قرينة السطح لحل علاقة التبدد (10-I) عددياً من أجل إيجاد جميع قيم العمق x_m للأنماط المثارة المرافقة لقيم القرينة الفعالة $n_g(x_m)$ المجموعة بطريقة M-lines، ومن ثم رسم بيان القرينة كما هو موجود في الشكل (8-I) أما علاقة التبدد في الموجه الضوئي المستوي ذو القرينة المتدرجة، والتي تشمل ضمناً الموجه ذي القرينة القافزة حيث تعطى كما يلي [2]:

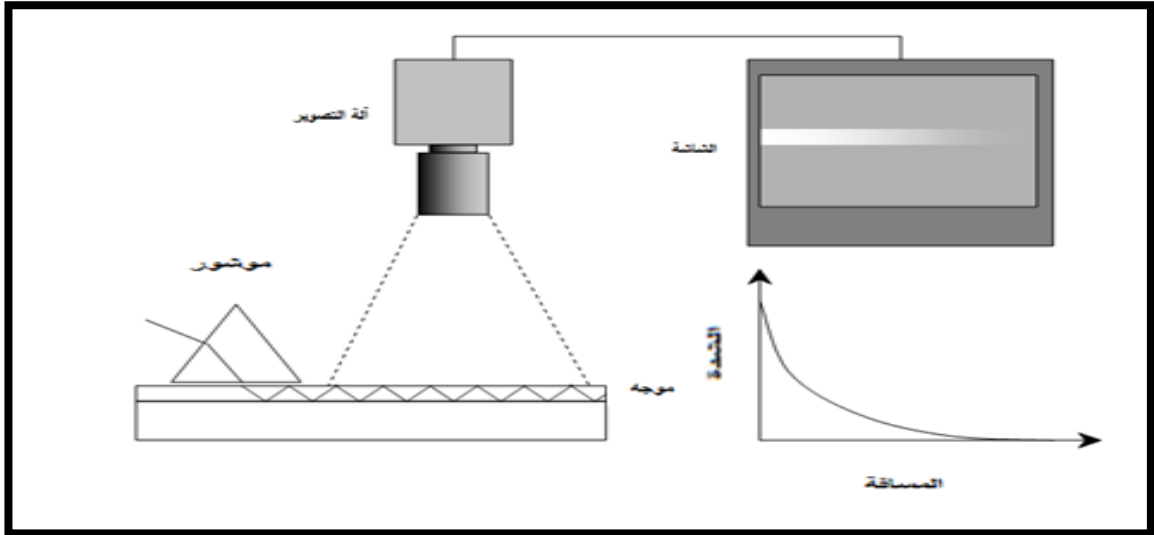
$$\int_0^{x_m} \sqrt{(n_g(x))^2 - (n_g(x_m))^2} dx = \frac{\lambda(4m+3)}{8} \quad (12-I)$$



الشكل (8-I) : بيان القرينة المعين بطريقة M-lines [2].

3-4-I إظهار بيان قرينة الانكسار لموجه بطريقة قياس التخميد : mesure d'atténuation

التقنية التي سنقوم باستعمالها لتحديد التخميد الضوئي في الموجه وذلك بقياس التخميد للضوء المنتشر على السطح وذلك بعلاقة تناسب شدة ضوء الموجه، حيث أن حقن الضوء يجرى وفقاً لمطيافية M-lines الموصوفة سابقاً أما الضوء المنتشر يصور بمساعدة آلة تصوير CCD عالية الدقة (Spot Tnsight) مجهزة لهذا الغرض، ويكون سطح المنطقة المصورة في حدود بعض السنتمترات المربعة، الشكل (9-I) يوضح التركيب التجريبي لهذه التقنية [6].



الشكل (9-I): التركيب التجريبي لطريقة قياس التخميد [6].

تناقص شدة الإضاءة بدلالة المسافة المقطوعة يعطى بالعلاقة [6]:

$$\frac{I(x)}{I_0} = e^{-\alpha x} \quad (13-I)$$

حيث:

α : معامل التخميد وحدته (cm^{-1}).

I_0 : قيمة الشدة الابتدائية .

5-I طرق تصنيع الموجات الضوئية المستوية:

صناعة موجات الضوئية المستوية تكون عادة وفق مبدئين :

1- تغيير قرينة الانكسار المادة المكونة لسطح الموجه وذلك بتغيير بعض من خصائصها خاصة الأيونية منها وللوصول إلى ذلك يمكن استعمال عدة تقنيات من بينها: تقنية الانتشار الأيوني، التبادل الأيوني، الزراعة الأيونية .

2- ترسيب طبقات رقيقة قرينة انكسارها أعلى من قرينة انكسار الموجه وذلك باستعمال إحدى التقنيات التالية: تقنية النمو البلوري، محلول-هلام (Sol-gel)، طريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD...الخ[6].

وفي ما يلي سنتعرف على البعض منها إلا أن التقنية التي سنقوم بدراستها والعمل بها في هذا البحث هي تقنية التبادل الأيوني .

1-5-I تصنيع الموجات عن طريق تغيير قرينة الانكسار:

وهي تقنيات تعتمد على مبدأ واحد وهو رفع قيمة قرينة انكسار الطبقة السطحية للموجه بغرض حبس و توجيه الأمواج الكهرومغناطيسية، من بينها:

1-1-5-I تقنية الانتشار الأيوني diffusion d'ions :

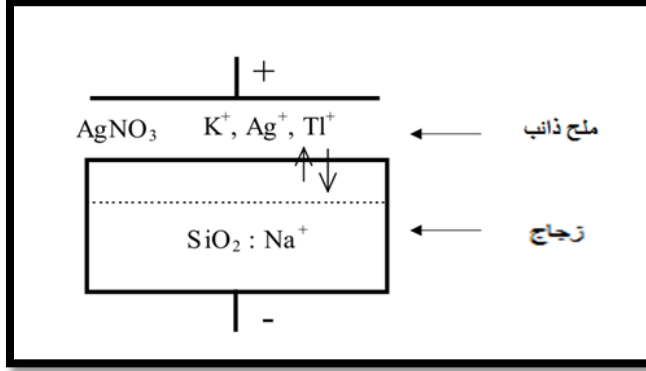
كانت أولى الموجات المحضرة في المخبر مصنعة من $LiNbO_3$ و $LiTaO_3$ وذلك باستخدام طريقة الانتشار الخارجي "outdiffusion" التي تعتمد ببساطة على تسخين المادة عند درجة حرارة تصل إلى $1000(°C)$ في الهواء عند هذه الحرارة يتم فصل أكسيد الليثيوم (LiO_2) على السطح يرافقه زيادة سريعة لقرينة الانكسار غير عادي ($\Delta n=0.005$) بينما هذه التقنية تم إهمالها عند ظهور انتشار التيتان أو تقنية التبادل البروتوني [6] .

2-1-5-I تقنية التبادل الأيوني Echange d'ions :

المبدأ الأساسي الذي تقوم عليه تقنية التبادل الأيوني يتمثل في الفعل الذي يمكن من استبدال بعض الأيونات من الشبكة الزجاجية بأيونات أخرى مختلفة عنها مثل: استبدال ايونات الصوديوم Na^+ بأيونات الفضة Ag^+ هذا التبادل يكون ممكن بظاهرة الانتشار بين الوسط المعطي و الزجاج في منطقة التبادل كما هو موضح في الشكل (I-10). وبهذا التبادل ستتغير خواص الزجاج وينجر عن ذلك خاصة تغيرا في قرينة الانكسار لتسمح باستعمالها للتوجيه الضوئي و أكثر من ذلك تغيرات قرينة الانكسار سترتفع وستساعد أكثر في إعطاء موجات أحادية النمط [7]، هناك صنفان من هذه التقنية وهما :

3- التبادل البروتوني Echange protons .

4- التبادل الأيوني Echange d'ions .



الشكل(10-I): مبدأ عمل تقنية التبادل الأيوني.

I-5-1-3 تقنية الزرع الأيوني (Implantation ionique):

هذه التقنية تعتمد على الزرع في عمق محدد بدقة من سطح الموجه لطبقة شائبة وذلك لإنقاص قرينة الانكسار الضوئية وتسمح كذلك بتوجيه الأمواج، الزرع يكون لمختلف الأيونات مثل: (Ne^+ , He^+ , B^+ , N^+) وذلك يدل على أنه يمكن إعطاء فرق لقرينة الانكسار يفوق 0.1 هذه التقنية لها ايجابيات مثل أنها تسمح بتحقيق وصناعة سريعة للموجه الضوئي وبتنوع كبير لطبقة الموجه لكن العيب الموجود هو أن الإشعاعات التي تعبر طبقة الموجه تنقص بشكل كبير من إمكانية التوجيه [6].

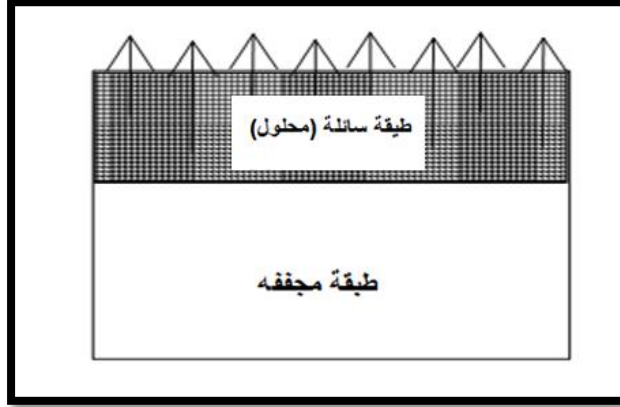
I-5-2 تصنيع الموجهات بعملية الترسيب:

I-5-2-1 تقنية الترسيب والتفتيت (الاقتلاع) بالليزر (PLD) :

هذه التقنية تسمح بنمو بلوري لطبقة خفيفة أعلى طبقة الموجه تحت درجة حرارة منخفضة وذلك عند إرسال حزمة ليزر مكثفة على سطح الموجه، بحيث تكون ذات شدة عالية تمكنها من اقتلاع بعض الذرات المتواجدة على سطح الركيزة بعد التبخير ثم تكثيف الجسيمات المؤينة والتي لها طاقة حركية عالية على سطح الركيزة المسخنة وهكذا نتحصل على طبقة رقيقة قرينة انكسارها أعلى من قرينة انكسار طبقة الموجه [6].

I-5-2-2 تقنية الترسيب محلول-هلام (Sol-gel):

تسمح هذه التقنية بتشكيل طبقات رقيقة ذات نوعيات جيدة لكن المشكلة هنا أن تشكل المتعدد البلوري يزيد كثيرا من وزن الموجه المصنع [6].



الشكل (11-I) : المبدأ العام لتقنية محلول-هلام Sol-gel.

I-5-2-3 تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD:

تسمح هذه التقنية بتشكيل طبقة رقيقة على سطح الموجه بحيث تكون قرينة انكسارها أعلى من قرينة انكسار طبقة الموجه، وذلك انطلاقاً من تفاعل الطور الغازي مع هذا السطح المسخن تحت درجة حرارة بين ($200c^{\circ}$ - 600) وضغط منخفض، وهذا التفاعل يعتمد أساساً على طبيعة والتركيب الكيميائي للسطح إضافة إلى تدفق الغاز [6].

I-6 خلاصة :

لقد تطرقنا في هذا الفصل إلى آلية انتشار الضوء في الموجه الضوئي وذلك بدراسة كل ما يتعلق بانكسار و انعكاس الضوء في الأوساط العازلة، كما عرفنا الموجه الضوئي وذكرنا أنواعه حيث صنفناها إلى صنفين حسب شكلها الخارجي و حسب بيان قرينة انكسارها. كما لفتنا الانتباه إلى بعض الطرق التجريبية التي تستعمل لتحديد قرينة الانكسار مثل مطيافية M-lines و طريقة قياس التخميد وفي الأخير ذكرنا ببعض الطرق التي تستعمل لتصنيع الموجات الضوئية. أما في الفصل الموالي سنتطرق للمادة الأساسية التي تتشكل منها الموجات الضوئية ألا وهي مادة الزجاج.

الفصل الثاني

الزجاج الأوكسيدي

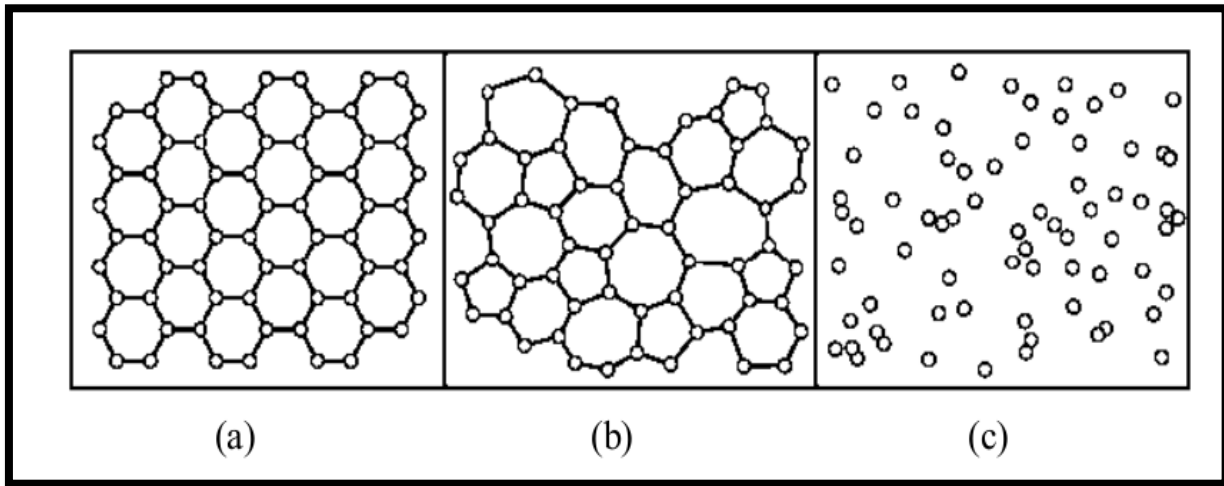
II- الزجاج الأكسيدي

تمهيد:

عرضنا في الفصل السابق موضوع الموجات الضوئية المستوية والتي تتكون أساسا من مادة الزجاج بمختلف أنواعها وهي تتحكم في تقنية عملها وصنعها أيضا، ولهذا يجب علينا أولا التعرف على هذه المادة وطرق صنعها وبنيتها كما يجب التعرف على أنواعها و أهم خصائصها التي تتحكم في خصائص الموجه و مدى فعاليتها في عكس الأمواج الكهرومغناطيسية و تأثيرها في نقل الإشارات الضوئية، مثل الخصائص الضوئية كالشفافية و قرينة الانكسار... الخ، الخصائص الحرارية و الخصائص الكيميائية التي نحتاجها لتحديد شروط استخدام تقنية تصنيع الموجه (التبادل الأيوني) مثل الناقلية الكهربائية، معامل التمدد الحراري، التركيز... الخ .

II-1 تصنيف المواد في الطبيعة :

تتواجد المادة في الطبيعة عموما على ثلاث أشكال غازية، سائلة أو صلبة وهناك قسمين أساسيين للمواد الصلبة متبلورة وأمورفية (عشوائية)، والذي يميز كل شكل عن الآخر هو ترتيب النماذج المكونة له [8].
وكمثال عن ذلك يوضح الشكل (II-1) أهم حالات المادة حيث يتبين الفرق بينها في ترتيب بنيتها:



الشكل (II-1): الترتيب الذري لـ: (a) البنية الصلبة البلورية (b) البنية الصلبة الأمورفية (c) البنية الغازية [8] .

II-2 تعريف الزجاج:

الزجاج هو عبارة عن مادة أمورية أي غير بلورية، لا تملك نفس الدورية على مسافات بعيدة، تتميز بظاهرة التحول الزجاجي عند التبريد السريع للسائل فوق منصهر [7-8].

II-3 بنية الزجاج الأكسيدي :

يمكن تصنيف الزجاج إلى ثلاث عائلات وهي الزجاج الأكسيدي، الزجاج الهالوجيني و الزجاج الغلايكوجيني، العناصر سهلة التزجيج عادة ما تكون عناصر غير معدنية وتنتمي للمجموعات IIIA و IVA و VA من الجدول الدوري (Si, B, As, Ge, P)، هذه العناصر يمكن أن ترتبط بعنصر الأكسجين من أجل تشكيل زجاج أكسيدي أو العناصر الهالوجينية IIIA أو الفلور لينشكل الزجاج الهالوجيني [2].

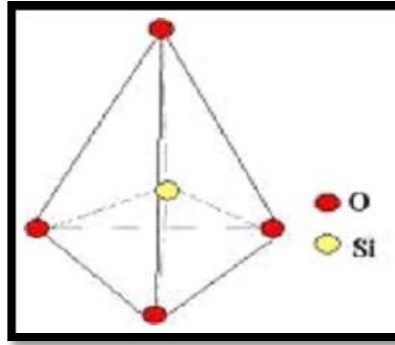
سنركز في دراستنا على الزجاج الأكسيدي حيث تعتمد بنية الزجاج الأكسيدي على طبيعة و نسبة الأكسيد المكونة له إذ ينقسم إلى قسمين الزجاج الأكسيدي البسيط و المركب.

II-3-1 الزجاج الأكسيدي البسيط:

يتكون عادة من أكسيد واحد فقط، حيث يكون غالبا من الأكاسيد ذات الصيغ الكيميائية التالية : (AO_2, A_2O_3, A_2O) . أما الكاتيون (cation) فهو عادة ما يكون أحد العناصر التالية: (P, Ge, As, B, Si) هذه الأكاسيد تشكل متعددات وجوه (polyèdre) و ترتبط فيما بينها بواسطة قممها وفق ترتيب عشوائي وهذا ما يشكل الشبكة الزجاجية.

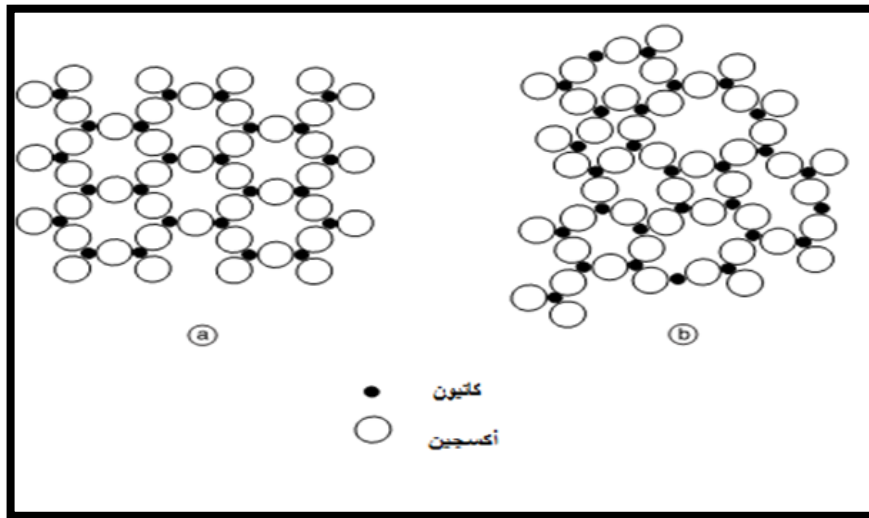
لقد حاول العديد من العلماء دراسة بنية الزجاج و وضعوا في ذلك عدة فرضيات أما الفرضية التي لامست الواقع ومعطيات التجارب هي فرضية العالم "Zachariasen" الذي قام بملاحظة الأطياف الناتجة عن انعراج الأشعة السينية للزجاج، فأشار إلى أنه يتكون من مجموعة من الجزيئات الكبيرة ترتبط فيما بينها لتشكل شبكة ذرات عشوائية، هذه الشبكة ثلاثية الأبعاد هي المسؤولة على اللزوجة المرتفعة للسائل فوق منصهر [10].

وقد ركّز "Zachariasen" على الأكاسيد المشكلة للزجاج التي يكون ميلانها للتبلور ضعيف، وقد وصل إلى أن زيادة الطاقة الداخلية مقارنة بالبلور تكون محدودة، و أن الترتيب الذري في الزجاج و البلور متشابهان، كما انه لاحظ أن البلورات الأيونية تعطي بالضرورة و بسهولة زجاج ذو بنية جد مفتوحة [10]. الكاتيون (A) الصغير يحمل شحنة كبيرة ويكون عموما محاط بالأكسجين ليشكل بذلك متعدد وجوه الذي يشارك قممه مع متعددات الوجوه المجاورة كما هو موضح في الشكل (II-3).



الشكل(II-3): نموذج لمتعدد الوجوه في زجاج السليس [7].

وقد اعتبر العالم أن هذه الأكاسيد لها نفس البنية سواء على شكلها البلوري أو الزجاجي إلا أن هناك اختلاف في طريقة التوزيع حيث إذا كان مثلاً أكسيد A_2O_3 على شكل بلوري في بعدين والترتيب الذري للبلور وفي الزجاج سيكونان كما في الشكل (II-4)، حيث يلاحظ أن الشكلين يتكونان من نفس البنية AO_3 مرتبطة بقممها، و الاختلاف الوحيد يكون في الزاوية A-O-A حيث أنها لا تكون ثابتة في الزجاج [10].



الشكل (II-4): الفرق بين البنية البلورية (a) و اللا بلورية للزجاج (b) [10].

II-3-1-1 قواعد "Zachariasen" لتشكيل الزجاج الأكسيدي :

لقد تمكن هذا العالم من خلال هذه المقارنة (المقارنة بين الأكاسيد المتبلورة و الأكاسيد الزجاجية) والتي تملك نفس القواعد البنوية أن يضع شروطاً ينبغي أن تحققها متعددات الوجوه الأكسيدية كي تشكل بنية زجاجية عند تجمعها تدعى قواعد "Zachariasen" وهي كالآتي [2]:

1- يكون عدد الجوار الأقرب الكاتيون صغيراً ثلاثة أو أربعة .

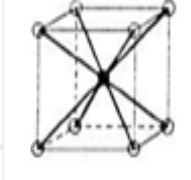
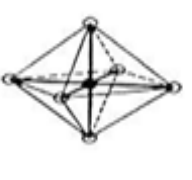
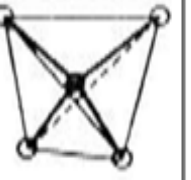
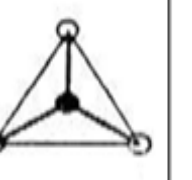
- 2- كل أكسجين لا يمكنه الارتباط بأكثر من كاتيونين.
 - 3- تشترك متعددات الوجوه برؤوسها فقط لا بأحرفها ولا بوجودها.
 - 4- كل متعدد وجوه له على الأقل ثلاثة رؤوس مشتركة مع متعددات الوجوه الأخرى.
- هذه الشروط مستوفاة من أجل الأكاسيد ذات الصيغ A_2O_3 ، AO_2 ، A_2O_5 وهي أكيدة لتشكيل زجاج الأكاسيد التالية: SiO_2 ، B_2O_3 ، P_2O_5 .

II-3-1-2 العلاقة بين قطر الكاتيون و العدد التناسقي:

لإيجاد الأكاسيد التي تحقق القاعدة الأولى "Zachariasen" ومجموع الذرات المحيطة به، يجب التطرق لهندسة العناصر التي من خلالها تحدد العدد التناسقي الذي يوافقها، لذا يجب حساب النسبة بين أنصاف أقطار الكاتيونات و الأنيونات حيث يصبح الكاتيون على اتصال مع الأنيونات الأقرب. في الجدول الموالي لقد ذكرنا الحالات أين يكون العدد التناسقي 3، 4، 6 أو 8.

فمثلا في حالة ثلاث أيونات أكسجين O نصف قطرها $R_O=1.32A$ ، بارتباطها المتراص و المستقر في ما بينها تكون مثلثا بحيث يمكن للفراغ المثلثي أن يحوي كاتيون A بنصف قطر ذري $R_A=1.52A$ وبعدهد تناسقي $Z=3$ ، في هذه الحالة لمتعدد الوجوه شكل مثلثي يعبر عنه بالصيغة AO_3 حيث النسبة القطرية $R_A/R_O=0.115$ يحافظ متعدد الوجوه على هذا الشكل حتى النسبة $R_A/R_O=0.225$ بعدها يتخذ متعدد الوجوه شكل رباعي وجوه هرمي كشكل مستقر جديد صيغته AO_4 ، أي بعدد تناسقي $Z=4$ ويستمر على ذلك حتى النسبة $R_A/R_O=0.414$ ، ثم يأخذ شكل ثماني وجوه متناظر صيغته AO_6 وهكذا دواليك إلى غاية الوصول إلى النسبة $R_A/R_O=1$ [10,2]. ما أشير إليه في هذه الفقرة موضّح في الجدول (1-II).

الجدول (1-II) : يوضح العلاقة بين البنية الهندسية و العدد التناسقي و أنصاف أقطار الكاتيون (بالاعتماد على [10]).

سداسي وجوه Hexaèdre	ثماني وجوه Octaèdre	رباعي وجوه Tétraèdre	شكل مثلثي Triangle	القيم
				
8	6	4	3	العدد التناسقي
1.37 0.732	0.732 0.414	0.414 0.225	0.225 0.15	الدنيا $\frac{R_{cation}}{R_{anion}}$ العظمى
1.93 1.03	1.03 0.58	0.58 0.315	0.315 0.21	الدنيا R_{cation} العظمى
Cd ⁺² 1.03 Ca ⁺² 1.14 Na ⁺ 1.16 Sr ⁺² 1.32 Pb ⁺² 1.33 Ba ⁺² 1.49 K ⁺ 1.52 Rb ⁺ 1.66 Cs ⁺ 1.81	P ⁺³ 0.58 As ⁺³ 0.72 Sb ⁺³ 0.74 Ti ⁺⁴ 0.74 Nb ⁺³ 0.78 V ⁺³ 0.78 Mg ⁺² 0.86 Zn ⁺² 0.88 Li ⁺ 0.90 Sb ⁺³ 0.90	P ⁺³ 0.31 Si ⁺⁴ 0.40 Be ⁺² 0.41 As ⁺³ 0.47 V ⁺³ 0.49 Al ⁺³ 0.53 Ge ⁺⁴ 0.53	B ⁺³ 0.25	أنصاف أقطار الكاتيون

2-3-II الزجاج الأكسيدي المركب:

الزجاج المركب هو عبارة عن شبكة تتكون من أكسيدين فأكثر من الأكاسيد A₂O₃، A₂O₅، AO، A₂O بنسب متفاوتة ووظائف مختلفة ولقد صنف Zachariasen الأكاسيد من حيث وظائفها في الشبكة الزجاجية إلى ثلاث أصناف هي [2]:

1- أكاسيد مشكلة للشبكة الزجاجية (Des oxides formateurs du réseau vitreux) .

2- أكاسيد مغيرة للشبكة الزجاجية (Des oxides modificateurs du réseau vitreux) .

3- أكاسيد وسطية (Des oxides intermediaries) .

الجدول (2-II) يلخص هذا التصنيف ويبين العناصر المتضمنة في كل صنف إضافة إلى كهروسالبية كل كاتيون .

الجدول (2-II): تصنيف " Zachariassen " لبعض الأكاسيد و كهروسالبيية كاتيونها [11] .

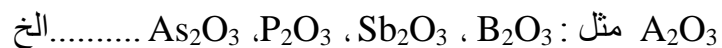
أكاسيد مشكلة		أكاسيد وسطية		أكاسيد مغيرة	
الرمز	كهروسالبيية الكاتيون	الرمز	كهروسالبيية الكاتيون	الرمز	كهروسالبيية الكاتيون
SiO ₂	1.8	Al ₂ O ₃	1.5	Li ₂ O	1
B ₂ O ₃	1.9	PbO	1.8	Na ₂ O	0.9
P ₂ O ₅	2.1	ZnO	1.5	K ₂ O	0.8
GeO ₂	1.8	CdO	1.4	Rb ₂ O	0.8
As ₂ O ₅	2	TiO ₂	1.5	Cs ₂ O	0.7
As ₂ O ₃	1.6			CaO	1
V ₂ O ₅	2			La ₂ O ₃	1.2

II-3-2-1 الأكاسيد المشكلة للشبكة الزجاجية:

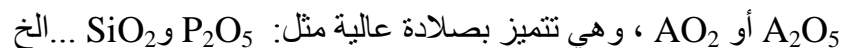
هي الأكاسيد التي تشكل البنية القاعدية للشبكة الزجاجية للزجاج المركب [2] ، أو هي الأكاسيد التي تتكون من كاتيونات لها كهروسالبيية عالية جدا كما هو موضح في الجدول (2-II)، حيث تكون الروابط بين هذا الكاتيون و الأكسجين تكافؤية، حيث تتميز هذه الأكاسيد بطاقة ربط كبيرة وهو ما يوضحه الجدول (3-II)، ودرجة ذوبان عالية جدا، قد تفوق 1700°C في حالة زجاج السليس النقي.

وتصنف هذه الأكاسيد من حيث بنيتها الفراغية إلى صنفين [2]:

❖ أكاسيد ذات هندسة بنيوية مستوية : تكون متعددات الوجوه فيها ثلاثية ذات الصيغة الكيميائية



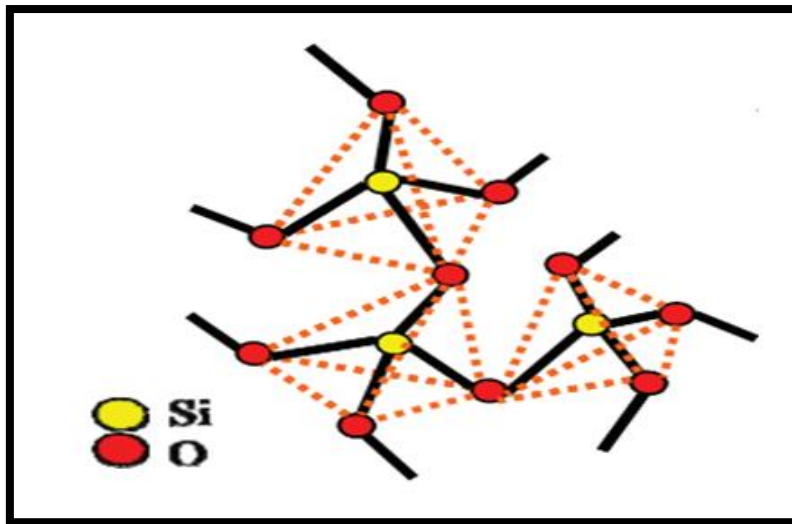
❖ أكاسيد ذات بنية هندسية فضائية: تتشكل من متعددات وجوه رباعية هرمية صيغتها الكيميائية



الجدول(II-3): طاقة الربط لبعض الأكاسيد المشكلة [2].

العنصر A في الأكاسيد A_xO_y	تكافؤ العنصر A	العدد التناسقي (Z) Coordinance	طاقة الربط (A-O) (K.cal/mol)
Si	4	4	106
B	3	4-3	119-89
Ge	4	4	108
P	5	4	111-88
As	5	4	70-89
V	5	4	90-112

يعد الزجاج السيليكاتي من أهم أنواع الزجاج الأكسيدي المستعمل صناعياً، يتكون أساساً من أكسيد السيلسيوم SiO_2 الذي له بنيتان مختلفتان، إحداهما بلورية مثل (الكوارتز) و الثانية متزججة مثل (السلييس)، كل هذه المواد تتشكل انطلاقاً من رباعي الوجوه SiO_4 الذي تكون قممه مترابطة بواسطة ذرات الأكسجين (الأكسجينات الجسرية Pontants) و الشكل يوضح كيفية هذا الترابط [11].



الشكل (II-5): ترابط رباعيات الوجوه بواسطة الأكسجينات الجسرية [11].

عند إضافة أكسيد مشكل مثل Rb_2O للسلييس فإن الأكسجينات المضافة ستدخل و تشارك في تشكيل الشبكة، حيث ستقوم بحثها على إحداث انقطاعاً في بعض الروابط وبهذه العملية سيتشكل الزجاج، و الشبكة الأولية سيحدث لها انحلالاً تدريجياً كما انه و لأسباب الكترولستاتيكية ستظهر الكاتيونات ساكنة

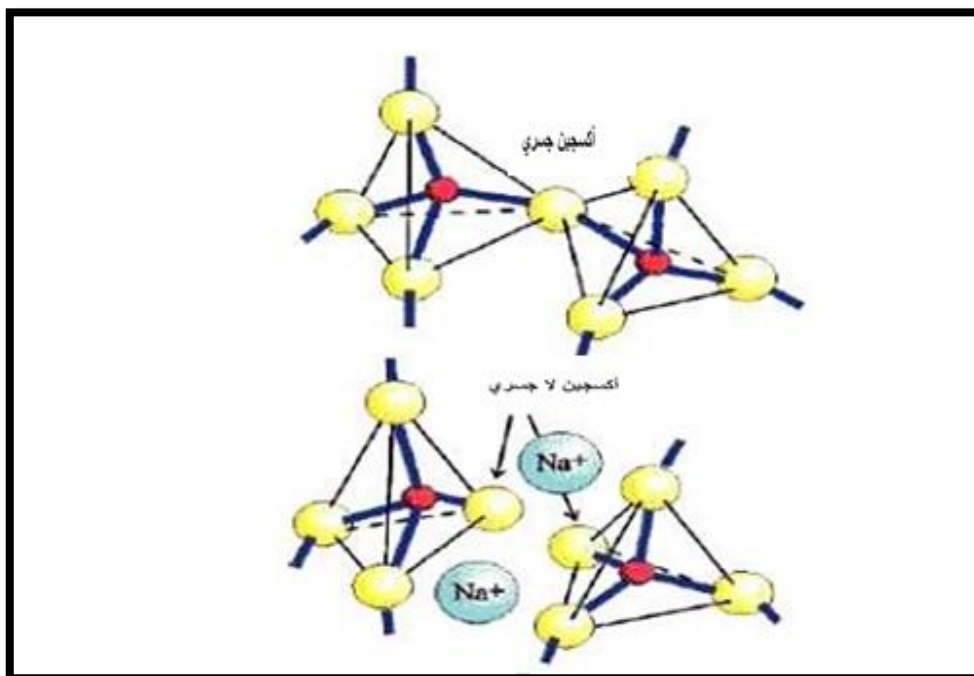
بالقرب من بعض الروابط المفككة ومنه يمكننا تصنيف الأكسجينات إلى صنفين: أحدهما تربط بين كل ذرتين من السيلسيوم وتسمى أكسجينات جسرية (Pontants) و الأخرى تربط ذرة سيلسيوم واحدة و تسمى أكسجينات لا جسرية (non-pontants) [11].

II-2-2-3 الأكاسيد المغيرة للشبكة الزجاجية :

هي تلك الأكاسيد التي تدخل في الشبكة الزجاجية لتغير بنيتها، لغرض الحصول على خصائص فيزيوكيميائية معينة، وغالبا ما تكون أكاسيد المعادن القلوية ذات الصيغة الكيميائية مثل أكاسيد المعادن القلوية أو القلوية الترابية ذات الصيغة الكيميائية AO ، A_2O ... الخ

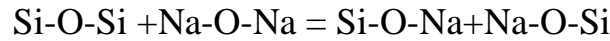
عند إدخال الأكاسيد المغيرة تقوم بكسر الروابط بين متعددات الوجوه في الشبكة الزجاجية لتحدث انحلالا فيها وتكون روابط أيونية، هذا الانحلال ينجم عنه تناقص في درجة الانصهار و كذلك تناقصا في اللزوجة.

وكمثال عن ذلك عند إدخال Na_2O تحدث تغيرات مهمة في بنية الشبكة الزجاجية في السيليس النقي وهذه التغيرات موضحة في الشكل (II-6)، حيث تتحول بعض الأكسجينات الجسرية التي تربط بين عنصرين مشكلين للشبكة إلى أكسجينات لا جسرية لتتغير بنيتها [2,7].



الشكل (II-6): فعل الأكاسيد المغيرة على الشبكة الزجاجية [12].

يعبر عن هذه العملية بالتفاعل البسيط التالي:



طاقة الربط لهذه الأكاسيد تعتبر ضعيفة مقارنة بطاقة الربط للأكاسيد المشكلة كما هو موضح في الجدول (4-II) التالي:

الجدول (4-II): طاقة الربط لبعض الأكاسيد المغيرة [2].

العنصر A في الأكاسيد A_xO_y	تكافؤ العنصر A	عدد جواره الأقرب (Z)	طاقة الربط (A-O) (K.cal/mol)
Na	1	8-6	15-20
K	1	8	13
Li	1	4-6	36- ?
Ca	2	8-6	43-32
Ba	2	8	33
Mg	2	6-4	37-55

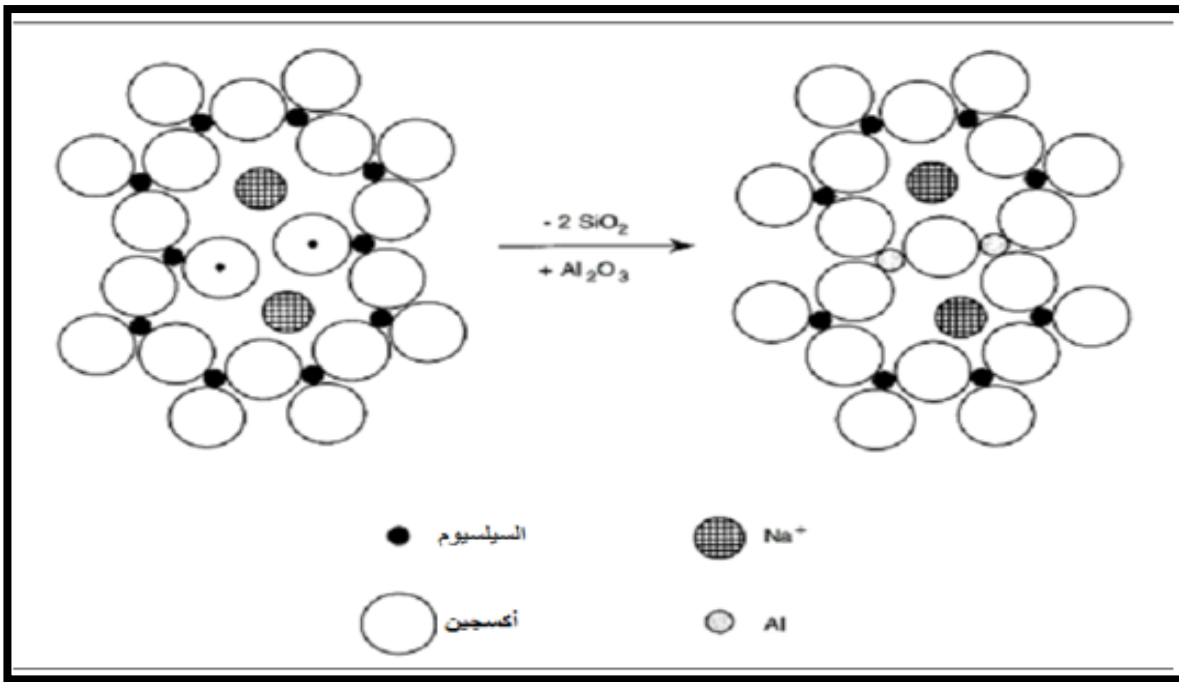
3-2-3-II الأوكاسيد الوسطية :

هي أكاسيد يمكن أن تلعب دور أكاسيد مشكلة كما يمكنها أن تلعب دور أكاسيد مغيرة ، وذلك متوقف على تركيبة الزجاج المضافة إليه ، وأهمها أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 ، Fe_2O_3 ، ZnO ، PbO ، ZrO_2 و TiO_2 .

نأخذ أكسيد Al_2O_3 كمثال لتوضيح الفكرة فهذا الأكسيد لا يتزجج بمفرده، إلا أنه عند إضافته إلى زجاج السيليس مثلًا فإن أيونات الأكسجين الجسرية لها استقطابية ضعيف لأيونات الألمنيوم Al^{+3} بسبب الفرق الكبير في الكهروسالبية بين ذرتي الأكسجين والألمنيوم وهو مالا نجده بين ذرتي الأكسجين و السيليسيوم، لذا تضطر أيونات Al^{+3} إلى تركيب مختلف (AlO_6) ، وعندها تصبح الشبكة لا زجاجية ويكون الأكسيد قد غير الشبكة لذا فهو مغير .

لكن لو أضيف أكسيد Al_2O_3 إلى زجاج سيليكات الصوديوم (NaO_2-SiO_2) مثلًا، فإن أيونات الأكسجين اللاجسرية تستقطب أيونات الألمنيوم Al^{+3} لتحل محل أيونات Si^{+4} فتضم أربعة أيونات

أكسجين إليها لتشكل التركيب البنيوي (AlO₄) ، حينئذ تصبح الشبكة الزجاجية متينة ويكون أكسيد قد لعب دور مشكل للشبكة الزجاجية [2].



الشكل (7-II): تمثيل توضيحي لتعويض Al₂O₃ بـ SiO₂ في زجاج سيليكات الصوديوم [7].

طاقة الربط بالنسبة للأكاسيد الوسيطة محصورة بين طاقة الربط للأكاسيد المشكلة و المغيرة وهو ما يوضحه الجدول (5-II) التالي:

الجدول (5-II): طاقة الربط لبعض الأكاسيد الوسيطة [2].

العنصر A في الأكاسيد A _x O _y	تكافؤ العنصر A	عدد جواره الأقرب (Z)	طاقة الربط (A-O) (K.cal/mol)
Al	3	4-6	53,67 - 101,79
Pb	2	6	39
Zn	2	4	72
Cd	2	6	-
Ti	4	6	73

4-II الخصائص الفيزيائية للزجاج :

بعد دراسة الخواص البنيوية للزجاج الأكسيدي سنعرض بعض الخواص الفيزيائية و الكيميائية التي تهتمنا في موضوع بحثنا.

1-4-II اللزوجة :

هي عبارة عن القوة الضرورية لنقل سطحين متوازيين أحدهما فوق الآخر بمسافة محددة و بسرعة معطاة، إذا كان كل من السطحين مساحتهما 1cm^2 ويقطعان مسافة 1cm و ذلك بسرعة 1cm/s ، فإن القوة الضرورية للنقل تكون 1dyne ، ومنه تعطى اللزوجة تحديدا بوحدة 1dyne.s.cm^2 وهو ما يعادل 1 Poise في نظام [13] (CGS).

باعتبار الزجاج سائلا مثاليا أو نيوتنيا، فإن معامل لزوجته η يعطى بالعلاقة :

$$\eta = \frac{d\gamma}{\tau dt} \quad (1-II)$$

حيث:

η : معامل اللزوجة، وحدته الدولية هي : pascalseconde بالنسبة للزجاج عادة ما تستعمل وحدة Poise حيث : $1\text{P} = 0.1\text{ p.s}$.

τ : إجهاد القص .

$$\frac{d\gamma}{dt} : \text{سرعة التشوه الزاوي (سرعة القص) [13].}$$

هناك عدة عوامل تؤثر على قيمة اللزوجة في الزجاج من بينها :

- علاقة اللزوجة بدرجة الحرارة :

تتأثر قيمة اللزوجة للزجاج بتغير درجة الحرارة حيث تكون اللزوجة كبيرة جدا عند درجات الحرارة المنخفضة وذلك لعدم وجود روابط متقطعة لكن عند الزيادة في درجة الحرارة تبدأ الروابط في الانكسار حينها تقل اللزوجة تدريجيا حيث تكون بطيئة في البداية ثم تتناقص بسرعة كبيرة عند لتعود بعدها إلى التناقص البطيء عند درجات الحرارة العالية، ويمكن رسم منحنى تغير اللزوجة بدلالة درجة الحرارة وذلك باستعمال العلاقة التجريبية التالية [13]:

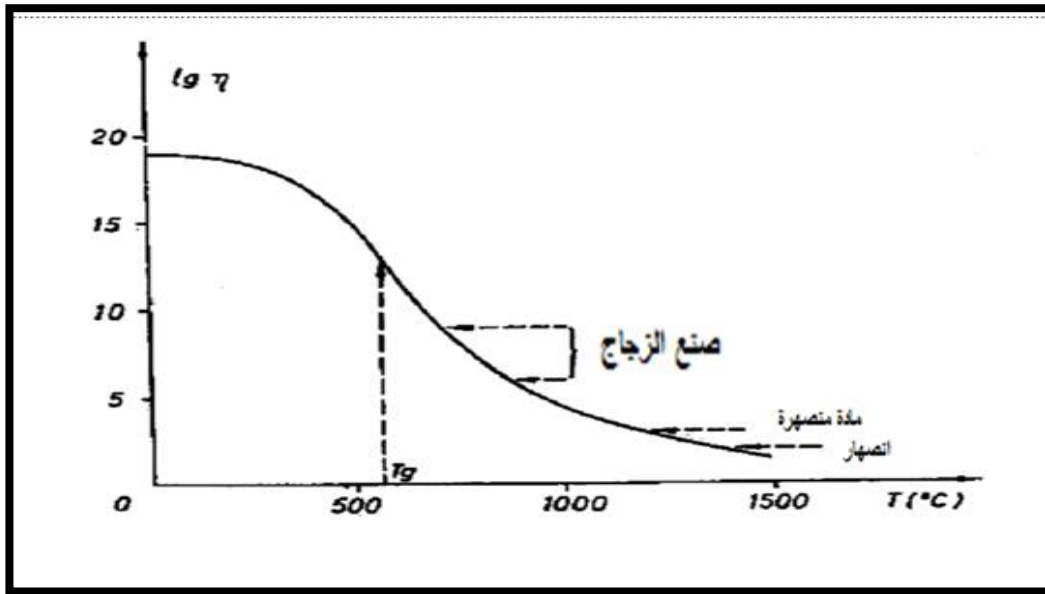
$$\lg \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (2-II)$$

حيث :

A ، B و T_0 هي وسائط تعين تجريبيا عند نقاط اللزوجة الثابتة للزجاج .

نقاط اللزوجة الثابتة هي نقاط يظهر فيها الزجاج خصائص بنيوية معينة أهمها [2]:

- نقطة درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g ، تقابل اللزوجة من 10^{13} حتى $10^{13.6}$ انطلاقا منها تبدأ رخاوة البنية الزجاجية.
- نقطة درجة حرارة littleton وهي تقابل اللزوجة $10^{7.6}$ عندها يصير الزجاج رخوا قابلا للنفخ.
- نقطة درجة حرارة الذوبان وهي T_f تقابل اللزوجة 10^2 عندها يبدأ الزجاج في الذوبان .



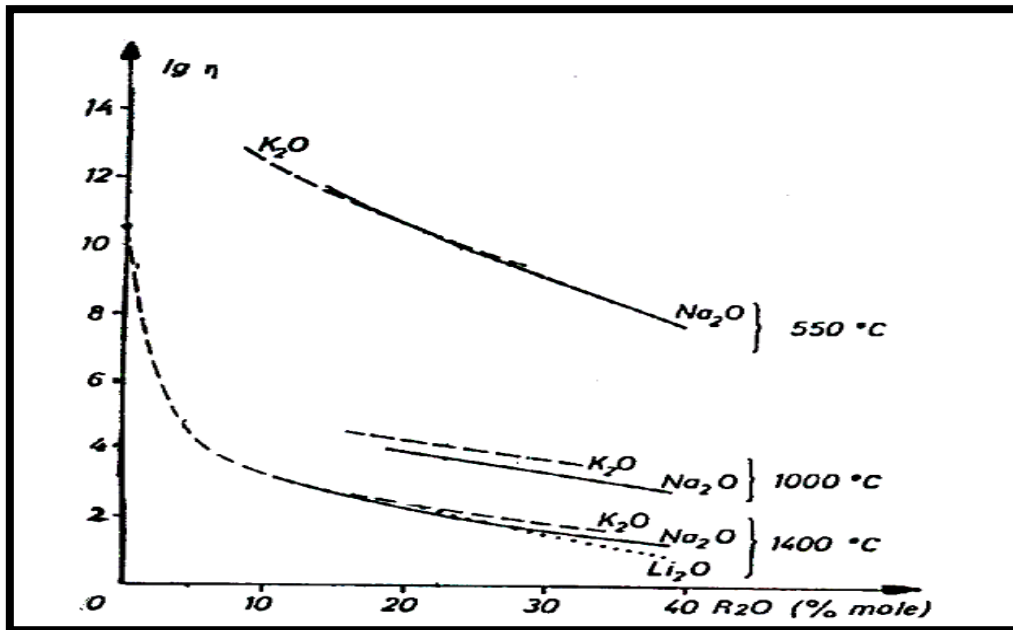
الشكل (8-II) : منحنى تغير اللزوجة بدلالة درجة الحرارة لزجاج صودوكالسيكي [13]

• علاقة اللزوجة بالمكونات :

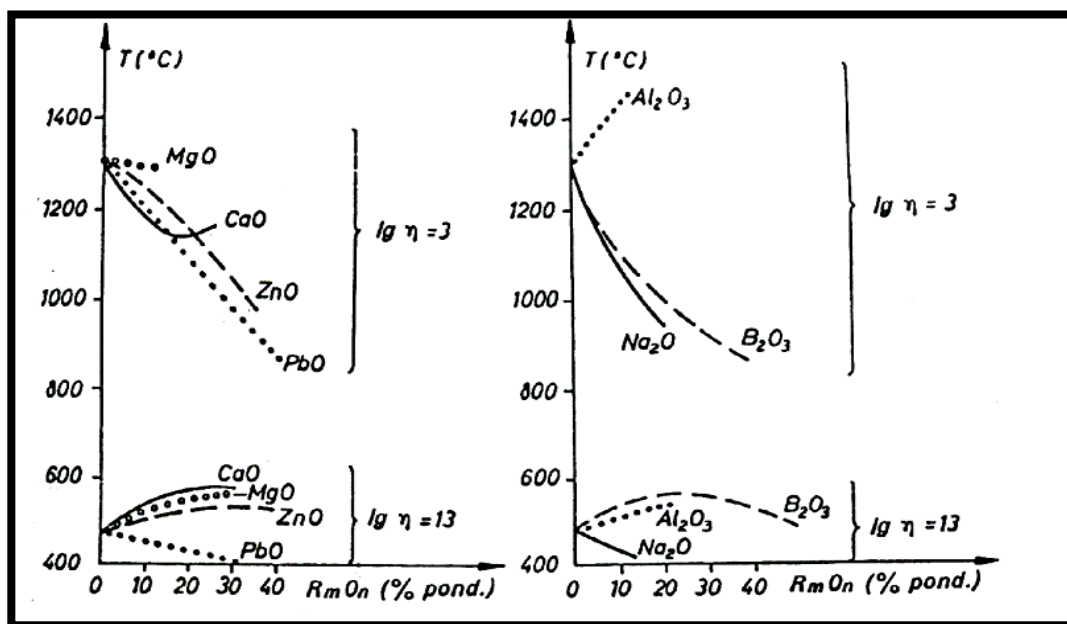
قيمة اللزوجة الكبيرة التي يتميز بها الزجاج ناتجة عن قوة الروابط الجسرية، لكن يمكن التغيير في قيمة هذه اللزوجة وذلك بإضافة الأكاسيد بنسب و أنواع مختلفة.

فمثلا عند إضافة أكاسيد المعادن القلوية أو المعادن القلوية الترابية، إلى زجاج السيليس فإنها تنخفض بصفة كبيرة في كل المجالات الحرارية. لكن عند إضافة المعادن القلوية أو القلوية الترابية إلى زجاج سليكاتي قلوي فإن لزوجته تنخفض عند درجات الحرارة العالية و ترتفع عند درجات الحرارة المنخفضة، ماعدا أكسيد الألمنيوم فهو يلعب دور أكسيد مشكل ولزوجته ترتفع في جميع المجالات الحرارية.

يمثل الشكلين (9-II) و (10-II) تغير حرارة الزجاج تبعاً لتغير النسبة الوزنية عند التعويض بأكاسيد أخرى عند قيم محددة للزوجات [2.12].



الشكل (9-II): تغير لزوجة زجاج سيليكاتي ثنائي تبعاً لتغير نسبة إضافة أكسيد المعدن القلوي [13].



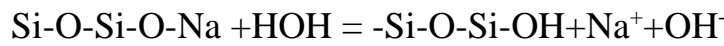
الشكل (10-II): تغير درجة حرارة الزجاج (82/18 'pondéral') (SiO₂- Na₂O) عند تعويض SiO₂ بأكاسيد أخرى عند قيم محددة للزوجات تبعاً لتغير النسبة الوزنية لإحلال الأكسيد المعوض [13].

II-4-2 الاستقرار الكيميائي:

الاستقرار الكيميائي (Durabilité chimique) هو قدرة المادة على مقاومة تأثير العوامل الجوية، والتي كثيرا ما تؤثر كمحاليل حمضية أو ملحية (قاعدية) أو كغازات... الخ.

بالرغم من كون الزجاج جسم صلب إلا أنه يمكن أن يتعرض لهجوم كيميائي ناتج من تفاعلات حمض-أساس، إذ يتم جزء كبير منه بواسطة بروتون أيون الهيدرونيوم أو جزيء الماء و الجزء الآخر بواسطة الكاتيون الذي يحويه.

يعتبر الزجاج السيليكاتي مكون من محاليل حمض ضعيف وأساس قوي يمكنه إذا إجراء تفاعل هيدروليكي يسمى عادة بالانحلال (Lixiviation) [10].



يتأثر عامل الاستقرار الكيميائي في الزجاج بعدة عوامل من بينها درجة الحرارة و طبيعة الزجاج... الخ.

• علاقة الاستقرار الكيميائي بدرجة الحرارة :

إن الطبيعة الحركية للهجوم الكيميائي على الزجاج هي التي تجعله يتأثر بدرجة الحرارة وذلك حسب العلاقة التالية:

$$A = A_0 \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (3-II)$$

حيث:

A_0 ، E_a ، A : الهجوم الكيميائي، ثابت، طاقة التنشيط على الترتيب.

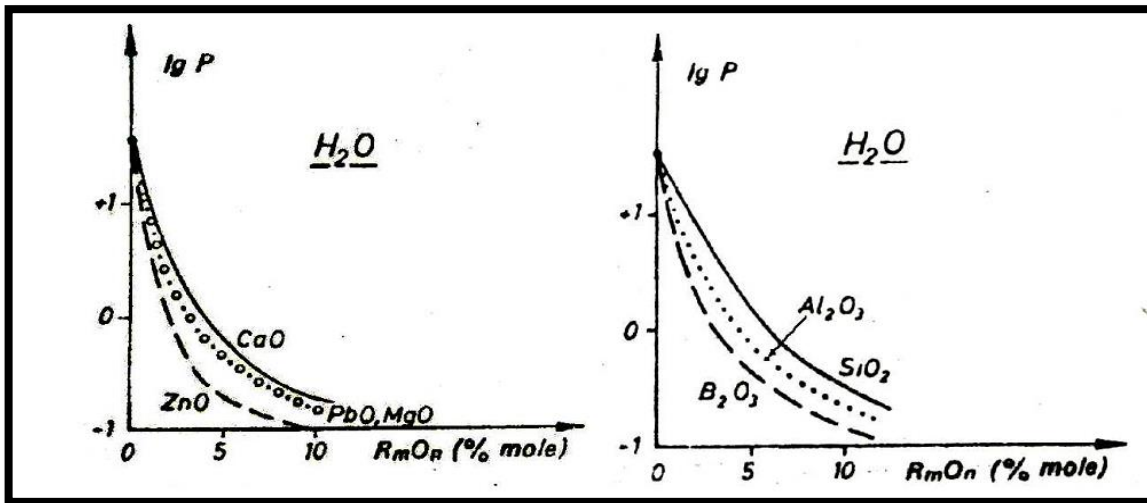
R ، T : هما على التوالي درجة الحرارة المطلقة و ثابت الغازات المثالية.

الهجوم الكيميائي يكون ضعيف نسبيا عند درجات الحرارة المنخفضة، إذ تكون عندها بعض أنواع الزجاج مستقرة كيميائيا، لكن عند رفع درجة الحرارة تزداد الإثارة الحرارية التي تعمل على تسريع التفاعل الكيميائي و بالتالي تقوية الهجوم [2].

• علاقة الاستقرار الكيميائي بالمكونات:

تتعلق حساسية الزجاج للهجوم الكيميائي بمدى متانة روابط الشبكة الزجاجية، فكلما كانت الشبكة تحوي روابط جسرية أكثر، كانت مقاومتها للهجوم الكيميائي أكبر أي أن الشبكة التي بها أكاسيد مشكلة

تتمتع باستقرار كيميائي كبير، و بالعكس في الشبكة التي بها أكاسيد مغيرة تكون مقاومتها للهجوم الكيميائي ضعيفة وذلك لأنها تتكون من روابط لا جسرية ضعيفة الربط [2].



الشكل (11-II): تغير النسب المئوية للضياح في الوزن بعد تعويض متساوي الجزيئات لـ Na_2O بأكاسيد أخرى في الزجاج ('pondéral') $(SiO_2 - Na_2O)(75/25)$ تبعاً لتغير النسبة المولية لإحلال الأكسيد المعوض، في حالة الهجوم الكيميائي بالماء [13].

3-4-II الناقلية الكهربائية النوعية:

ينتج التيار الكهربائي في الزجاج من انتقال حاملات الشحنة، إذ يمكن أن تكون هذه الأخيرة أيونات كأيونات المعادن القلوية في الزجاج السيليكاتي القلوي، كما يمكن أن تكون إلكترونات أو فجوات كالإلكترونات الحرة الناتجة عن الذرات المعدنية أو العناصر الانتقالية المتواجدة في الزجاج كالشوائب حيث تعطى الناقلية للنوع i حال تواجد الأليتين أو إحداهما [2] بالعلاقة:

$$\sigma_i = n_i q_i \mu_i \quad (4-II)$$

حيث:

σ_i ، q_i ، n_i : عدد حاملات الشحنة من النوع i في وحدة الحجم، شحنة النوع i ، الناقلية الكهربائية للنوع i على الترتيب.

μ_i : الحركة الكهربائية للنوع i .

تتعلق الناقلية الكهربائية النوعية الأيونية عموماً بدرجة الحرارة و تركيبة الزجاج [2].

• تأثير درجة الحرارة:

تؤثر درجة الحرارة على الناقلية وفقا للعلاقة التالية:

$$\lg \sigma = A - \frac{B}{T} \quad (5-II)$$

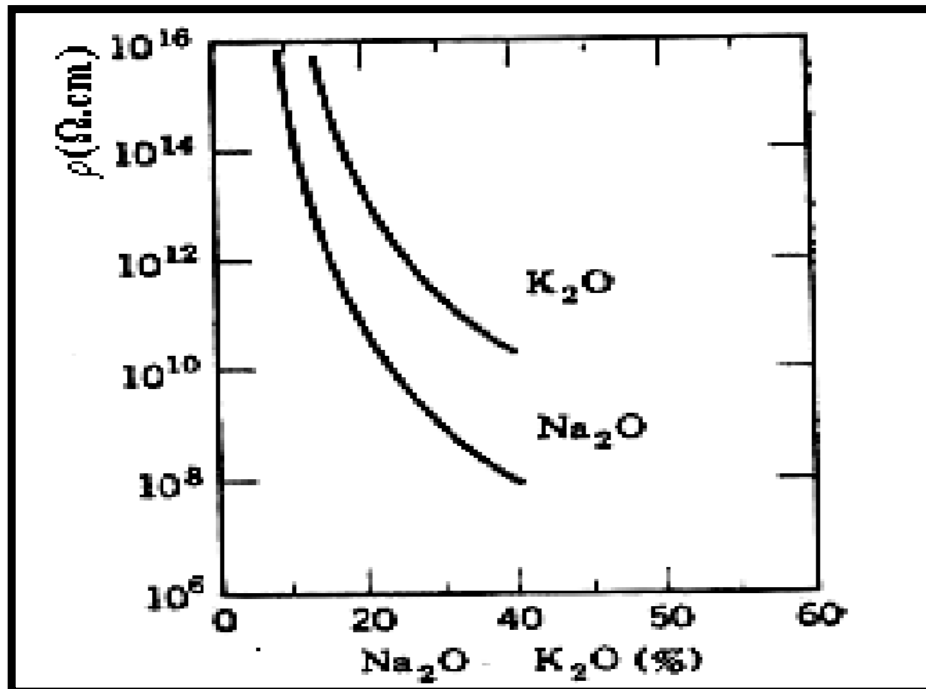
حيث:

A و B : ثابتان بالنسبة لدرجة الحرارة يعينان تجريبيًا.

تكون معظم أنواع الزجاج الأكسيدي عازلة كهربائيا عند درجات الحرارة المنخفضة حيث تكون ناقليتها من رتبة 10^{-17} إلى $10^{-5} (\Omega m)^{-1}$ ، لكن بزيادة درجة الحرارة تزداد الناقلية، فيمكن أن تصل بالنسبة للزجاج صودوكالسيكي إلى $10^{19} (\Omega m)^{-1}$ عند $1200[2]^\circ C$.

• تأثير المكونات :

تتغير ناقلية الزجاج بتغير مكوناته، فمثلا عند إضافة أكاسيد المعادن القلوية إلى زجاج سليسي فإن ناقلية تزداد وبالمقابل تنقص عازليته. يحدث ذلك بتفاوت بين المعادن القلوية مرده الاختلاف في حركية أيوناتها المرتبطة بقطر الأيون وقوة ربطه في الشبكة الزجاجية [2].



الشكل (12-II): تغير مقاومة الزجاج (SiO₂ - Na₂O) (82/18'pondéral) عن تعويض بأكاسيد أخرى، تبعا

لتغير النسبة الوزنية لإحلال الأكسيد المعوض [13].

• علاقة الناقلية بالانتشار الأيوني الذاتي:

تتعلق الناقلية مباشرة بالانتشار الأيوني الذاتي ويظهر ذلك من خلال علاقة Nernst-Einstein الآتية [2]:

$$\sigma = ne^2 \frac{D}{KT} \quad (6-II)$$

حيث:

σ ، n ، e : الناقلية الكهربائية، تركيز أيونات المعدن القلوي و شحنته على الترتيب.

D ، K ، T : معامل الانتشار الذاتي، ثابت بولتزمان، درجة الحرارة المطلقة على الترتيب.

القيمة التجريبية للناقلية المقاسة أكبر من القيمة النظرية التي تحسب بالعلاقة (5-II) بنسبة معينة تسمى نسبة « Haven »، وهي مرتبطة بتركيب الزجاج وتعطى بالعلاقة:

$$\sigma = ne^2 \frac{D}{HKT} \quad (7-II)$$

حيث يعطى معامل الانتشار الأيوني الذاتي بالعلاقة:

$$D = D_0 \exp(-E_0 / RT) \quad (8-II)$$

حيث:

D_0 : عامل التواتر ; E_0 : طاقة التنشيط ; R : ثابت الغازات المثالية; T : درجة الحرارة المطلقة.

4-4-II قرينة الانكسار:

قرينة الانكسار لمادة ما هي عبارة عن النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ على سرعته في هذه المادة، وفي حالة اعتبار المادة هي الزجاج تكون عبارة القرينة كما يلي [2]:

$$n = \frac{c}{c_v} \quad (9-II)$$

حيث:

n : قرينة انكسار الزجاج ; c : سرعة انتشار الضوء في الفراغ ; c_v : سرعة انتشار الضوء في الزجاج.

يعتبر الزجاج من الأوساط المشتتة للضوء، فقرينة انكساره n مرتبطة بالطول الموجي λ للضوء الوارد وفق العلاقة التالية :

$$D_v = dn / d\lambda \quad (10-II)$$

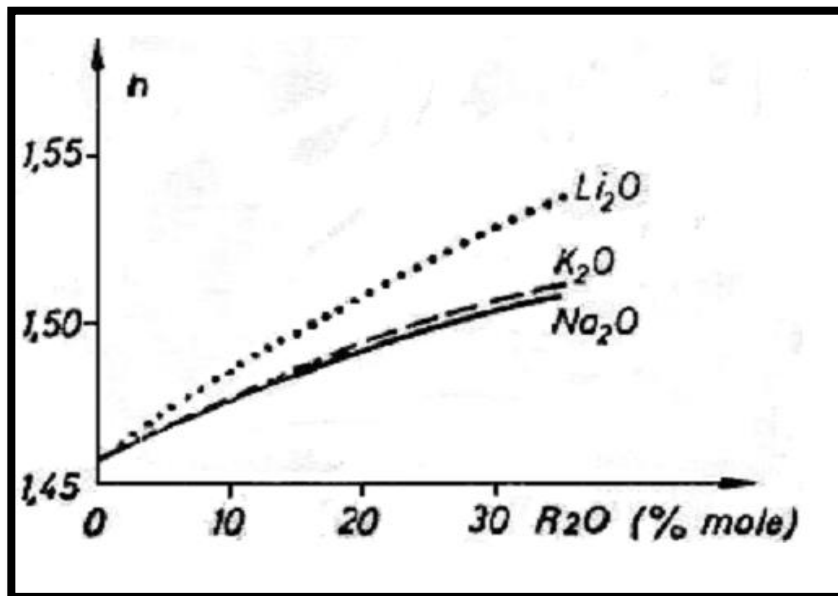
حيث:

D_v : معامل التشتت للزجاج [2].

• تأثير المكونات:

تعد قرينة انكسار زجاج السيليس ضعيفة و ذلك لضعف الاستقطابية الإلكترونية لأكسجيناته الجسرية، بينما إذا أضيفت إليه أكاسيد المعادن القلوية فإن قرينة إنكساره تزداد بزيادة نسبة الأكسيد المضاف وبتفاوت بين الأكاسيد المضافة إليه، الشكل : (13-II) وذلك لسببين [2]:

- الاستقطابية الإلكترونية الكبيرة الناشئة عن أيونات الأكسجين اللاجسرية.
- زيادة الحجم المولي (كثافة الزجاج) .

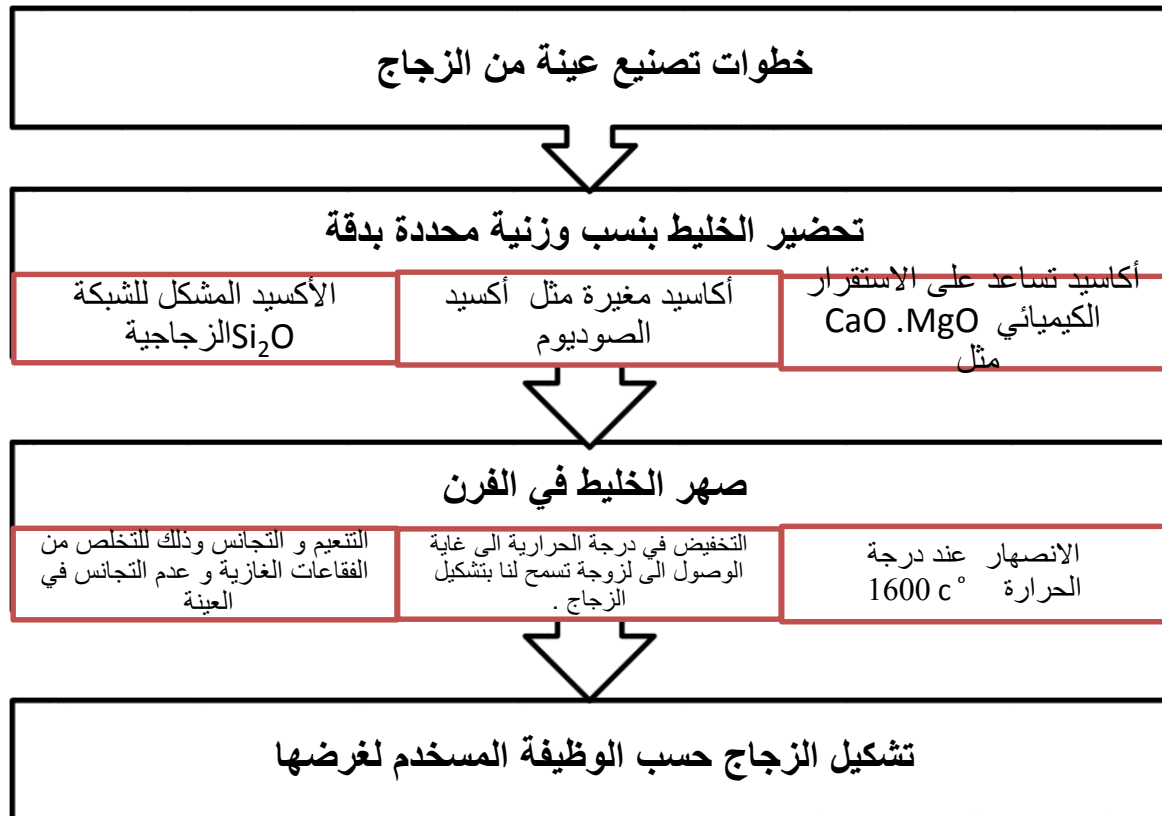


الشكل (13-II) : تغير قرينة الانكسار لزجاج سيليكاتي ثنائي تبعا لتغير النسبة المولية لأكسيد المعدن القلوي

المضاف [13].

5-II خطوات تصنيع عينة من الزجاج الأكسيدي :

إن تحضير عينة من الزجاج لغرض استعمالها ليس بالأمر الهين فهو يخضع لعدة خطوات دقيقة، إذ يمكن أن نحصل من خلالها على عينة زجاجية معروفة التكوين (النسب الوزنية و المكونات البنوية)، و الخصائص الفيزيائية و الكيميائية التي نستطيع التحكم فيها من خلال هذه العملية [13]. و الخطوات موضحة على المخطط الموالي :



الشكل(II-14): خطوات تصنيع عينة زجاجية.

6-II خلاصة:

لقد تعرفنا في هذا الفصل على مادة الزجاج وبنيته الأمورفية، وبيئنا أنها تتكون أساسا من أكاسيد مشكلة و أكاسيد مغيرة بالإضافة إلى إمكانية وجود أكاسيد وسطية أيضا، و تعرفنا على دور كل منها. ثم تطرقنا إلى خواص الزجاج المختلفة مثل اللزوجة التي وجدنا أنها تتناسب عكسا مع درجة الحرارة، كما أنها تتأثر أيضا بنسبة الأكاسيد المكونة له و نوعيتها، كما عرجنا على خاصية الاستقرار الكيميائي و تأثيره على بنية الزجاج. كما بيئنا إمكانية التحكم في الناقلية الكهربائية النوعية وذلك بالتحكم في نوعية الأكاسيد ووضحنا علاقتها بالانتشار الأيوني، أما في الأخير فقد أعطينا لمحة حول الخطوات الأساسية التي تعتمد في تصنيع عينة من الزجاج.

الفصل الثالث

نمذجة ظاهرة التبادل الأيوني في

الزجاج الأكسيدي

III- نمذجة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج الأكسيدي

تمهيد :

تعد تقنية التبادل الأيوني المطبقة على عينات الزجاج من التقنيات التكنولوجية المهمة و الواعدة لتطوير الميدان الكهروضوئي، هذا ناتج عن سهولتها و تكلفتها المعقولة بالإضافة إلى توفر المكونات لإجراء العملية فكمية قليلة من الملح تمكّن من إجراء تفاعل مع العديد من العينات، أما مبدؤها فيعتمد أساسا على جعل قرينة انكسار الطبقة السطحية للموجه أعلى من قرينة انكسار العينة الزجاجية الأصلية [15].

سنقوم في هذا الفصل بإعطاء لمحة تاريخية حول هذه التقنية و إبراز مبادئها وأهم خطواتها المطبقة على عينة من الزجاج الأكسيدي السليكاتي، وكذلك تأثيرها على الخواص البصرية فيه، ثم تطبيق ذلك على الموجات البصرية المستوية وفي الأخير نمذجة هذه الظاهرة في وجود و في غياب الحقل الكهربائي الخارجي و إستنتاج الحلول العددية لبعض المعاملات المجهولة و المهمة في التجربة .

III-1 نبذة تاريخية حول ظاهرة التبادل الأيوني :

تم استعمال ظاهرة التبادل الأيوني منذ القدم من طرف المصريين من أجل تلوين و تزيين الزجاج وذلك في حدود القرن السادس ميلادي، كما استعمله الأندلسيون و المغاربة لتلوين زجاج النوافذ في القصور و البيوت الضخمة خاصة باستعمال الفضة التي تضي عليها لونا جميلا.

أما في بدايات القرن العشرين فقد تم استعمال هذه التقنية بهدف رفع المقاومة الميكانيكية للزجاج وذلك في سنة 1913م حيث قام العالم "Shaulze" بغمس العينة الزجاجية في حمام من محلول منصهر يحتوي على أيونات قلوية مثل البوتاسيوم، فحدث تبادل بين أيونات الصوديوم المتواجدة في العينة بأيونات البوتاسيوم وذلك بفضل الاختلاف في التركيز، وبما أن أيونات البوتاسيوم لها حجم أكبر من أيونات الصوديوم فقد تعرضت طبقات الزجاج إلى إجهاد كبسي كبير عمل على رفع المقاومة الميكانيكية للزجاج.

في سنة 1918م لاحظ Shott أن التبادل الأيوني يحدث تغيرا في قرينة الانكسار، لكن لم تستغل الخصائص البصرية للزجاج الناجمة عن التبادل الأيوني صناعيا إلا سنة 1969م، وفي سنة 1972م تم نشر النتائج الخاصة بتطبيق ظاهرة التبادل الأيوني على الموجات الضوئية [16].

III-2 التبادل الأيوني في الزجاج الأكسيدي السليكاتي:

لاحظنا سابقا أن الشبكة التي بها أيونات مغيرة ليست مترابطة بشدة كما هي عليه في الشبكة المتكونة من السيليكات، حيث هناك روابط أيونية تكون الروابط الأكسجينية اللاجسرية. أما حركية و معامل انتشار هذه الأيونات D فيعتمدان أساسا على درجة الحرارة حيث:

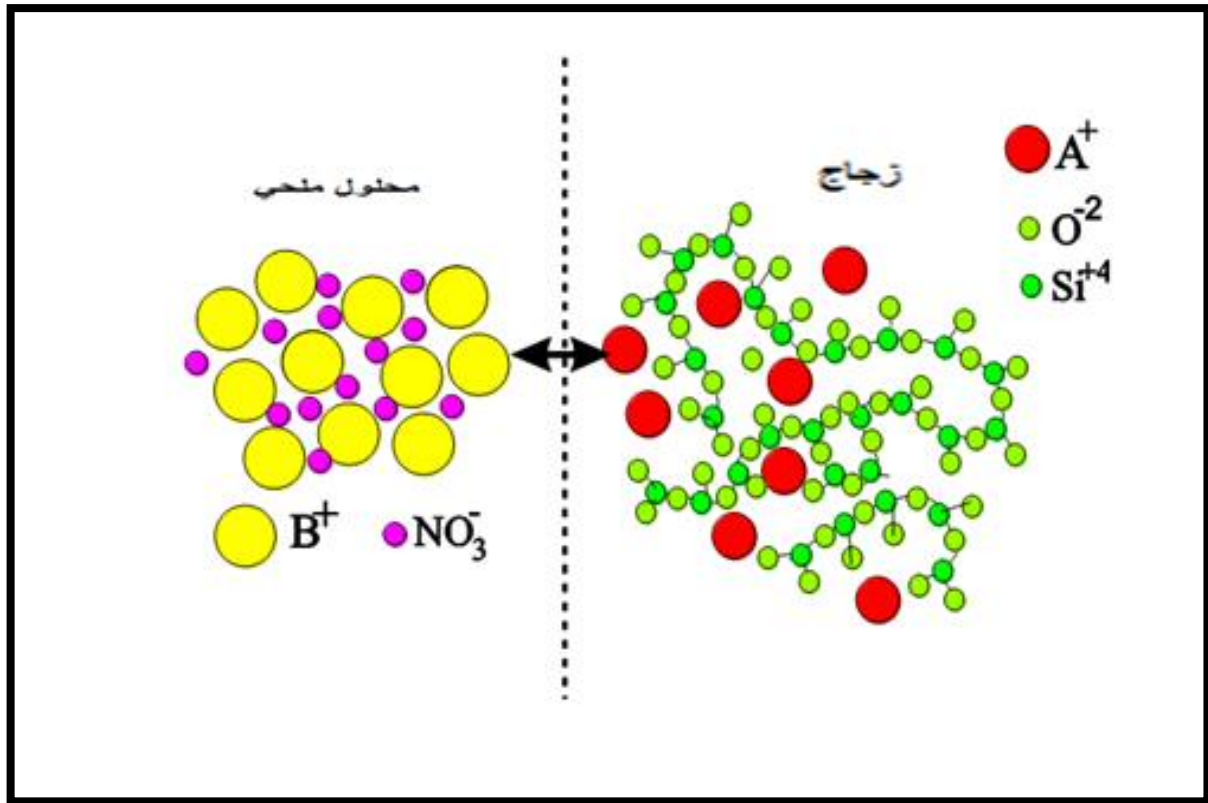
$$D(T) = D_0 \exp(-E_a / RT) \quad (1-III)$$

E_a : طاقة التنشيط ; D_0 :معامل التواتر ; R: ثابت الغازات المثالية ; T: درجة الحرارة المطلقة.

درجة الحرارة المناسبة لإحداث حركية و انتشار في الشبكة الزجاجية المغيرة، تتركز على درجة التماثل الأيوني على سطح العينة الزجاجية [17]، هذا التغير يحدث بتبادل أيون بأيون مع مراعاة حفظ التعادل الشحني للزجاج.

واستنادا إلى ما سبق، فعند وضع عينة زجاجية لزجاج أكسيدي سليكاتي قلوي في فرن درجة حرارته كافية لتحرير أيونات المعدن القلوي المتواجدة بالعينة ($Li^+.K^+.Na^+$)، وصهر ملح مختار لمعدن قلوي آخر أو لعنصر كهروجابي أحادي التكافؤ ($Ag^+.Ti^+.Rb^+.Cs^+ \dots$)، حيث تكون درجة حرارة الفرن بين درجة الانصهار و درجة حرارة التحلل للملح المختار. الجدول (1-III).

عند تلامس العينة الزجاجية السيليكاتية المحتوية على أكسيد المعدن القلوي المغير (A^+) مع مصهور الملح الذي به إحدى الأيونات التالية ($Ag^+.Ti^+.Rb^+.Cs^+ \dots$) كما هو موضح في الشكل (1-III) ومع رفع درجة الحرارة يقل تركيز كل منهما على السطح البيني إلى غاية الوصول الى التوازن، ذلك لأن الإثارة الحرارية تتسبب في تعويض الأيون (A^+) بالأيون (B^+) والعكس، بكلمة أخرى ستنتشر الأيونات على السطح البيني ليحدث التفاعل التالي:



الشكل (1-III) : السطح البيني محلول ملحي-زجاج حيث B^+ أيون الملح ($Ag^+.K^+.Ti^+ \dots$)

الذي سيتبادل مع كاتيون الزجاج A^+ [17].

الجدول (III-1): يوضح درجة حرارة الانصهار و التحلل للأملح المستعملة في التبادل الأيوني [2].

الأيون المتبادل	المصهور الملحي المستعمل	درجة حرارة انصهار الأملاح (C°)	درجة حرارة تحلل الأملاح (C°)
Na ⁺	NaNO ₃	307	380
Li ⁺	LiNO ₃	264	600
Ag ⁺	AgNO ₃	212	444
K ⁺	KNO ₃	334	400
Rb ⁺	RbNO ₃	310	-
Ti ⁺	TiNO ₃	206	430
Cs ⁺	CsNO ₃	414	-

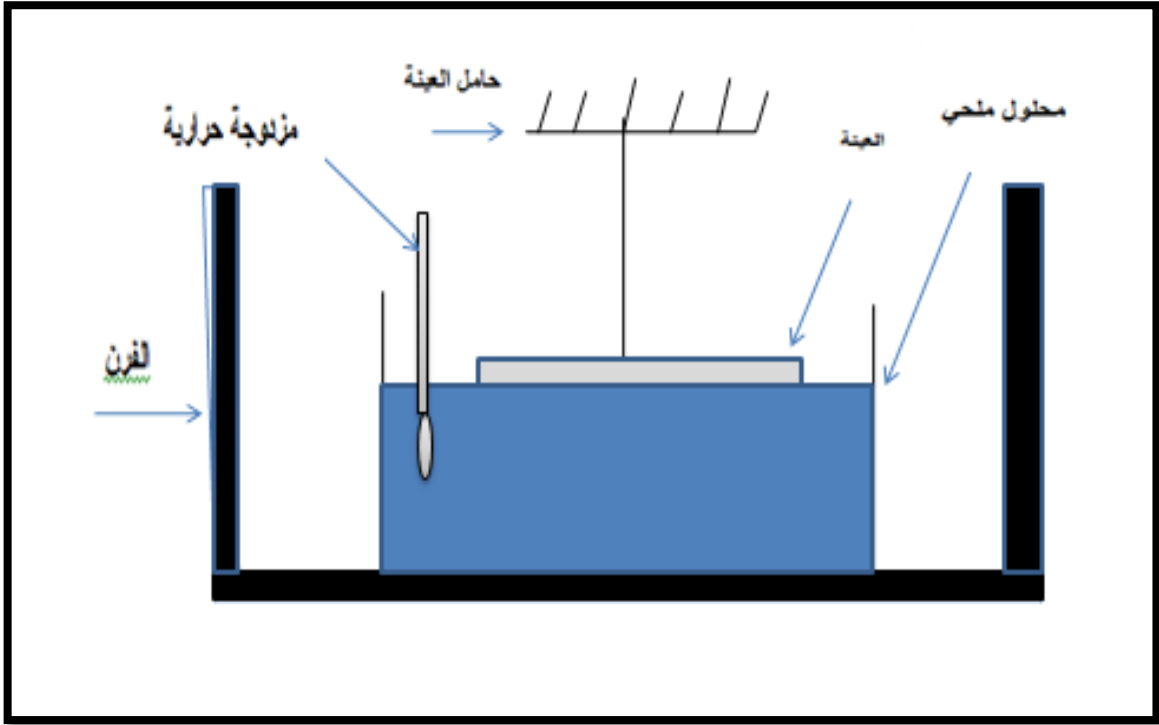
وبهذا التبادل يزداد تركيز أيونات (B⁺) في الزجاج بينما يتناقص تركيز أيونات (A⁺)، مما يحدث العملية العكسية أي تصبح عينة الزجاج تبادلاً (B⁺) أيونات مع الملح بأيونات (A⁺)، وهذه العملية تتسارع في درجات الحرارة المرتفعة ذلك لأن الحركة الأيونية تزداد بزيادة درجة الحرارة بسبب ارتفاع قيمة معامل الانتشار و منه زيادة الناقلية الكهربائية ذات التأثير المباشر على عمل الحقل الكهربائي، بالإضافة إلى أن بنية الزجاج ترتخي بزيادة درجة الحرارة أيضاً وذلك بسبب [17.2]:

- تناقص لزوجة العينة الزجاجية.
- ارتفاع قيمة معامل التمدد فتزداد إمكانية استقبالها لأيونات أكبر مقاساً من أيوناتها الأصلية.
- انخفاض قيمة المقاومة الكيميائية و هو ما يسرع التبادل الكيميائي لسطح العينة مع المصهور الملحي.

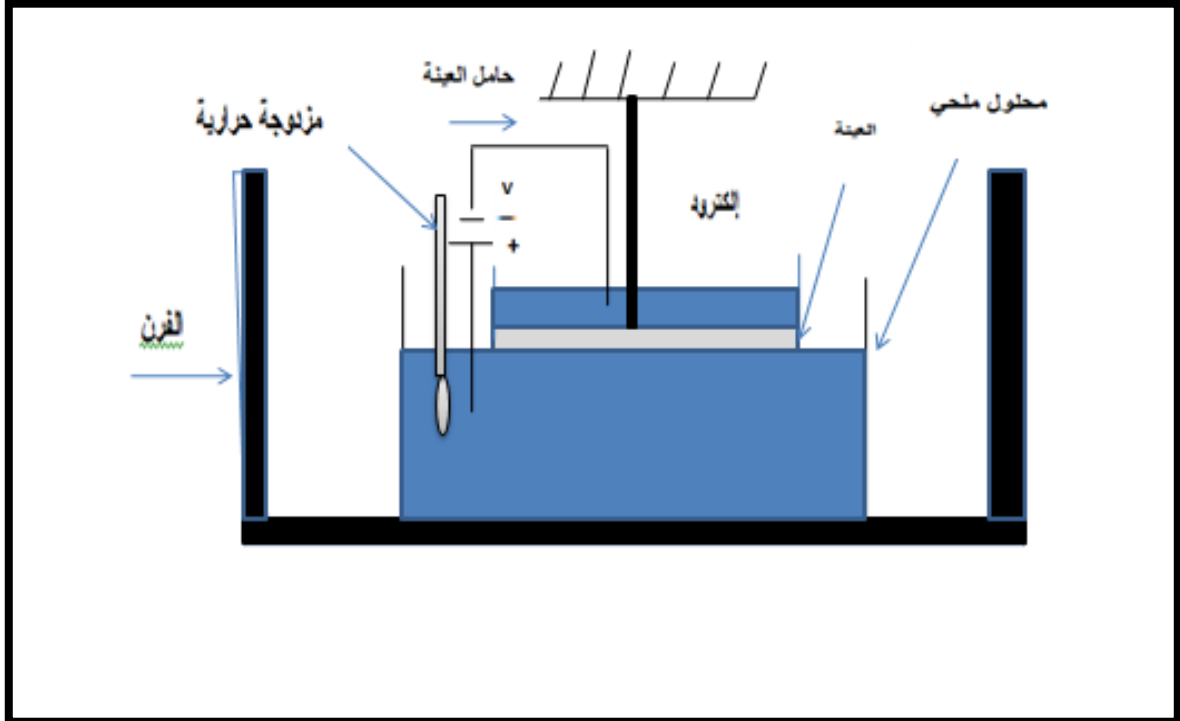
عموماً يحدث التبادل بخروج الأيون من العينة الزجاجية و دخول أيونات الأملاح مكانه، وأغلب الأملاح المستعملة تتحلل في المجال الحراري (350C° - 550)، ومنه للحصول على التبادل الأيوني يجب أن تكون درجة الحرارة محصورة في المجال المذكور سابقاً.

حيث نميز حالتين في هذا الصدد :

- حالة الانتشار الأيوني الحراري الصرف: وهنا يكون التأثير الحراري كافي ووحيد حيث تنتشر الأيونات في الوسط البيني تحت تأثير التدرج في التركيز فقط الشكل (III-2) .
- حالة الانتشار الأيوني باستعمال حقل كهربائي خارجي: وهنا يكون التبادل الأيوني خاضع للتأثير الحراري بالإضافة إلى تأثير حقل كهربائي خارجي في نفس الوقت، وهو ما يعمل على تسريع عملية الانتشار بشكل كبير الشكل (III-3).



الشكل (III-2): مخطط التركيب التجريبي للتبادل الأيوني الحراري الصرف .



الشكل (III-3): مخطط التركيب التجريبي للتبادل الأيوني بتطبيق حقل كهربائي خارجي .

III-3 تأثير عملية التبادل الأيوني على الخصائص البصرية للزجاج الأكسيدي:

إن عملية التبادل الأيوني تطبق على الزجاج للعديد من الأغراض، فكانت تستعمل مثلا للتغيير في لون الزجاج أو في الخواص الميكانيكية له لكن حديثا تم استغلال هذه العملية لغرض تغيير الخواص البصرية و على رأسها قرينة الانكسار وذلك لاستعمالها في مجال التكنولوجيا و الاتصال من خلال تصنيع المركبات الضوئية. لذا يتعين علينا التعرض وشرح كيفية تغير قرينة الانكسار جراء ظاهرة التبادل الأيوني، هذا التغيير يتناسب مع تركيز الأيونات الداخلة للزجاج، ويفسر هذا التغير بالاختلاف في الاستقطابية الالكترونية التي تحدث في حجم معين من العينة الزجاجية عند وقوع هذه الظاهرة، وهذا ما عرجنا إليه أثناء دراستنا لخواص الزجاج في الفصل السابق، كما أن هذا التغير يرافقه تغير في نقاط الإجهاد المطبق على العينة قبل وبعد حدوث ظاهرة التبادل الأيوني.

أما تغير الاستقطابية في العينة فهو ناتج عن اختلاف بين معدل الشحنة الالكترونية في مركبات الزجاج (الأكاسيد المكونة للزجاج) و معدل الشحنة الإلكترونية الداخلة عليه أثناء حدوث التبادل الأيوني، هذا الاختلاف يولد تيارا كهربائيا داخليا يحدث استقطابا داخل العينة و تكتب عبارتها كالتالي:

$$P = N\alpha E \quad (2-III)$$

حيث :

P: الاستقطاب الالكتروني.

N: عدد الذرات (الايونات) في وحدة الحجم.

α : الاستقطابية الالكترونية.

E: الحقل الكهربائي.

وقد قدم العالم Hyggins نموذجا تجريبيا دقيقا تنبأ من خلاله بأهمية تغير قرينة الانكسار الناتجة عن تعويض أيون بأيون آخر في مركب لعينة زجاجية، وهذه العلاقة تربط بين كثافة الزجاج الأكسيدي و قرينة انكساره فهي تنتج من جميع مساهمات الأكاسيد المكونة للعينة كل على حدى وذلك بنسب وزنيه محددة، وهذا النموذج يعتمد أساسا على دور الأكسجين في الزجاج و المسافة بينها وبين الكاتيون المرافق له و التي يتحكم بها حجم الكاتيون عادة [17]. وقد تم تبسيط هذا النموذج في المعادلة التالية :

$$n_s = 1 + \frac{\sum_{M=1}^M R_M N_M}{V} \quad (3-III)$$

حيث:

n_s : قرينة انكسار العينة الزجاجية .

R_M : معامل انكسار النوع M .

N_M : عدد الأيونات لكل ذرة أكسجين (الصيغة العامة للأكاسيد M هي A_mO_n).

V : الحجم المشغول بالذرات.

حيث يعتبر الحجم الكلي هو الحجم المشغول بذرات الأكسجين نظرا لأن حجمها أكبر بكثير من حجم الكاتيونات المرتبطة بها.

نعتبر الآن χ انكسارية الأيون (B^+) المعوض للأيون (A^+) في العينة، حيث يعطى تغير كل من الحجم و معامل الانكسار كالتالي:

(4-III)

$$\chi\Delta V = \chi N_B (c_A - c_B)$$

(5-III)

$$\chi\Delta R = \chi N_B (a_A - a_B)$$

حيث:

ΔR : التغير في معامل الانكسار لغرام من ذرات الأكسجين.

ΔV : التغير في الحجم لغرام من ذرات الأكسجين.

c_A, c_B, a_A, a_B : عبارة عن ثوابت تجريبية .

بينما قرينة الانكسار للزجاج تكون كما يلي :

$$n(\chi) = 1 + \frac{R + \chi\Delta R}{V + \chi\Delta V} \quad (6-III)$$

ومنه:

$$\Delta n = \frac{\chi}{V} (\Delta R - \frac{R\Delta V}{V}) \quad (7-III)$$

وهذه الأخيرة تدل على وجود علاقة خطية بين الانكسارية لتبادل الأيونات χ و تغير قرينة انكسار العينة الزجاجية [17].

III-4-4 تحضير الموجه الضوئي بتقنية التبادل الأيوني :

يخضع تحضير موجه ضوئي مستو بتقنية التبادل الأيوني لعدة خطوات و عدة معايير من بينها:

III-4-1-4 معايير اختيار العينة الزجاجية و المحلول الملحي :

يعتبر صنع و اختيار العينة الزجاجية أهم خطوة في عملية التبادل الأيوني حيث أن هذه العملية تتعلق على نحو كبير بمكونات و نوعية العينة الزجاجية التي تصمم خصيصا وفق شروط معينة، ومن أهم هذه الشروط الأساسية هو احتواء العينة الزجاجية على تركيز عالي من الأيونات الألكيلية (مثل: K^+ ، Na^+)، ويكون اختيار هذه الأيونات لضمان سهولة و سرعة حدوث العملية (الحركية العالية للأيونات في الزجاج) أما الشرط الآخر وهو ضمان نقاوة العينة الزجاجية و تجانسها [17].

عموما اختيار العينة الزجاجية يعتمد على عدة شروط من بينها الشروط التالية [17]:

- ❖ الشفافية العالية في المجال الطيفي (600-1600 nm) .
- ❖ قرينة انكسار مناسبة للنقل الضوئي.
- ❖ تركيز عالي للأيونات الألكيلية (مثل: K^+ ، Na^+ بحيث يكون أكبر من 10 mol %).
- ❖ انخفاض نسبة الشوائب (مثل: Fe ، As ، Cr ، Mn ، Sb).
- ❖ عدم تكون طبقات معيقة للانتشار و الإجهاد أثناء التبادل الأيوني.
- ❖ اختيار نوعية زجاج لها خصائص ضوئية معينة .

أما المحلول الملحي المستعمل فيتم اختياره باعتبار الشروط الأساسية التالية [2]:

- ❖ التشابه من حيث خصائص الترابط الكيميائي بين الأيونين المراد تبادلها.
- ❖ التفاوت في الاستقطابية الإلكترونية وذلك للزيادة في قرينة الانكسار.
- ❖ الاختلاف في القطر الأيوني بين الأيونين المراد تبادلها، حيث تكون أيونات الملح المستعمل أكبر مقاسا من الأيونات التي ستبادل معها في الزجاج .

III-4-2-4 تطبيق عملية التبادل الأيوني من أجل تصنيع موجه ضوئي :

لتصنيع موجه ضوئي بتقنية التبادل الأيوني يجب المرور بعدة خطوات أساسية تركز على مبدأ تسريع انتشار الأيونات على السطح البيني (بين المحلول و سطح العينة)، وهي كالتالي [17] :

- 1- غمس سطح العينة الزجاجية في محلول ملحي به نوع من الأيونات الألكيلية.
- 2- مراقبة التركيز المناسب للأيونات في كل من العينة و المحلول.
- 3- التغيير في درجة الحرارة وذلك لتفعيل الانتشار الحراري للأيونات .
- 4- تطبيق حقل كهربائي خارجي على العينة كعامل مسرع إن لزم الأمر.
- 5- مراقبة التغيير في قرينة انكسار على سطح الموجه حيث نلاحظ أنها تتغير لتصبح من الشكل التالي:

$$n_g = n_s + \Delta n \quad (8-III)$$

وهنا نميز حالتين لـ Δn :

- إذا كان الموجه ذو قرينة انكسار قافزة تكون قيمة Δn ثابتة.
- إذا كان الموجه ذو قرينة انكسار متدرجة تكون قيمة Δn متغيرة من الشكل [2] :

$$\Delta n = \Delta n_{\max} f(x/d) \quad (9-III)$$

حيث:

Δn_{\max} : التغير الأعظمي في قرينة الانكسار.

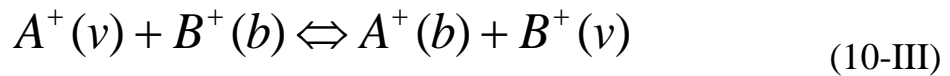
$f(x/d)$: دالة مقننة من 0 إلى 1.

5-III نمذجة ظاهرة التبادل الأيوني بين العينة و المحلول الملحي :

كما سبق و أشرنا تحدث ظاهرة التبادل الأيوني في الوسط البيئي أي بين سطح العينة الزجاجية و المحلول الملحي، في درجة حرارة معينة حيث تخرج الأيونات (A^+) المتواجدة على سطح العينة ليتم تبادلها مع الأيونات (B^+) المتواجدة في المحلول والتي تكون عادة ذات حجم أكبر. وعادة يحصل هذا التبادل وفق مرحلتين، الأولى هي تبادل أيونات سطح العينة الزجاجية مع أيونات المحلول الملحي و الثانية هي تبادل الأيونات داخل العينة نفسها.

1-5-III التبادل الأيوني بين سطح العينة و المحلول الملحي:

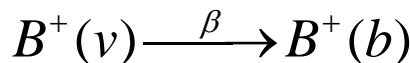
في هذه المرحلة يتم التبادل بين أيونات المحلول و الأيونات السطحية للعينة الزجاجية. لكن هذا التبادل لا يكون في جهة واحدة فقد فإن أصبح تركيز الأيونات (B^+) معتبرا داخل العينة الزجاجية تحدث العملية العكسية فتعود هذه الأيونات إلى المحلول الملحي بينما تنتقل الأيونات (A^+) المتواجدة في المحلول إلى العينة من جديد، أما معادلة التبادل فهي من الشكل:



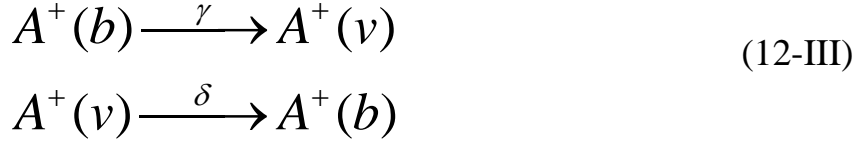
(v): يمثل تواجد الأيون في العينة الزجاجية.

(b): يمثل تواجد الأيون في المغطس الملحي.

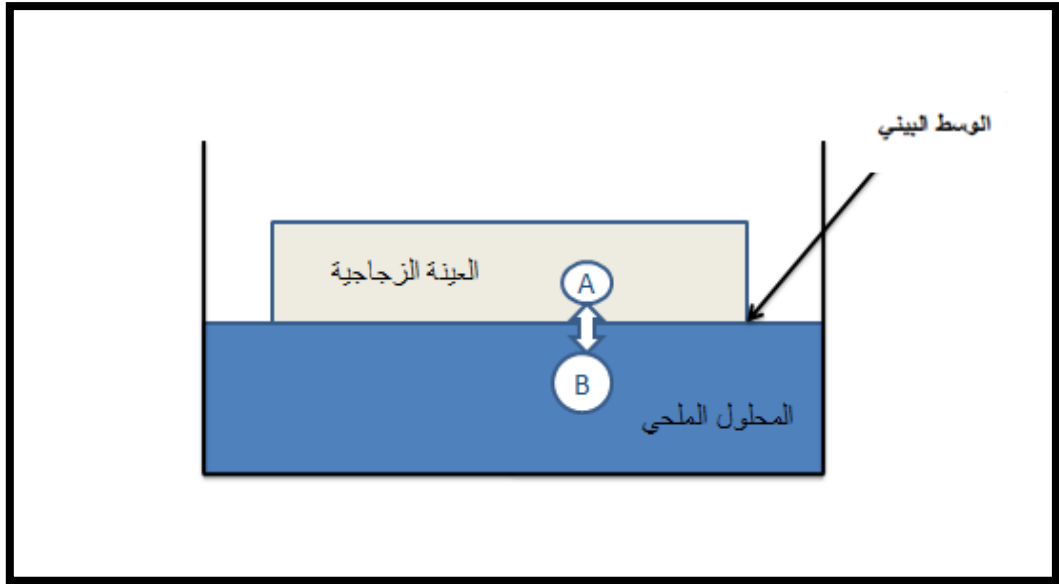
حيث نفرض أن الأيون (B^+) يتحرك بالسرع التالية :



أما الأيون (A^+) فيتحرك بالسرع التالية :



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



الشكل (4-III): التبادل الأيوني على مستوى السطح البيئي.

و منه يمكن استنتاج عبارة التركيز المولي للأيونات في كل لحظة على شكل معادلتين تفاضليتين كما يلي:

$$\frac{d[B^+(v)](t)}{dt} = \alpha[B^+(b)](t) + \beta[B^+(v)](t) \quad (13-III)$$

$$\frac{d[A^+(v)](t)}{dt} = \gamma[A^+(b)](t) + \delta[A^+(v)](t) \quad (14-III)$$

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

وبفرض أن تركيز الأيونات (B^+) الداخلة للعينة ضعيف ومهمل أمام تركيزها الموجودة في المحلول يمكن اعتبار :

$$[B^+(b)](t) = const \quad (15-III)$$

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

$$[A^+(b)](t) = [B^+(v)](t) \quad (16-III)$$

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

$$[A^+(v)](0) = C_0, [B^+(v)](0) = 0, [A^+(b)](0) = 0 \quad (17-III)$$

و منه يمكن اقتراح حلول للمعادلتين التفاضليتين السابقتين كالتالي:

$$[A^+(b)](t) = [B^+(v)](t) = \frac{\alpha}{\beta} [B^+(b)](t) (1 - \exp(-\beta t)) \quad (18-III)$$

$$[A^+(v)](t) = \left(\frac{\alpha\gamma}{\beta\delta} - \frac{\gamma\alpha}{\beta(\delta - \beta)} \exp(-\beta t) + \frac{\gamma\alpha}{\delta(\delta - \beta)} (\exp(-\beta t)) \right) [B^+(b)](t) + C_0 \exp(-\delta t) \quad (19-III)$$

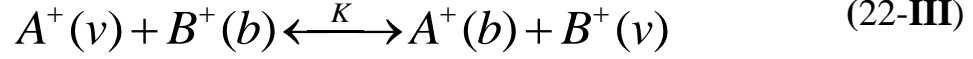
أو يمكن التعبير عنها كالتالي :

$$[A^+(v)](t) = C_0 - [A^+(b)](t) \quad (20-III)$$

ومنه :

$$[A^+(v)](t) = C_0 - \frac{\alpha}{\beta} [B^+(b)](t) (1 - \exp(-\beta t)) \quad (21-III)$$

تعتبر هذه المعادلات عن الحالة الغير مستقرة من تفاعل التبادل الأيوني أو ما يسمى بالحالة العابرة لكن عند الاستقرار وهي مرحلة التوازن الكيميائي بين السطح و العينة أي لما $(t=t_{\infty})$ تصبح التراكيز معرفة كما يلي:



حيث :

K: هو ثابت اتزان المعادلة يتعلق بدرجة الحرارة و بنية الزجاج فقط .

ويعطى بالعلاقة :

$$K = \frac{[A^+(b)][B^+(v)]}{[A^+(v)][B^+(b)]} = \frac{\alpha\delta}{\beta\gamma} \quad (23-III)$$

باعتبار أن تركيز الأيونات (B^+) في المحلول الملحي كبير جدا- وهذا ممكن تجريبيا – فإن ثابت الاتزان يؤول الى الصفر، مما يجعل التفاعل يسير في اتجاه واحد وبذلك تعوض الأيونات (A^+) على سطح العينة بالايونات (B^+) كليا، أي $[B^+(b)](t = \infty) = [B^+(b)] = C_0$.

III-5-2 التبادل الأيوني داخل العينة :

في نفس الوقت الذي تحدث فيه عملية التبادل الأيوني بين سطح العينة و المحلول الملحي، تحدث عملية التبادل داخل العينة نفسها وذلك إما من خلال الانتشار الحراري الصرف أو بمساعدة حقل كهربائي خارجي.

III-5-1-2 التبادل الأيوني بالانتشار الحراري الصرف:

مبدأه يتركز على انتشار الأيونات بفعل الزيادة في درجة الحرارة داخل فرن كهربائي، فعند حدوث التوازن من خلال المرحلة الأولى من عملية التبادل الأيوني يصبح هناك تدرج في التركيز بين سطح العينة وداخلها، لكل من الأيونين (A^+) و (B^+) فتبدأ الأولى بالانتشار إلى أعلى و الثانية إلى أسفل وذلك وفق قانون "Fik" الأول كالتالي [12] :

$$\vec{J}_i^1 = -D_i \vec{\nabla} C_i \quad (24-III)$$

حيث:

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

D_i : معامل الانتشار للنوع i.

وبما أن الأيون (A^+) يتحرك أسرع من (B^+) نظراً لصغر حجم الأول مقارنة بالثاني ينشأ هنا حقل كهربائي داخلي ناتج من الاختلاف في الكم الشحني، ومن هنا تسرع الأيونات نتيجة نشأت تدفق أيوني جديد يعطى بالعلاقة [12]:

$$\vec{J}_i^2 = \mu_i C_i \vec{E}_{int} \quad (25-III)$$

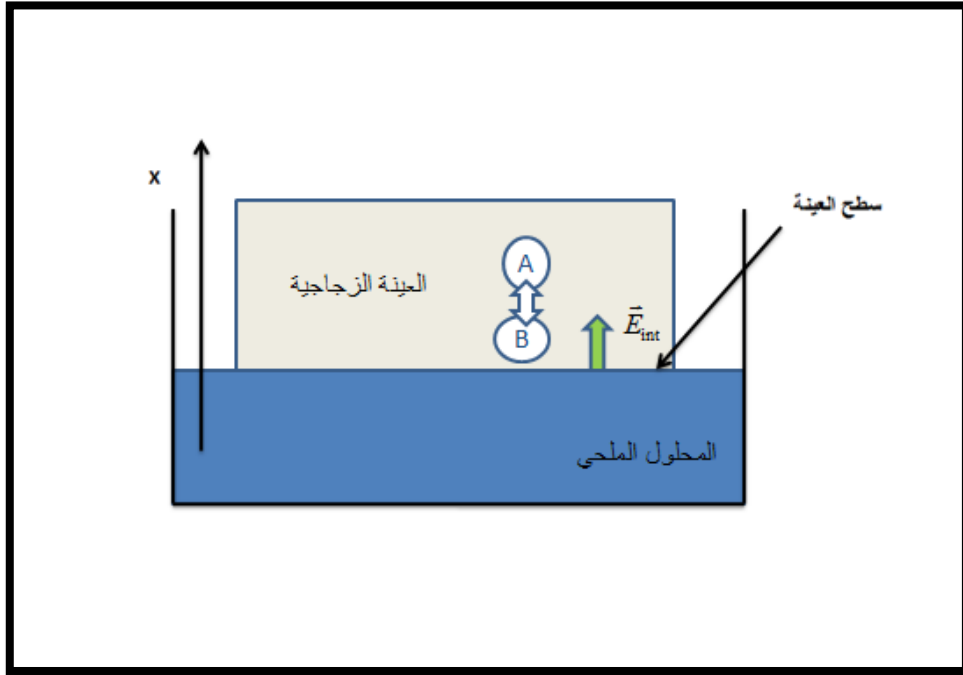
حيث:

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

μ_i : الحركة الأيونية للأيون i .

ومنه مجموع التدفقين السابقين يكون لنا التدفق الكلي لأيونات النوع i :

$$\vec{J}_i = \vec{J}_1^i + \vec{J}_2^i = -D_i \vec{\nabla} C_i + \mu_i C_i \vec{E}_{int} \quad (26-III)$$



الشكل (5-III): التبادل الأيوني عند الانتشار الحراري الصرف .

نعتبر في هذه المحاكاة كتقريب أن معامل الانتشار لا يرتبط بموضع الأيونات في العينة، لكنه يرتبط بالحركة الأيونية بعلاقة "Nernst-Einstein" كما يلي :

$$D_i = \frac{H_i KT}{e} \mu_i \quad (27-III)$$

حيث :

H_i : نسبة Haven.

K : ثابت بولتزمان Poltzman .

T : درجة الحرارة المطلقة.

e : شحنة الإلكترون .

باستخراج قيمة μ_i وتعويضها في علاقة التدفق الكلي (III-26) نجد :

$$\vec{J}_i = -D_i \left(\vec{\nabla} C_i - \frac{e}{H_i KT} C_i \vec{E}_{int} \right) \quad (28-III)$$

ويعطى التدفق الكلي لكل نوع من الأيونات كالتالي :

$$\vec{J}_{A^+} = -D_{A^+} \left(\vec{\nabla} C_{A^+} - \frac{e}{H_{A^+} KT} C_{A^+} \vec{E}_{int} \right) \quad (29-III)$$

$$\vec{J}_{B^+} = -D_{B^+} \left(\vec{\nabla} C_{B^+} - \frac{e}{H_{B^+} KT} C_{B^+} \vec{E}_{int} \right) \quad (30-III)$$

وبما أن الحقل الداخلي يعمل على خلق توازن بين الشحنات مما يعدل في سرعة انتشار كلا الأيونين مما يجعلنا نمهل الشحنة النوعية ذلك لان الشحنات (B^+) تتوغل في العينة مكان الأيونات (A^+) التي تنتقل إلى السطح . لذا يمكننا ذلك من كتابة العلاقة التالية :

$$C_{A^+}(x,t) + C_{B^+}(x,t) = C_{A^+}(x,0) = C_0 \quad (31-III)$$

حيث:

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

C_0 : التركيز السطحي الابتدائي للأيونات (A^+) في العينة الزجاجية قبل عملية الانتشار.
ويعطي قانون "Fik" علاقة الانحفاظ النوعي كما يلي:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i \quad (32-III)$$

وبتطبيق هذا القانون على العلاقة (31-III) نتحصل على ما يلي :

$$\frac{\partial C_{A^+}(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial C_{B^+}(x,t)}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_{A^+} + \vec{J}_{B^+}) = 0 \quad (33-III)$$

نعوض كل من العلاقة (29-III) و (30-III) في هذه العبارة لنجد :

$$\vec{\nabla} \cdot \left(D_{A^+} \vec{\nabla} C_{A^+} + D_{B^+} \vec{\nabla} C_{B^+} - \frac{e}{HKT} (D_{A^+} C_{A^+} + D_{B^+} C_{B^+}) \vec{E}_{int} \right) = 0 \quad (34-III)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \left((D_{A^+} - D_{B^+}) \vec{\nabla} C_{B^+} + \frac{e}{HKT} (D_{A^+} C_0 + (D_{A^+} + D_{B^+}) C_{B^+}) \vec{E}_{int} \right) = 0 \quad (35-III)$$

باعتبار التركيز المقتن ($\alpha = (1 - D_{B^+}) / D_{A^+}$) ونضع $C = C_{A^+} + C_{B^+}$ (concentration normalisée) لنتمكن من كتابة العلاقة التالية :

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\alpha \vec{\nabla} C + \frac{e}{HKT} (1 - \alpha C_{B^+}) \vec{E}_{int} \right) = 0 \quad (36-III)$$

يتم الانتشار في اتجاه موحد نظرا لشكل اللعينة المتوازي السطوح، ومنه يكون \vec{E}_{int} و $\vec{\nabla} C$ مرتبطين خطيا مما يعطي الحل التالي :

$$\vec{E}_{int} = \frac{HKT}{e} \left(\frac{-\alpha \vec{\nabla} C}{1 - \alpha C} \right) \quad (37-III)$$

نعتبر الثابت الإضافي معدوما، في غياب الانتشار الأيوني ينعدم الحقل الكهربائي الداخلي. نعوض كل من (30-III) و (37-III) في علاقة الانحفاظ النوعي للأيونات (B^+) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla} \left(\frac{D_{B^+}}{1 - \alpha C} \vec{\nabla} C \right) \quad (38\text{-III})$$

إذا فرضنا أن الانتشار يتم وفق المحور X فان العلاقتين (37-III) و(38-III) تصبحان كالتالي:

$$\vec{E}_{\text{int}} = \frac{HKT}{e} \left(\left(\frac{-\alpha}{1 - \alpha C} \right) \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (39\text{-III})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_{B^+}}{1 - \alpha C} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \right) \quad (40\text{-III})$$

III-2-5-2 التبادل الأيوني باستعمال حقل كهربائي خارجي:

يطبق حقل كهربائي خارجي على العينة الزجاجية عادة إذا كان التبادل الحراري الصرف غير كافي أو لتسريع التبادل كما يوضح الشكل (6-III) لذا فان علاقة التدفق الأيوني الكلي تتغير وذلك بإضافة تدفق نوعي آخر يعطى بالعلاقة :

$$\vec{J}_i^3 = \mu_i C_i \vec{E}_{\text{ext}} \quad (41\text{-III})$$

حيث:

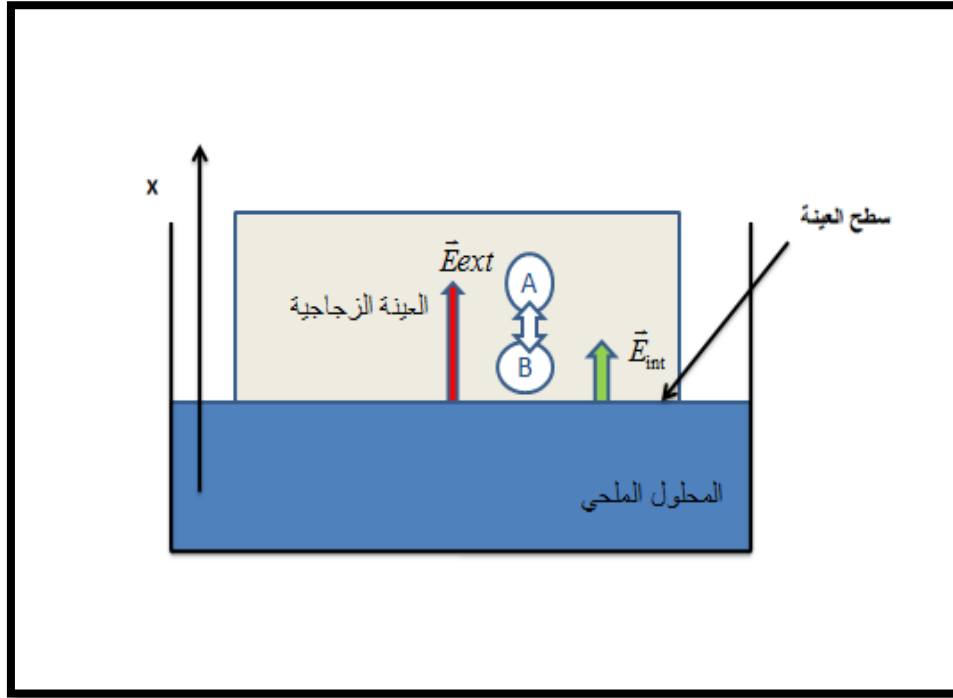
$$\vec{J}_i^3 : \text{تدفق أيونات النوع } i \text{ الناجم عن تأثير الحقل الكهربائي الخارجي } \vec{E}_{\text{ext}}$$

ومنه يصبح التدفق الكلي في هذه الحالة من الشكل التالي:

$$\vec{J}_i = \vec{J}_i^1 + \vec{J}_i^2 + \vec{J}_i^3 = -D_i \vec{\nabla} C_i + \mu_i C_i \vec{E} \quad (42\text{-III})$$

حيث:

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



الشكل (III-6): التبادل الأيوني في وجود حقل كهربائي خارجي.

وتكتب العلاقة (III-26) كما يلي:

$$\vec{J}_{B^+} = -D_{B^+} \left(\vec{\nabla} C_{B^+} - \frac{e}{H_{B^+} K T} C_{B^+} \vec{E} \right) \quad (43\text{-III})$$

نعوض عبارة الحقل الكلي و التدفق الكلي للأيون (B^+) في علاقة الانحفاظ النوعي لهذه الأيونات لنجد:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{D_{B^+}}{1 - \alpha C} \right) \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{e}{H K T} E_{int} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \mu_{B^+} E_{ext} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (44\text{-III})$$

حيث:

$$\mu_{B^+} = \frac{D_{B^+} e}{H K T}$$

ومنه نلاحظ أن المعادلة (III-40) حالة خاصة من المعادلة الأخيرة تتحقق بانعدام الحقل الكهربائي الخارجي .

III-5-3 حل معادلة التبادل الأيوني عددياً :

بما أن الحل التحليلي متعذر في الحالة العامة، لذا يستوجب البحث عن حل عددي وذلك باستعمال إحدى الطرق العددية ولقد اخترنا طريقة الفروق المنتهية وهي طريقة مناسبة لإعطاء الحلول العددية للمعادلات التفاضلية خصوصاً مسائل القيم الحدية.

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

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{C_{m,n+1} - C_{m,n}}{\Delta t} \quad (45\text{-III})$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} \approx \frac{C_{m+1,n} - C_{m-1,n}}{2\Delta x} \quad (46\text{-III})$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \approx \frac{C_{m+1,n} - 2C_{m,n} + C_{m-1,n}}{(\Delta x)^2} \quad (47\text{-III})$$

ثم نعوض كل من المعادلات (45-III) و (46-III) و (47-III) في المعادلة (44-III) كل في الموضع المناسب له لنتحصل على ما يلي:

$$C_{m,n+1} = L \left(A - \frac{B\Delta x}{2} \right) C_{m-1,n} + (1 - 2LA) C_{m,n} + L \left(A + \frac{B\Delta x}{2} \right) C_{m+1,n} \quad (48\text{-III})$$

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

أما الشروط الحدودية فتكتب كما يلي:

$$t_n \geq \Delta t \text{ لما } C(0,n) = 1 \quad (49\text{-III})$$

$$x_m \geq \Delta x \text{ لما } C(m,0) = 0 \quad (50\text{-III})$$

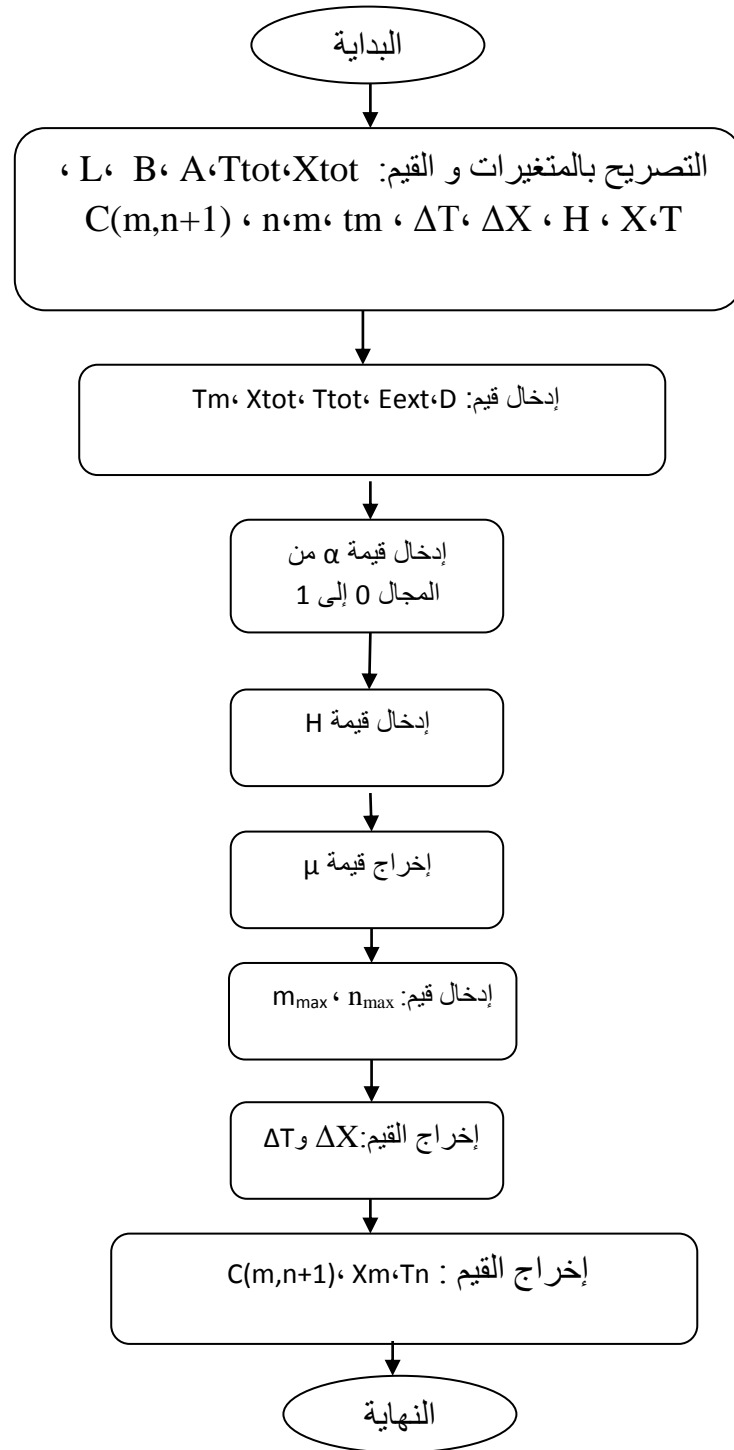
III-4-5 إيجاد قرينة الانكسار :

بما أن ظاهرة التبادل الأيوني تعمل على رفع قرينة انكسار الطبقة السطحية للموجه، وذلك نتيجة لاختلاف التركيز بين الأيونات الجديدة الداخلة إلى العينة والتي تحمل الخواص الجديدة، و الأيونات الموجودة سابقا. ومنه فإن النسبة بين قرينة الانكسار الجديدة و السابقة تساوي النسبة بين تركيز الأيونات الجديدة و تركيز الأيونات الابتدائي.

$$\Delta n / \Delta n_0 = C_{B^+} / C_0 = C \quad (51-III)$$

لذا لإيجاد قرينة الانكسار يجب حل المعادلة (III-48)، لذا قمنا بإعداد برنامج بلغة الفورتران Fortran لمحاكاة هذه الظاهرة وحل المعادلة (III-48) عدديا وذلك وفقا للمخطط التالي:

التخطيط البرمجي



6-III الخلاصة:

تضمن هذا الفصل شرحا وافيا لظاهرة التبادل الأيوني و تأثيرها أثناء تطبيقها على عينة زجاجية لتحضير موجة بصري مستوي حيث تعمل على رفع قرينة انكسار سطحه مما يسمح بحبس و توجيه الضوء من خلاله. ثم قمنا بإدراج شروط اختيار العينة الزجاجية و المحلول الملحي. كما قمنا ووفقا لشروط محددة بنمذجة هذه الظاهرة بين العينة و المحلول وذلك في حالتها وجود و غياب الحقل الكهربائي، لنتوصل من خلال معادلات "Fik" إلى معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية ثم اقتراح حل عددي لها وتطبيقها في برنامج معد بلغة الفورتران fortran لنتوصل إلى قرينة انكسار الموجة الجديدة .

الفصل الرابع

تطبيق المحاكاة لتعيين وسائط الانتشار

في موجه بصري مستو سطحي

IV- تطبيق محاكاة ظاهرة التبادل الأيوني وتعيين وسائط الانتشار

تمهيد :

لقد تطرقنا في بداية بحثنا للموجات الضوئية المستوية، وبالتحديد إلى طرق تعيين بيان قرينة انكسار الطبقة السطحية لهذه الموجات وذلك من خلال طريقتي مطيافية M-lines و قياس التخميد $measure\ d'att\u00e9nuation$. حيث تعتبر هذه الطرق جد فعالة لإعطاء نتائج تجريبية لبيان قرينة الانكسار. إلا أننا وبغرض إنتاج موجات ضوئية ذات خصائص معينة ، قمنا بمحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني على عينة من الزجاج الأكسيدي للحصول على عدة نتائج نظرية يمكن من خلالها المقارنة بينها وبين بيان قرينة الانكسار التجريبي إلى غاية الوصول إلى تطابق بينهما ثم استنتاج بعض وسائط الانتشار المجهولة و اللازمة لصناعة مركبات كهروضوئية أكثر تعقيد .

1-IV تأثير وسائط الانتشار على بيان القرينة :

هناك عدة وسائط تتحكم في انتشار الايونات في تقنية التبادل الأيوني منها وسائط داخلية أو خارجية ومنها ما يمكن قياسه مثال: الحقل الكهربائي الخارجي \vec{E}_{ext} و الزمن T و عرض العينة (عمقها) X... الخ ومنها ما لا يمكن قياسه إلا بتحديد قيمه من خلال إحداث مقارنة بين النتائج النظرية و التجريبية مثل: معاملات الانتشار D و α و الحركية الأيونية μ ... الخ، وهنا سنقارن بين بيان قرينة الانكسار النظري و التجريبي لتحديد هذه الوسائط وقبل القيام بذلك سنقوم بتوضيح تأثيرها أولاً .

1-1-IV تأثير معامل الانتشار D :

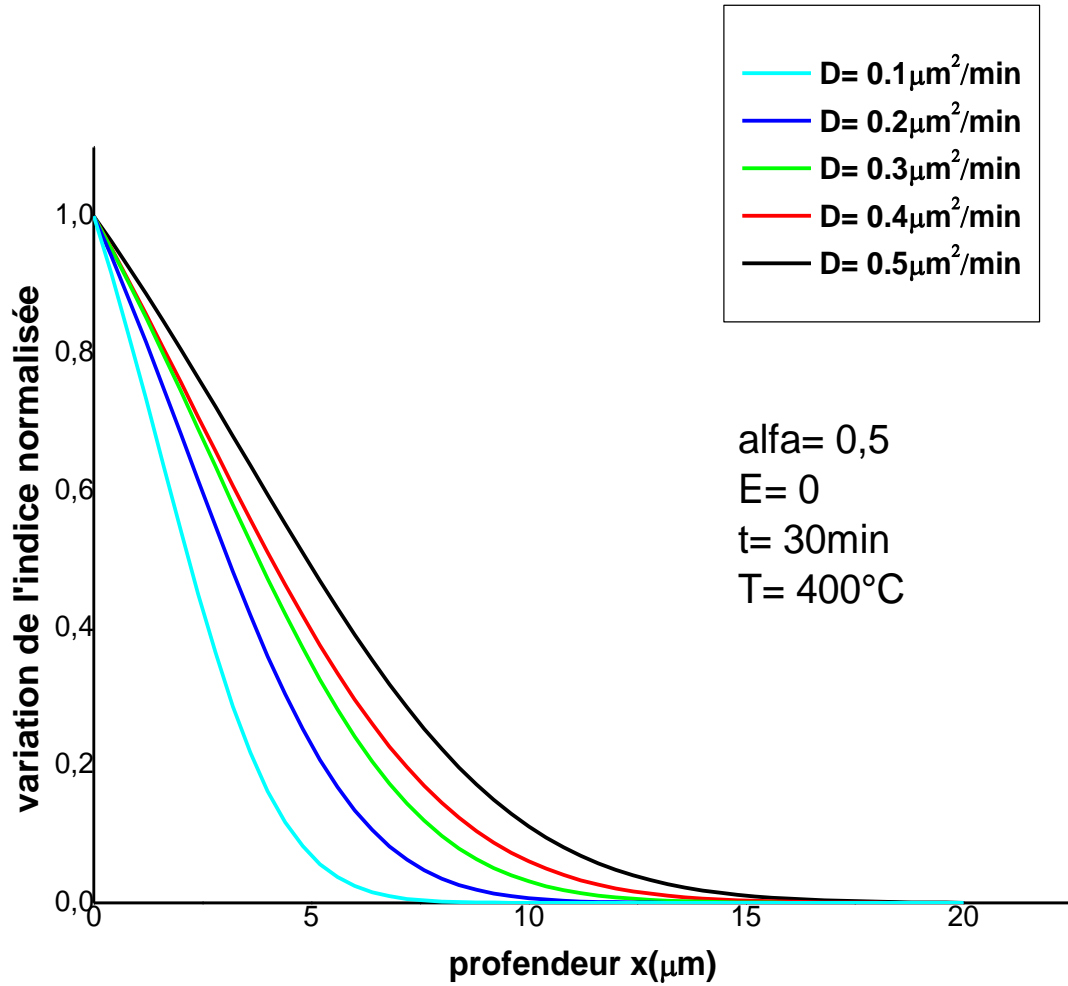
هو معامل يعبر عن مدى سرعة انتشار الأيونات الداخلة إلى العينة أثناء عملية التبادل الأيوني وهي الايونات (B^+) ، فكلما زادت قيمة معامل الانتشار زادت سرعة انتشار الايونات (B^+) داخل العينة وبما أن هناك تناسباً طردياً بين قرينة الانكسار و تركيز هذه الايونات، ومنه فإننا كلما زدنا في معامل الانتشار D تزداد قيمة قرينة الانكسار في الموجه الضوئي والنتائج الموضحة في الشكلين (1-IV) و (2-IV) تشرح ذلك .

أما عبارة معامل الانتشار فتعطى من الشكل [17]:

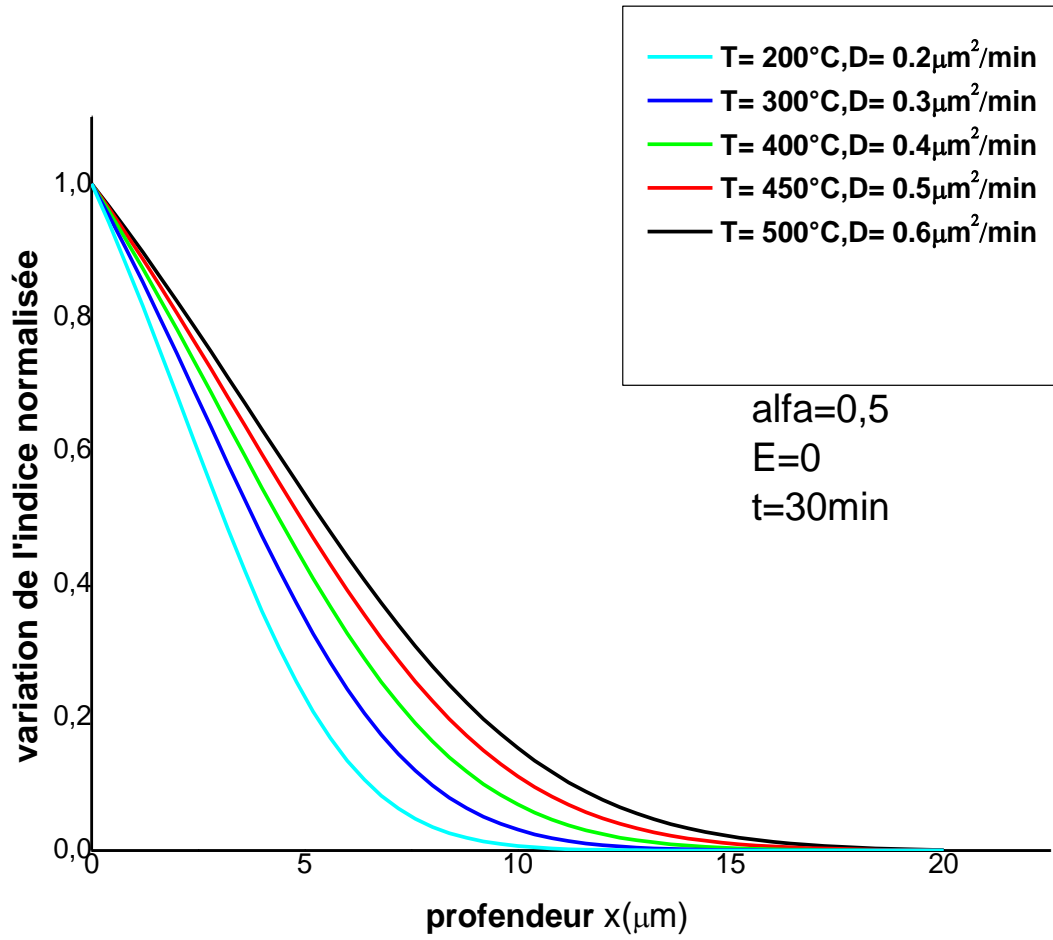
$$D = D_0 \exp(-E_a / KT) \quad (1-IV)$$

من هذه العبارة نستنتج أن هناك عاملين يتحكمان في قيمة D وهما :

1. زيادة عامل التواتر D_0 أو انخفاض طاقة التنشيط E_a وهما يتغيران بتغير نوع الزجاج أو زيادة تركيز الايونات B^+ في المحلول الملحي.
2. زيادة درجة الحرارة لأنها عامل محفز للانتشار.



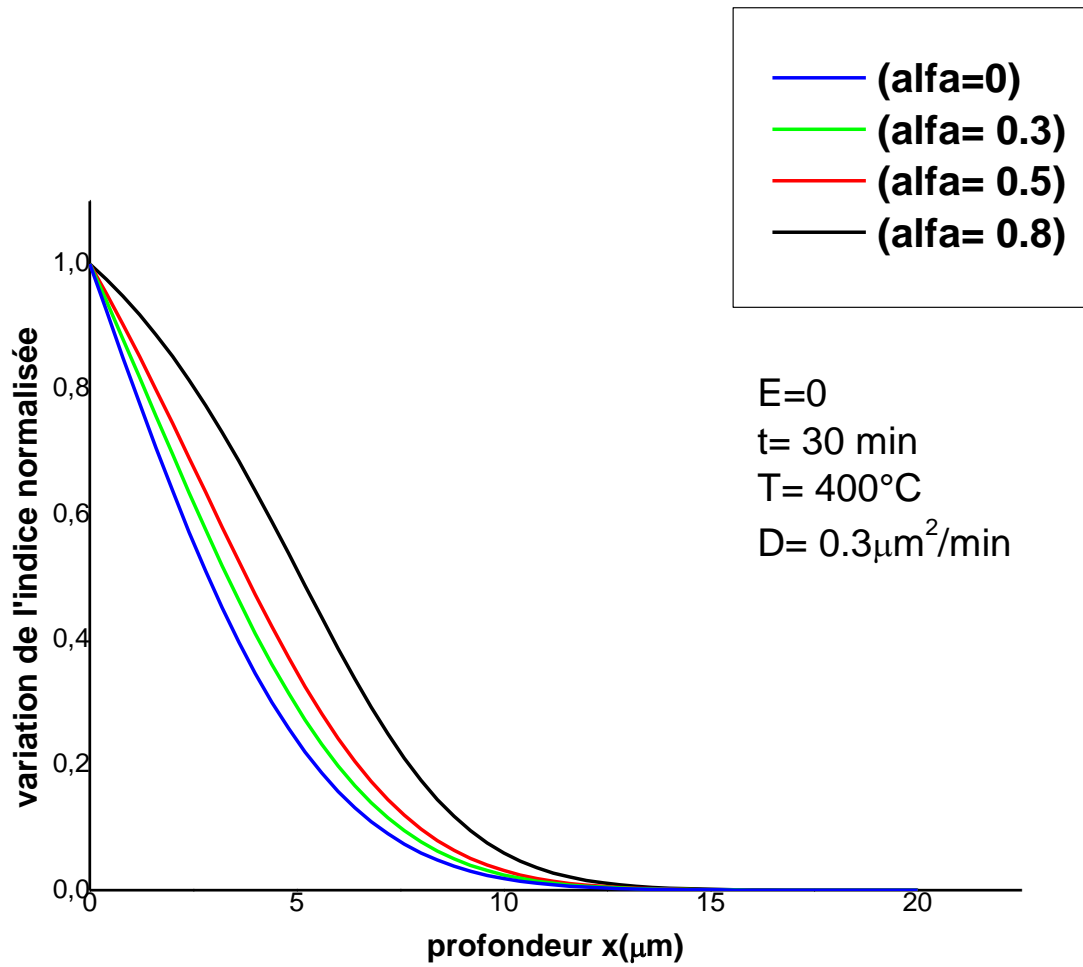
الشكل (1-IV) : تغيرات القرينة المقننة بدلالة العمق تحت تأثير معامل الانتشار الناتج من تغير المادة.



الشكل (2-IV) : تغيرات القرينة المقننة بدلالة العمق تحت تأثير معامل الانتشار الناتج عن تغير درجة الحرارة .

2-1-IV تأثير الوسيط α :

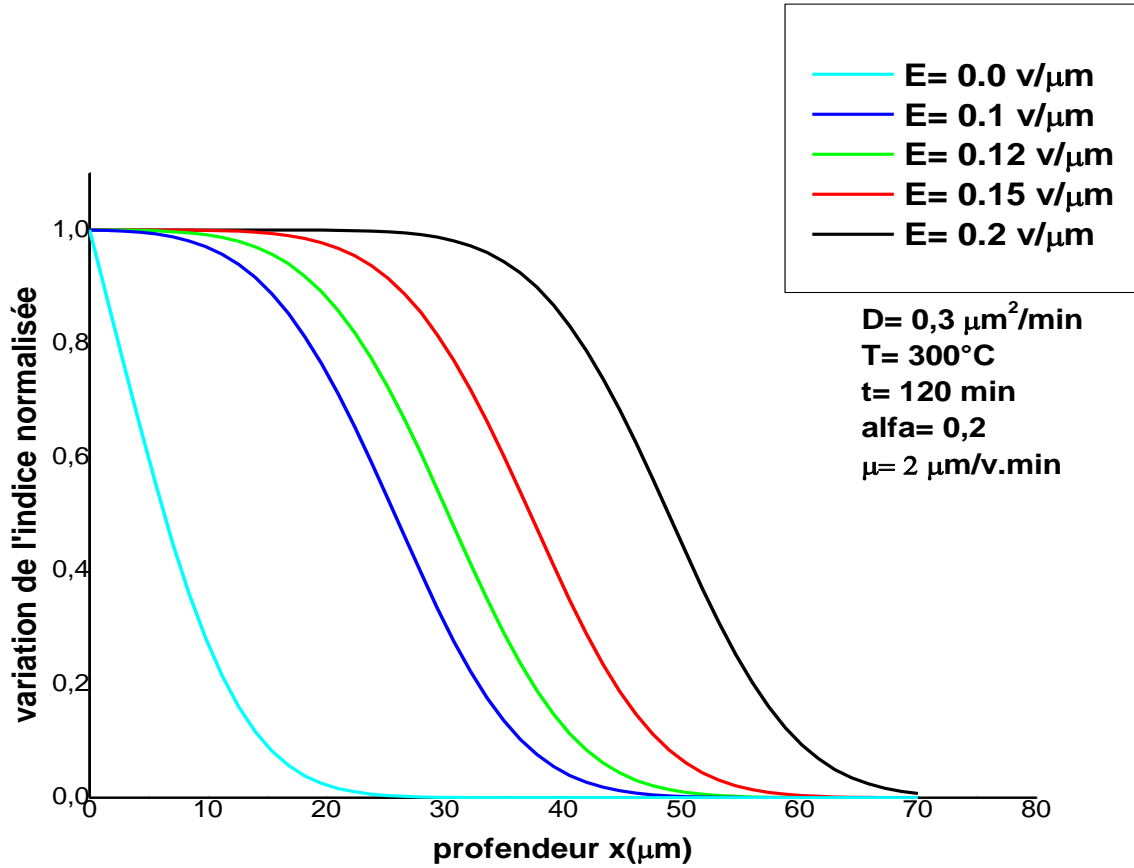
هذا الوسيط يمثل معامل انتشار الأيونات (A^+) خارج العينة حيث أن هذا الخروج للأيونات يخلق حقل كهربائي يعمل على تسريع دخول أيونات المحلول الملحي (B^+) لتعوض مكان الأيونات الخارجة وبما أن هناك علاقة طردية بين تركيز الأيونات B^+ وقرينة انكسار العينة إذا كلما زادت قيمة المعامل α زادت قرينة انكسار الموجه، وهو ما يوضحه الشكل (3-IV) .



الشكل (3-IV): تغيرات القرينة المقننة بدلالة العمق تحت تأثير تغير الوسيط α .

3-1-IV تأثير الحقل الكهربائي الخارجي E_{ext} :

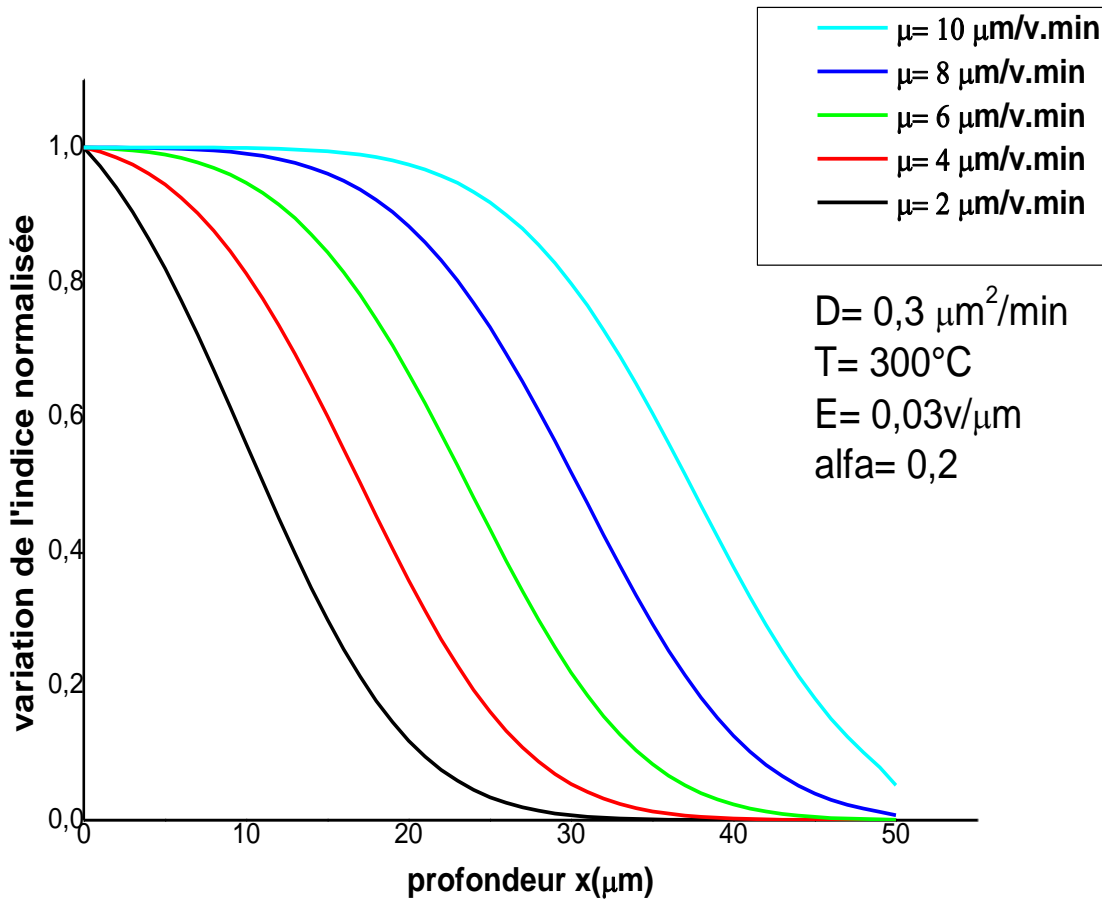
يكمن دور الحقل الكهربائي الخارجي E_{ext} في تسريع عملية التبادل الأيوني أي دخول أيونات (B^+) وخروج الأيونات (A^+) من العينة بصفة كبيرة جدا من هي عليه عند الاكتفاء بتأثير المعاملات D و α فقط . ومنه وبما أن زيادة الحقل الكهربائي الخارجي تزيد من تركيز الأيونات الداخلة إلى العينة إذا فهو يزيد من قيمة قرينة انكسارها عند نفس العمق بصفة كبيرة وهو ما يوضحه الشكل (4-IV).



الشكل (4-IV) : تغيرات القرينة المقننة بدلالة العمق تحت تأثير الحقل الخارجي E_{ext}

4-1-IV تأثير الحركة الأيونية μ :

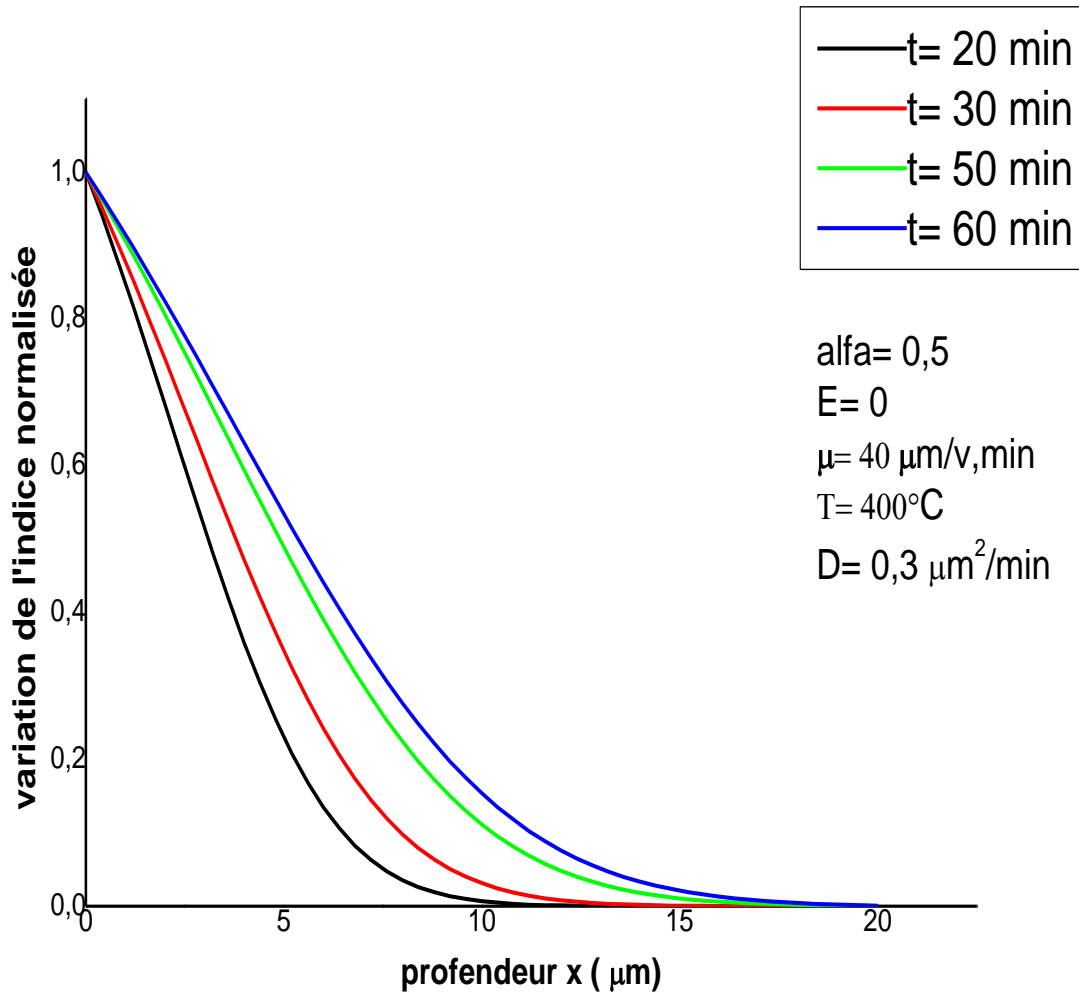
الوسيط μ يمثل نسبة حركة الأيونات في العينة، ومنه فهو نسبة دخول الأيونات (B^+) إلى العينة المدروسة. وللتحكم في هذا الوسيط يجب أولاً تطبيق حقل كهربائي خارجي يعمل على تسريع هذه العملية، فنلاحظ أنه كلما زادت قيمة الحركة الأيونية زاد تركيز الأيونات داخل العينة ومنه تزداد قيمة قرينة انكسار الموجه الضوئي وهو ما يوضحه الشكل (5-IV) فنستنتج أن التحكم في هذا المعامل أمر جد مهم لتصنيع الموجهات الضوئية.



الشكل (5-IV): تغيرات القرينة المقننة بدلالة العمق تحت تأثير الحركة الأيونية.

5-1-IV تأثير عامل الزمن t :

نقوم بعملية التبادل الأيوني في عدة أزمنة مختلفة عند نفس العمق، ثم نسجل تأثير هذا المعامل على التركيز ومنه على قرينة انكسار الموجه، وهو ما يوضحه الشكل (6-IV) حيث نلاحظ أن هذا المعامل لا يؤثر بنسبة كبيرة على تغيير قيمة قرينة انكسار الموجه الضوئي لذا لا يعتبر كوسيط مهم مقارنة بالوسائط الأخرى.



الشكل (6-IV): تغيرات القرينة المقننة بدلالة العمق تحت تأثير عامل الزمن t .

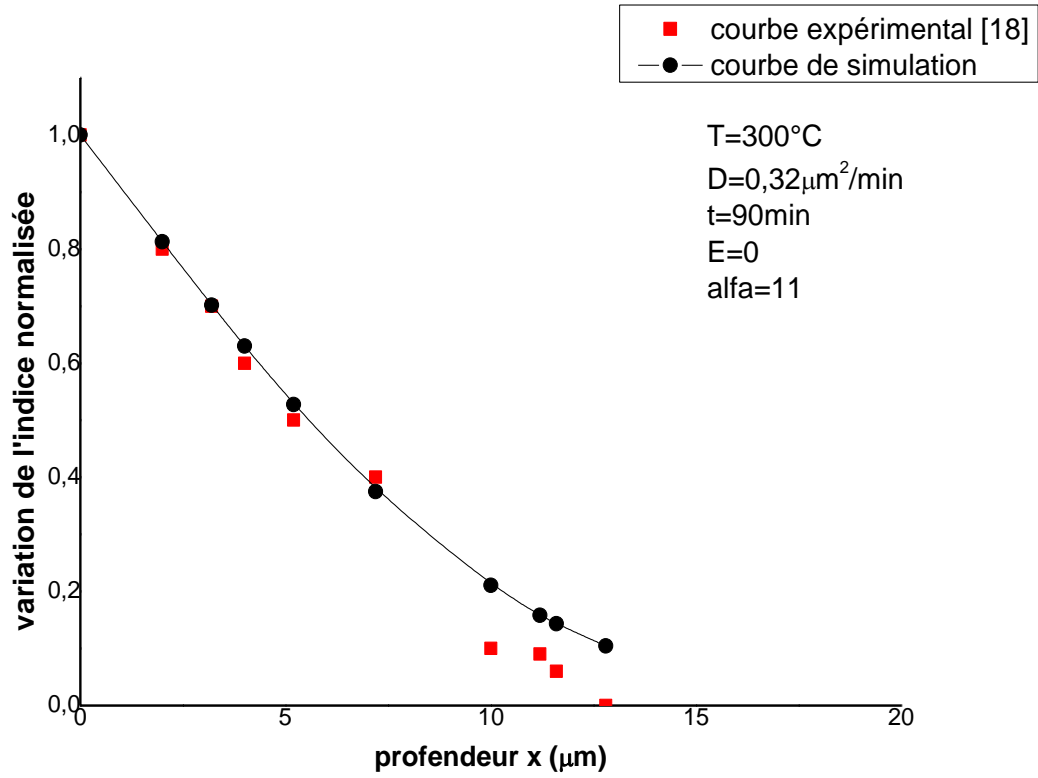
IV-2 تعيين وسائط الانتشار في موجه ضوئي معين :

تعد وسائط الانتشار التي تم التعرف على تأثيرها سابقا عناصر جد مهمة للتمكن من تحضير موجه ضوئي ذو قرينة انكسار معينة، وحيث أنها وسائط عادة ما تكون مجهولة فان هدفنا هو التعرف عليها و إيجادها بأي طريقة. أما الطريقة التي اتبعناها فهي كالتالي:

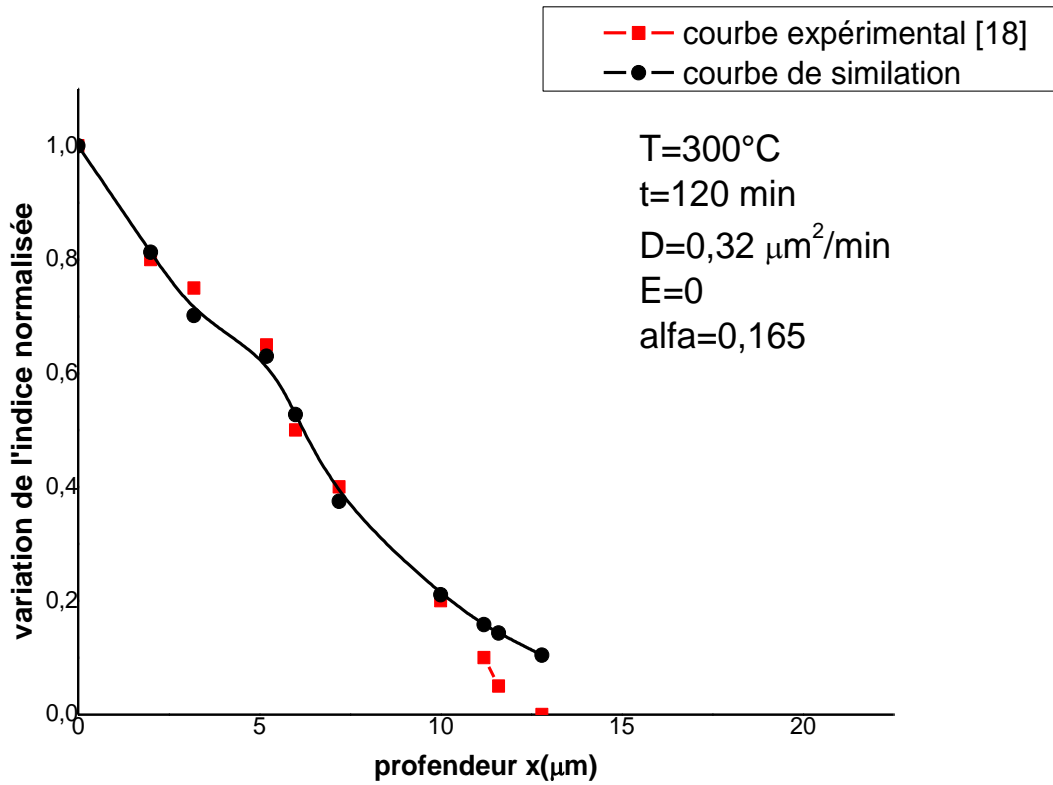
من خلال ما تم ذكره و شرحه سابقا فإن تحديد وسائط الانتشار لموجه معين يتم عن طريق المقارنة بين البيان التجريبي لهذا الموجه و الناتج من إحدى التقنيات التجريبية التي تعرضنا لها في الفصل الأول (مطيافية M-lines ، قياس التخميد) مع البيان النظري الناتج من نمذجة المحاكاة العددية للمعادلة التفاضلية الخاصة بتغير التركيز الأيوني وذلك بتغيير وسائط الانتشار D و α المدخلتان إلى برنامج المحاكاة إلى غاية أن يحصل تطابق بين المنحنيين، وهكذا نجزم ونتعرف على الوسائط الملائمة لهذا الموجه ثم يتم حساب قيمة μ الحركية الأيونية من علاقة "Nernst-Einstein" أي العلاقة (III-27) إذا كانت نسبة Haven معلومة، أما إذا كانت هذه الأخيرة مجهولة أيضا يمكن استخراج قيمتها عن طريق تثبيت قيمتي D و α و التغيير في قيمة μ وذلك بعد تطبيق حقل كهربائي خارجي ثم المقارنة بين المنحنيين إلى غاية أن يتطابقا ومن ثمة يمكن تحديد قيمة μ المناسبة و استنتاج قيمة H بعلاقة "Nernst-Einstein"

IV-2-1 تعيين معامل الانتشار D و الوسيط α لموجه ضوئي مستو:

باتباع الطريقة التي أشرنا إليها سابقا سنقوم بمقارنة البيان النظري الناتج عن المحاكاة العددية لقرينة الانكسار بالبيانات التجريبية الموجود في المرجع [18] والناتج عن عملية التبادل الأيوني بين عينة زجاجية ومن نوع Soda-lime حيث يتكون هذا الزجاج من الصوديوم-الكالسيوم والمحلل الملحي $AgNO_3$ حيث يتم التبادل على مستوى السطح البيني بين أيونات (Ag^+) و (Na^+) وذلك في غياب الحقل الكهربائي الخارجي وعند درجة حرارة $T=300^\circ C$ و معامل الانتشار المعطى $D=0.32\mu m^2/min$. فكانت النتيجة كما هو موضح في الشكل (IV-7) و الشكل (IV-8)، حيث نلاحظ أن هناك تطابق بين المنحنيين إلى حد كبير لما $\alpha=0.165$.



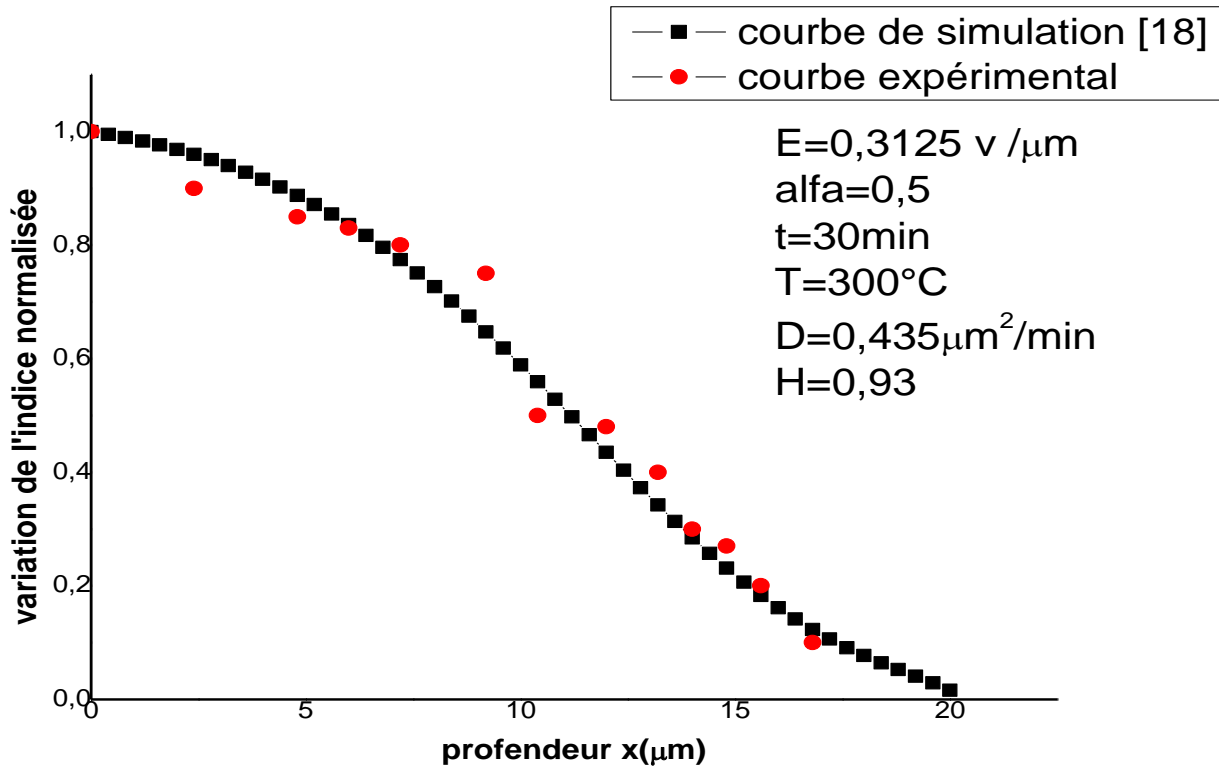
الشكل (7-IV): تعيين قيم D و α في موجه ضوئي مستوي محضر على الزجاج Soda-lime بالتبادل Ag^+/Na^+ في غياب حقل كهربائي خارجي عند $t=90min$.



الشكل (8-IV): تعيين قيم D و α في موجه ضوئي مستوي محضر على الزجاج Soda-lime بالتبادل Ag^+/Na^+ في غياب حقل كهربائي خارجي عند $t=120\text{min}$.

2-2-IV تعيين قيمة الحركية الأيونية μ لموجه ضوئي مستوي:

بنفس الطريقة يمكننا استنتاج قيمة الحركية الأيونية μ لموجه ضوئي مستوي محضر من نفس نوعية الزجاج وهي Soda-lime ونفس نوعية المحلول الملحي $AgNO_3$ الذي تتم به عملية التبادل بين (Na^+) و (Ag^+) وذلك في وجود حقل كهربائي خارجي، عند درجة حرارة $T=300^\circ C$ ومعامل الانتشار $D=0.435\mu m^2/min$ وتطبيق حقل كهربائي قدره $E=0.3125v/\mu m$ [18]. أما النتيجة فهي موضحة في الشكل (9-IV).



الشكل (9-IV): تعيين قيم μ في موجه ضوئي مستوي محضر على الزجاج Soda-lime بالتبادل Ag^+/Na^+ في وجود حقل كهربائي خارجي.

3-IV تحليل و مناقشة النتائج:

نلاحظ أن البيان في كلتا الحالتين لما $t=90 \text{ min}$ و $t=120 \text{ min}$ قريب جدا من بيان القرينة المتدرجة، لذا يمكننا استنتاج أن قرينة انكسار الموجه في هذه الحالة أي في غياب الحقل الكهربائي الخارجي تعد قرينة انكسار متدرجة وهو ما لمحنا إليه في الفصل الأول النظري.

كما أن بمقارنة البيان التجريبي مع النظري في الشكلين (7-IV) و (8-IV) نلاحظ وجود انطباق من العمق 0 إلى غاية حوالي $10 \mu\text{m}$ ثم هناك اختلاف طفيف ما بعد هذا العمق، وهذا الاختلاف يعود لأن التجربة في الحقيقة تختلف عن النظري الذي يكون معامل الانتشار فيه ثابت بينما هو في الحقيقة ليس كذلك.

من خلال هذه المحاكاة في هذين الشكلين يمكننا استنتاج قيمة المعامل المجهول α لأي موجه ضوئي مطلوب تحضيره.

أما في حالة تطبيق حقل كهربائي الشكل (9-IV) نلاحظ بيان القرينة مشابه لبيان القرينة القافزة بشكل كبير، لذا يمكن اعتبار أن في حالة تحضير موجه ضوئي بتطبيق حقل كهربائي خارجي فإن له قرينة انكسار قافزة.

كما نلاحظ أن هناك تقارب بين المنحنى التجريبي و النظري بصفة كبيرة -أفضل من الحالة الأولى- ذلك لان البيان النظري الناتج عن المحاكاة العددية يتطابق مع كثير من نقاط البيان التجريبي، ذلك لأننا اعتبرنا تقريبا أن معامل الانتشار في حالة الانتشار الصرف ثابت وهذا ما يخالف الواقع ، بينما في حالة الانتشار في وجود حقل كهربائي خارجي يهمل هذا التقريب نظرا للتأثير الكبير للحقل مما يقرب البيان النظري إلى البيان التجريبي أكثر، وهذا يؤكد على صحة محاكاتها للظاهرة ، ويمكننا ذلك من استنتاج قيمة الوسائط المجهولة D و α و μ .

4-IV خلاصة :

تناول هذا الفصل تأثير وسائط الانتشار على عملية التبادل الأيوني و قيم قرينة الانكسار، وذلك من خلال تطبيق النمذجة العددية للمحاكاة التي تم التوصل إليها في الفصل السابق، وبالمطابقة بين كل من البيان النظري الناتج عن هذه النمذجة و البيان التجريبي تم تحديد الوسائط المجهولة و اللازمة لتحضير موجه ضوئي مستوي ذو قرينة انكسار محددة . وقد تم التأكد من صحة و مصداقية هذه المحاكاة وذلك بمقارنة البيان الناتج عنها مع نتائج المرجع [18] التي تم التوصل إليها من قبل.

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

عالج هذا البحث إشكالية تتمثل في كيفية إيجاد وسائط وبيانات مناسبة لتحضير الموجات الضوئية المستوية وذلك بتطبيق تقنية التبادل الأيوني على عينة من الزجاج الأكسيدي السيليكاتي، وهي تقنية تعمل على رفع قرينة انكسار سطح العينة بعد تبادل أيوناتها السطحية (A^+) بأيونات أخرى (B^+) متواجدة في المحلول الملحي الملامس لها وذلك وفق شروط محددة من درجة الحرارة و التركيز... الخ .

تعد تقنية التبادل الأيوني من أقدم التقنيات المستعملة منذ زمن وذلك في عدة ميادين منها النقش و الترسيب على الزجاج وكذلك تدعيم بنية الزجاج وجعلها أكثر صلابة ... الخ، إلا أننا استعملنا هذه التقنية هنا لغرض تصنيع موجه ضوئي مستوي ذو قرينة انكسار فعالة تعمل على حصر و توجيه الشعاع الضوئي في اتجاه محدد، لذا قمنا بنمذجة و محاكاة هذه الظاهرة على عينة ذات تركيز أيوني و بتقريبات محددة تحصلنا على معادلة تفاضلية تلخص كل المعطيات المتوفرة، وبما أن الحل التحليلي لهذه المعادلة غير ممكن لجأنا إلى الحل العددي وذلك بإتباع طريقة الفروق المنتهية وباستعمال لغة الفورتران استطعنا إخراج قيم وحلول تمكنا من تحديد بيان قرينة الانكسار النظري ومن ثمة مقارنته مع بيان القرينة التجريبي المتحصل عليه بإحدى الطرق التجريبية التي تم ذكرها في الفصل الأول كمطيافية M-lines و طريقة التخמיד، ومن هنا تمكنا من تحديد بعض القيم و الوسائط المجهولة مثل D و μ و α ... الخ.

ولقد طبقنا هذا البرنامج لغرض توضيح تأثير وسائط الانتشار المختلفة على بيان قرينة الانكسار، ثم قمنا بمقارنة البيان النظري بالبيان التجريبي لها، ولقد استعملنا في هذه المقارنة بين عينة زجاجية من نوع Soda-lime التي تتبادل مع المحلول الملحي AgNa أيونات (Na^+) مع أيونات (Ag^+) في حالتها غياب ووجود الحقل الكهربائي الخارجي وذلك للتأكد من مدى فعالية و صحة محاكاتها للظاهرة، وقد كانت النتائج جد مقاربة في كلتا الحالتين، وعليه يمكننا استنتاج القيم المناسبة لوسائط الانتشار التي يمكن من خلالها تحضير موجه ضوئي مستوي بطريقة التبادل الأيوني معلوم البيانات التجريبية .

قائمة المراجع

قائمة المراجع

[1] بوراس ليلي، دراسة معاملات شبكة براغ المنتظمة على تحسين الانتقائية الطيفية في الموجات الضوئية المدمجة، مذكرة لنيل شهادة ماجستير، فيزياء مادة إشعاع ، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة 2006/09/18م .

[2] غوقالي مبروك، نمذجة و محاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي، مذكرة لنيل شهادة ماجستير، تخصص فيزياء المواد ،جامعة قاصدي مرباح ، 2005.

[3] الدكتور علي إبراهيم مهدي العزاوي ، الكهرومغناطيسيات ،جامعة المستنصرية، الكتاب الأصلي: Electromagnetics By B.B .Laud Wiley Eastern Limited.

[4] Pholline technologies –Delivering Modulation Solutions ,16 Mrwe Auguste Jauchoux-25000 Besaçon-France, WW.phatiline.com optique guidée .

[5] Boudelal Riad, Etude de couplage d'un Guide d'ondes Avec une Fibre optique Application en optique intégrée pour les télécoms optiques, mémoire de Magister, en Electronique option télécommunications Spatiales ,Constantine , 05/12/2010.

[6] Jérémie Teyssier, Réalisation de guides d'onde pour l'optique non-linéaire Développement de nano composites inorganiques, physique atomique, thèse doctorat de l'Université de Savoie Français, 2004.

[7] Baggas Azzeddine, Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares pour les applications, mémoire de Magister nouveau Régime en physique option Rayonnement et optoélectronique, univ-Eloued 2010.

[8] Bentouila Omar, Etude de l'effet des terres rares dans les verres Applications : Lasers et amplificateurs optiques, mémoire de magister , physique des matériaux, Université de Ouargla, 03/07/2005.

[9] Tioua Belkhier, Etude Spectroscopique des ions trivalents de terre rares dans les verres $Sb_2O_3-M_2O$, mémoire de Magister, physique de rayonnement, centre Universitaire d'El-Oued, 05/12/2010.

[10] James Barton et Claude Gwillemet, Le verre Science et Technologie, 17 avenue du Hoggar Parc d'activités de Courtaboeuf B112.91944 les Ulis cedex A. France, 2005.

[11] Miriam Chiligni, Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires Silicatés d'alcalins lourds, Docteur de l'Université d'Orléans Discipline Science des Matériaux Université D'Orléans, 09/12/2010.

[12] Oliver VERON, Etude des mécanismes de coloration de verres obtenue par échange ionique Ag^+/Na^+ et précipitation de nano agrégates métalliques, Docteur de l'Université d'Orléans Discipline, Sciences des Matériaux Université D'Orléans, 13/12/2010.

[13] HORSE SCHOLZE, Le verre Nature, structure et propriétés, Institut du verre, Paris 1968.

[14] Nthalie Mager, La fabrication du verre en 5 étapes Futura Matière., Futura-Sciences 03/10/2015

[15] F.Rehouma and K. E .Aiadi, Glasses for Ion-exchange technology, international Journal of communications, 2008.

[16] Giancarlo C.Righini, Ion-Exchanged process for glass wave guide fabrication, Critical reviews Vol CR53 glass integrated opties and optical fiber devices, July 1994.

[17] JAN MARCLEHKY, Optical Waveguides With Copper Film Ion-Exchange In Glass, Doctor technical Sciences. A Dissertation Submitted to the Swiss Federal Institute of technology Zurich, 2006

[18] A. OPILSKI, R.ROGOZINSKI, K.GUT, M.BLAHUT and Z.OPILSKI, Contribute paper Present state and perspectives involving application of ion exchange in glass, Institute of physics, technical University of Silesia 2 Krzywousteyo Str, 44-100 Gliwice, Poland.2000.

الملخص :

تعد تقنية التبادل الأيوني من التقنيات المتداولة في إعداد وتحضير الموجهات الضوئية المستوية، حيث أنها تعمل على رفع قرينة انكسار سطح عينة زجاجية من أجل حصر و توجيه الشعاع الضوئي في اتجاه محدد وذلك بواسطة تبادل أيونات هذه العينة مع أيونات محلول ملحي ملامس لسطحها .

وقد قمنا في هذا العمل بنمذجة هذه الظاهرة و ذلك باستعمال معادلات "Fik" التي مكنتنا من إيجاد معادلة تفاضلية جزئية غير ممكنة الحل التحليلي، فلجأنا إلى الحل العددية من خلال طريقة الفروق المنتهية وباستعمال لغة Fortran ، وهكذا تمكنا من استنتاج تأثير بعض وسائط الانتشار مثل D ، α ، μ ... وتحديد قيمها من أجل موجه ذو قرينة انكسار معينة .

الكلمات المفتاحية : الموجهات الضوئية المستوية، التبادل الأيوني، قرينة الانكسار.

Résumé:

La technique de l'échange ionien est l'une des techniques utilisées pour la préparation des guides lumineux planes car elle élève l'indice de réfraction d'un échantillon de verre afin de limiter et de guider le rayon lumineux vers une direction précise et cela à travers l'échange des ions de cet échantillon avec les ions d'une solution saline touchant sa surface.

Dans ce travail, nous avons modélisé ce phénomène en utilisant les équations de "Fik" qui nous a aidé à trouver une équation différentielle partielle qui n'a aucune solution analytique, alors nous avons recouru aux solutions numériques à travers la méthode des différences finies et en se servant de "Fortran". Ainsi nous avons pu identifier l'influence de certains moyens de diffusion tels que (D , α , μ) et définir ses quantités pour un guide d'un certain indice de réfraction.

Mots-clés: Guides lumineux planes, échange ionien, indice de réfraction.

Summary:

The technique of ionic exchange is one of the techniques used for the preparation of optical plane guides for it increases the refractive index of glass sample in order to limit and to guide the luminous ray toward a precise direction across the exchange of ions of this sample with the ions of a saline solution touching its surface.

In this study, we have modeled this phenomenon using "Fik" equations which helped us to find a partial differential equation having no analytical solution, so we had recourse to digital solutions across finished differences method and using Fortran. Thus, we were able to identify the influence of certain diffusion means such as (D , α , μ) and to deduce its quantities for a guide of a certain refractive index.

Keywords: Optical plane guides, ionic exchange, refractive index.