

دراسة تجريبية لطيف التآلق والإثارة لفلوريد الصوديوم النقي ومواءمتها حاسوبياً.

برهان دالاتي *

محمود أحمد **

نواف اسماعيل ***

(تاريخ الإيداع 2023 /7/23 – تاريخ النشر 2023 /9/26)

□ ملخص □

خُصِرَ مركَّب فلوريد الصوديوم باستخدام طريقة الترسيب الكيميائي، أُخذ طيف الامتصاص بوسط مشدَّت من الميثانول. تم حساب شدة الاهتزاز للانتقالات المحتملة وذلك بإجراء مواءمة لطيف الامتصاص التجريبي مع الطيف النظري بافتراض أن شكل الخط الطيفي هو غاوسي وعدد الخطوط الطيفية لطيف الامتصاص هي سبعة خطوط أي تم إجراء فك ارتباط لمنحني الامتصاص التجريبي، ومن ثم إيجاد الأطوال الموجية الموافقة للانتقالات الأكثر احتمالاً. أُخذ طيف الإصدار للعينة المحضرة عند طول موجة إثارة 350nm ولوحظ وجود قمة إصدار عند الطول الموجي 423nm.

الكلمات المفتاحية : فلوريد الصوديوم، الترسيب الكيميائي، طيف الامتصاص والإصدار، شدة الاهتزاز.

* أستاذ، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة تشرين. dr.brdalati@gmail.com

** أستاذ، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة تشرين. drxxdahmad@gmail.com

*** طالب دراسات عليا (دكتوراه)، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة تشرين nawafismael454545@gmail.com

Experimental study of the luminescence and excitation of Sodium Fluoride and matching it with computer.

Burhan Dalati *

Mahmoud Ahmad**

Nawaf Ismael***

(Received 23/7/2023. Accepted 26/9/2023)

□ABSTRACT □

Sodium fluoride was prepared using the chemical precipitation method, The absorption spectrum was taken with a methanol dispersion

The oscillator strength of the vibrator was calculated for the possible transitions by matching the experimental absorption spectrum with the theoretical spectrum, assuming that the spectral line shape is Gaussian and the number of spectral lines of the absorption spectrum is seven lines, a decoupling of the experimental absorption curve was made, and then the wavelengths corresponding to the most probable transitions were found.

The emission spectrum of the prepared sample was taken at an excitation length of 350 nm and an emission peak was observed at the wavelength of 423 nm.

Keywords: Sodium fluoride, chemical precipitation, absorption and emission spectrum, strength oscillator.

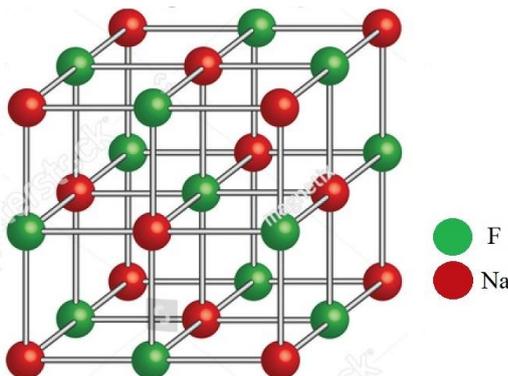
* Prof, Dept. of physics, Faculty of Science, Tishreen University

** Prof, Dept. of physics, Faculty of Science, Tishreen University

***Postgraduate student (PhD), Dept. of physics, Faculty of Science, Tishreen University

1- المقدمة Introduction:

فلوريد الصوديوم عبارة عن نصف ناقل ذو بنية مكعبة متركزة الوجوه (Face Center Cubic (FCC)، تشبه التركيب البلوري لكلوريد الصوديوم NaCl. تحتوي الخلية الواحدة على أربعة أيونات صوديوم وأربعة أيونات فلوريد كما هو موضح في الشكل (1)، [1]. يعطى ثابت الشبكة البلورية بالقيمة 4.62°A ، ويشار إلى أيونات الفلور والصوديوم بالكريات الخضراء والحمراء على الترتيب، انظر الشكل (1)، ويبلغ نصف القطر الأيوني للصوديوم والفلور القيمة 0.95°A و 1.36°A على الترتيب [1].



الشكل (1): يظهر البنية البلورية المكعبة لـ NaF

يستخدم فلوريد الصوديوم على نطاق واسع كعامل مفلور في معاجين الأسنان، وإمدادات المياه للحفاظ على صحة الأسنان، كما يستخدم كمانع للتآكل في الخشب، وكاشف كيميائي، ومبيد حشري ويستخدم في الصناعات المعدنية والزجاجية [2]. يتميز فلوريد الصوديوم بانخفاض التشتت الطيفي وفقاً لعدد Abbe، حيث يملك عدد Abbe مرتفع بالنسبة للمادة، وبالتالي يكون التشتت الطيفي منخفض، ويعتبر عنصراً كيميائياً ثابتاً لتغيرات الضغط ودرجة الحرارة، وهو ذو نفاذية عالية ضمن المجال $(0.13\mu\text{m}-13\mu\text{m})$ ، وله قرينة انكسار منخفضة بالمقارنة مع العديد من المواد حيث أن قرينة انكساره 1.324 [3]. فلوريد الصوديوم هو بلورات عديمة اللون أو مسحوق أبيض لامع، غير قابل للذوبان في الكحول، وقابل للذوبان بشكل طفيف في الماء [4].

إن لمركب الصوديوم لون فضي أبيض، وهو المركب السادس من حيث تواجده بين العناصر في الطبيعة ويشكل ٢.٦% من قشرة الأرض، كما أنه لا يتواجد بشكل حر (صرف) في الطبيعة بل في عدة مركبات مثل الصخور الملحية، وسيليكات الألمنيوم، والصوداليت، وهو معدن شفاف ذو بريق [4]. أتى اسمه من natrium وهو اسمه اللاتيني أما اسمه suda من كلمة في اللغة العربية وهي تعني صداع، مشكلة، ورطة [5].

أما الفلور لونه أسود، نصف قطر بور له (64pm) ، ونصف قطر فاندر فالس (135pm) ، وفي الحالة التي يكون فيها الفلور غازياً يكون لونه أصفر [6,7].

تتسع دائرة استخدام مركبات NaF لتشمل أجهزة تخزين وتجميع الطاقة وكذلك الأجهزة المحولة للطاقة والالكترونيات والفوتونيات. [8,9]

2-هدف البحث:

يهدف البحث إلى دراسة ظاهرتي التآلق والإثارة لمركب فلوريد الصوديوم النقي بشكل تجريبي من خلال القياس التجريبي لطبوف التآلق والإثارة فيها، ومواءمة هذه الطبوف حاسوبياً مع الطيف النظري المفترض باستخدام البرنامج الحاسوبي Mathcad.

3-الدراسة التجريبية:

3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- مطياف UV-VIS (Jasco - V360).

- جهاز الفلورة photo-Luminance (PLFS20)

- فرن كهربائي

- خلاط مغناطيسي

- ميزان الكتروني حساس من نوع AA-200

- جهاز الطرد المركزي

- مجففة

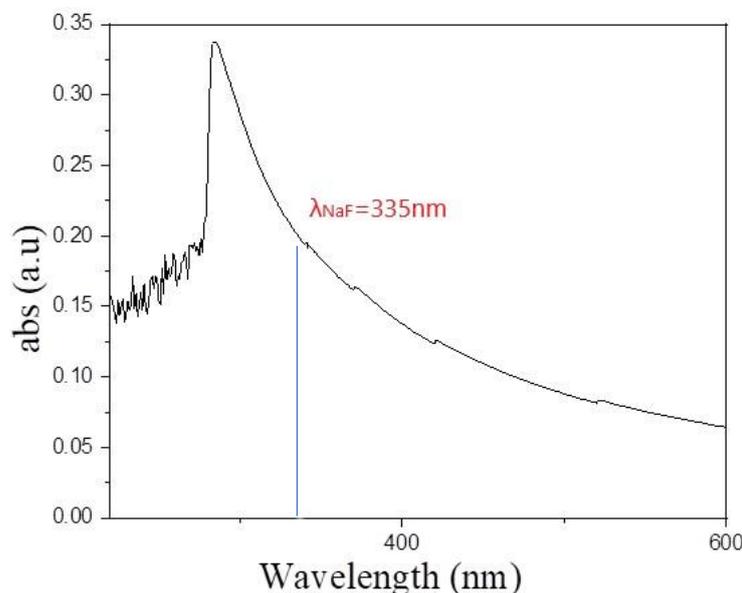
جميع الأجهزة المستخدمة متوفرة في جامعة حلب- كلية العلوم- قسم الفيزياء.

3-2- منهجية البحث:**3-2-1- تحضير مركب NaF:**

تم حل 5gr من فلوريد الصوديوم في 30ml من الميثانول باستخدام خلاط تحريك مغناطيسي، تم تنقيط هذا المحلول لمرة واحدة خلال خمس دقائق عند 4000 دورة في الدقيقة، ومن ثم تم غسل هذه العينة بالماء المقطر أربع مرات وفي كل مرة يتم إجراء عملية التنقيط لمدة ثلاث دقائق عند 3000 دورة في الدقيقة، ومن ثم تمت معالجة هذه العينة ضمن فرن حراري عند درجة حرارة 70°C.

3-2-2- النتائج:**3-2-2-1- الدراسة الضوئية (طيف الامتصاص UV) لمركب فلوريد الصوديوم:**

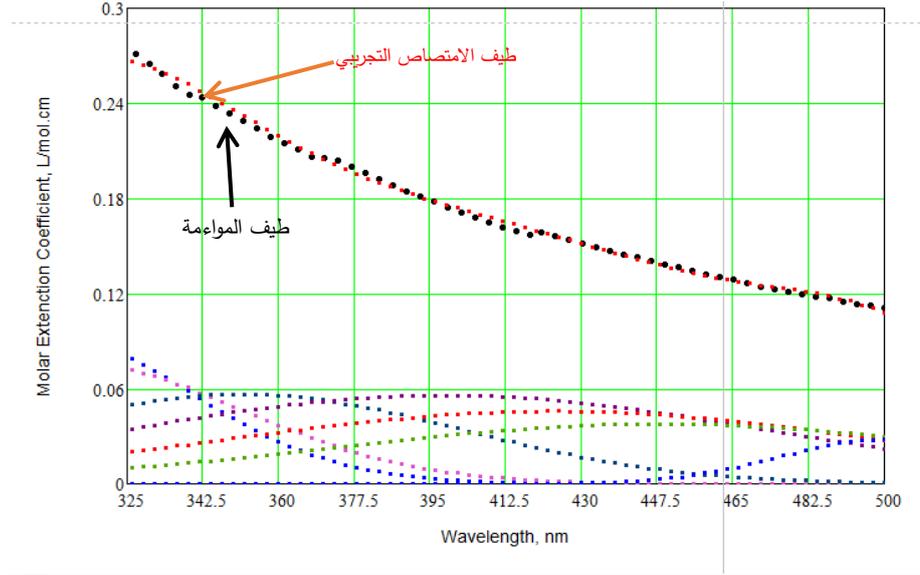
باستخدام مطياف UV-VIS أخذ طيف امتصاصية مركب فلوريد الصوديوم المنتشر في الماء المقطر ضمن مجال الطول الموجي (200-600)nm، كما هو موضح في الشكل (2)، لوحظ من الشكل (2) وجود قمة امتصاص موافقة للطول الموجي $\lambda_{NaF}=335nm$ ، وهي قمة الامتصاص الأعلى شدة في الطيف والعائدة للمركب المدروس، بحيث أن القمم الموافقة لأطوال موجية أقصر تعود لخلية الزجاج التي يوضع فيها المحلول المنتشر.



الشكل (2): طيف الامتصاص (absorbtion) التجريبي لمركب فلوريد الصوديوم المنتثر في الماء المقطر بتابعية الطول الموجي.

3-2-2- تحديد الانتقالات الإلكترونية:

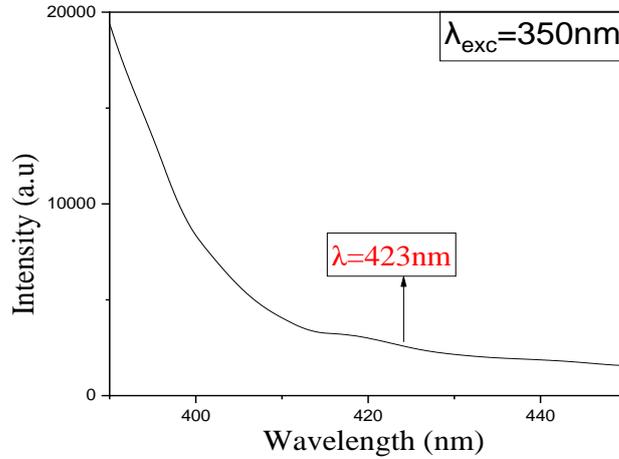
لتحديد الانتقالات الإلكترونية وشدة المهتر تم إجراء فك ارتباط الطيف التجريبي بإجراء مواعمة بين طيف الامتصاص التجريبي وطيف الامتصاص النظري باستخدام برنامج Mathcad لمركب فلوريد الصوديوم، تم إجراء فك الارتباط لمجموعة الخطوط الطيفية المفترضة وعددها 7 (حيث أن برنامج Mathcad مصمم لإدخال 7 أو 9 مصفوفات لمعالجتها بما يتواءم مع الطيف التجريبي) وجرى تعديل في عرض وشدة هذه الخطوط الطيفية للحصول على أفضل مواعمة، وقد اعتبر شكل الخط الطيفي هو تابع غوصي بغية الحصول على أفضل تطابق بين الطيف النظري والطيف العملي، انظر الشكل (3)، الذي يوضح عملية المواعمة، حيث يدل الخط المنقط باللون الأحمر على الخط التجريبي المأخوذ من الشكل (2) ضمن المجال (325-500)nm، بينما تدل القمم أسفل الشكل على القيم المفترضة من أجل الحصول على أفضل مواعمة مع الخط التجريبي، فنحصل بالنتيجة على الخط المنقط باللون الأسود الذي يدل على نتيجة المواعمة، ونلاحظ توافق كبير بين خط المواعمة مع الخط التجريبي، مما يدل على صحة القيم المدخلة للمواعمة.



الشكل (3): مواءمة بين طيف الامتصاص التجريبي uv والطيف النظري لمركب فلوريد الصوديوم.

3-2-2-3- قياس طيف الإصدار (PL) للعينات المحضرة :

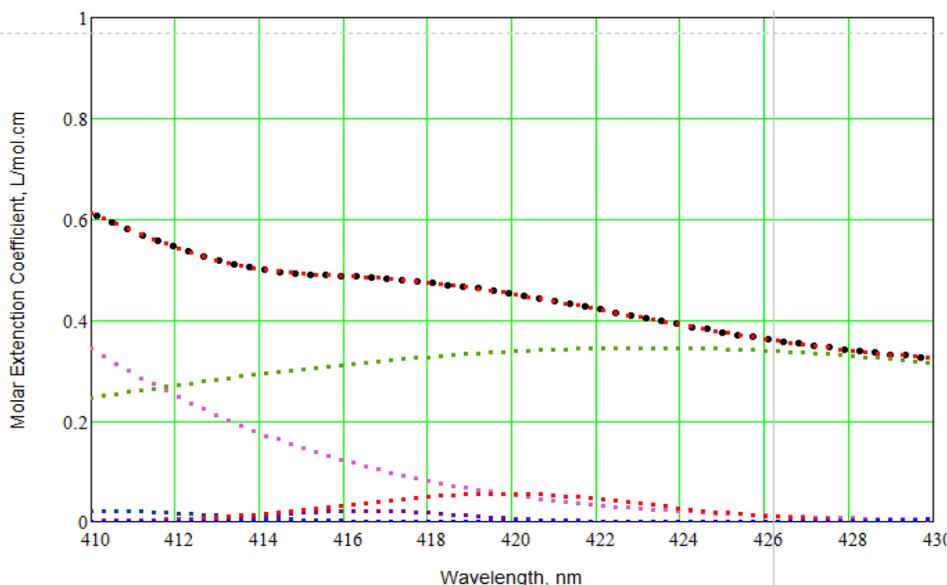
قيست طيوف الإصدار لعينة فلور الصوديوم النقية المحضرة باستخدام جهاز الفلورة الضوئية PL ضمن الأطوال الموجية (200-900)nm، وتم تكبير المجال كما موضح في الشكل (4). نلاحظ عند طول موجي للإثارة مقداره 350nm وجود قمة إصدار بجوار الطول الموجي (420nm) كما هو موضح بالشكل (4).



الشكل (4): طيف الإصدار التجريبي لمركب فلوريد الصوديوم النقي.

3-2-2-4- مواءمة طيف الإصدار التجريبي والنظري:

تم تكرار خطوات المواءمة التي تم استخدامها من أجل طيف الامتصاص مرةً جديدةً لكن هذه المرة من أجل طيف الإصدار. انظر الشكل (5).



الشكل (5): موائمة بين طيف الإصدار التجريبي وطيف الإصدار النظري لمركب فلوريد الصوديوم.

3-2-3- المناقشة:

3-2-3-1 مناقشة نتائج طيوف الامتصاص:

يُلاحظ من الشكل (3) وجود سبع انتقالات، ومن أجل معرفة احتمالية الانتقال بين السويات السبع المقترحة، تم حساب شدة المهتز للخطوط الطيفية المقترحة لتحديد أي الانتقالات الأكثر احتمالاً تبعاً للقيمة العظمى لشدة المهتز.

الجدول (1): يبين المعاملات المتعلقة بكل قمة امتصاص تابعة لانتقال الكتروني محدد بالاعتماد على برنامج Mathcad:

$\epsilon(L/mol.cm)$	$\lambda_{max}(nm)$	FWHM(nm)	f(oscillator strength)
0.099	325.7	48.8	$5.57*10^{-10}$
0.078	335.23	58.082	$4.509*10^{-10}$
0.065	340.78	62	$3.1*10^{-13}$
0.057	351.739	71	$1.12*10^{-10}$
0.0569	372.25	82	$4.15*10^{-13}$
0.0563	382.23	94	$5.25*10^{-13}$
0.056	398.737	105.194	$4.454*10^{-11}$

حيثُ يمثل ϵ معامل الامتصاص المولي، λ_{max} الطول الموجي الموافق لأعظم قمة امتصاص، FWHM عرض منتصف الشدة الأعظمي، F شدة المهتز المعطى بالعلاقة [10]:

$$f = 2303 \frac{m_e \cdot c^2}{\pi \cdot N_{av} \cdot e^2} \int \epsilon(\nu) d\nu = 4.39 \times 10^{-9} \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (1)$$

حيثُ تمثل m_e كتلة الإلكترون، e شحنة الإلكترون، C سرعة الضوء في الخلاء، N_{av} عدد أفوغادرو، ν عدد موجي يُقاس بوحدة cm^{-1} .

تقاس شدة المهتز بالواحدة $(\frac{L}{mol.cm^2})$ ، وتتراوح حدود التكامل بين قيمتي العدد الموجي $(16700)cm^{-1}$ و $(50000)cm^{-1}$.

يمكن حساب شدة المهتز بإجراء التكامل لمساحة حزمة طيفية، حيثُ تبلغ أعلى قيمة لهذا التكامل الواحد.

يلاحظ من الجدول (1) أن الانتقالات الأكثر احتمالاً هي الانتقالات الموافقة للأطوال الموجية التالية $(325.7, 335.2, 351.7) nm$ والتي بدت بشكل واضح ضمن الطيف الموضح في الشكل (3)، أما بقية الانتقالات فلم تظهر على الطيف لأن احتمال انتقالها ضعيف جداً.

3-2-3- مناقشة نتائج طبوف الإصدار:

يُلاحظ من الشكل (5) وجود سبع انتقالات، ومن أجل معرفة احتمالية الانتقال بين السويات السبعة المقترحة، تم حساب شدة المهتز للخطوط الطيفية المقترحة لتحديد أي الانتقالات الأكثر احتمالاً تبعاً للقيمة العظمى لشدة المهتز.

الجدول (2): يبين المعاملات المتعلقة بكل قمة إصدار تابعة لانتقال الكتروني محدد بالاعتماد على برنامج Mathcad

$\varepsilon(L/mol.cm)$	$\lambda_{max}(nm)$	FWHM(nm)	f(oscillator strength)
0.034	412.23	3.12	$4.36*10^{-14}$
0.022	416.532	3.056	$5.219*10^{-11}$
0.056	419.716	4.954	$1.521*10^{-10}$
0.344	423.2	2.75	$7.731*10^{-10}$
0.053	425.36	3.75	$5.36*10^{-13}$
0.044	428.37	2.28	$6.76*10^{-14}$
$5.1*10^{-3}$	430.686	1.82	$1.194*10^{-10}$

بالاستفادة من العلاقة (1) يمكن حساب شدة المهتز بإجراء التكامل لمساحة حزمة طيفية، حيثُ تبلغ أعلى قيمة لهذا التكامل الواحد. يلاحظ من الجدول (2) أن الانتقالات الأكثر احتمالاً هي الانتقالات الموافقة للأطوال الموجية $(419, 423) nm$ والتي بدت بشكل واضح ضمن الطيف الموضح في الشكل (5)، أما بقية الانتقالات فلم تظهر على الطيف لأن احتمال انتقالها ضعيف جداً.

4- الاستنتاجات:

1. تعتبر طريقة الترسيب الكيميائي سهلة وغير مكلفة للحصول على فلوريد الصوديوم. أخذ طيف الامتصاص لفلوريد الصوديوم ولوحظ أن أقوى قمة امتصاص توافق الطول الموجي $(335nm)$.
2. لدى مواءمة طيف الامتصاص التجريبي مع طيف الامتصاص النظري لوحظ وجود سبعة انتقالات الكترونية، ثلاثة منها يتمتع باحتمالية انتقال عالية.
3. لوحظ من طيف الإصدار التجريبي وجود قمة إصدار موافقة للطول الموجي $(423nm)$.

٤. لدى مواءمة طيف الإصدار التجريبي مع طيف الإصدار النظري لهذه العينة لوحظ وجود سبعة انتقالات الكترونية، اثنان منها يتمتع باحتمالية انتقال عالية.
٥. بمقارنة قيم f لطيفي الإصدار والامتصاص نلاحظ أن أكبر احتمال امتصاص يكون عند الطول الموجي 325.7nm وتبلغ قيمة f عنده حوالي 5.57×10^{-10} ولهذا السبب يلاحظ وجود قيمة احتمال كبيرة للإصدار في طيف الإصدار عند الطول الموجي 423.2nm المقابل للامتصاص السابق، بما يتفق مع النتيجة التجريبية.
٦. بمقارنة قيم f لطيفي الإصدار والامتصاص نلاحظ أن أصغر احتمال امتصاص يكون عند الطول الموجي 340.78nm وتبلغ قيمة f عنده حوالي 3.1×10^{-13} ولهذا السبب لا يلاحظ وجود قيم لاحتمال الإصدار في طيف الإصدار عند هذا الطول الموجي.

References:

- [1]. J. Lumeau, K. Chamma, 2014, *X-ray diffraction study of NaF nano-crystals in photo-thermo-refractive glass* Journal of Non-Crystalline Solids, Elsevier, 405, pp.188-195.
- [2]. M. Efimov, L. B. Glebov, V. I. Smirnov, 2004, *High efficiency volume diffractive elements in photo-thermo-refractive glass*, Patent No. US 6,673,497 B2.
- [3]. J. Lumeau, K Chamma, L. Glebova, L. B. Glebov, 2019, *X-ray diffraction study of NaF nano-crystals in photo-thermo-refractive glass*, HAL Id: hal-01274384
- [4]. S. V. Moharil, B. T. Deshmukh, 1975, *Reflectance spectra and thermoluminescence of NaF coloured in an electrodeless discharge*. Pramfi0a, Vol. 6, No. 3, 1976, pp, 183-187"
- [5]. Wells, John C. (2008), Longman Pronunciation Dictionary (3rd ed.), Longman, pp. 313 and 755, ISBN 978-1-4058-8118-0. According to this source, an alternative pronunciation of the second word is /'flo:raɪd/ and, in the UK, also /'flu:əraɪd/.
- [6]. Haynes, William M., ed. (2011). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (92nd ed.). CRC Press. P. 5.194. ISBN 978-1-4398-5511-9.
- [7]. Lewis, R.J. Sax's *Dangerous Properties of Industrial Materials*. 10th ed. Volumes 1-3 New York, NY: John Wiley & Sons Inc., 1999., p. 3248
- [8]. [Sigma-Aldrich Co. Sodium Fluoride](#). Retrieved on 2015-03-17
- [9]. A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage. 5 de Gruyter, 1995, ISBN 3-11-012641-9, S. 1170 C. Andeen, J. Fontanella, D. Schuel, "Low-Frequency Dielectric Constant of LiF, NaF, NaCl.
- [10]. M.M. Mortland, S. Shaobai and S.A. Boyd, *Clay- organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols*, , Clays and Clay minerals, 34,581. (1986).