

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
علوم المادة



مذكرة ماستر

علوم المادة
فيزياء
فيزياء المادة المكثفة
رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:
قصراية سمية
يوم: 18/06/2023

تحضير وتوصيف زجاج أكسيد الأنتيموان المطعم بالتربة النادرة Eu^{+3}

لجنة المناقشة:

مشرف	جامعة بسكرة	دكتور	بعزوزي مراد
رئيس	جامعة بسكرة	دكتورة	منصر منصور
مناقش	جامعة بسكرة	دكتورة	حشاني سعاد

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

﴿أَفْرَأُ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ (1) خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ (2) أَفْرَأُ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ (3) الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ (4) عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمْ (5)﴾

[سورة العلق: الآية 1-5]

شكر وتقدير

الحمد لله وحده والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، اللهم لك الحمد والشكر على ما يسرت ولك الحمد على ما وقفت وأعنت وسددت على إنجاز هذه المذكرة المتواضعة.

فإن الشكر ابتداء وانتهاء لله تعالى، إذ يسر وسهل في إكمال هذا البحث وإتمامه، فنسأل الله عزوجل أن يجعله خالصا لوجهه الكريم، نافعا لنا ولكل من قرأه واطلع عليه إلى يوم الدين.

وكما يقال- من لم يشكر الناس لم يشكر الله- فنسدي جزيل الشكر وعظيم الامتنان لكل من أعاننا على إتمامه سائلين المولى جل وعلا أن يرزقهم من واسع فضله، ونخص بالذكر الأستاذ الفاضل الدكتور: بعزوزي مراد، المتبني لأصل فكرة البحث، نشكره جزيل الشكر على كل النصائح والتوجيهات القيمة التي أسداها إلي، وإعطائه من وقته لي رغم كثرة الانشغالات فنسأل الله عزوجل أن يبارك في جهوده ويجزيه خير الجزاء.

كما نتقدم بالشكر الجزيل إلى السادة الدكاترة الأفاضل أعضاء لجنة المناقشة الموقرة، على تفضلهم لمناقشة هذه المذكرة، وإمدادنا بنصائحهم وتوجيهاتهم وإرشاداتهم، فشكر الله جهدكم وفضلكم.

والشكر موصول أيضا إلى طاقم التدريس على ما قدموه لنا طيلة مشوارنا الدراسي وموظفي إدارتها، وكل من ساهم في إعداد هذا المجلس العلمي للمناقشة..
وجزى الله من أحسن إلينا وعفا عن أساء، وهو ولينا في الدنيا والآخرة .

الإهداء

في جميع مراحل الحياة يوجد أناس يستحقون منا الشكر، وأولى الناس بالشكر هما الوالدين فأهدي ثمرة جهدي هذا إلى أقرب الناس إلى قلبي:
إلى الوالدين الكريمين، اللذين قدما لي في الصغر أعظم الهدايا...هدية الإيمان.

إلى أمي الجوهرة، الحبيبة الغالية، التي وهبتني الحياة و التي رعتني حق الرعاية إلى أعز ملاك على قلبي، إلى التي لها فضل عظيم علي بعد الله عز وجل أطال الله عمرها في طاعته، لك مني تحية تنادي: أن ابنتك ال سمية التي تحبك يا غالية. .

إلى روح أبي الطاهرة، الذي كان سندا لي، وله من الفضل ما يبلغ عنان السماء، الذي كان يدفعني قدما إلى الأمام لنيل المبتغى إلى الإنسان الذي سهر على تعليمي بتضحيات جسام إلى الذي وهبني كل ما يملك حتى أحقق له آماله لكن توفاه الله ولم يحضر معي هذا اليوم المميز ولا اعتراض على قضائه وقدره سبحانه وتعالى.

إلى أخواي عادل وأيمن وأخواتي العزيزات، اللذين لم يبخلوا علي بالرعاية والدعاء، وكان لهم بالغ الأثر في حياتي، تقبلوا مني فائق معاني الحب والأخوة والصفاء فلكم كل الشكر والتقدير ،حفظكم الله.

إلى أساتذتي الذين أحاطوني بالتوجيه والإرشاد في كل مراحل طلب العلم، حفظهم الله تعالى جميعا وبارك في أعمارهم.

إلى صديقاتي كل باسمها اللاتي كنّ بمثابة العضد والسند في سبيل استكمال هذا البحث، تقبلن تحياتي وتشكراتي وامتناني.

إلى هؤلاء جميعا أهدي هذا العمل العلمي...

محببتكم قصر اية سمية

قائمة المحتويات

الصفحة	المحتويات
I	الإهداء
II	الشكر والعرفان
1	مقدمة عامة
2	المراجع

الفصل الأول: عموميات على الزجاج

04	I- مقدمة
04	I- I- نبذة تاريخية
04	I- I- 2- حالات المادة
04	I- I- 2- 1- الحالة الغازية
05	I- I- 2- 2- الحالة السائلة
05	I- I- 2- 3- الحالة البلازما
06	I- I- 2- 4- الحالة الصلبة
06	I- I- 3- تعريف الزجاج
06	I- I- 3- 1- تعريف عملي
06	I- I- 3- 2- تعريف هيكلية
07	I- I- 4- الانتقال الزجاجي
08	I- I- 5- شروط تشكيل الزجاج
08	I- I- 5- 1- النظريات الهيكلية
08	I- I- 5- 1- 1- معيار غولدسميث
08	I- I- 5- 1- 2- معيار Zachariasen / زكرياسن/
10	I- I- 5- 1- 3- المعيار على أساس قوة الرابطة
10	I- I- 5- 1- 4- المعيار الحركي
11	I- I- 6- كيفية الحصول على الزجاج
11	I- I- 6- 1- تشكيل من طور سائل
11	I- I- 6- 2- تشكيل من طور غازي (بخار)
11	I- I- 6- 3- تشكيل من طور صلب
11	I- I- 7- عائلات الزجاج

11	I-7-1 زجاج الهالوجينات
11	I-7-2 زجاج الكالوجينات
11	I-7-3 الزجاج المفلور
12	I-7-4 زجاج الأكاسيد
12	I-8-8 أكسيد الأنثيموان
12	I-8-1 نبذة تاريخية عن Sb_2O_3
13	I-8-2 تعريفه
14	I-8-3 هيكل أكسيد الأنثيموان
17	I-8-4 أكسدة الأنثيموان
17	I-8-5 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الأنثيموان
18	I-8-6 خصائص زجاج أكسيد الأنثيموان
18	I-9-9 الأتربة النادرة
20	I-9-1 خصائص ومميزات الأتربة النادرة
20	I-9-2 الخصائص البصرية للأتربة النادرة
20	I-10-10 الأوروبيوم Eu^{+3}
21	I-10-1 خصائص الأوروبيوم واستخداماته
22	I-10-2 مستويات الطاقة في Eu^{+3}
24	قائمة المراجع

	الفصل الثاني: العمل المخبري والتقنيات المستخدمة في الدراسة
29	II- المقدمة
29	II-1 العمل التجريبي
29	II-1-1 المواد الكيميائية المستعملة
30	II-1-2 نسب تراكيب المواد الكيميائية للعينتين المحضرتين
30	II-1-3 الأدوات والأجهزة المستخدمة في صناعة عينتي الزجاج
33	II-1-4 تحضير العينتين الزجاجيتين
33	II-1-4-1 مرحلة وزن وطحن المواد الكيميائية المستخدمة
33	II-1-4-2 مرحلة التسخين
34	II-1-4-3 مرحلة المعالجة الحرارية

34	II- 1- 4- 4- 4- مرحلة الصقل
35	II- 2- تقنيات وأجهزة المعاينة
35	II- 2- 1- الخصائص الحرارية
35	II- 2- 1- 1- التحليل الحراري بواسطة مسعر التفاضل الماسح (DSC)
36	II- 2- 1- 1- مبدأ عمل جهاز المسعر التفاضلي الماسح (DSC)
37	II- 2- 1- 2- جهاز مسعر الماسح التبايني (DSC)
38	II- 2- 2- الخصائص الفيزيائية والميكانيكية
38	II- 2- 2- 1- قياس الكثافة
39	II- 2- 2- 2- إختبارات الأمواج فوق صوتية (TestingultrasoniU)
39	II- 2- 2- 2- مبدأ العمل وتشغيل الصدى
40	II- 2- 2- 2- حساب معاملات المرونة
41	II- 2- 3- الخصائص الضوئية
41	II- 2- 3- 1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV- VIS)
42	II- 2- 3- 1- مبدأ مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS)
43	II- 2- 3- 2- الجهاز المستعمل مطيافية الأشعة المرئية وفوق بنفسجية (UV-VIS)
43	II- 2- 3- 2- التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء (RTIR)
44	II- 2- 3- 2- مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء
45	II- 2- 3- 2- جهاز الأشعة تحت الحمراء
45	II- 2- 4- مطياف الطيف الضوئي Spectrofluorometer:
48	قائمة المراجع
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	
51	III- مقدمة
51	III- 1- النتائج والمناقشة
51	III- 1- 1- تركيب العينتين المدروستين
52	III- 1- 2- الخصائص الحرارية
54	III- 1- 3- الخصائص الفيزيائية والميكانيكية

54	III -1-3-1- قياس الكثافة
54	III -2-3-1- معاملات المرونة
55	III -3-3-1- صلادة فيكرز
56	III -4-1- الخصائص الضوئية
56	III -1-4-1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV- VIS)
56	III -2-4-1- تحديد طاقة الفجوة البصرية
58	III -5-1- الخصائص البنيوية
58	III -1-5-1- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
59	III -2-5-1- نتائج طيف FTIR
60	III -6-1- مطياف الطيف الضوئي Spectrofluorometer
65	قائمة المراجع
67	الخاتمة العامة

المقدمة

الزجاج هو من المواد المهمة في حياتنا اليومية، ويستعمل في كثير من المجالات منذ القدم، حيث تم استخدامه في صناعة الأواني المفيدة ومواد الزخرفة ومواد الزينة بما في ذلك المجوهرات. حيث يعتبر أساس العديد من الصناعات إذ يستخدم حاليا في مختلف التركيبات الضوئية والطبية والعلمية والصناعية.

منذ السبعينات وبهدف تحسين الأداء الفني والتكنولوجي لأنظمة الاتصالات السلكية واللاسلكية الراهنة، والعمل في البصريات النشطة والغير النشطة استخدمت بشكل أساسي زجاج الأكاسيد حيث أنها هي المواد المختارة لاستخدامات الاتصالات ذات أطوال الأمواج (1.33 و1.55 ميكرومتر) في مجال التضخيم البصري، بناء عن التلألؤ الضوئي لأيونات الأتربة النادرة، تستخدم أكاسيد الزجاج كمواضع مضيئة، وبالتحديد أكسيد الأنتيموان الذي له طاقة فونونية منخفضة، نفاذية واسعة وخصائص بصرية غير خطية ومعامل انكسار عالي بسبب خصائصها أصبحت موضوع للعديد من الدراسات [1]. تم تركيب عدة أنظمة زجاجية ثنائية ومتعددة العناصر بناء على هذا الأكسيد [2] وبإضافة الأتربة النادرة واستنادا إلى أيوناتها يستخدم هذا الزجاج في التضخيم البصري حيث أن له مكان مرموق في ألياف مكبرات الصوت للاتصالات، انبعاث الليزر، تصنيع شاشات LCD، تخزين الصور، الكشف عن الجسيمات عالية الطاقة [3].

ولقد خصصت عملي هذا في دراسة عينتين قائمتين أساسا على أكسيد الأنتيموان (Sb_2O_3) الأكسيد الثقيل وأكسيد الصوديوم (Na_2O) الذي هو من العناصر القلوية والأكاسيد المحولة، تم تثبيت هذين العنصرين وإضافة في العينة الأولى أكسيد الرصاص PbO وفي العينة الثانية أكسيد التنغستن WO_3 ، ويتم تطعيمها بالأوروبيوم Eu^{+3} (من الأتربة النادرة). والغرض الرئيسي من هذا البحث هو المقارنة بين العينتين في جميع الخصائص (الحرارية، البصرية، الفيزيائية والميكانيكية).

والإشكالية المطروحة في هذا العمل: ماهو الزجاج؟ وكيفية تحضيره، والطرق التي استعملت في الدراسة. تنقسم هذه المذكرة إلى ثلاث فصول بالإضافة إلى مقدمة عامة وخاتمة.

✓ **الفصل الأول:** يضم هذا الفصل عموميات حول الزجاج بنيته وأهم خصائصه، وكذلك تطرقنا أيضا إلى أحد أهم عناصر هذا العمل وهو أكسيد الأنتيموان ثم إلى الأتربة النادرة وبالأخص عنصر الأور وببيوم Eu^{+3} وخصائصه المميزة.

✓ **الفصل الثاني:** يهدف هذا الفصل إلى دراسة العمل التجريبي والطرق المختلفة منها الحرارية، الميكانيكية، الفيزيائية وكذا الضوئية والتقنيات المستخدمة في هذه الدراسة.

✓ **الفصل الثالث:** دراسة النتائج المتحصل عليها ومناقشتها أي تحليلها وتفسيرها.

المراجع

- [1] W.H.Zachariasen ,J.Amer . Chem . Soc.54,3841-3851, (1932).
- [2] G.Poirier , M.Poulain, and M. Poulain , J.Non –Cryst.Solids 284,117 (2001).
- [3] V.V.R.K.Kumar , A.K.Bhatnagar , R.Jagannathan,J.Phys.D. :Appl.Phys. 34
(2001) 1563- 1568

الفصل الأول

عموميات على الزجاج والطيف الأيوني للأتربة

مقدمة :

يعتبر الزجاج من أقدم وأهم المواد التي تم تصنيعها من طرف الإنسان، حيث كان يعتبر الزجاج من أعلى المعادن النفيسة عند أوائل المصريين ، ودليل ذلك وجود حبات زجاج في أقنعة الموت الذهبية في مقابر الفراعنة ، فالإنسان الأول استخدم الزجاج في صناعة الخرز أو لتشكيله في مواد تتطلب حواف حادة وهذا لتمييزه ببعض المميزات الهامة كالشفافية والصلادة (مقاومتها للخدش والثقب) والمقاومة الكيميائية الكبيرة ، وهو الآن من أكثر المواد استخداما في عصرنا الحالي [1].

I- 1. نبذة تاريخية:

نظرا لاتساعه الكبير، لا يمكن الحديث عن تاريخ الزجاج بالتفصيل، لذا فإن هذا البحث يقتصر على بعض محطاته الكبرى فقط، وأولها تغرق في غياهب الماضي السحيق.

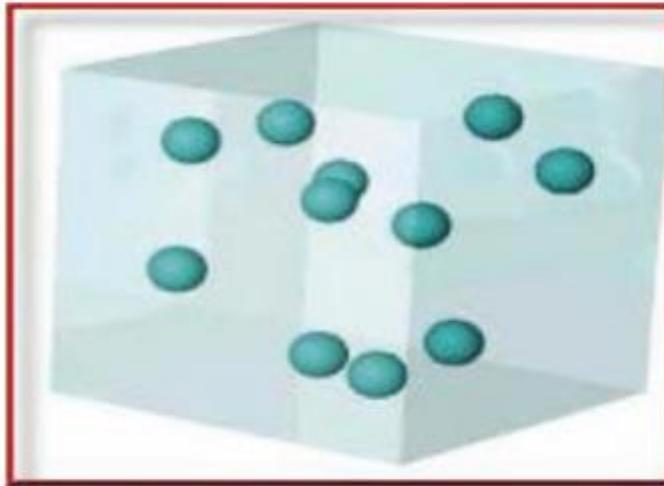
يُرجح علماء الآثار أن اكتشاف صناعة الزجاج تعود إلى بلاد ما بين النهرين أو إلى الساحل السوري أو إلى مصر الفرعونية، وإن كانت أقدم قطع الزجاج التي وصلت إلينا، وهي عبارة عن حبيبات كروية استخدمت للزينة، وتعود إلى منتصف الألف الثالث قبل الميلاد وقد عُثر عليها في مصر، فذلك يعود إلى أن البيئة الطبيعية في مصر تسمح أكثر من غيرها بحفظ الزجاج في باطنها؛ ومن المَرَّجح أيضا، أن اكتشاف الزجاج قد تم بالصدفة خلال صناعة الخزف، إذ يتكون الزجاج من الرمل المسمى السيليكات ومادة قلووية قد تكون البوتاس أو كربونات الصوديوم، ومن السهل جدا أن يقع خطأ خلال صناعة الخزف، إذ كانت التربة الصلصالية غنية بالسيليكات واختلطت بكربونات الصوديوم الموجودة بكثرة في رماد عديد من النباتات التي كانت تستخدم كوقود. أصبح تصنيع الزجاج واستخداماته أكثر انتشارا خلال الإمبراطورية الرومانية مما كان عليه في أي وقت سابق في التاريخ، خلال هذا الوقت كان الزجاج يستخدم على نطاق واسع في الأوعية المنفوخة وأباريق الزجاج والكؤوس والأطباق وغيرها من أدوات المائدة، حيث أصبحت هذه الأدوات الزجاجية واسعة الانتشار مثل الفخار [2].

I- 2- حالات المادة:

للمادة أربع حالات: الغازية والسائلة والصلبة والبلازما، إذ يختلف التركيب البنائي للمادة من حالة إلى أخرى حسب قوى الربط المسيطرة على المادة [3].

I- 2-1- الحالة الغازية:

تكون الجزيئات متباعدة عن بعضها البعض، فهي تتحرك في كل الاتجاهات مما يفسر توسع الغاز في كامل الفضاء الذي يحيط به [4].



الشكل (I- 1): نموذج الحالة الغازية

I-2-2- الحالة السائلة:

تكون جزيئات المادة في الجسم السائل قريبة من بعضها البعض وأكثر حركة وهذا ما يفسر قابلية السوائل للجريان واتخاذ شكل الإناء الذي توضع فيه [4]



الشكل (I-2): نموذج الحالة السائلة

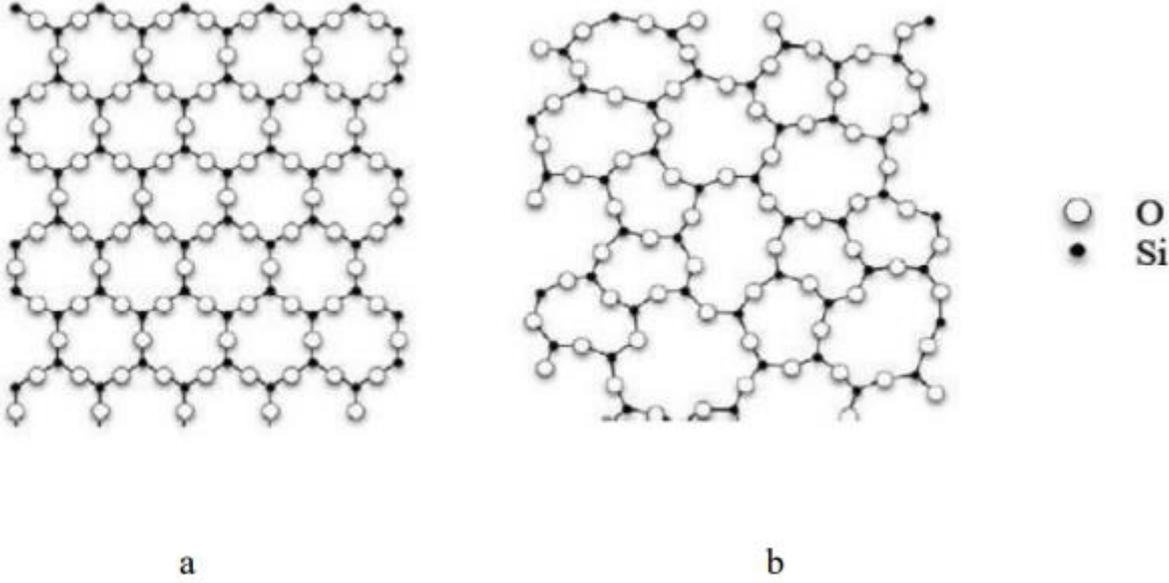
I-3-2- الحالة البلازما:

هي عبارة عن وسط غازي يحوي عددا كبيرا وكافيا من الجسيمات المشحونة سلبيا والمشحونة ايجابيا والجسيمات الحيدانية [4].

I-4-2- الحالة الصلبة:

تكون حبيبات المادة في الجسم الصلب متراسة ومتقاربة جدا وهي عمليا شبه ساكنة مما يجعل الأجسام الصلبة شكلا خاصا، وتنقسم إلى قسمين [4]:

- ❖ المواد الصلبة المتبلورة: هي مواد صلبة تمتلك ترتيب بنيوي، حيث تشكل نمط هندسيا دوريا .
- ❖ المواد الصلبة غير بلورية: لا يكون توزيع الذرات منتظما، بل يكون عشوائيا ولا يتبع أي نظام من الأنظمة البلورية.



الشكل (I-3): يمثل ترتيب الذرات a: مادة بلورية و b: مادة غير بلورية.

I-3- تعريف الزجاج:

لكلمة الزجاج معاني مختلفة, حيث إذا استخدم هذا المصطلح في اللغة الشائعة تعني مادة هشة وشفافة أما في اللغة العلمية نطاقه أوسع ولكن يصعب تحديده بدقة ولتحديد معناه لدينا تعريفين:

I-3-1-تعريف عملي: الزجاج مادة صلبة يتم الحصول عليها بتجميد سائل لم يتبلور ويقتصر هذا التعريف على المواد التي يتم الحصول عليها عن طريق التبريد السريع .

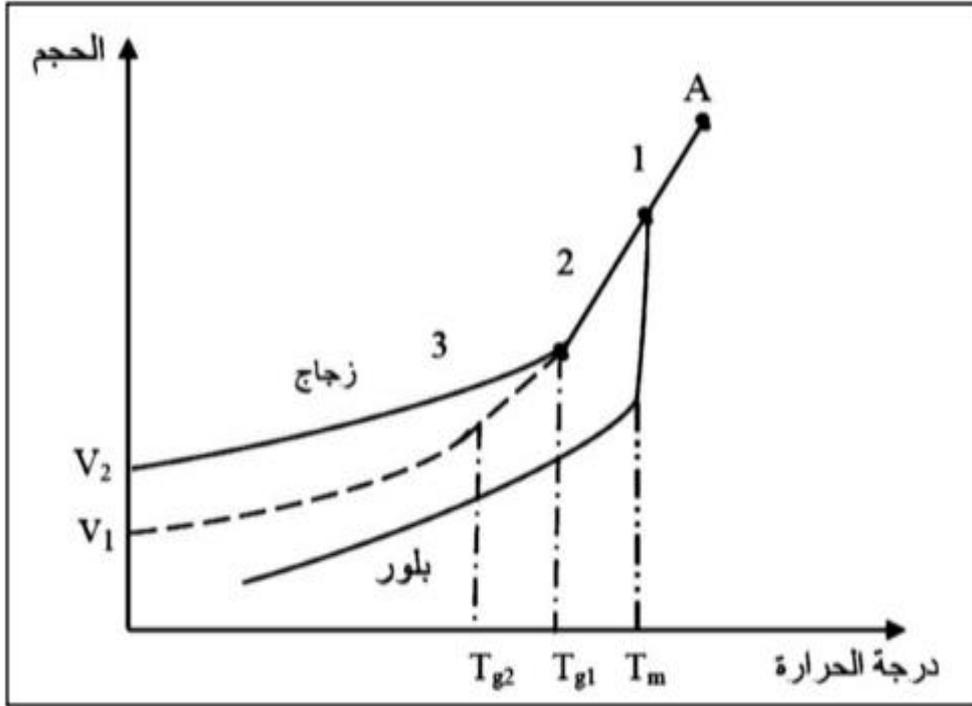
I-3-2- تعريف هيكلي: الزجاج مادة صلبة وغير بلورية. [5]

ويبدو لنا أنياً من هذه التعاريف غير دقيقة , وفي هذه الشروط يمكننا اعتماد التعريف التالي : الزجاج مادة صلبة غير بلورية تظهر لنا ظاهرة الانتقال الزجاجي أو التزجيج [6].

I-4- الانتقال الزجاجي:

عند البدء بتبريد منصهر زجاجي عشوائي التركيب البلوري فإن حجمه يتقلص مع انخفاض درجة الحرارة فإذا كانت النقطة (A) تمثل الزجاج بالطور السائل وبدرجة الحرارة أعلى من درجة حرارة الانصهار تبدأ الذرات عند أقل من درجة الحرارة في (A) بفقد طاقتها حيث يكون خليط صلب - سائل (المنطقة 1) أما في درجة حرارة أقل من (Tm) يكون الزجاج بالطور الصلب ولكنه يحمل صفات السائل (المنطقة 2) و في نهاية المنطقة يحدث ثباتاً نسبياً في الحجم .

درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) وفي نهاية المرحلة (المنطقة 3) يأخذ الزجاج حجمه النهائي. والمنحنى المتقطع يعني أنه في حالة إطالة فترة التبريد فيكون معدل فقدانه للحرارة بطيء ولذلك (Tg₂) تكون أقل من (Tg₁) . هذا يعني أن معدل التبريد له تأثير كبير على خواص الزجاج أما الخط الثاني فإنه يشمل المادة المنصهرة التي تتحول إلى بلور نلاحظ أن له نقطة حرجة (Tm) ينقل فيها مباشرة من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة [7]-[8]



الشكل (1 - 4): تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة (الزجاج - البلور).

I-5- شروط تشكيل الزجاج:

تم إجراء العديد من الدراسات لشرح القدرة على تشكيل الزجاج وتم التوصل إلى انه من الممكن تصنيفها إلى فئتين الأولى استنادا إلى المفاهيم الهيكلية والتي تقوم على التوزيع المكاني للذرات وكذلك إلى مدى قوى روابطها , إما الفئة الثانية تعتمد على الاعتبارات الحركية التي تحجب الجانب الهيكلية تماما .

I-5-1- النظريات الهيكلية:

بالنظر إلى التنوع الكبير للمواد التي تشكل زجاج , من الصعب إيجاد معايير عامة يمكن تطبيقها على جميع الحالات , لكن كل من القواعد لها حدودها الخاصة .

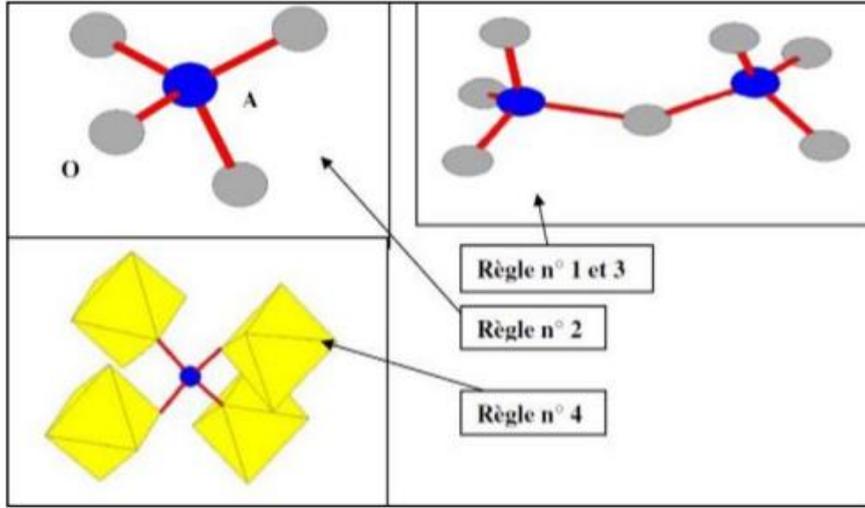
I-5-1-1/ معيار غولد سميث :

في عام 1926 درس Goldschmidt بنية زجاج الأكسيد غير عضوي حيث طور نظريته حول تكوين الزجاج من أكسيد بسيط من نوع M_mO_n . كما اعتبر أن التكوين الزجاجي ممكن إذا كانت نسبة نصف القطر الذري r_a/r_c بين 0.2 و 0.4 أو r_c وهي نصف القطر الأيوني على التوالي أيون سالب وأيون موجب . هذه الحالة ممكنة في الأكاسيد $BeF_2, B_2O_3, p_2O_5, GeO_2, SiO_2$. في الكيمياء البلورية تشير النسبة $0.2r_a/r_c < 0.4$ إلى هيكل رباعي السطوح مع أربع ذرات سالبة في الزوايا لذلك أكد غولد سميث أن ترتيب رباعي السطوح ضروري لتكوين الزجاج , لكن هذا الشرط أكثر قابلية للتطبيق في حالات معينة , على سبيل المثال BeO أكسيد يستحيل أن يشكل منه زجاج [9].

I-5-1-2- معيار Zachariasen / زكرياسن / :

لقد تمكن "Zachariasen" خلال المقارنة بين الأكاسيد المتبلورة والأكاسيد الزجاجية التي تملك نفس القواعد البنوية أن يضع شروطا ينبغي أن تحققها متعددات الوجوه الأكسيدية كي تشكل بنية زجاجية عند تجمعها تدعى قواعد "Zachariasen" وهي كالتالي: [10]

- تشترك متعددة الأوجه في الرؤوس ولا يمكن لها أن تشترك في الأوجه.
 - يكون عدد الجوار الأقرب للشوارد صغيرا جدا.
 - كل متعدد وجوه له على الأقل ثلاث رؤوس مشتركة مع متعددات الوجوه الأخرى .
 - لكل ذرة أكسجين لها أن ترتبط بشارتين موجبتين على الأكثر.
- هذه الشروط مستوفاة من أجل الأكاسيد A_2O_3 , AO_2 , A_2O_5 وهي أكيدة لتشكيل زجاج الأكاسيد التالية : [$10SiO_2$, P_2O_5 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3].



الشكل (I-5): رسم تخطيطي يوضح كل قاعدة من القواعد يحد بشكل أساسي ثلاثة أصناف من الأكاسيد

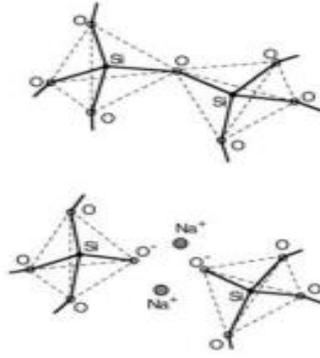
في عام 1978 أظهر كوبر [11] Cooper، أن قواعد زكرياسنا لأولى والثانية ضرورية وهما صالحتان في الأكاسيد A_2O_3 التي تبين أن الأكسجين يشكل مثلثا ، وكذلك أن الشكل AO_2 و A_2O_5 إذا كان الأكسجين يشكل رباعي وجوه , ولكنه بين أن هذه القواعد تستند كثيرا على طبولوجيا من قواعد الطاقة . تم تقسيم الأكاسيد الى ثلاث فئات [11]:

1. الأكاسيد المشكّلة:

هي الأكاسيد التي تشكل الهيكل الأساسي للشبكة الزجاجية المعقدة , تتميز بطاقة ارتباط ودرجة انصهار حرارة عاليتين , تصنف هذه الأكاسيد وفقا للهيكل الفارغ الى فئتين : الأكاسيد ذات بنية هيكلية مستوية وأكاسيد ذات بنية هيكلية فضائية وتشمل AS_2O_3 ; P_2O_5 ; GeO_2 ; B_2O_3 ; SiO_2 ; V_2O_5 .

2. الأكاسيد المحولة:

يتم إضافتها إلى البنية الأساسية للزجاج من أجل الحصول على خصائص فيزيائية وكيميائية معينة , وتشمل المركبات ذات الصيغة الكيميائية A_2O والعنصر A من العناصر القلوية والتي تشمل : Na_2O ; Li_2O ; K_2O والأكاسيد ذات الصيغة الكيميائية AO حيث A من العناصر القلوية الترابية والتي تشمل : BaO ; CaO . في زجاج السيليكا النقي جميع الايونات O^{2-} المرتبطة مع ايونين موجبين Si^{4+} اي ترتبط بين وحدتين تسمى oxygène pontant ويؤدي ادخال Na_2O إلى قطع الرابطة وايونات الأكسجين O^{2-} تصبح تربط وحدة واحدة مع Si^{4+} وتسمى oxygène non pontant في هذه الحالة تلعب السيليكا دور مشكل بينما يعمل Na_2O كمعدل أو مغير [12].



الشكل (6-1): كسر الرابطة Si-O عن طريق ادخال الجزيء Na_2O في شبكة السيليكا [4]

3. الاكاسيد البينية:

تتميز هذه الاكاسيد بأنها تستطيع أن تؤدي وظيفة الاكاسيد المشكلة والمحولة اعتمادا على نسبة المواد المضافة، ونذكر العناصر التالية: MgO , CdO , BeO , TiO_2 , ZrO_2 , PbO , ZnO [13]

I-5-1-3- الميعار على أساس قوة الرابطة :

اعتبر Smekl أن وجود روابط مختلفة ضروري لحصول اضطراب ، لا يمكن إدخال اضطراب للروابط التساهمية لأنها من الروابط القوية ولا للروابط الأيونية والمعدنية . يشير ستانورت الى وجود علاقة بين قدرة الأكسيد على التزجيج والدرجة التساهمية في رابطة الأكسجين - أيون موجب وفقا Sun سائل الاكسيد الذي يؤدي الى تقسية الزجاج فمن الضروري في السائل ترتيب الذرات في اتجاهات متعددة ذات روابط قوية بما يكفي لمنع إعادة الترتيب الذري للهيكال البلوري . [9]

I-5-1-4- الميعار الحركي :

حيث تعتمد على ظروف تكوين الزجاج وعلى الروابط بين الذرات، نقطة البداية لهذه النظرية هي كما يلي: الروابط التساهمية التي تحدد طول الروابط والزوايا غير المتوافقة بالترتيبات العشوائية للذرات في الزجاج، وفقا لهذه النظرية لا تستند على خصائص السليكات على طبيعة أيونات الشبكة ولكن تستند على الروابط بين الذرات، التي تتيح العلاقة بين التزجيج والروابط الذرية في الهيكال وذلك لاستنتاج خصائص الزجاج. تؤدي هذه النظرية إلى استنتاج أن جميع المواد غير المتبلورة تنتمي إلى عائلة الزجاجيات [14].

I-6-1-6- كيفية الحصول على الزجاج:

يمكن الحصول على مادة صلبة غير بلورية بثلاث طرق مختلفة:

I-6-1-1- تشكيل من طور سائل:

التقسية: تعتبر أقدم طريقة لإنتاج الزجاج من حالة سائلة ، تعتمد على التبريد السريع بدرجة كبيرة وهكذا تم الحصول على الزجاج الصناعي القائم على السليكات ، لكن بالنسبة لبعض التراكيب تم استخدام وسائل تبريد أكثر نشاطا مثل التبريد في حمام سائل (ماء ، زيتي، نيتروجين سائل) [15]، بصرف النظر عن أساليب ذوبان خاصة مثل شعلة البلازمية أو الليزر عالي الطاقة [16].

I-6-2-1- تشكيل من طور غازي (بخار) :

الفصل الأول: عموميات على الزجاج والطيف الأيوني للأتربة

يحدث تكوين بنية غير منتظمة من خلال تكثيف بخار على جدار بارد بخفض درجة الحرارة بما يكفي لتقليل حركة ترسيب الذرات، المادة الزجاجية التي تم الحصول عليها من خلال هذه العمليات بشكل عام على شكل غشاء رقيق يتم تطبيقها على المعادن والسليكات والجرمانيوم وسبائك المعادن [17].

I-6-3-تشكيل من طور صلب:

يمكن تكوين بنية غير بلورية بمادة صلبة وذلك عن طريق الاضطراب بفعل الإشعاع أو الطرق الميكانيكية [18].

I-7-عائلات الزجاج:

I-7-1-زجاج الهالوجينات:

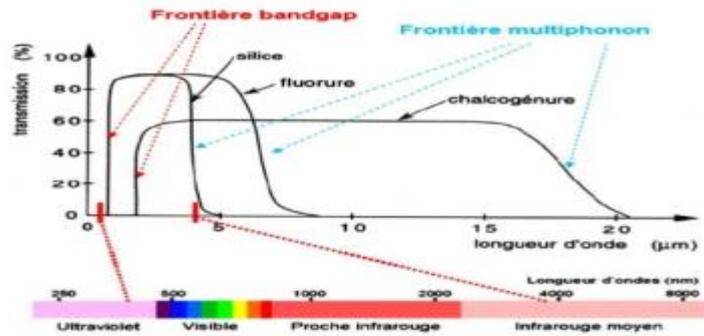
الزجاج الهالوجيني أساسه الأملاح (الكلور Cl، الفلور F، والبرومور Br، اليود I) أغلب أنواعه غير مستقرة كيميائياً ماعدا زجاج الفلورايد له خصائص ميكانيكية وكيميائية جيدة ، والتي تشمل $ZnCl_2$, $BiCl_3$, $ZnBr_2$, PbI_2 [19].

I-7-2-زجاج الكالكوجينات :

عناصر الكالكوجينات هم : S, Te, Se حيث أنه بإمكانهم تشكل الزجاج بمفردهم أو مع ارتباط عناصر أخرى من المجموعة الرابعة (Ge, Si, Sn)، أو مع المجموعة الخامسة (As, Sb) تشكل زجاج ثنائي As_2S_3 (As_2Se_3 , As_2S_3)، والثلاثي مثل (B_2S_3, Li_2S, As_2S_3) [20].

I-7-3-الزجاج المفلور:

بدأت ثورة زجاجيات الفلورايد منذ عام 1975 لاكتشاف سلسلة جديدة من النظارات المفلورة للأخوين ميشيل ومارسيل بولان ، معظم هذه النظارات لها انتقالات مرئية جيدة تصل إلى $1\mu m$ في الأشعة تحت الحمراء ، هذه الميزة تسمح للزجاجيات أن تكون في أعلى القائمة كمرشحين جادين للبصريات وصنع مواد للألياف البصرية ولها ميزة خاصة ألا وهي نفاذيتها الضوئية الكبيرة (200- 10000 نانومتر) [16]



الشكل (I-7): النفاذ الضوئية لعائلات الزجاج الثلاث: الأكاسيد، المفلورة، الكالكوجينات

I-7-4-زجاج الأكاسيد:

يمكن أن تشكل هذه أكاسيد SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 زجاج وحدها دون إضافة أي عناصر أخرى وتدعى بالزجاجيات التقليدية، وتشكل أكبر عائلة من الزجاجيات الصناعية [21] وهي الأقدم والأكثر استخداماً في الصناعات وخاصة زجاج السيليكات الذي يشمل 95% من الزجاج الصناعي، السيليكات هي الخيار الأول في صناعة الزجاج وذلك بفضل خصائصها مثل مقاومته للعوامل الكيميائية ومقاومته للصدمات الحرارية بسبب معامل التمدد المنخفض جداً، كما تحتوي أيضاً على شفافية جيدة في الأشعة فوق البنفسجية ، لكن مجال شفافية الأشعة تحت الحمراء محدودة بطاقة عالية من الفونونات ($1120 cm^{-1}$ من أجل رابطة Si-O) [22].

هذا النوع من الزجاج يستخدم لصناعة الألياف الزجاجية البصرية وتطبيقات زجاج الليزر لأغراض الاندماج النووي وله عدة أنواع (زجاج أكسيد الجرمانيوم، زجاج أكسيد السليسيوم، زجاج أكسيد البور، زجاج أكسيد الفوسفور) [23].

I-8- أكسيد الأنتيموان :

I-8-1- نبذة تاريخية عن Sb_2O_3 :

في عام 1932 ونظرا للقواعد الشهيرة التي نشره Zachariazen أن التزجيج من أكسيد الأنتيموان النقي مستحيلا دون إضافة الأكاسيد المشكلة التقليدية P_2O_5 ، SiO_2 ، B_2O_3 كما أنه تمكن Kordes سنة 1939 من الحصول على أجزاء من نوع Sb_2O_3 تحت ظروف معينة من التبريد السريع، ومن جهة أخرى من خلال الجمع بين أكسيد الأنتيموان مع أكسيد البورون $B_2O_3 < 5\%$ تم إعداد عينيات زجاجية من بضعة مليمترات، حيث في الستينات تم الحصول على قطع من أكسيد الأنتيموان.

تتميز بإضافة نسب صغيرة من أكاسيد القلوية وفي عام 1982 درس وينتر (Winter) ثنائيات $TiO_3Sb_2O_3$ أو $Ca_2O_3Sb_2O_3$ كما أن هذه العينات الزجاجية تتميز بنافذة انتقال واسعة في الأشعة تحت الحمراء تصل إلى 8 ميكرومتر وهذا ما يؤكد على أهمية الزجاج في مجال التطبيق تم بالفعل إدخال Sb_2O_3 في بعض تركيبات الزجاجية أما إضافة إلى زجاج الأكاسيد لتحسين شفافيتها في الأشعة تحت الحمراء وكعامل رئيسي في الزجاج ($M_mO_nSb_2O_3$) [24]

في عام 1984، درس Dubois نظارات أكسيد الأنتيموان مع إضافة العديد من الهاليدات [25] مع تنفيذ نظام ثنائي $RmX_n-Sb_2O_3$ ووجد الباحثون أن هذا الزجاج لديه أداء متفوق مقارنة بزجاجيات الأكاسيد الثقيلة حيث يحدث قطع الأشعة تحت الحمراء عند طول موجي أعلى بقليل [26]، [27].

مؤخرا Soultani T.M حضر وقدم نظارات جديدة من أكسيد الأنتيموان مع إضافة أكاسيد القلوية أو أكاسيد القلوية - الأتربة terreux-alkaline oxydes وثالث أكسيد مثل (ZnO ، WO_3 ، CdO). وقد تم اكتشاف أنظمة أخرى من طراز antimoniate-alkali مثل ($K_2O-V_2O_5-Sb_2O_3$) من أجل بصريات الأشعة تحت الحمراء وتتمتع باستقرار حراري جيد [28] ولقد مازالت الأبحاث والدراسات القائمة حول استكشاف أنظمة زجاجية جديدة من الأنتيموان ذات خصائص جيدة متواصلة حتى يومنا هذا.

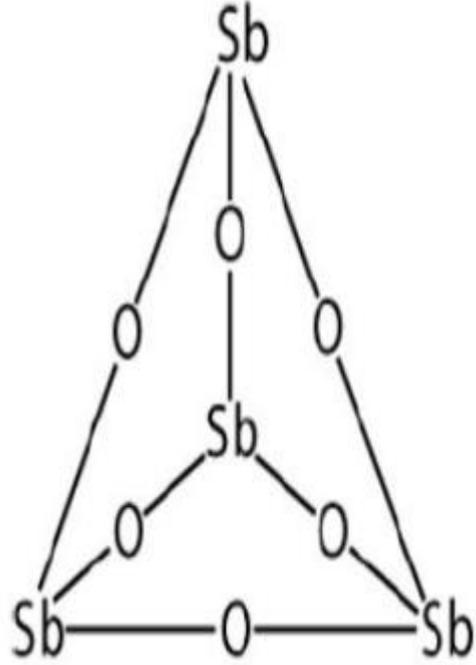
I-8-2- تعريفه:

هو مركب كيميائي له صيغة كيميائية ويكون على شكل مسحوق بلوري أبيض ناعم جدا عديم الرائحة والذي عند تسخينه يتحول إلى اللون الأصفر ولكنه يتحول إلى اللون الأبيض مرة أخرى عند تبريده . أكسيد الأنتيموان الثلاثي ينتمي إلى مجموعة الأكاسيد الثقيلة ويمتلك الصيغة الكيميائية Sb_2O_3 أو Sb_4O_6 ، ويكون ذا لون أبيض أو عديم اللون اعتمادا على تركيبه الداخلي [29، 10].

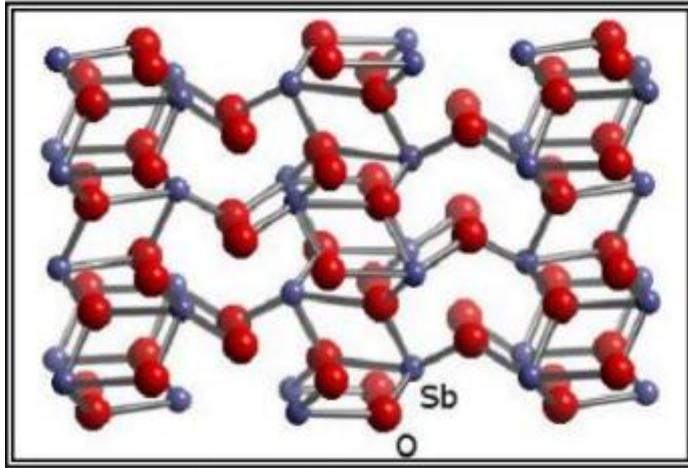
يعرف منذ فترة طويلة أكسيد الأنتيموان بأنه عامل التنشيط والتلوين في نظارات السيليكا و البروسليكات لتحسين شفافيتها في الأشعة تحت الحمراء واستعمل كمعقم في السيراميك [26]

الجدول (I-1): خواص أكسيد الأنتيموان الثلاثي Sb_2O_3

الخاصية	درجة الانصهار (C°)	درجة الغليان (C°)	الكثافة (g/cm ³)
القيمة	656	1425	Cubic(5.2), Rhombohedral(5.67)



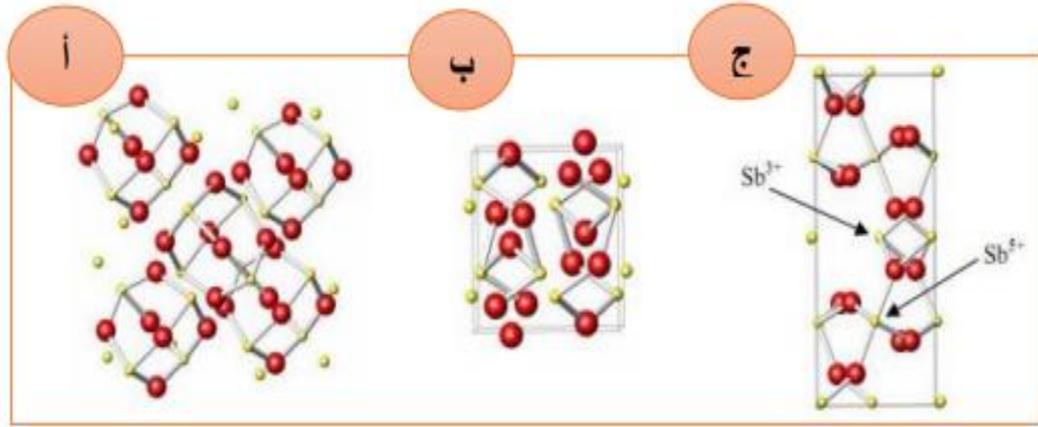
الشكل (8-I): بنية وشكل أكسيد الأنتيموان الثلاثي Sb_2O_3



الشكل (9-I): التركيب الكيميائي لأكسيد الأنتيموان Sb_2O_3

I-8-3- هيكل أكسيد الأنتيموان :

يظهر أكسيد الأنتيموان في عدة أشكال منها: أكسيد الأنتيموان الثلاثي، أكسيد الأنتيموان الرباعي وكذلك أكسيد الأنتيموان الخماسي [30]



الشكل (I-10): هياكل أكسيد الأنثيموان ؛ (أ) sénarmonite (ب) valentinite (ج) cervantite [32].
❖ أكسيد الأنثيموان الثلاثي :

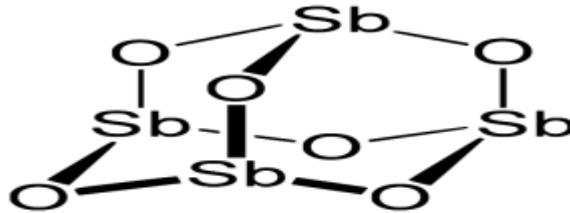
تظهر دراسة البلورات أن أكسيد الأنثيموان الثلاثي Sb_2O_3 يظهر إما في شكل مكعب أو معيني متعامد المحاور والتي تسمى على التوالي valentinite و senarmonite [32] [10] [31] حيث :

• **Senarmonite:**

هو شكل مكعب مستقر يصل إلى 570° و يتبلور في الشكل الثماني كما فيحالة الزرنيخ شبكته تشبه شبكة الألماس حيث يشغل Sb_4O_6 المواقع المعتادة لذرات الكربون [31][10][32].

• **Valentinite :**

هو معيني متعامد المحاور و هو مرحلة التي تكن فيها الحرارة مرتفعة أي عالية مع نقطة انصهار تبلغ 650° وله بنية متسلسلة تتكون من ذرة من الأنثيموان و ذرة من الأكسجين يتم سد هذه السلاسل بواسطة ذرات الأكسجين و تقع بين ذرتين من الأنثيموان [31][10][32].

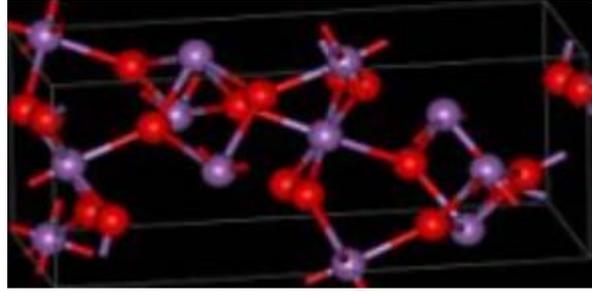


الشكل (I-11): هيكل أكسيد الأنثيموان الثلاثي Sb_2O_3

❖ أكسيد الأنثيموان الرباعي:

رباعي أكسيد الأنثيموان Sb_2O_4 يمكن أن يكون أحادي الميل (clinocervantite) أو في كثير من الأحيان معيني متعامد المحاور (cervantite) و هو خليط من المكونات التي تحتوي على أيونات $Sb^{+3}Sb^{+5}$ بنسب متساوية في شبكته البلورية وهو مستقر حتى 1000 درجة مئوية تعتمد القيمة الدقيقة على الغلاف الجوي وطريقة تحضير العينة [31] [10] [32].

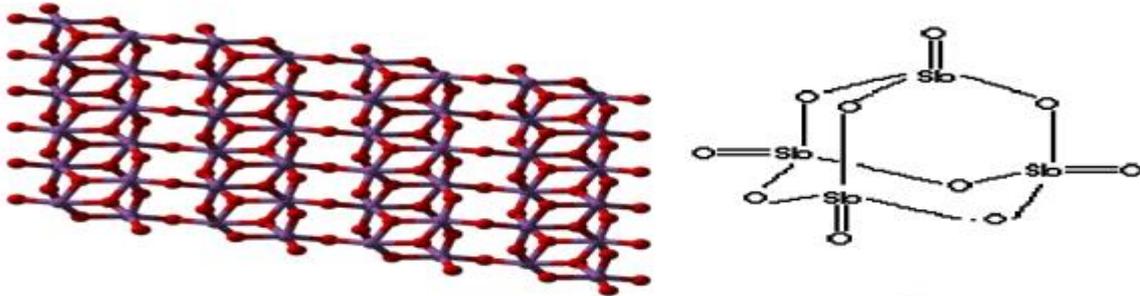
أكسيد الأنثيموان الرباعي هو أكسيد مزدوج متكون من أكسيد الأنثيموان الثلاثي وأكسيد الأنثيموان الخماسي إلخ [31] [33].



الشكل (12-I): هيكل أكسيد الأنتيموان الرباعي Sb_2O_4 .

❖ أكسيد الأنتيموان الخماسي :

خماسي أكسيد الأنتيموان هو مركب كيميائي له الصيغة الكيميائية Sb_2O_5 ويكون على شكل بلورات صفراء [34] يتكون من Sb^{+5} أحادية التكافؤ لتشكل جزيء Sb_4O_{10} حيث تكون أيونات Sb محاطة بأربعة ذرات أكسجين مع واحد منهم يصنع رابط مزدوج [35].

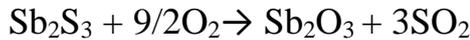


الشكل (13-I): هيكل وبنية أكسيد الأنتيموان الخماسي Sb_2O_5

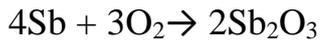
I-8-4-أكسدة الأنتيموان :

يتأكسد أكسيد الأنتيموان الثلاثي Sb_2O_3 جزئياً عن طريق التسخين بالهواء معطياً Sb_2O_4 المختلط الذي يمكن اعتباره مركب من Sb^{+3} و Sb^{+5} يتحلل Sb_2O_4 فوق 900 درجة مئوية عن طريق إعطاء أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 الكثير من الأكسجين. هذا الأكسجين بمثابة التحريض على الغاز لإزالة الفقاعات الغازية العالقة بمصهور الزجاج الموجودة وتذوب فيه [31][36][37].

يحضر مركب ثلاثي أكسيد الأنتيموان من تسخين ثلاثي كبريتيد الأنتيموان في وسط من أكسجين الهواء الجوي (تحميص) وفق المعادلة التالية :



كما يحضر من حرق الأنتيموان حسب المعادلة :



I-8-5-الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الأنتيموان:

✓ الخصائص الفيزيائية:

يكون ثلاثي أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 على شكل مسحوق أبيض ناعم جدا بدون رائحة حيث يحتوي المنتج التجاري على آثار الزرنيخ كشوائب (أقل من 1% والتي يمكن تخفيضها إلى 0.1% عند درجات حرارة معينة) . غير قابل للذوبان في المذيبات العضوية وقابل للذوبان بشكل طفيف جدا في الماء (0.014 غرام/ لتر عند 30 درجة مئوية)

و يذوب في كل المحاليل الحمضية (قابل للذوبان بسهولة في حمض الهيدروكلوريك) ،والقلوية المعقدة [29][37][38]و يكون ساما بشكل خاص في حالة الأبخرة [29][37][38].

الجدول(I-2): بعض خواص ثالث اكسيد الانتيومان

الخصائص	الصيغة الجزيئية	الكتلة المولية	المظهر	الكثافة	نقطة الانصهار	نقطة الغليان	الذوبانية في الماء
القيمة	Sb ₂ O ₃	291.52 غ/مول	مسحوق بلوري	5.76 غ/مول	656 C°	1425 C°	لا ينحل في الماء

✓ الخصائص الكيميائية :

ثلاثي أكسيد الأنتمومان يعتبر من الأكاسيد الأمفوتيرية حيث أنه يذوب في كل من المحاليل الحمضية فيعطي حمض بولي-أنتمومان (antimonia-Poly) المعقد ، وفي المحاليل الأساسية يذوب مع تشكيل antimoniates ومع ذلك يمكن اختزاله بسهولة إلى الأنتمومان و ثلاثي هيدريد الأنتمومان SbH₃ وهو غاز سام جدا [39]. يتغير زجاج أكسيد الأنتمومان الثلاثي عند ملامسته لمحلول مائي وذلك من خلال تركيبة الزجاج. هذه الآلية بطيئة في درجة حرارة الغرفة [10]

I-8-6-خصائص زجاج أكسيد الأنتمومان :

يتميز زجاج ثلاثي أكسيد الأنتمومان بشكل عام بما يلي :

- شفافية كبيرة في الأشعة تحت الحمراء تصل إلى 8 ميكرومتر.
- معامل انكسار n أكبر من 2.
- تطعيمه بالأتربة النادرة لتطبيقات الليزر، مضخم الضوء.
- المتانة الكيميائية، ليس له تأثيرات سمية مقارنة مع منافسيه As₂O₃ أو TeO₂ له استقرار حراري جيد.
- درجة حرارة تركيب الزجاج حوالي 800 درجة مئوية منخفضة بما فيه الكفاية مقارنة مع زجاج السيليكا 1700 درجة مئوية [31][40][41].

I-9-الأتربة النادرة:

الأتربة النادرة (elementsearth-rare) هي مجموعة عناصر كيميائية أعدادها الذرية 21 و 39 و 57- 71 عددها بالمجمل 17، وتظم ((Sc(scandium) و(Y(yttrium) بالرغم من أن إيتريوم و سكانديوم من خارج اللانثانيدات إلا أنه تم اعتبارهما من العناصر الأرضية النادرة بعد اكتشاف توأجهما في نفس الرواسب الحاوية اللانثانيدات وكما أن لها خصائص كيميائية متشابهة، وإن كان لها خصائص إلكترونية ومغناطيسية مختلفة [42][43]. وتظم كذلك اللانثانيدات lanthanides الذي يطلق على العناصر من 57 إلى 71) و تتضمن السلسلة اللانثانيدية خمسة عشر عنصرا يرمز إليها عموما ب: (Ln) لها، ولم تعرف بنيتها الإلكترونية معرفة جيدة .

وتغلب على هذه العناصر في مركباتها حالة الاكسدة (3+) وتظهر في بعضها الحالات (2+) و (4+)

تعد الحالة (3+) الحالة الوحيدة الاكثر ثباتاً كما في الاوروبيوم³⁺Eu.

وكلهم فلزات ثقيلة ناعمة لونها أبيض-فضي لامع يصعب التمييز الشكلي بينهم [44]وقدُسميت "أتربة نادرة" منذ زمن بعيد مع أنها ليست كلها نادرة، فبعضها أكثر انتشارا في الطبيعة من الرصاص.

الجدول (3-I) : جدول الدوري والذي تتواجد فيه الأتربة النادرة

1	2	13	14	15	16	17	18										
1 H							2 He										
3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne										
11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar										
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
زمرة اللانثانات	6	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
زمرة الأكثيدات	7	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

عناصر الأتربة النادرة

جميع هذه الأتربة معادن، وقد سميت قبل بداية القرن التاسع عشر بالندرة وارتفاع الثمن نظراً لصعوبة استخراجها وتحضيرها، ولم يهتم بها إلا قلة من العلماء لم يكن عددهم يتجاوز في العالم آنذاك مئتي عالم، لتطبيقاتها المتنوعة تضافرت الجهود تدريجياً، وازداد توجه الأنظار إلى هذه الأتربة لسبر أغوار ونظراً عناصرها ومركباتها على الصعيد التجريبي. ويتوفر الآن كثير من طرائق الفصل السهلة نسبياً، بغية فصل بعضها عن بعض وتحضيرها من جهة، وتبيان خواصها الفيزيائية والكيميائية من جهة أخرى.

I-9-1 خصائص ومميزات الأتربة النادرة:

- تظهر الأتربة النادرة عدداً من الخصائص التي تميزها وهي كالتالي:
- بشكل عام الأتربة النادرة عبارة عن معادن بيضاء-فضية تتشوه عند تعرضها للهواء أثناء تكوين أكاسيدهم .
- الأتربة النادرة هي معادن ناعمة نسبياً ؛ تزداد صلابتها قليلاً مع العدد الذري الأكبر.
- يتناقص قطر كل أيون للأتربة النادرة ثلاثي التكافؤ تدريجياً عندما يتحرك من اليسار إلى اليمين خلال الفترة أو عدده الذري يزداد وهذا ما يعرف باسم؛ انكماش اللانثانيد (contraction de lanthanide)
- تتميز بنقاط انصهار و غليان عالية كما أنها نشطة للغاية.
- تفاعل مع الماء لإطلاق الهيدروجين (H_2) ببطء عند البرودة وبسرعة عند التسخين ، وعادة ماترتبط الأتربة النادرة بالماء.
- مركباتها لها طبيعة أيونية بشكل عام.
- المركبات الأرضية النادرة ذات مغناطيسية قوية باستثناء (La^{+3} و Lu^{+3}).

I-9-2 الخصائص البصرية للأتربة النادرة:

- الخصائص البصرية التي تجعل أيونات الأتربة النادرة مناسبة لتطبيقات أجهزة الإنارة هي:
- تنبعث منها خطوط ضيقة وأحادية اللون تقريباً ولها عمر طويل.

- توفر الحالات الإلكترونية للنمط الأساسي 4f بنية معقدة لمستوى الطاقة الضوئية، لذلك هناك العديد من أنماط الليزر الممكنة من ثلاثة وأربعة مستويات.
- هناك العديد من حالات الإثارة المناسبة للضخ البصري، وتنخفض هذه الحالات المثارة بطريقة غير إشعاعية إلى حالات غير مستقرة ذات كفاءة كمومية إشعاعية عالية.

I-10- الأوروبيوم Eu^{+3} :

الأوروبيوم أو اليوروبيوم Europium هو عنصر كيميائي رمزه Eu ورقمه الذري 63 و يقع في الجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة الثالثة والدورة السادسة، ينتمي في تصنيفه إلى مجموعة عناصر اللانثانيدات كما ينتمي إلى المدار f و أيضاً له هذا الشكل الإلكتروني: $[Xe] 4f^7 6s^2$ وتم اكتشاف هذا العنصر نتيجة عملية التحلل الطيفي التي قام بها العديد من العلماء على مجموعة من العناصر، حيث تبين أن هذا العنصر يحتل المرتبة الخمسون من ناحية وفرته وتواجده على سطح لكونه ناتج من عمليات التحلل الإشعاعي لكل من عنصر اليورانيوم والثوريوم والبلوتونيوم. أول من اكتشفه هو العالم الفرنسي يوجين ديماراساي عام 1901م وسماه اليوروبيوم على اسم القارة الأوروبية، ويتميز بمدى حياة طويل.



الشكل (14- 1) : معدن الأوروبيوم

I-10-1- خصائص الأوروبيوم و استخداماته:

- تتنوع استخدامات الأوروبيوم من تجارية وهي قليلة نوعاً ما إلى طبية وغيرها من الاستخدامات التي تتمثل في:
- استعمل لتطعيم بعض أنواع الزجاج لصناعة الليزر ومن أجل التضخيم البصري.
- يستخدم في الكشف عن متلازمة داون وبعض الأمراض الجينية الأخرى.
- وبسبب قدرته على امتصاص النيوترونات، فيجري دراسة استخدامه في المفاعلات النووية.
- أكسيد الأوروبيوم Eu_2O_3 يستعمل على نطاق واسع كفسفور أحمر في أجهزة التلفزيون و مصابيح الفلوسنت، وكمنشط للفسفورات المصنوعة الإثريوم.
- وبينما الأوروبيوم الثلاثي التكافؤ يعطي فسفورات حمراء، فالأوروبيوم الثنائي التكافؤ يعطي فسفورات زرقاء.
- مجموعتا فسفور الأوروبيوم، مجموعتان مع فسفورات التربيوم الصفراء/الخضراء، يعطون أضواء ثلاثية الألوان "trichromatic" وهي التي أصبحت هامة جداً للحصول على إضاءة اقتصادية
- يستخدم أيضاً كعامل في صناعة زجاج الفلورسنت. ويستخدم استشعاع الأوروبيوم لفحص التفاعلات الجزيئية الحيوية في غرابيل اكتشاف العقاقير.
- ويستخدم كذلك في فسفورات مكافحة التزوير في الأوراق النقدية لليورو.

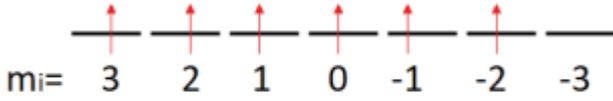
I-10-2- مستويات الطاقة في Eu^{+3} :

إن الأيونات الأخرى للأتربة النادرة التي طبقتها 4f محمية بالطبقات الخارجية $5S^2$ و $5P^6$ ودائماً ممثلة [45].

الفصل الأول:

عموميات على الزجاج والطيف الأيوني للأتربة

الأيون Eu^{+3} يمتلك 60 إلكترون حيث التوزيع الإلكتروني هو: $[\text{Xe}] 4f^6$ ، إن المستوى الأساسي يعرف كالتالي : L_{2s+1} إذن :



الشروط الأساسية :

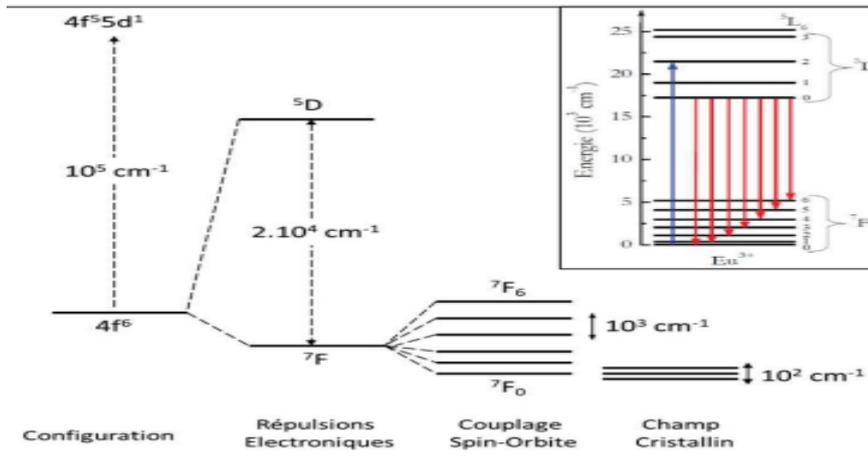
$$\left. \begin{array}{l} S = 6 \times \frac{1}{2} = 3 \rightarrow 2S + 1 = 7 \\ M_l = \sum m_l = +3 \rightarrow L = 3 \rightarrow F \end{array} \right\} 7F$$

تراكب سبين – مدار :

$$\left. \begin{array}{l} L + S = 6 \\ L - S = 0 \end{array} \right\} 0 \leq J \leq 6$$

إذن المستوى الأساسي هو $7F_7$ مع الحالات من F_0^7 إلى F_6^7 ينتج الحقل الشبكي عن طريق التفاعلات بين الإلكترونات $4f^6$ وبالتالي نتحصل على ماتحت الطبقات حيث تعرف بمستويات Stark.

الحد الأول المثار للاوروبيوم Eu^{+3} هو D^5 مع الحدود الأساسية $L=2$ و $S=2$. إذن نتحصل على تراكب سبين – مدار $0 \leq J \leq 4$ ، وأخيرا نتحقق أن D_0^5 هو الحالة الأولى المثارة. بعد إمتصاص فوتون Eu^{+3} الذي يتواجد في حالة مثارة يستقر مع إصدار ضوء حيث الانتقالات ما بين المستوى المثار الأقل D_0^5 والمستويات الأساسية FJ_5 حيث نرسم لهذه الانتقالات ب: $D_0^5 \rightarrow F_7^7$



الشكل (15-I): رسم تخطيطي لمستويات الطاقة لأيون Eu^{+3}

قائمة المراجع:

- [1] Seth C. Rasmussen, How Glass Changed the World : The History and Chemistry of Glass fromAntiquity to the 13th Century, Volume 3 de SpringerBriefs in Molecular Science Springer Briefs in History of Chemistry, Springer Science & Business Media, 2012, page1-2.
- [2]الدميني، م، "الزجاج"، مجلة قافلة، العدد 2 المجلد62 (مارس-أبريل 2013)، ص(102-87).
- [3] ب.بوزبان، محاكاة عددية بطريقة التحريك الجزيئي لمادة زجاجية SiO_2 ، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (20).
- [4] ص. عرباوي، نمذجة التبادل الأيوني في الزجاج، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2).
- [5] J.Zarzycki , Les verre et l'Etat Vitreux ,Masson ,Paris,(1982).
- [6] K .Ounnes, Thèse doctorat ,Université de Biskra ,(2015
- [7] Azzedine Ayadi, »Technologie du verre », office des publication-Universitaires, Alger, 2004.
- [8] أ.د.شهاب أحمد زيدان الجبوري " علم السيراميك والزجاج " Science Glass Ceramic " " قسم العلوم التطبيقية الجامعة التكنولوجية.
- [9] س. كريمة " تحضير والتوصيف الحراري للزجاج الجديد القائم على Sb, O_32 " مذكرة ماستر جامعة محمد خيضر – بسكرة 2018.
- [10] M.Baazouzi, Thèse doctorat, Université Biskra,(2014).
- [11] W.H.Zachariasen,J.Am.Chem.Soc,29(1932),3841.
- [12] W.H.Zachariasen ,The atomic arrangement in glass,J.Am.Chem .Soc.54.3841-3851,(1932).
- [13] I.Hassen,Chimie Inorganique,(2008).
- [14] M.Nouadji, Thèse doctorat , Université Biskra,(2012).
- [15] L.Holland , "Vacun de position of thin film ",Willy,(N.Y) (1956).
- [16] C. Mazières , " Les solide non cristallins " ,Presses Universitaires de France (1978).

- [17] Z.P.Ln, Y.Liu, C.T.Liu, Bulk Metallic Glasses :evaluation of glass forminigablititiy ,Chapter 4, Springer US, (2008)
- [18] B.Dobios ,Thèse doctorat ,Université de Bordeau I, (1984).
- [19] A.Boucq, G.Quinif , Y.Quinif , "Matiere et Beauté Verre –Reflets de feu ", Polytechnique de Mons ,(2004).
- [20] شريف زهراء ، دردورة هاجر ، "تحضير الزجاج المركب من $\text{NaPO}_3, \text{WO}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3$ ودراسة خصائصه الفيزيوكيميائية " ، مذكرة ماستر ، جامعة بسكرة ، 2019.
- [21] W.H.Zachariasen ,The atomic arrangement in glass, J.Am.Chem .Soc.54.3841-3851, (1932).
- [22] F.Auzed , "Rare earths in fluoride glasses", Mat.Sci.Forum, 67-68, 489-502, (1991)
- [23] M.Hamzaoui, Thèse doctorat , Université Biskra ,(2013)
- [24] M. T. Soltani, Elaboration et étude de nouveaux matériaux pour Application Optronique dans les systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-XO}$, Thèse doctorat, Université Biskra, (2005).
- [25] عبد الناصر صالح هادي , "تأثير ثالث أكسيد الننتومان على الموصلية الحرارية لمادة بوليميرية The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering " , Vol.11, No.3, مقواة , 2011.
- [26] ناشي صورية " تحضير و دراسة فيزيائية للزجاج الجديد للتضخيم " ، مذكرة ماستر جامعة محمد خيضر – بسكرة 2018.
- [27] M.Hamzaou, "Verres d’oxydes lourds a base de Sb_2O_3 , exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l’amplification optique", Thèse doctorat , Université Med Khider –Biskra 2013.
- [28] Azzedine Ayadi, »Technologie du verre «, office des publication Universitaires, Alger, 2004.
- [29] P. PACAL, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et Cie, 1958, pp.592–597.
- [30] ج. خشعي, م. عماري, "دراسة الخصائص الفيزيائية والضوئية للنظام الزجاجي $\text{-Sb}_2\text{O}_3 \text{ PbO-WO}_3$ 10Li₂O " ، مذكرة ماستر جامعة محمد خيضر بسكرة ، 2019.

[31] S. Houhou, "Caractérisation spectroscopique et chimique-physique des ions de Nickel dans les verres de composition Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3 ", Mémoire de maîtrise ,Université Biskra

[32] A. Bachiri, " Etude des propriétés mécaniques des verres oxygénés et oxyhalogènes", Mémoire de Magistère, Université de Annba, (2012).

[33] م.شرفاوي "تعيين بعض الخصائص المرورية والطيفية لزجاج مطعم بالهولميوم H_3O^+ " 2015.

[34] R. George Orman , " Phase Transitions in Antimony Oxides and Related Glasses", the degree of Master , University of Warwick ,(2005)

[35] S. Bouslit, "Synthèse et étude de la recristallisation des verres ternaires Sb_2O_3 - Li_2O - MoO_3 ", Mémoire de Master , Université Biskra , (2012)

[36] W. fertas, Etude structurale des verres quaternaires à base de Sb_2O_3 ", Mémoire de master, Université de Biskra, (2013).

[37] S. Saada, "Etude des propriétés élastiques et spectroscopique du nickel dans les verres de la composition $(90-x) Sb_2O_3$ - $10K_2O$ - $xMoO_3$ ", Mémoire de Master, Université de Biskra, (2014).

[38] ع. صالح هادين, " تأثير ثالث أكسيد أنتيموان على الموصلية الحرارية لمادة بوليمرية مقواة بألياف زجاجية", المجلة العراقية للهندسة الميكانيكية وهندسة المواد, المجلد 11, العدد 3, 2011.

[39] م. بومرية, "قياس المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة لسبيكة" $Cu_{50}Zr_{45}Al_5$ مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة, 2016.

[40] M.T. Soltani, " Elaboration et étude de nouveaux matériaux pour application optronique dans les systèmes Sb_2O_3 - M_2O - XO ", thèse de Doctorat, Université Biskra, (2012)

[41] S. Mellaoui, " Etude et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxydes d'antimoine", Mémoire de Master, Université Biskra, (2014).

[42] Professor of Chemistry at University College London ,Andrea Sella ,Andrea Sella: "Insight: Rare-earth metals "at YouTube ,Interview on TRT World / Oct 2016, minutes 4:40 – ff.

- [43] T Gray (2007). "Lanthanum and Cerium ."The Elements .Black Dog & Leventhal. pp. 118–122.
- [44] N. G. Connelly and T. Damhus, ed .)2005(.Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005(PDF .)With R. M. Hartshorn and A. T. Hutton. Cambridge: RSC Publishing .ISBN .2-438-85404-0-978 Archived from the original(PDF)on 2008-05-27) Retrieved13-03-2012.
- [45]A. J. Freeman and R. E. Watson, Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions. Physical Review. 127(6): p. 2058-2075, 1962. DOI:10.1103/PhysRev.127.2058.

الفصل الثاني

العمل المخبري والتقنيات المستخدمة في الدراسة

II-المقدمة:

في هذا الفصل سنتطرق إلى كيفية إعداد عينتين زجاجيتين ، مع ذكر العناصر الكيميائية والأكاسيد المستعملة لتحضيرها ، وتحديد خصائصها الحرارية ، الفيزيائية ، الميكانيكية والبصرية ، مع ذكر الأدوات المستعملة في ذلك و الإشارة إلى مختلف التقنيات والأجهزة المستعملة في هذه الدراسة وكيفية عملها .

II-1- العمل التجريبي:

II-1-1- المواد الكيميائية المستعملة :

الجدول (II-1): يوضح الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستعملة لتحضير الزجاج .

العناصر الكيميائية	Sb ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	PbO	WO ₃	Eu ₂ O ₃
الكتلة المولية g/mol	291.95	105.97	223.19	231.84	351.92
درجة الانصهار	656	851	888	1473	1529
درجة النقاوة (%)	> 99.99 %	99.5-100.5%	98%	99.998%	>99.99%
الكثافة (g/cm ³)	5.73	2.53	9.53	7.16	351.92
المخبر	Laboratory Reagent	SIGMA-ALDRICH	MERK	ACROS ORGANICS	Alfa Aesar



الشكل (II-1): صورة لأكسيد الأنتيموان Sb₂O₃ وأكسيد كربونات الصوديوم Na₂CO₃



الشكل (II-2): صورة لأكسيد الرصاص PbO

II-1-2- نسب تراكيب المواد الكيميائية للعينتين المحضرتين:

التركيبات الكيميائية للعينتين المستخدمتين في هذه الدراسة:

أكسيد الأنتيموان (Sb_2O_3) , أكسيد كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) , أكسيد الرصاص (PbO) , أكسيد التنجستن (WO_3) , أكسيد الأوروبيوم (Eu_2O_3) .

$(70\%) Sb_2O_3 - (10\%) Na_2CO_3 - (10\%) PbO - (0.5\%) Eu_2O_3$.

$(70\%) Sb_2O_3 - (10\%) Na_2CO_3 - (10\%) WO_3 - (0.5\%) Eu_2O_3$.

1-3- الأدوات والأجهزة المستخدمة في صناعة عينتي الزجاج:

✓ **الميزان:** يستعمل لوزن المواد الكيميائية المستخدمة في صناعة عينتي الزجاج.



الشكل (II-3): صورة فوتوغرافية لميزان الدقة من نوع KERN

✓ **الهاون:** يستخدم في طحن المواد الكيميائية وذلك بهدف تحويلها إلى مساحيق ناعمة لتسهيل عملية الصهر عند درجة حرارة الدراسة .



الشكل (II-4): صورة فوتوغرافية للهاون

✓ **موقد حراري:** يستخدم في انصهار المسحوق والتخلص من الغازات الداخلية الموجودة فيه.



الشكل (II-5): صورة فوتوغرافية لموقد حراري

✓ القوالب : تستخدم لوضع السائل المنصهر فيها ووضعه في الفرن.



الشكل (II-6): صورة فوتوغرافية لقوالب

✓ الفرن: يستخدم في المعالجة الحرارية للزجاج لكي لا ينكسر .



الشكل (II-7) : صورة فوتوغرافية لفرن حراري

✓ آلة الصقل: تستعمل لجعل عينات الزجاج مستوية من الجهتين .



الشكل (II - 8): صورة فوتوغرافية لآلة الصقل.

✓ إختيار البوتقة (الأنابيب) :

وهي عبارة عن بوتقة تسخين فيها المواد الكيميائية ، حيث في تجربتنا هذه قمنا باختيار بوتقة السيليكا لأنها تمتاز بتحمل درجة حرارة الانصهار أعلى من 1200 C° .



الشكل (II - 9): بوتقات السيليكا

II - 4-1- تحضير العينتين الزجاجيتين:

II - 1-4-1- مرحلة وزن وطحن المواد الكيميائية المستخدمة :

يتم وزن المواد الكيميائية وفق للتراكيب المختارة : Eu_2O_3 , WO_3 , PbO , Na_2CO_3 , Sb_2O_3 بواسطة ميزان من نوع (KERN-ABS – 4N) حيث يصل وزن الخليط إلى 7 غرام ، ويتم طحنهم مع بعضهم البعض في الهاون حتى نتحصل على مسحوق ناعم ومتجانس وذلك لتسهيل عملية الصهر، ومنه يوضع هذا الأخير في بوتقة السيليكا ثم نغلقها. ونكرر نفس الخطوات السابقة للحصول على العينة الثانية وذلك بعدم بتغيير نسب المواد الكيميائية فيها.



الشكل (II- 10) : طريقة وزن وطحن المواد الكيميائية

II- 1-4-2-مرحلة التسخين :

يتم تسخين هذا الخليط بوضعه فوق موقد وعلى ارتفاع مناسب من اللهب، بدرجة حرارة تتراوح بين 750 إلى 900°C درجة مئوية لمدة 5 إلى 10 دقائق مع التحريك المستمر الذي يؤدي إلى التجانس وإزالة العوالق من الحواف ، حيث يتم في هذه العملية تفكك كربونات الصوديوم وانطلاق غاز أكسيد الكربون على شكل غاز ، وعند اختفاء الفقاعات التي في الخليط المنصهر نزيل البوتقة من على الموقد ثم نفرغه بسرعة في قالب لكي يبرد.



الشكل (II- 11) : طريقة التسخين والتبريد السريع

3-4-1- II -مرحلة المعالجة الحرارية:

في هذه المرحلة يتم فيها المعالجة الحرارية للحصول على زجاج صلب ومقاوم أكثر للكسر، حيث نقوم بوضع القوالب في الفرن باستعمال المقص بحذر لتجنب تشقق وكسر وتلف العينة، ونتركه في الفرن في درجة الحرارة تساوي (270 C°) في مدة زمنية تقدر ب 6 إلى 9 ساعات ، وهذا للتخلص من العيوب.

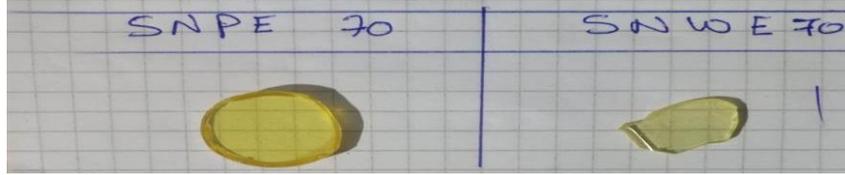
II- 1-4-4-1-مرحلة الصقل:

في هذه المرحل نقوم بجعل عينتي الزجاج المتحصل عليهما بعد عملية المعالجة الحرارية على شكل مستوي من الجهتين العليا والسفلى وذلك بإمكانية دراسة خصائصهما، حيث نقوم بوضع العينتين الزجاجيتين في آلة الصقل ونقوم بصقلهما باستعمال أوراق كاشطة متدرجة من أحجام جسيمات مختلفة على التوالي 400 ثم 1200 (من الأكثر خشونة إلى النعومة) من الجهتين، مع إضافة الماء باستمرار.



الشكل (II- 12) : طريقة الصقل

✓ العينتين التي تحصلنا عليهما بعد إتباع المراحل السابقة :



II- 2- تقنيات وأجهزة المعاينة :

II- 1-2- الخصائص الحرارية :

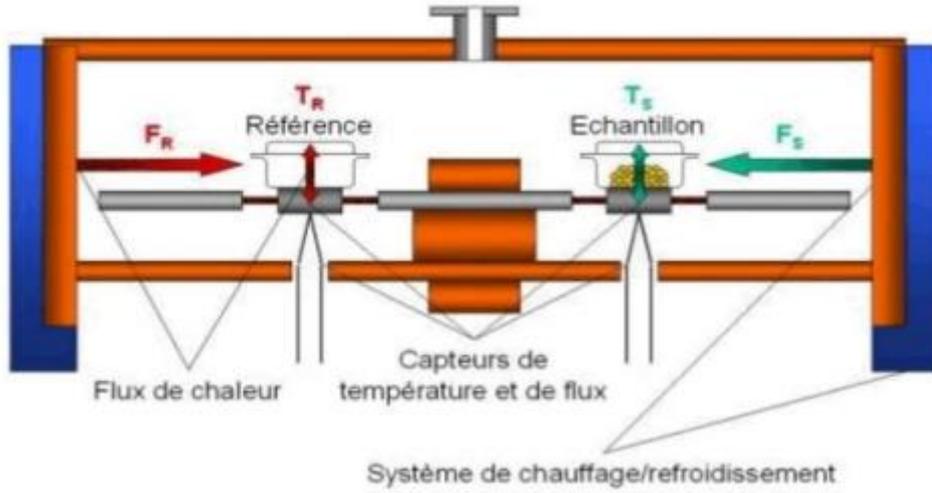
II- 1-1-2- التحليل الحراري بواسطة مسعر التفاضل الماسح (DSC) :

يعد المسعر التفاضلي الماسح من إحدى تقنيات التحليل الحراري ومن أكثر تقنيات القياس استخداماً، مشهور بتوصيف ومقارنة المواد واكتشاف التحولات الماصة والناشرة للحرارة لذلك تحدد درجات الحرارة المميزة، يتم فيها قياس اختلاف التدفق الحراري بين البوتقة المراد فحصها والبوتقة المرجعية الفارغة، حيث يتم تعريضهم للحرارة في نفس الوقت وتسجيل التغير في درجات الحرارة اللازمة لوصول العينة لنفس درجة حرارة البوتقة المرجعية، حيث يتم تسجيل درجات الحرارة ورسمها بيانياً بتغير الزمن. يتألف جهاز الماسح التفاضلي من ثلاث وحدات رئيسية: الوحدة الأولى وحدة الفرن، والثانية وحدة حمل العينة والبوتقة المرجعية الموصولين بحاسب لتسجيل البيانات المطلوبة، والثالثة وحدة حجرة التفاعل التي تسمح بإجراء التحليل في وجود غاز الأرغون [4][5].

II- 1-1-1-2- مبدأ عمل جهاز المسعر التفاضلي الماسح (DSC):

أولاً نقوم بوزن العينة المراد إجراء الاختبار عليها باستخدام ميزان حيث تتراوح كتلتها (من 20 إلى 50 مغ)، وذلك بعدما وضعنا المسحوق في بوتقة من الألمنيوم هذا من جهة ، ومن جهة أخرى نضع بوتقة فارغة من نفس النوع التي تؤخذ كمرجع ، مع استعمال غاز الأرغون الموصل بالجهاز الذي يستخدم كغاز خامل وهذا لمنع حدوث أكسدة العينة المراد دراستها وعزلها عن الوسط الخارجي ، يتم وضع البوتقتين في حامل معدني داخل الجهاز ، ويتضمن برنامج جهاز التسخين في المجال بين (500C° - 20) بمعدل تسخين 10 C° في الدقيقة ، نقوم بإدخال المعلومات المطلوبة (درجة حرارة التسخين ، درجة حرارة البداية والنهاية) حسب العينة المراد دراستها ، ومعلومات على العينة مثل اسمها ووزنها والغاز الخامل المستخدم ، وأخيراً نشغل الجهاز عن طريق البرنامج

ونراقب المنحنيات التي يتم رسمها على الشاشة لتغير درجة الحرارة داخل الجهاز ومعدل التدفق الحراري مع الزمن [6][7].



الشكل (II- 13) : رسم تخطيطي لمبدأ تشغيل جهاز DSC

T_R : درجة حرارة العينة المرجعية.

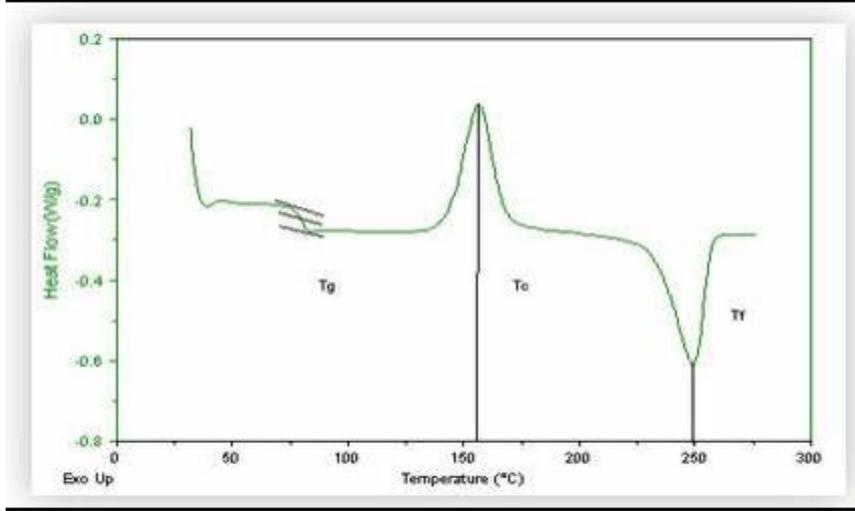
T_F : درجة حرارة العينة.

EN : تدفق الحرارة [8]

✓ درجات الحرارة المميزة :

يتم تحديد درجة حرارة التزجيج T_g عن طريق قياس درجة الحرارة الأولية المقابلة للتقاطع بين خط المماس عند نقطة الانعطاف، من وجهة نظر الفيزيائيين درجة حرارة الانتقال الزجاجي يتوافق مع لزوجة المادة التي تساوي 10^{13} poises (10^{12} باسكال/الثانية).

يتميز تبلور الزجاج بذروة التبلور أو قمة التبلور T_p ، التي تسبقها درجة حرارة بداية التبلور T_x ، اللذان يوافقان التبلور أو إزالة التزجيج من الزجاج مع تحول الحالة غير المتبلورة في حالة التبلور، في الواقع فوق درجة حرارة التحول الزجاجي، تسمح اللزوجة المنخفضة بحركية عالية للذرات والجزيئات والأيونات التي تشكل الزجاج وبالتالي إعادة ترتيبها. وعند درجة حرارة الانصهار T_f تتحول حالة المادة من صلبة لزجة إلى سائل [7] [8].



الشكل (II-14) : يوضح منحنى DSC ورسم المماسات.

II-2-1-2- جهاز مسعر الماسح التبايني (DSC) :

يستخدم في التحليل الحراري الجهاز المستعمل في دراسة "evo LABSYS" المجهاز من شركة SETARAM والموجود في مختبر LPPNM بجامعة بسكرة حيث يتميز هذا الجهاز بحساسية وقدرة تحليل عالية فائقة الدقة وقد تمت القياسات في درجة حرارة الغرفة كما هو موضح في الشكل (II-15)



الشكل (II-15): صورة فوتوغرافية لجهاز المسعر التفاضلي الماسح

II-2-2- الخصائص الفيزيائية والميكانيكية:

II-2-2-1- قياس الكثافة:

كثافة الزجاج يتم قياسها بطريقة الطفو التي تستخدم فيها طريقة أرخميدس والذي ينص على أن : الجسم المغمور جزئياً أو كلياً في السوائل يواجه قوة طفو تؤثر عليه إلى الأعلى ، يعادل حجم هذه القوة وزن السائل المزاح بفعل الجسم. حيث يتم حساب كثافة المواد عن طريق وزن العينة في الهواء m_{air} ، ثم وزنها في الماء المقطر (تخضع العينة المغمورة للدفع أي: $(m_{eau}-m_{air})$ ، وتعطى العلاقة الحسابية كالتالي :

$$\rho = (m_{air} \times \rho_{eau}) / (m_{air} - m_{eau}) \quad (II-1)$$

m_{air} : كتلة العينة في الهواء.

m_{eau} : كتلة العينة في الماء المقطر.

ρ_{eau} : كثافة الماء المقطر

يعرف الحجم المولي على انه الحجم الذي يشغله المول الواحد من ايونات الزجاج يمكن إيجاده من خلال كثافة العينات بالعلاقة [11][4]:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (II-2)$$

الجهاز المستخدم لهذه القياسات هو جهاز OHAUS الموجود في جامعة بسكرة في مخبر LPPNM.



الشكل (II-16) : جهاز قياس الكثافة OHAUS

II-2-2-2- اختبارات الأمواج فوق صوتية (TestingultrasoniU) :

الموجات فوق الصوتية هي موجة صوتية تتراوح بين 20 KHz و 1GHz والتي تقع خارج نطاق حاسة الأذن البشرية [4] حيث تعد من أهم التقنيات المطبقة لاختبار سماكة المواد والكشف عن العيوب العميقة للمادة وهي تعمل بالنفس الطريقة التي تعمل بها الرادارات أي النبضات والصدى [2].

نشير بالذكر إلى المعدات المستخدمة فيه مولد نبض كهربائي يوفر إشارة البدء كهربائية وهو متصل بمسار فوق صوتي (Panametrics5800) وله راسم الذبذبات الرقمية (Hewlett-Packard) مسبار الموجات فوق الصوتية له وظيفتان رئيسيتان هما تحويل الإشارة الكهربائية إلى موجة فوق صوتية والنقاط الموجات فوق الصوتية المنعكسة وتحويلها إلى إشارات كهربائية. مجسمات المتاحة لنا هي محولات الموجة الطولية لترددات مختلفة ومحولات الموجات المستعرضة بترددات مختلفة. ونقوم أيضا بقياس دقيق لسمك العينات التي تم تحليلها بواسطة القدم القنوية.

II-2-2-2-1- مبدأ العمل وتشغيل الصدى :

يقوم المولد بتزويد النبضات الكهربائية بتيار حيث ينتقل هذا النبض إلى مسبار الذي يحوله إلى موجة فوق صوتية طولية أو عرضية ذات تردد محدد. يتم وضع المسبار في تأثير الطبيعي على شريحة المواد التي نرغب في دراستها. تنعكس الموجة الناتجة عن المادة ويلتقطها المسبار الذي يقوم بتحويلها إلى إشارة كهربائية مسجلة بواسطة ذبذبات. لذلك فان الموجات فوق الصوتية تسمح بتصوير ذروة الانطلاق الكهربائية والأصداء المختلفة المتولدة. حيث يمنحنا راسم الذبذبات إمكانية قياس الأوقات التي تفصل بين مختلف الصدى وهذا ضروري لحساب سرعات انتشار الموجة في المادة وتعطى بالعلاقة التالية [4] :

$$V = 2e / \tau \quad (II-3)$$



الشكل (II - 17): صورة فوتوغرافية لجهاز قياس الموجات فوق الصوتية .

II - 2-2-2-2 - حساب معاملات المرونة :

يمكن حساب معاملات المرونة E و G و K و ν من سرعات انتشار الموجات الطولية V_L والعرضية V_T وفقا لما يلي :

* معامل يونغ E:

ويعرف معامل يونغ باسم معامل الشد، هو مقياس الصلابة من مادة مرنة الخواص. ويعرف بأنه نسبة الإجهاد ذو محورين على انفعال ذو محورين في نظام مرن ويمكن إعطاءه بالعلاقة التالية [2]:

$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (\text{II} - 4)$$

*معامل القص G :

أوما يسمى معامل الانزلاق ويتعلق معامل القص باستجابة انفعال الجسم لإجهاد القص، الذي يعمل على تغيير الشكل دون تغيير الحجم ويعطى بالعلاقة التالية [2]:

$$G = \rho V_T^2 \quad (\text{II} - 5)$$

*معامل الحجمي K :

يصف المعامل الحجمي استجابة انفعال المادة تحت الضغط الهيدروستاتيكي الذي يعمل على تغيير في الحجم دون تغيير الشكل ويطبق الإجهاد على جميع الأطراف، وهذا يؤدي إلى ضغط يحدد المعامل الحجمي يعطى بالعلاقة التالية [2]:

$$K = \frac{\rho}{3} (3V_L^2 - 4V_T^2) \quad (\text{II} - 6)$$

*معامل الطولي L :

يتم حساب المعامل الطولي الذي يعبر عن استطالة العينة تحت تأثير الإجهاد المطبق من العلاقة التالية [2] :

$$L = \rho V_L^2 \quad (\text{II} - 7)$$

*معامل بواسن ν :

الفصل الثاني:

العمل المخبري والتقنيات المستخدمة في الدراسة.

وهي خاصية هامة تستخدم في تحليل مرونة المواد ، عندما يتم ضغط مادة في اتجاه واحد فإنه يميل عادة للتوسع حيث أحد الاتجاهين عمودي على اتجاه الضغط وتسمى هذه الظاهرة تأثير بواسن وهي النسبة بين الانكماش العرضي والاستطالة النسبية وتعطى بالعلاقة [2]:

$$v = \frac{VL2-2VT2}{2(VL2-VT2)} \quad (II-8)$$

مع العلم ان وحدة جميع المعاملات تعطى ب GPa

V_L : سرعة الإنتشار الطولي m/s

V_T : سرعة الإنتشار العرضي m/s

ρ : الكثافة g/cm^3

II-2-3- الخصائص الضوئية :

II-2-3-1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV- VIS):

قصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية مثل: الامتصاص، النفاذية نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لتحديد الخصائص الضوئية [12].

وهي نوع من أنواع المطيافيات والتي تصنف تحت مطيافية الامتصاص الذي يحدث في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. إن الامتصاص أو الانعكاس في هذا المجال يحدث انتقالات إلكترونية نتيجة تأثير الإشعاع الكهرومغناطيسي في المادة [13] ، تهتم هذه المطيافية بالانتقالات الإلكترونية من الحالة الأساسية إلى الحالة المثارة فإذا امتصت الجزيئات طاقة معينة انتقلت الإلكترونات من مستوى أدنى إلى مستوى أعلى، وهذا ما يدعى بالإثارة الإلكترونية. حيث تقع هذه التحولات في المجال المرئي (800nm - 350nm) والأشعة فوق البنفسجية (200nm-350nm). تردد الشعاع الممتص يرتبط بالطاقة ويعطى بالعلاقة التالية [14] [15]:

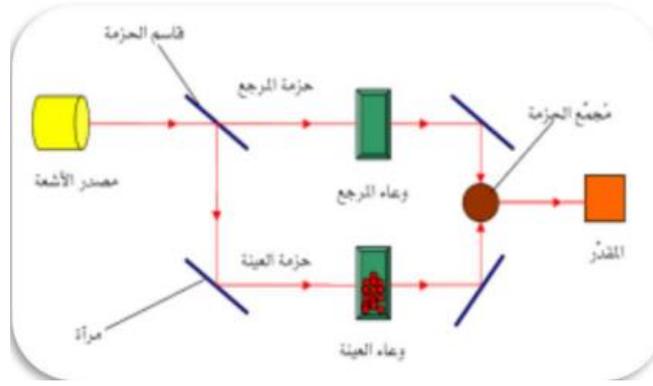
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (II-9)$$

II-2-3-1-1- مبدأ مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS):

يعتمد هذا المبدأ على مصدر الضوء مكون من مصباحين (التنغستن-الديوتيريوم) ومن خلال تحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية لعينات ما يمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي [16]، [17].

حيث يشتغل جهاز التحليل الطيفي وفقا لخطوات التالية [9] :

- ✓ ترسل حزمة من الأشعة انطلاقا من جهاز مضاعف الحزمة والذي يتكون من مصدر ضوئي مكون من مصباحين (التنغستن-الديوتيريوم).
- ✓ تمر حزمة الأشعة الناتجة عبر موحد لطول الموجة فتننتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي .
- ✓ توجه هذه الحزمة من الفوتونات نحو مرآة نصف عاكسة لها لتتنقسم إلى حزمتين واحة تمر عبر العينة والأخرى تمر عبر مرجع (يكون عادة من الزجاج) .
- ✓ توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها حيث يعطي المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية تبعا للطول الموجي.



الشكل (II- 18) : يمثل التمثيل التخطيطي للتحليل الطيفي في مجال فوق البنفسجي والمرئي

II- 2-1-3-2- ا لجهاز المستعمل مطيافية الأشعة المرئية وفوق بنفسجية: (UV-VIS) :

اشتملت القياسات البصرية على قياس النفاذية (Transmittance) وتحديد الانتقالات الإلكترونية لمدى الأطوال الموجية وذلك باستعمال جهاز 35UV/Vis lambda Elmer Perkin الموجودة بمختبر "LPPNM" بجامعة بسكرة. يستعمل هذا الجهاز في قياسات البصرية وقياس النفاذية وذلك ضمن درجات حرارة الغرفة.



الشكل (II- 19): جهاز Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS

II- 2-3-2- التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء (RTIR):

تعتبر اليوم تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر، وهذا في ما يتعلق بالتحليل الفيزيوكيميائي للمواد، حيث تركز تقنية FTIR على امتصاص جزيئات المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء، حيث لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات (امتطاط أو انثناء) في الروابط الجزيئية، جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة فيحدث فيها اهتزاز، حيث هذه الاهتزازات تكون مكتمة وحدثها يعني أن المركب يمتص الطاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف، وذلك بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغيير في العزم القطبي. حيث ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثالث مناطق حسب العدد الموجي وهي [18]:

- ❖ الأشعة تحت الحمراء القريبة ($14000-400^{-1}$ Cm).
- ❖ الأشعة تحت الحمراء الوسطى ($650-400$ cm $^{-1}$).
- ❖ الأشعة تحت الحمراء البعيدة ($650-20$ Cm $^{-1}$).

تجري اغلب التحليلات الطيفية في منطقة تحت حمراء الوسطي من أجل أطوال الموجات

الفصل الثاني:

العمل المخبري والتقنيات المستخدمة في الدراسة.

($4000-200\text{cm}^{-1}$) ، حيث توافق هذه المنطقة مجال طاقة اهتزاز اغلب جزيئات المادة فمن الممكن استنتاج مجموعة معلومات كافية لتحديد البنية الجزيئية المدروسة [5]. ويمكن حساب مقدار التردد الممتص من قبل الجزيئات أو المواد باستخدام قانون هوك [7]

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}} \quad (\text{II-10})$$

c: سرعة الضوء في الفراغ.

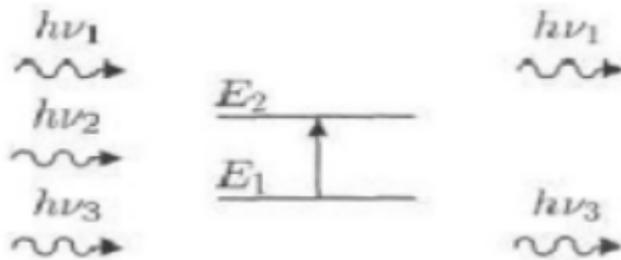
μ : الكتلة المختزلة للهزاز.

k: ثابت قوة الربط.

II-2-3-2-1- مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

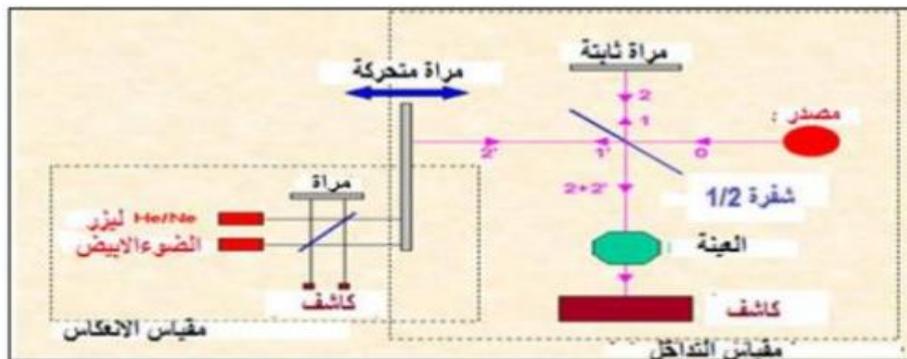
يعتمد مطياف الأشعة تحت الحمراء على طاقة الاهتزاز للجزيئات والتي تتمثل في الطاقة الكامنة والطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها الاهتزازية حيث أن هذه الطاقة تكون مكتمة، عندما يحدث تغير في ثنائية الاستقطاب للمركب يحدث امتصاص الأشعة تحت الحمراء بحيث يجب أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء التي تمكنه من الانتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحول هذه الطاقة إلى طاقة اهتزاز [3].

من خلال الشكل (20) نخص بالذكر أن طاقة الفوتون $h\nu$ مساوية لطاقة انتقال الجزيء من حالة أساسية E_1 إلى حالة مثارة E_2 أي: $h\nu = E_2 - E_1$.



الشكل (II-20) : امتصاص الأشعة تحت الحمراء

إن اهتزاز الجزيئية يكون تحت تأثير الروابط من ناحية التمدد والتقلص والذي يشبه إلى حد سلوك النابض . [19][21] .



الشكل (II-21): رسم تخطيطي يوضح التحليل الطيفي للأشعة الحمراء

II-2-3-2-2- جهاز الأشعة تحت الحمراء:

هو الجهاز من نوع " Perkin Elmer FT-IR Spectrum tow " والموجود في جامعة بسكرة في مخبر " LPPNM في المجال الموجي ($8000-400\text{cm}^{-1}$) والجهاز من قبل شركة Elmer Perkin. ويمكن لهذا الجهاز تحليل العينات في أي حالة كانت سواء صلبة أو سائلة أو غازية حيث بالاعتماد على هذا الجهاز تم استخراج طيف الامتصاص للعينات الزجاجية المحضرة [3].



الشكل (II- 22) : جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء Perkin Elmer FT-IR spectrometer

II-4-2- مطياف الطيف الضوئي Spectrofluorometer:

هو نوع من التحليل الطيفي الكهرومغناطيسي يبني عمله على قانون كير تشوف الثالث للأطياف يستخدم لقياس وتسجيل تآلق العينات. يستطيع مراقبة تباين الإشارة مع الوقت أو درجة الحرارة أو التركيز أو الاستقطاب أو غير ذلك من المتغيرات كما يستطيع التعرف على التفاعلات الحادثة من الامتصاص والانبعاث. في هذا المطياف يتم استخدام حزمة من الضوء تمر هذه الحزمة على العينة فيحدث امتصاص (absorption) لهذا الطيف مما يترتب عليه حدوث إثارة الإلكترونات (excitation) في جزيئات المركب نتيجة الطاقة الممتصة ثم تعود هذه الإلكترونات إلى الحالة المستقرة مرة أخرى و ذلك عن طريق إعادة بث أو انبعاث الطاقة الممتصة مرة أخرى في صورة وميض (fluorescence) ،ولكن الطاقة المنبعثة تكون أقل من الطاقة الممتصة وكذلك يكون طول موجة الطيف المنبعث أكبر من طول موجة الطيف الممتص ، و بالتجربة يمكن قياس الترددات المختلفة للضوء المنبعث من العينة و ذلك بتثبيت طول موجة شعاع المسبب لعملية الإثارة (light excitation) و يطلق على هذه العملية تسجيل طيف الانبعاث (émission) أما قياس طيف الإثارة (excitation) فإنه يتم عن طريق تسجيل عدد من أطياف الانبعاث عند أطوال موجية مختلفة من طيف الإثارة . ومن خلال جهاز مطيافية الطيف الضوئي يمكن أيضا قياس مدة الحياة وعلو على ذلك يمكن لبرنامج (Felix GX) حساب الطيف المصحح ليحسب كثافة الإثارة غير الثابتة وكفاءة الكشف. المكونات الأساسية لمقياس الطيف الضوئي هي: مصدر للطاقة الضوئية، موحد لون الإثارة، موحد لون الانبعاث، خلية العينة والكشاف والمسجل [12].

■ طيف الانبعاث :

طيف الانبعاث هو صورة طيف الامتصاص في المرآة. يتم تسجيل طيف الانبعاث من المضاعف الضوئي (المحول البصري) في الجهاز التجريبي غير حساس لأطوال الموجة أكبر من (300 - 850nm) أو كاميرا حساسة لضوء الأشعة تحت الحمراء وتلتقط حوالي 70% من الضوء الساقط (CCD) التي تصل حساسيتها إلى 1000 nm للحصول على طيف الانبعاث ، نستخدم أيضا المرشحات الضوئية [24] [25] . حيث يستند التحليل الطيفي للانبعاثات على مبدأ الانبعاث التلقائي. يتم تحفيز المادة باستخدام ليزر ينبعث منه إشعاع طاقة مساوية لمستوى الامتصاص، على سبيل المثال، في المستويات المثارة يتم تبسيط إثارة الطاقة الباعثة للضوء المناظرة للانتقال البصري إلى المستويات الإلكترونية. يمكن استخدام الأيونات الثلاثية ، مثل Eu^{+3} كأيونات لتميز طبيعة مصفوفة

الجديدة الخاصة بها بفضل البساطة النسبية لطيف الانبعاث في المرئية لـ Eu^{+3} في الواقع، تعتمد بعض هذه المستويات بشكل كبير على التناظر المحلي، أي على بيئة الموقع الذي يشغله أيون الجديد للمصفوفة الجديدة ، وبالتالي يمكن ملاحظة التغيرات في الكثافة النسبية بين الإنبعاثات الناجمة عن التحولات حيث تتوافق هذه الظاهرة مع التغيرات في توزيعات المستويات المثارة المرتبطة مباشرة بقوة حقل البلورة حول أيون العناصر الترابية النادرة، مما يتسبب في اضطرابات في التحولات الإلكترونية [26].

■ طيف الإثارة:

قد يكون من المثير للاهتمام في حالة وجود عينات منتشرة أو سميكة بشكل كبير لقياسات الامتصاص أيضا استخدام التحليل الطيفي للإثارة. عند دراسة عينات زجاجية على سبيل المثال، فإن هذه التقنية تمكننا من تمييز مستويات طاقة أيون العناصر الترابية النادرة المستخدم في دراستنا Eu^{+3} وإلقاء الضوء على نقل الطاقة بين هذه المستويات. ومن خلال نتائج التحليل الطيفي للإثارة يمكن تحديد الأطوال الموجية الأكثر ملائمة لإثارة المادة [26] تم إجراء أطياف الإثارة في المدى الطيفي بين (600 - 330) باستخدام مصباح Xe (450 واط ، مع طيف انبعاث مستمر) يمر شعاع الصادر من خلال مزدوج أحادي اللون من نوع 180 Jobin-Yvon Gemini مما يجعل من الممكن اختلاف طول موجة الإثارة . يتم إيداع العينات على حامل عينة مصنوع من النحاس أو الألمنيوم. يرسل Monochromateur الإشارة إلى EMIPhotomultiplier9789 الذي يحول الإشعاع الكهرومغناطيسي إلى تيار كهربائي [4][25].

✓ جهاز مطياف الطيف الضوئي Spectrofluorometer :

يستخدم هذا الجهاز في قياس وتحليل طيف الانبعاث والإثارة وقياس مدة العمر. وهو جهاز من نوع Horiba Fluoromax 4P , Yvon والمجهز من قبل شركة " HORIBA " الموجود بجامعة بسكرة في مخبر LPPNM ، " مجاله الموجي: الإثارة من (200 - 750nm) و الانبعاث من (300-850nm) و مدة العمر (10ms 10µs) -وهذه القياسات أجريت ضمن درجة حرارة الغرفة.



الشكل (II- 23) : جهاز قياس الطيف الضوئي spectrofluorometer

قائمة المراجع:

- [1] M.Bazouzi, "Elaboration et caractérisation des verres d'oxydes à indice de réfraction complexe pour application dans l'optique non linéaire", thèse doctorat, Université Biskra, (2014).
- [2] خشعي جهاد، عماري مليكة، "دراسة الخصائص الفيزيائية والضوئية للنظام الزجاجي-Sb2O3 PbO-WO3-10Li2O"، مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، (2020).
- [3] ناشي صورية، "تحضير ودراسة طيفية للزجاج الجديد (80Sb2O3-x-20-K2O)x-ZnO مطعم ب(Eu2O3) (للطعيم) مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، (2018).
- [4] ك. صباننا صيف، "تحضير وتوصيف بوليمير متألق"، مذكرة ماجستير، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا سوريا، (2015).
- [5] M.Nouadji, "Effet des oxydes alcalino-terreux et les métaux de transitions sur les propriétés physiques des verres d'oxydes bases sur Sb2O3", Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2012).
- [6] F.A.Cotton, G Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochman, Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley Sons, (1999).
- [7] M.Hamzaoui, "Verres d'oxydes lourds a base de Sb2O3 exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique", Thèse doctorat, Université Biskra, (2013).
- [8] خ. مشري، "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة باللانثانوم La مرسبة بتقنية الرذاذ للانحلال الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).
- [9] خ. شدالة، "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة ب La مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).
- [10] خشانة كريمة، "مقارنة بين عينة رمل تنمو فيها ورده رمال و عينة من الرمل ال تنمو فيها ورده رمال"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2014).
- [11] سليم كريمة، "التحضير والتوصيف الحراري للزجاج الجديد القائم على Sb2O3"، مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، (2018).
- [12] M.T.Soltani, Thèse de doctorat, Université Biskra, (2005).
- [13] C.A. Anegell, The glass Cuvent opinion in solide state and Matériels science, 1(1996)578- 585.
- [14] M.Makhloufi Rachid, Synthèse et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxysulfure d'antimoine", Thèse de doctorat, Université Biskra, (2017).
- [15] م. سبتي، العلاقة بين درجة الحرارة التحول الزجاجي ومختلف معاملات المرونة هالوجينوفوسفاتي، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2016.
- [16] A.Dietzel, Glastech. Ber., 22(7), 41(1968).
- [17] خ. شدالة، "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة ب La مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).
- [18] د. عبد العليم سليمان أبو المجيد، "التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء".
- [19] S. Houhou, "Caractérisation spectroscopique et chimico-physique des ions de Nickel dans les verres de composition Sb2O3- K2O-MoO3", Mémoire de Master, Université de Biskra.
- [20] H. Guezoun, "Etude physico-chimique et spectroscopique de lion de cobatl dans les verres Sb2O3-Li2O-WO3", Mémoire de Master, Université de Ouargla, (2012).

[21] K.R. WOZNICA," Etude du dopage par des ion sactifset des nano particules semiconductrices de matériau sol- gel pou l'optique". Interaction dopant - matrice et croissance localisée de nano particul espar irradiation laser, L'Université de Lille, (2008).

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

III-المقدمة:

زجاج أكاسيد المعادن الثقيلة مهمة بسبب خصائصها البصرية الخاصة [1] ، حيث قمنا بتحضير زجاج أساسه أكسيد الأنثيموان الذي له وحدة هيكلية يمكن اعتبارها شبه رباعية الوجوه مع ثلاث أكسجين وزوج من الإلكترونات الحرة كما يعتبر تشوه هذا الزوج مصدر الحساسية البصرية، ويتميز بمعامل انكسار أكبر من 2 والنفاذية في الأشعة تحت الحمراء تصل إلى 8 ميكرومتر.

لقد قمت بتحضير عينتين حيث العينة الأولى تتكون من : PbO , $Sb_2O_3Na_2O$ ، والعينة الثانية غيرنا PbO بمركب WO_3 ، كما تحتوي كليهما على عنصر من عناصر الأتربة النادرة وهو الأوروبيوم Eu^{+3} وهذا لإنتاج التضخيم البصري . تم صنع هذين الزجاجين بواسطة التقنية الكلاسيكية للانصهار في بوتقة من السيليكا ، حيث العينتين معطاة بالنسب التالية :

$(70\%) Sb_2O_3 - (20\%) Na_2O - (10\%) WO_3 - (0.5\%) Eu_2O_3$.

$(70\%) Sb_2O_3 - (20\%) Na_2O - (10\%) PbO - (0.5\%) Eu_2O_3$ %)

حيث سنقوم أولاً بإعطاء نتائج الخواص الحرارية انطلاقاً من التحليل الحراري، ومعرفة درجات الحرارة المميزة ، الخواص البصرية وذلك بقياسات النقل البصري في المجالات فوق البنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء وأخيراً قيم الخواص الميكانيكية: مثل الكثافة ، الصلادة ومعاملات المرونة.

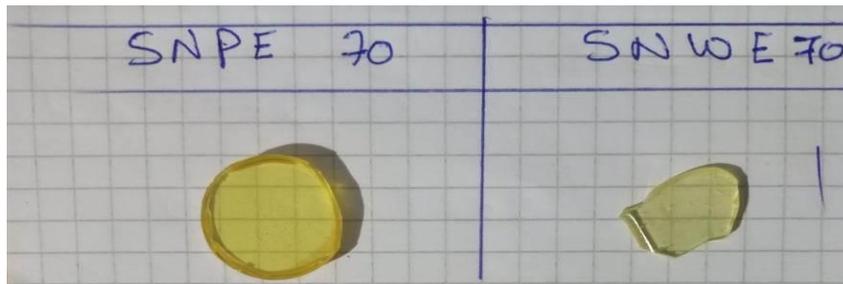
III-1- النتائج والمناقشة :

III-1-1- تركيب العينتين المدروستين :

الزجاج المحضر هو زجاج أكسيد الأنثيموان الثلاثي انطلاقاً من المكونات التالية : مسحوق كربونات الصوديوم ($NaCO_3$) الذي يتفكك بانطلاق أكسيد الكربون على شكل غاز عند الانصهار حيث تتحول إلى أكسيد الصوديوم (Na_2O)، مسحوق أكسيد الأنثيموان (Sb_2O_3)، ومسحوق أكسيد الرصاص (PbO) ، ومسحوق أكسيد التنغستن (WO_3) ومسحوق أكسيد الأوروبيوم (Eu_2O_3) .
حضرنا عينتين بنسب ثابتة مع تغيير أحد المركب الكيميائي حيث يمثل الجدول أدناه تركيب العينتين المدروستين. الرمز S يدل على أكسيد الأنثيموان (Sb_2O_3) ، والرمز N يدل على أكسيد الصوديوم (Na_2O) ، والرمز p يدل على أكسيد الرصاص (PbO) والرمز W يدل على أكسيد التنغستن ، أما Eu يدل على أكسيد الأوروبيوم (Eu_2O_3)

الجدول(III-1) : النسبة المئوية لتراكيب العينتين المدروستين.

الرمز	$Sb_2O_3(\%)$	$Na_2O(\%)$	$PbO(\%)$	$WO_3(\%)$	$Eu_2O_3(\%)$
SNPEu	70	20	10	-	0.5
SNWEu	70	20	-	10	0.5



الشكل (III-1): صورة فوتوغرافية لعينتي الزجاج (SNPEu) و(SNWEu)

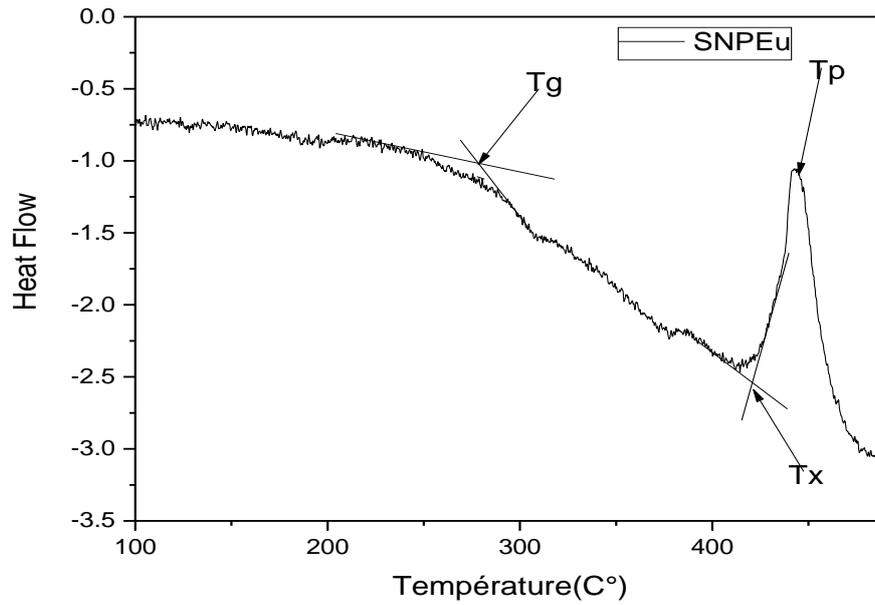
III-1-2- الخصائص الحرارية :

❖ التحليل الحراري التفاضلي (DSC) :

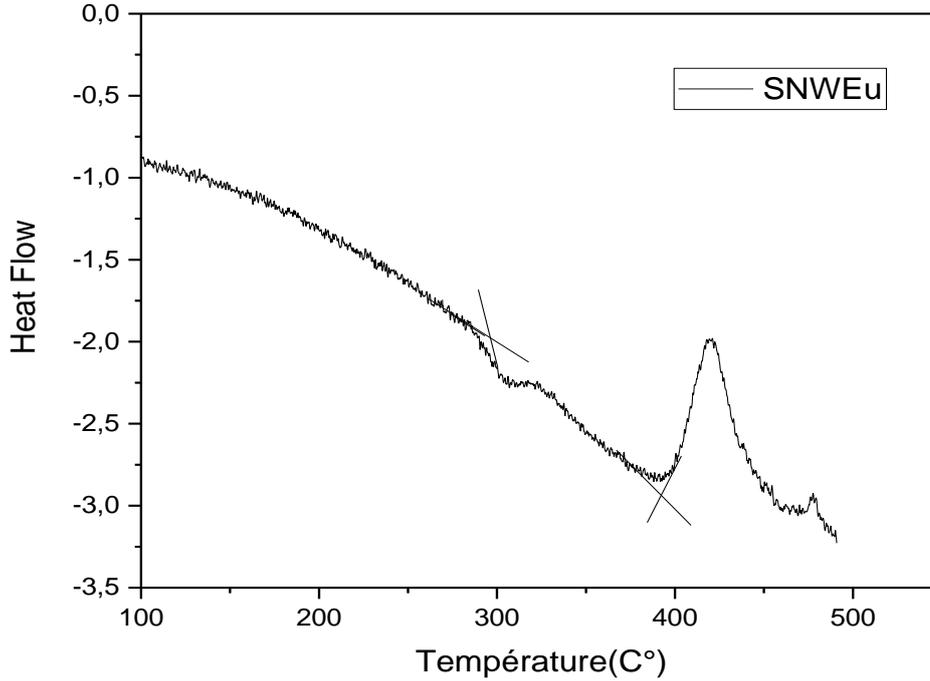
لتحديد استقرار المادة الزجاجية يتم إجراء تحليل حراري بواسطة مسعر التفاضلي الماسح (DSC)، حيث يتيح هذا الإجراء تحديد درجات الحرارة المميزة لتحول الزجاجي. تتمثل هذه الأخيرة في T_g درجة حرارة الانتقال الزجاجي و T_x درجة حرارة بداية التبلور و T_p درجة حرارة قمة التبلور و T_f درجة حرارة الانصهار. حيث توضع العينات المراد إجراء الاختبار عليها والتي تتراوح كتلتها من 20 إلى 50 ملغ في بوتقات من الألمنيوم ثم توضع في حامل معدني، ومنه يظهر على شاشة الجهاز منحنيات (DSC) وذلك بين درجة حرارة الغرفة و 500 درجة مئوية مع معدل ارتفاع درجة حرارة $10\text{ C}^\circ/\text{min}$ تحت غاز حامل (غاز الأرجون).

الجدول (III-2) : يبين درجات الحرارة المميزة لكل عينة زجاجية محضرة:

العينة	T_g	T_x	T_p	T_x-T_g
SNPEu	278.46	421	442.59	142.54
SNWEu	289	421.62	444	132.62



الشكل (III-2) : منحنى DSC للعينة المدروسة (SNPEu).



الشكل (III - 3) : منحنى DSC للعينة المدروسة (SNWEu)

من خلال النتائج المتحصل عليها من الجدول الذي يعطي درجات الحرارة المميزة للعينتين ومنحنى (DSC) نلاحظ : أن الزجاجين مستقرين لأن معامل الاستقرار الزجاجي لكليهما أكبر من 100°C . والزجاج الأكثر استقرار حرارياً دون التعرض لخطر التبلور : العينة SNPEu .

III-1-3- الخصائص الفيزيائية والميكانيكية:

III-1-3-1- قياس الكثافة:

تم استخدام طريقة دافعة أرخميدس لتحديد قيم الكثافة لكل تركيبة زجاجية محصل عليها، الجدول أنه يخلص كثافة العينتين المحضرتين المدروستين.

الجدول (III - 3): يمثل كثافة الزجاج للعينتين المحضرتين.

العينة	الكثافة d (g/cm^3)	الحجم المولي V_m (mol/cm^3)
SNPEu	4.8927	50.0624
SNWEu	4.7930	50.3658

من خلال نتائج الجدول نلاحظ أن كثافة أكسيد الرصاص أكبر من كثافة أكسيد التنغستن ، وذلك لأن أيون الرصاص أكبر حجماً وله كتلة مولية أكبر من التنغستن وإضافته تجعل الزجاج أكثر كثافة .

III-1-3-2- معاملات المرونة:

تم قياس معاملات المرونة L و G و E و k و ν بواسطة الموجات فوق الصوتية باستخدام طريقة صدى النبض، حيث تعتمد هذه الأخيرة على قياس سرعات الانتشار الطولي V_L والعرضي V_T لموجة فوق صوتية للعينات الزجاجية. تم وضع قيم معاملات المرونة المتحصلة عليها في الجدول.

الجدول (III-4): قيم المرونة للعينتين المدروستين

العينة	ρ (g/cm ³)	Vl(m/s)	VT(m/s)	E(Gpa)	K(Gpa)	L(Gpa)	G(Gpa)	ν (Gpa)
SNPEu	4.8927	2882.09	1590.36	31.70	24.14	40.64	12.37	0.23
SNWEu	4.7930	2857.36	1612.90	31.56	22.50	39.12	12.46	0.21

من خلال نتائج الجدول نلاحظ:

أن قيم معاملات المرونة لكلا العينين تقريبا متقاربة كعامل يونغ ومعامل القص وذلك راجع لكثافة الروابط الموجودة بين عناصر كل عينة هذا من جهة، ومن جهة أخرى نلاحظ أن قيمة معامل بواسون هي (0.21) بالنسبة للعينة SNPEu و (0.23) بالنسبة للعينة SNWEu، هناك إختلاف طفيف في القيمتين أي (0.21 أقل من 0.23) هذا يعني أن إضافة أكسيد رصاص له تأثير ضئيل علي التنظيم البنيوي للزجاج. وفي الواقع تميل معاملات المرونة إلي الزيادة عندما تتطور الشبكة من بنية أحادية البعد الي بنية ثلاثية البعد شديد التشابك وفي أخير نقول ان معامل المرن E يتأثر بابعاد واتصال الشبكة الزجاجية [2] ، ويمكن التأكد من هذه الملاحظة من خلال حساب نسبة بواسن وهذا يوضح أن العينتين تنتميان إلى زجاج الأكاسيد.

III-3-1-3- صلادة فيكرز:

تم إجراء القياسات باستخدام مقياس صلادة لكل عينة يتم حساب متوسط قيمة صلادة فيكرز من عدة قياسات (10 قياسات) تم إجراؤها على وجهي العينة الزجاجية مسطحة تماما ومصقولة جيدا. النتائج المحصل عليها في الجدول التالي :

الجدول (III-5) : نتائج صلادة فيكرز للزجاج المدروس

العينة	Hv (N/mm ²)
SNPEu	227.27
SNWEu	213.21

من خلال النتائج المتحصل عليها والمدونة في الجدول القيمتين تقريبا متقاربتين لأن أكسيد الصوديوم (Na₂O) يشكل شبكة خطية مع الأكاسيد الأخرى وهو موجود في كلا العينتين مما يزيد من قوى الترابط داخل مصفوفة الزجاج.

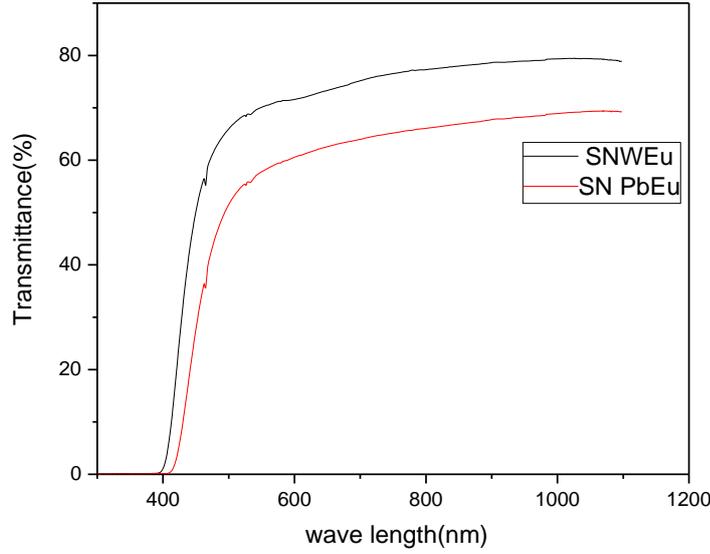
إن صلادة أي مادة هي ناتجة عن عملية معقدة من تشوه أثناء تسنين (indentation) ، والتي تكون طبيعتها أكثر غموضا وذلك راجع الي محدودية معرفتنا ببنية الزجاج. عند وضع الحمولة يخضع الزجاج لضغط هيدروستاتيكي وضغط القص [3] .

تحدد قوة الرابطة لمركب معين علي أنها نسبة التشوه القابلة للاسترداد والغير قابلة للاسترداد . تؤدي قوة الروابط العالية إلي معامل مرن كبيرو بشكل عام . يتم تغير الصلادة وفق التركيبة بالتوازي مع تغير معامل المرونة [4].

III-4-1- الخصائص الضوئية :

III-4-1-1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV- VIS) :

تم إجراء القياسات في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية باستخدام جهاز Elmer Perkin للعينتين الزجاجيتين في مجال الأطوال الموجية (200–800nm) ، حيث تتراوح سمكها بين (1-2mm) وهي متوازية الوجهين . النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل أدناه .



الشكل (III-4): منحنى تغيرات طيف النفاذية T بدلالة طول الموجة λ للعينتين الزجاجيتين المدروستين

تعتمد شفافية العينتين الزجاجيتين علي تركيبهما إلى أن تصل إلى قيمة أعظمية تقدر (79 %) كحد أقصى من الضوء الساقط وهذا راجع إلى أن النظام الزجاجي المدروس شفاف وهذا بالنسبة للعينة التي يوجد فيها عنصر التنغستن. و (69%) (بالنسبة للعينة التي فيها عنصر اكسيد الرصاص طول الموجة تذهب إلى المجال المرئي أكثر، حيث كلما كان السمك صغير كانت النفاذية أكبر. ونخص بالذكر أن كلا العينتين المدروستين قائمتين على عناصر ثقيلة بشكل رئيسي (أكسيد الأنتيموان) ، حيث تعود هذي النسبة بشكل رئيسي إلي معامل الانكسار لزجاج الأنتيموان الذي يساوي ($n=2$ وبزيادة معامل الانكسار تزداد الأشعة المنعكسة .

III-1-4-2- تحديد طاقة الفجوة البصرية :

إن حد الامتصاص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية UV-V يعتمد على محتوى أكسيد الرصاص حيث يتم تحديد قيمة الطول الموجي المرتبط بالفجوة البصرية (λ_g) بواسطة طريقة الامتصاص البصري في ضوء المرئي يتوافق مع طول الموجي الذي يصل عنده معامل الامتصاص إلى $[510 \text{ Cm}^{-1}]$.
يتم تحديد معامل الامتصاص بالمعادلة التالية :

$$\ln \frac{T_{max}}{T} \alpha = \frac{1}{x}$$

لتحديد قيمة طاقة فجوة الحزمة الضوئية نطبق علاقة بلانك :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

E : طاقة الشعاع الكهرومغناطيسي المعبر عنها ب الجول.

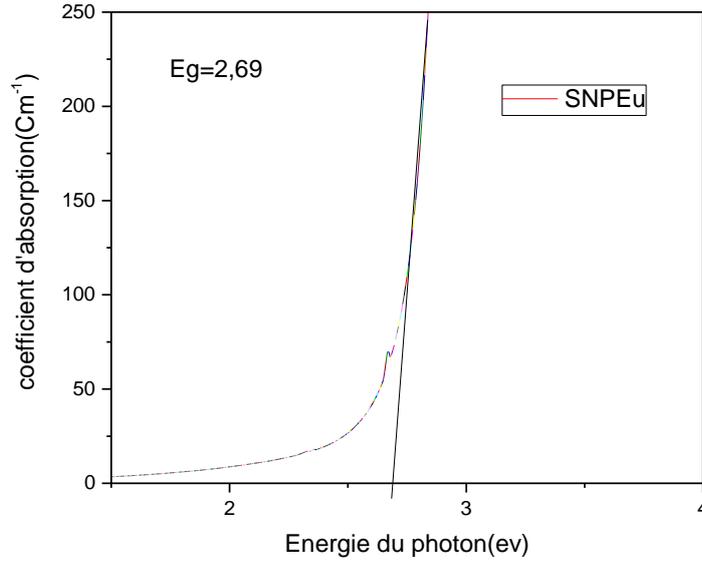
λ : الطول الموجي لإشعاع كهرومغناطيسي يعبر عنه بالمتر.

c : سرعة الضوء في الفراغ $c = 3.10^8 \text{ m/s}$.

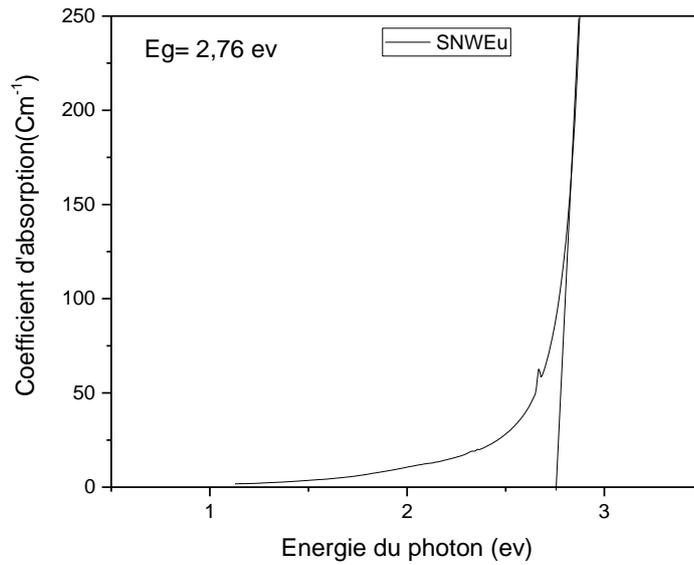
h : ثابت بلانك حيث $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$.

ولتحويل الطاقة من الجول الي الكترون فولت نطبق بالمعادلة التالية :

$$E_g(\text{ev}) = \frac{1241.2}{\lambda(\text{nm})}$$



الشكل (III-5) : منحنى تغير معامل الإمتصاص بدلالة طاقة الفوتون للعينة SNPEu



الشكل (III-6) : منحنى تغير معامل الإمتصاص بدلالة طاقة الفوتون للعينة SNWEu.

من خلال الشكلين (III-5 و III-6)، نلاحظ ان قيم معامل الامتصاص تزداد بصورة ملحوظة مع تزايد طاقة الفوتون ، إن القيم العالية لمعامل الامتصاص تدل على حدوث انتقالات الكترونية مباشر بين عصابة التكافؤ وعصابة النقل .

الجدول (III-5) : قيم طاقة الفجوة البصرية للعينتين المدروستين.

Eg (ev)	λ_g (nm)	التركيبية
2.69	461	SNPEu
2.76	449	SNWEu

من خلال قيم الجدول (III-5) نلاحظ ان العينة التي تحتوي على أكسيد التنغستن طاقة الفجوة البصرية اكبر من العينة التي تحتوي على أكسيد الرصاص ومنه يمكن القول أن هذا الاخير يغير حد الإمتصاص نحو أطول موجة كبيرة لأن 461 أكبر من 449. أو بمعنى آخر أن أكسيد التنغستن ينقص الإمتصاص في منطقة الأطوال الموجية الموافقة لطول الموجة 449nm .

III-1-5- الخصاص البنيوية :

III-1-5-1- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من التقنيات التي تمكننا من معرفة بنية المادة المراد دراستها، دون التأثير على خصائصها، تم إجراء القياسات في درجة حرارة الغرفة، باستخدام جهاز المطيافية Perkin Elmer FT-IR Spetrometre في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة والمتوسطة cm^{-1} (400-4000)، على عينات زجاجية سمكها بين 1 إلى 2مم، يوضح الشكل (III-7) طيف النفاذية المتحصل عليه للعينتين من الزجاج .

III-1-5-2- نتائج طيف FTIR:

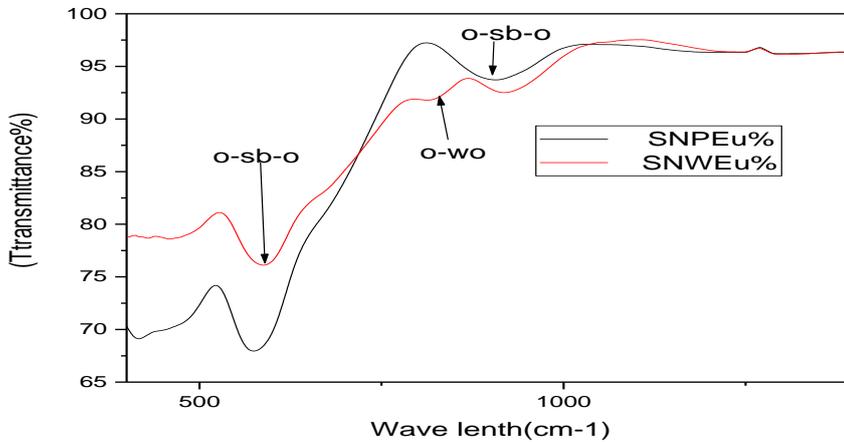
يتم عرض اطياف FTIR من $(400-1200Cm^{-1})$ في الشكل أول متصاص ضعيف حوالي $535 Cm^{-1}$ لكلا العينتين .

يرجع إلى إهتزاز الإنحناء المتماثل Sb_2O_3 لأن كل من العينتين يحتوي عليه ، يمتد نطاق الإهتزاز الثاني عند $(903Cm^{-1})$ لشريط الإمتصاص لرابطة $Sb-O-Sb$ ل Sb_2O_3 هذا من جهة ، ومن جهة أخرى يوجد نطاق إهتزاز ثالث عند $825nm$.

الجدول التالي يمثل الإهتزازات الموجودة في الشكل (III-7) للعينتين حيث وجدنا الإختلافات سببها تواتر الاهتزاز لهذه الروابط وبطولها والزوايا التي تشكلها. من خلال المنحنى وجدنا نتائج متماثلة ومنها مختلفة.

الجدول (III-6) : الروابط الموجودة في العينتين

العينتين	الرابطة	طول الموجة (nm)
SNPEu	O-Sb-O	825
	O-Sb-O	910
SNWEu	W-O-W	823



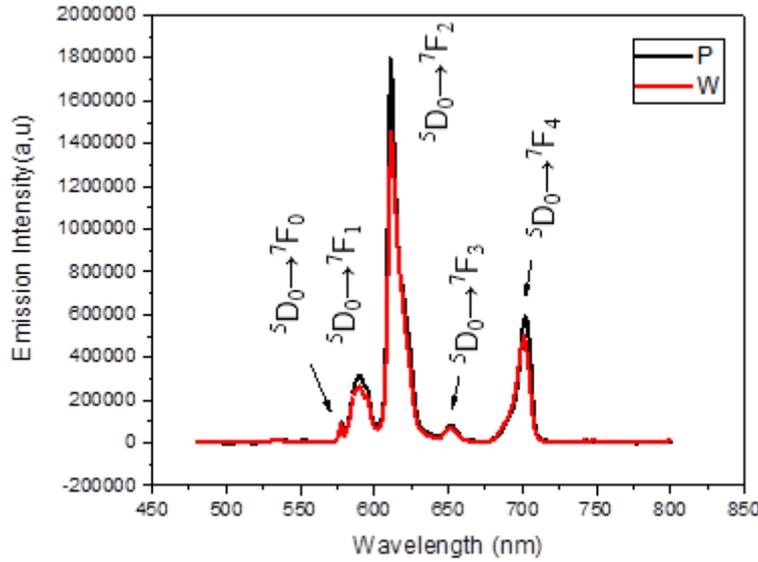
الشكل (III-7): طيف نفاذية الأشعة تحت الحمراء للعينتين المدروستين.

III-1-6- مطياف الطيف الضوئي Spectrofluorometer :

تم تسجيل أطيف الانبعاث والإثارة باستخدام مقياس الطيف الضوئي Fluoromax 4p, Yvon Horiba في المجال المحصور بين (200nm-950nm) عند درجة حرارة الغرفة للعينتين SNPEu و SNWEu ذي التراكيز الثابتة . عند القياس تم الحصول على أطيف الإثارة والانبعاث .

✓ طيف الإنبعاث :

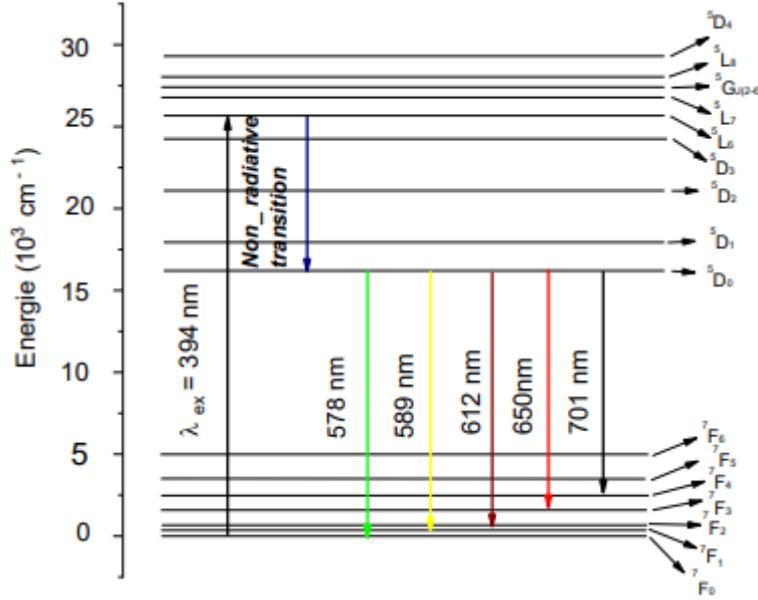
تم اجراء قياسات لأطيف الإنبعاث عند $\lambda_{ex}= 394nm$ في المجال الطيفي [140nm -750nm]، المنحنى يمثل تغيرات الشدة بدلالة الطول الموجي :



الشكل (III-8): منحنى الإنبعاث للمركبات SNWEu و SNPEu المطعمة بـ 0.5% من الأوروبيوم بعد القياسات، تمكنا من الحصول أعلى انبعاث مكثف عند طول الموجي $\lambda_{em}=612nm$ تحت الطول الموجي $\lambda_{ex}= 394nm$ ، حيث نميز خمس إنتقالات للأيون Eu^{+3} انطلاقا من هذا الطيف يمكننا تحديد الإنتقالات الإلكترونية لكل طول موجة كما هو موضح في الجدول التالي :

الجدول (III-7): إنتقالات وأطوال الموجة لأطيف الإنبعاث عند $\lambda_{ex}=394nm$

طول الموجة (nm)	الإنتقالات
578	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$
589	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
612	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
650	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$
701	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$



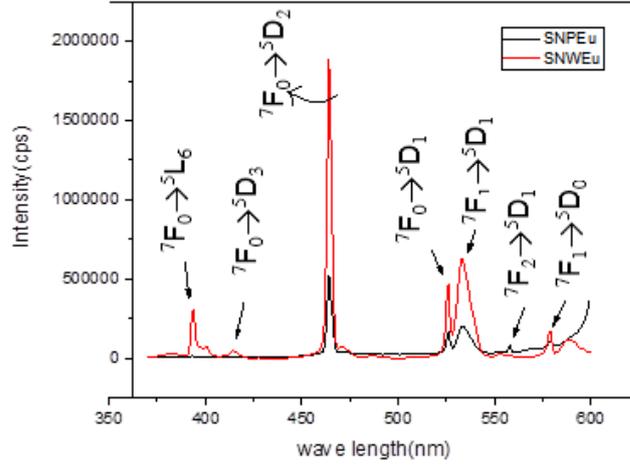
الشكل (III-9): مستويات الطاقة لأطياف الانبعاث لايون Eu^{3+} عند $\lambda=394\text{nm}$

من خلال النتائج الموضحة لمنحنى أطياف الانبعاث للعينات المطعمة بالأوروبيوم بنسبة 0.5% عند $\lambda_{\text{ex}}=394\text{nm}$ في الشكل (III-9) نلاحظ أن:

- ينقسم المجال البلوري لمستويات الطاقة الذي يرجع إلى تفاعل المدارات F مع الذرات المحيطة في المادة التي تبعد بحوالي 0.01eV في وجود حقل مغناطيسي يتم تقسيم مستويات دوران Spin إلى مدارات أكثر بسبب تأثير زيمان Zeeman، وينطبق نفس الشيء في الحقول الكهربائية الساكنة حيث يسمى تأثير ستارك Stark، في كلتا الحالتين الذرات أو الأيونات في غاز أو في مساحة حرة سيظهر تأثير متوسط بسبب حركة الجسيمات، ومع ذلك مواقع الذرات والأيونات في بلورة ثابتة أو أقل ثباتاً وتطبيق إما الحقول الكهربائية أو المغناطيسية على طول الاتجاهات المتناظرة بشكل عام تسبب بدرجة عامة، درجات مختلفة من تقسيم المستويات من نفس الحقول المطبقة على طول اتجاهات التناظر الأخرى [2]
- عندما تكون كثافة الانتقال الكهربائي (ED) أعلى من الانتقال المغناطيسي (MD) هذا يدل على أن البنية الزجاجية غير متناظرة، ومن التسجيل الطيفي الموضح أعلاه كثافة الانتقال $5D_0 \rightarrow 7F_2$ ، أكبر من كثافة الانتقال $5D_0 \rightarrow 7F_1$ في العينتين الزجاجيتين، وبالتالي نستنتج أن طبيعة العينتين المدروستين كلاهما غير متناظرتين وهما يحملان خاصية اللمعان.

○ طيف الإثارة:

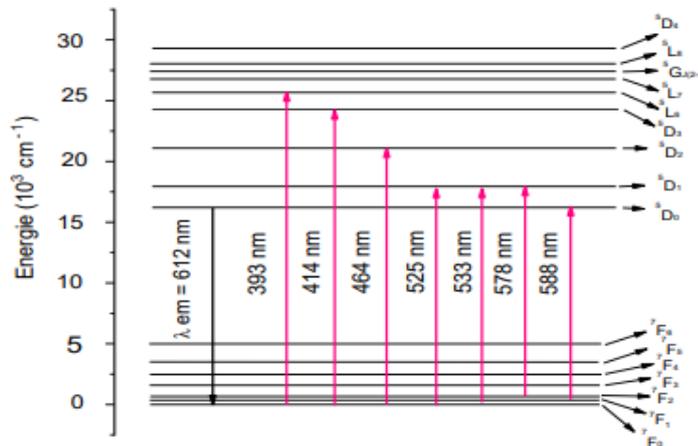
تم إجراء قياسات أطياف الإثارة عند $\lambda_{\text{em}}=612\text{nm}$ لأنها تكون فيها أعلى قمة للانبعاث في المجال الطيفي [350nm-600nm] المنحني يمثل تغيرات الشدة بدلالة الطول الموجي:



الشكل (III - 10): منحنى الإثارة للمركبات SNPEu و SNWEu المطعمة بـ 0.5% من الأوروبيوم من خلال القياسات تمكنا من الحصول على أعلى إثارة عند الطول الموجي $\lambda = 464 \text{ nm}$ عند انبعاث $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$ حيث وجدنا سبع انتقالات للأيون Eu^{3+} إنطلاقاً من هذا الطيف يمكننا تحديد الانتقالات الإلكترونية لكل طول موجة ملخصة في الجدول التالي:

الجدول (III - 8): إنتقالات وأطوال الموجة لأطياف الإثارة عند $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$ [3]

الرقم	الإنتقالات	طول الموجة (nm)
1	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	393
2	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	414
3	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	464
4	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	525
5	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	533
6	${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_1$	578
7	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	588



الشكل (III - 11): مستويات الطاقة لأطياف الإثارة للأيون Eu^{3+} عند $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$

من خلال المنحنى نلاحظ مايلي :

- توجد سبع أطيايف للإثارة 393،414،464،525،533،588 التي توافق ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6, {}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ ،
 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2, {}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1, {}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1, {}^7F_2 \rightarrow {}^5D_1, {}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ على التوالي حيث مواقع قمم الإثارة مماثلة تقريبا للزجاج المدروس أي العينيتين المدروستين [3].
- طيف الإثارة عند $\lambda=464\text{nm}$ الذي يعبر عن الإنتقال ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ لديه أعلى كثافة .

المراجع:

- [1] P. Boolchand & M.F. Thorpe, "Glass forming tendency, percolation of rigidity and onefold –coordination atoms in covalent networks", Phs.Rev.B.,50, 103-166, (1994).
- [2] R.J.D. Tilley, "Lanthanoid Ion Color ", Encyclopedia of color Science and Technology, (2013).
- [3] F.Jiang, S.Sha, et al., "Luminescence and structural properties of Eu³⁺ -doped calcium fluoride –bismuth oxide –phosphate glasses", Ceramics International, 47,13776-13782, (2021)
- [4] M. Hamzaou, "Verres d'oxydes lourds à base de Sb₂O₃ exploration Caractérisation physico-chimiques et application à l'amplification optique", Thèse de Doctorat, Université Biskra, (2013).

تم تخصيص هذه المذكرة لدراسة النظام الثلاثي القائم أساسا من أكسيد الأنتيموان ، الذي يعتبر من عناصر الزجاج الثقيلة وله عدة خصائص التي جلبت اهتمام الباحثين له (كمعامل الإنكسار العالي الذي يوافق 2 , ضعف طاقة النفاذية للفونونات من مجال الأشعة المرئية (400nm) إلى منتصف الأشعة تحت الحمراء (8µm) المطعم ب أكسيد الأوروبيوم Eu_2O_3 (من الأتربة النادرة) وهذا لتحسين الخصائص البصرية ، وكذلك دراسة خصائصه الحرارية والبصرية والميكانيكية مثل الكثافة والحجم المولي والصلادة ومعاملات المرونة.

$(70\%)Sb_2O_3 - (20\%) Na_2O - (10\%) PbO - (0.5\%) Eu_2O_3$.

$(70\%)Sb_2O_3 - (20\%) Na_2O - (10\%) WO_3 - (0.5\%) Eu_2O_3$.

حيث في مرحلة الأولى تم تحديد خواصها الحرارية ودرجات الحرارة المميز مثل: درجة حرارة انتقال الزجاجي T_g ودرجة حرارة بداية التبلور T_x وقد اظهر استقرارها وثباتا حراريا لكلا الزجاجين من خلال حساب معدل (T_g-T_x) لعينتين ، والعينة الأكثر إستقرار هي التي تحتوي على عنصر أكسيد الرصاص وبعدها تم الكشف عن الخواص البصرية لهذا الزجاج حيث أقصى حد للنقل مابين $(69\%76\%)$ ويرجع هذا أساسا الي معامل الانكسار العالي ويعكس اللون الأصفر لزجاج الأنتيموان بوضوح حدود الانتقال نحو الأشعة فوق البنفسجية عند حوالي (400 نانومتر) ويرجع ذلك إلى فجوة النطاق الإلكترونية المنخفضة .

وأما عن معاملات المرونة تتعلق ببنية الزجاج وتركيبه الكيميائي ، فمثلا معامل يونغ قيمته Gap و 31.70 بالنسبة للعينة $SNPEu$ و 31.56 بالنسبة للعينة $SNWEu$ ومعامل بواسن في حدود $(0.23-0.21)$ ولهما صلادة $(213.21-227.27N/mm^2)$ على التوالي .وبتالي فان هذه النتائج تؤكد على تصنيف زجاج الأنتيموان على انه من نوع الزجاج اللين مثل زجاج التيلوريوم مما يسمح بفتح الطريق لعدة تطبيقات في المجال الميكانيكي والبصري.

الملخص :

قمنا في هذا العمل بتحضير عينات من الزجاج ذو النظام الثلاثي

(70%)Sb₂O₃ - (20%) Na₂O - (10%) PbO - (0.5%) Eu₂O₃.

(70%)Sb₂O₃ - (20%) Na₂O - (10%) WO₃ - (0.5%) Eu₂O₃.

والهدف من هذه الدراسة هو دراسة الخصائص الحرارية والبصرية والميكانيكية وملاحظة تأثير أكسيد الرصاص وأكسيد التنغستن على هذه الخصائص. وجدنا ان تركيز أكسيد الرصاص لا يؤثر بشكل كبير على الخصائص الفيزيائية لهذا النظام الزجاجي وانما يؤثر بشكل أساسي على الاستقرار الحراري له ونفس الملاحظة لأكسيد التنغستن. وبالنسبة للقياسات البصرية تم الحصول على 69 - 76% كحد أقصى من الضوء النافذ وهذا يعود إلى معامل الانكسار لزجاج الأنتيموان الذي يزيد عن 2 وكذلك حسب نتائج القياسات الميكانيكية وجدنا ان العينات الزجاجية مصنفة كزجاج لين .

الكلمات المفتاحية: زجاج الأنتيموان، أكسيد الرصاص ، أكسيد التنغستن ، أكسيد الأوروبيوم ، درجة حرارة الانتقال الزجاجي، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، الصلادة .

Résumé :

Dans ce travail on a préparé des échantillons de verre triple ordonné :

(70%)Sb₂O₃ - (20%) Na₂O - (10%) PbO - (0.5%) Eu₂O₃.

(70%)Sb₂O₃ - (20%) Na₂O - (10%) WO₃- (0.5%) Eu₂O₃.

Le but de cette étude est d'étudier les propriétés thermiques, optiques et mécaniques et de noter l'effet de l'oxyde de plomb et de tungstène sur ces propriétés. Nous avons constaté que la concentration en oxyde de plomb n'affecte pas significativement les propriétés physiques de ce système verrier, mais affecte principalement sa stabilité thermique. Pour les mesures optiques, un maximum de 69% à 76% de la lumière transmise a été obtenu, et cela est dû à l'indice de réfraction du verre d'antimoine, qui est supérieur à 2, ainsi que selon à la suite des mesures mécaniques, nous avons constaté que les échantillons de verre étaient durcis en tant que verre mou.

Mots clés : verre d'antimoine, oxyde de plomb, oxyde de tungstène, oxyde d'euporium, Spectroscopie infrarouge à température de transition vitreuse, Spectroscopie ultraviolet-visible.