

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم علوم المادة

رقم الترتيب:

الرقم التسلسلي:



مذكرة: ماستر أكاديمي

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء إشعاعات، كاشف وبصريات الكترونية

من إعداد الطالبة: بن حبيرش فاطمة

الموضوع:

دراسة تأثير الايترييوم على الخصائص الطيفية لـ رجاج فليوم و فوسفاتي مطعم بالهوليوم

نوقشت يوم: 2016/05/29

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر	بن طويلة عمر
ممتحنا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد	ماما نو عبد اللطيف
مقررا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عالي أ	عيادي كمال الدين

السنة الجامعية: 2016/2015

كاشف

إلى النور الذي ينير لي درب النجاح أبي الحبيب والى من علمتني
الصمود مهما تبدلت الظروف... أمي الغالية إلى إخوتي و زوجاتهم
وأخواتي وأزواجهن وخالتى وعماتي وأبنائهم وبناتهم.
أحبكم جدا لو مر على أرض قاحلة لتفجرت منها ينابيع المحبة إلى أقاربي
الأعزاء،

إلى من كانوا يضيئون لي الطريق وساندوني من متوسطة الوردجلاني لا يمكن
لللكسات أن توفي حقهم

إلى كل طلبة سنة ثانية ماستر فيزياء، اشعاعات، كاشف وبصريات
الكترونية دفعة 2016

إلى كل من سقط من قلبي سهوا
أهدي هذا العمل

بن حبيبي فاطمة

شكرنا واحساننا في سائرنا

الحمد والشكر لله سبحانه وتعالى الذي وفقني في إنجاز هذا العمل، أتقدم بجزيل الشكر و التقدير للاستاذ المؤطر: الدكتور عيادي كمال الدين الذي علمني التفاوض والمضي الى الأمام ويسر لي الصعوبات .

والشكر موصول إلى أعضاء لجنة المناقشة الأستاذين الدكتور بن طويلة عمر والأستاذ مامانو عبد اللطيف على قبولهم مناقشة هذا العمل وجهودهم المبذولة لتقييم هذا البحث وبالأخص الأستاذ الفاضل بن طويلة عمر .

كما أنني أتوجه بخالص الشكر إلى جميع أساتذتنا الأفاضل في الجامعة الأستاذ : بشكي وخلفاوي وشيحي وغرباني وبغالي والأستاذات : شيني وشهرة ونعيمة والى الغالية فورية وبشيرة وحفصة وإلى عمال المكتبة

وكذلك نشكر كل من ساهم في إتمام هذا العمل وقدم لنا العون ومد لنا يد المساعدة ونرودنا بالمعلومات اللازمة لإتمام هذا العمل فقد كانوا عوننا لنا في بحثنا هذا ونورا يضيء الظلمة التي كانت تقف أحيانا في طريقنا .

الى من نرعرعوا التفاوض في دربنا وقدمونا المساعدات والتسهيلات والأفكار والمعلومات ربما دون أن يشعروا بذلك فلهم منا كل الشكر

فهرس المحتويات

الصفحة	المحتوى
I	إهداء.....
II	الشكر والعرفان.....
III	فهرس المحتويات.....
VI	فهرس الأشكال.....
VIII	فهرس الجداول.....
IX	الترميز.....
XII	مقدمة عامة

الفصل الأول : الزجاج

01	1-I مقدمة.....
01	2-I لمحة تاريخية عن الزجاج.....
02	3-I حالات المادة.....
02	1-3-I المواد الصلبة المتبلورة.....
02	2-3-I المواد الصلبة اللامتبلورة.....
03	4-I تعريف الزجاج.....
03	5-I لحالة الزجاجية.....
03	6-I درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g).....
04	7-I بنية الزجاج.....
04	1-7-I البنية البسيطة للزجاج.....
05	1-1-7-I نموذج غولدميث (COLD SMITH-I).....
06	2-1-7-I Zachariazen نموذج.....
06	2-7-I البنية المركبة للزجاج.....
06	8-I أنواع الزجاج.....
06	1-8-I الزجاج الأكسيدي.....
07	2-8-I الزجاج الهالوجيني.....
07	3-8-I الزجاج الكالكوجيني.....
07	9-I خصائص الزجاج.....
07	1-9-I الخواص الضوئية.....
08	2-9-I الخواص الحرارية.....
09	3-9-I الخواص الميكانيكية.....

094-9-I الخواص الكهربائية.....
0910-I الزجاج الفلوروفوسفاتي: (Verresfluorophosphatés).....
101-10-I الزجاج الفوسفاتي.....
102-10-I الزجاج الفلوري.....
1011-I الخلاصة.....

الفصل الثاني :الدراسة الطيفية لأيونات العناصر الترابية النادرة

111-II مقدمة.....
112-II العناصر الترابية النادرة.....
123-II مطيافية ايونات العناصر الترابية النادرة.....
121-3-II الأعداد الكمية.....
122-3-II الرموز الطيفية.....
133-3-II مستويات الطاقة.....
154-3-II قواعد الانتقاء.....
164-II آليات تفاعل الاشعاع مع أيونات العناصر الترابية النادرة.....
161-4-II آليات إشعاعية.....
192-4-II آليات غير إشعاعية.....
205-II المرودية الكمية.....
216-II الخلاصة.....

الفصل الثالث : الزجاج المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة

221-III مقدمة.....
222-III المادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة.....
233-III التأثيرات على خصائص الاستضاءة.....
231-3-III تركيز الإطفاء الذاتي.....
232-3-III التفاعل مع الفونونات.....
243-3-III تفاعلات أيون-أيون.....
244-3-III تأثير OH^-
244-III التضخيم الضوئي و الليزري.....
241-4-III التضخيم الضوئي.....
242-4-III الليزر.....
251-2-4-III مكونات جهاز الليزر.....
262-2-4-III شروط الانبعاث الليزري.....
273-4-III الربح.....

28III-5 المنظومات الليزرية.
28III-5-1 المنظومات ثلاثية المستوى.
28III-5-2 المنظومات رباعية المستوى.
29III-6 الخلاصة.

الفصل الرابع : دراسة تأثير الايتربيوم على الخصائص الطيفية لزجاج

فليوروفوسفاتي مطعم بالهولميوم

30IV-1 مقدمة.
30IV-2. التطعيم الثنائي Yb^{+3}/Ho^{+3} .
31IV-3 تركيبة الزجاج المدروس.
33IV-4 تعيين الخصائص الطيفية للعينه المدروسة.
33IV-4-1 طيف الامتصاص.
33IV-4-2 نظرية جود-اوفلت Judd- Ofelt.
34IV-4-2 قوي الانتقال و قوي الاهتزاز.
36IV-5 مختلف مراحل الحساب.
40IV-6 النتائج والمناقشة.
52IV-7 الخلاصة.

فهرس الأشكال

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
02	تمثيل مبسط: مادة بلورية - مادة لا بلورية	1.I
03	ظاهرة الانتقال الزجاجي	2.I
04	يمثل درجة حرارة الانتقال الزجاجي	3.I
05	البنية الفراغية لزجاج السليس البسيط	4.I
05	مجال استقرار متعددات الوجوه حسب قيمة النسبة R_C/R_A	5.I
07	مجال شفافية الزجاج السيليكاتي و لفلورور و الكالكوجيني	6.I
10	الوحدات الهيكلية للزجاج الفوسفاتي	7.I
11	موقع العناصر الترابية النادرة في الجدول الدوري	1- II
14	مخطط يوضح رفع التطابق لمستويات الطاقة لأيون الهولميوم Ho^{+3}	2- II
15	مخطط لمستويات الطاقة للأيون الترابي النادر: Ho^{+3}	3- II
19	آليات تفاعل المادة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي	4- II
24	رسم تخطيطي لمبدأ المضخم الضوئي	1-III
25	مكونات ليزر الياقوت	2-III
26	مبدأ عمل إنتاج الليزر مبدأ عمل إنتاج الليزر	3-III
28	نظام ذو ثلاث مستويات طاقة	4-III
29	نظام ذو أربعة مستويات طاقة	5-III
31	مخطط نقل الطاقة بين أيونات Yb^{+3} وأيونات Ho^{+3}	1.IV
32	العينة المدروسة NPSZHYy	2.IV
32	تغير الكتلة الحجمية للعينات بدلالة النسب المولية لـ YbF_3	3.IV
32	تغير قرينة الانكسار للعينات بدلالة النسب المولية لـ YbF_3	4.IV
40	أطياف الامتصاص لأيونات الهولميوم Ho^{+3} للعينات في المجال السابق	5.IV
42	أطياف وسائط جود أوفلت للزجاج تتغير بدلالة تركيز الايتريوم	6.IV
47	مقارنة بين قوى الاهتزاز للعينات الاربعة السابقة بدلالة الانتقالات	7.IV
47	مقارنة بين احتماليات الانتقال للعينات المدروسة بدلالة الانتقالات	8.IV
48	مقارنة بين المقاطع الفعالة التكاملية للعينات الاربعة السابقة بدلالة الانتقالات	9.IV
48	مقارنة بين فترة الحياة الاشعاعية للعينات الاربعة السابقة بدلالة الانتقالات	10.IV
50	مقارنة بين قوى الانتقال للعينات الاربعة السابقة بدلالة الطول الموجي عند تحت الاحمر و الاحمر و الاحمر	11.IV

51	مقارنة بين احتماليات الانتقال للعينات المدروسة بدلالة الطول الموجي عند تحت الأحمر والأحمر والأخضر.	12.IV
51	المقارنة بين نسبة التفرع للعينات الأربعة السابقة بدلالة الطول الموجي عند تحت الأحمر والأحمر والأخضر	13.IV
51	المقارنة بين المقاطع التكاملية الفعالة للعينات الأربعة السابقة بدلالة الطول الموجي عند تحت الأحمر والأحمر والأخضر	14.IV
52	المقارنة بين فترة الحياة الإشعاعية للعينات الأربعة السابقة بدلالة الطول الموجي عند تحت الأحمر	15.IV

فهرس الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
12	التوزيع الألكتروني والايوني للعناصر الترابية النادرة ورموزها الطيفية لمستوياتها الأساسية	1.II
23	الطاقة القصوى للفوتون في بعض أنواع من الزجاج	3.III
31	التركيز والكثافة الحجمية للعينة	1.IV
32	الكتلة الحجمية وقرينة الانكسار للزجاج NPSZHYy	2.IV
39	خوارزمية حساب المقادير الطيفية بالاعتماد على نظرية جود - أوفلت	3.IV
41	قوى الاهتزاز التجريبية وقوى الاهتزاز المحسوبة للعينات المدروسة	4.IV
41	وسائط جود - أوفلت للزجاج	5.IV
43	احتمالية الانتقال و نسبة التفرع ومدة الحياة الإشعاعية للانتقال لأيون الهولميوم في الزجاج NPSZHY_(0,5)	6.IV
44	احتمالية الانتقال ونسبة التفرع ومدة الحياة الإشعاعية لأيون الهولميوم في الزجاج(1) NPSZHY_(1)	7.IV
45	احتمالية الانتقال ونسبة التفرع ومدة الحياة الإشعاعية لأيون الهولميوم في الزجاج(1,5) NPSZHY_(1,5)	8.IV
46	احتمالية الانتقال ونسبة التفرع ومدة الحياة الإشعاعية لأيون الهولميوم في الزجاج(2) NPSZHY_(2)	9.IV
49	تغير المقادير ($\tau, \Sigma, \beta_{ij}, A_{ij}, S_{cal}$) بدلالة الطول الموجي عند تحت الأحمر والأحمر والأخضر	10.IV

الترميز

الرمز	معناه
Tg	درجة حرارة الانتقال الزجاجي
I	شدة الإضاءة
X	سمك العينة (cm).
α	معامل الامتصاص (cm^{-1})
λ'	الطول الموجي
$k(\lambda)$	قرينة الامتصاص
N	قرينة انكسار
C	سرعة انتشار الضوء في الخلاء
c_v	سرعة انتشار الضوء في الزجاج
D_v	التشتت
R	معامل انعكاس
T	معامل انتقال الضوء في الزجاج
δ	الإجهاد
E	عامل المرونة
ξ	التشوه النسبي
$\alpha_{\Delta T}$	معامل التمدد الحراري الخطي
$\Delta L / L_0$	الاستطالة النسبية لعينة بطول ابتدائي L_0
β	معامل التمدد الحراري الحجمي
η	معامل الزوجية
T	إجهادات القص
dy / dt	سرعة التشوه الزاوي
N	العدد الكمي الرئيسي
M	العدد الكمي المغناطيسي
S	العزم الزاوي اللفي (المغزلي) الكلي
L	العزم الزاوي المداري الكلي
J	مجموع العزم الزاوي
ψ	دالة الموجة المرتبطة بالذرة

هاملتون التفاعل	H
طاقة المستوى	E
شحنة النواة	Z_e
هاملتون للأيون الحرة	H_0
هاملتون تشكيل في تقريب "الحقل المركزي"	H_c
كتلة الإلكترون	m_e
شحنة الإلكترون	E
تفاعل كولوم بين الإلكترونات في الطبقة	H_{el}
التفاعل بين اللف الذاتي والعزم الزاوي المداري لكل إلكترون	H_{so}
معامل الدوران في الازدواج سبين-مدار	λ_l
المقطع الفعال للامتصاص	σ_a
الكثافة الطيفية	DO
تركيز الأيونات الترابية النادرة (ions. cm^{-3})	N_0
الكثافة الحجمية للعينة (g.cm^{-3})	ρ
عدد أفوجادرو	N_A
الكتلة المولية للمادة (g.mol^{-1})	M
احتمال الإثارة في وحدة الزمن	W_{12}
تدفق الفوتون في وحدة المساحة	D
ثابت بلانك	h
التردد	ν
معامل أينشتاين لاحتمال الامتصاص لوحدة الزمن	B
مدة الحياة (s) الحالة المثارة	τ
معامل أينشتاين احتمال الانبعاث التلقائي لوحدة الزمن	A_{12}
فترة الحياة الإشعاعية	τ_{rad}
نسبة التفرع للانتقال $m \rightarrow j$	β
احتمال حدوث عملية الانبعاث المحفز	W_{21}
معامل أينشتاين احتمال الانبعاث المحفز لوحدة الزمن	B_{21}
المقطع الفعال للانبعاث (cm^2)	σ_e
شدة الشعاع الساقط (w/cm^2)	I_p
التوالد في مستوي الطاقة E_i	g_i
ثابت بولتزمان	K_B
درجة الحرارة	T

عدد الفونونات	P
احتمال إثارة فونونات	W_{MP}
احتمال الانتقال $0^\circ K$	W
فرق الطاقة بين المستويات الانتقالية	ΔE
عدد بوز "Bose"	$n(\nu)$
مدة الحياة غير الإشعاعية	τ_{nr}
المردودية الكمية	η
مدة حياة الاستشعاع عند تركيز الصفر	τ_0
تركيز الأشابة أو التطعيم	ρ
تركيز الإطفاء الذاتي	Q
أس نوعي	P
كفاءة الليزر	η_L
معامل الربح	$\gamma(\nu)$
عامل الحجز	Γ
معامل الخسارة	α
ربح بديسيل	G_{db}
قوة الانتقال لثنائي القطب الكهربائي	$S_{ed}(J, J')$
قوة الانتقال لثنائي القطب المغناطيسي	$S_{md}(J, J')$
قوة الاهتزاز	$f(J, J')$
الطول الموجي لمتوسط الانتقال	λ
وسائط جود - اوقلت	Ω_k
قيم المصفوفة لمكونات المؤثر التنسوري المختزل.	$U^{(K)}$
جودة التعديل	RMS
احتمالية الانتقال الإشعاعي	$A_{rad}(J, J')$
المقطع الفعال التكاملي للانبعاث	Σ

مقدمة عامة

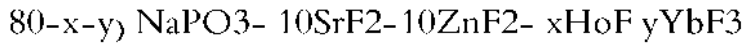
مقدمة عامة

قد وُجد الزجاج بشتى أشكاله في كل الحضارات التي شهدت حالة من الاستقرار على مرّ العصور وبالتحديد في البلاد التي سكنها الكنعانيون .

الآن أصبح للزجاج تكنولوجيا عالية في عمليات التشكيل جعلت منه منتجا لا يمكن الاستغناء عنه في أي مجال، بسبب التغيير والتعديل في التركيب الكيميائي وسلوكه الترموديناميكي وخواصه البصرية^[1]

ويتم استخدام الزجاج في التركيبات الضوئية، التي هي عبارة عن زجاج مُطعم بكميات من أيونات العناصر الترابية النادرة التي تتميز بعدد من الخصائص البصرية المهمة، وتستخدم كوسط فعّال في العديد من المواد الصلبة نظرا لانتقالاتها الضوئية العديدة في المجال المرئي وتحت الأحمر، وكذلك فإنها تمتلك مستويات طاقة غير مستقرة التي تسهل انعكاس السكان.^[29]

يتم استعمال هذه التركيبات الضوئية في مجال الاتصالات مثل المضخمات الضوئية والليزر. يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير تركيز الإيتريوم على الخصائص الطيفية للزجاج فليوروفوسفاتي مطعم بالهوليوم ذي التركيب الموالي:



$$(x=1 \text{ and } y =0.5, 1, 1.5 \text{ and } 2 \text{ mol}\%)$$

واستخراج الوسائط الطيفية للزجاج المدروس باستخدام نظرية جود اوفلت "Judd-Ofelt" .

نظمتنا هذه الدراسة في أربع فصول:

الفصل الأول: يضم عموميات حول الزجاج، بنيته وتركيبته وأهم خواصه.

الفصل الثاني: الخصائص الطيفية لأيونات العناصر الترابية النادرة حيث تطرقنا إلى المفاهيم الأساسية لمطيافية العناصر الترابية النادرة والتشكيل الإلكتروني ومستوياتها الطاقوية .

الفصل الثالث: يهدف لدراسة الخصائص الطيفية للزجاج المطعم بأيونات الترابية النادرة مع التطرق للتضخيم الضوئي والليزر.

الفصل الرابع: قمنا بتطبيق نظرية جود اوفلت "Judd-Ofelt" لتحديد الوسائط الطيفية (احتمالية الانتقال الإشعاعي، فترة الحياة، المقطع الفعّال للامتصاص ونسبة التفرع، المقطع التكاملي للانبعاث ...) لكل العينات ودراسة تأثير تركيز الإيتريوم عليها، وأخير النتائج والمناقشة.

الفصل الأول

الزجاج

I-1 مقدمة

برهنت دراسات الأشعة السينية خصوصاً والإشعاعات عموماً على أن الزجاج يمتلك بنية غير منتظمة على مسافة كبيرة، يحتل الزجاج مكاناً مرموقاً في الحياة اليومية بفضل خصائصه الفريدة كمرشح اصطفاي للضوء، وحاجز حراري، ومقاوم للتآكل ومادة هندسية، فقد أظهرت التطورات التقنية المعاصرة الحاجة لمتطلبات جديدة تفوق خواص زجاج السيليكان التقليدي، ضمن هذا السياق تنشيط الأبحاث لتعميق فهم بنية الزجاج وسلوكه وخواصه بهدف تحسين الأداء والكلفة وتقنيات المعالجات الثانوية ذات المحتوى التقني العالي. وهذا ما سنتطرق إليه في هذا الفصل [13].

I-2 لمحة تاريخية عن الزجاج

لم يُعرف بالضبط زمان ومكان صنع الزجاج، ويتوقع بأنه وجد منذ خمسة آلاف سنة قبل الميلاد نتيجة تجمّد السوائل البركانية أو نتيجة اصطدام الصواعق مع الرمال الأرضية الرطبة وقد واكب الزجاج تطور الإنسانية منذ العصر الحجري حيث استخدم حجر السج obsidian الطبيعي الزجاجي البنية لتشكيل أدوات القطع والسهام والمرايا. وما يزال يكتف الغموض اكتشاف الزجاج، ولكن تتفق الآراء على أنّ بلاد الشام لا ينافسها أي مكان في مضمار مساهمتها الأصيلة في اكتشاف تقنيات الزجاج وتطويرها. وينسب المؤرخ بليني الكبير Pliny اكتشاف الزجاج إلى المصادفة حين استخدم تجار فينيقيون حجارة النطرون مسانداً لقدّر لطهي طعامهم على شاطئ عكا الغني بالرمال. وبفعل نار الموقد تفاعلت حجارة النطرون مع الرمال السيليسية وتكونت مادة زجاجية شافة.

وقد عثر عالم الآثار الفرنسي كلود شيفر في رأس شمرا (أوغاريت) في سورية على حُرزات وأسطوانات زجاجية وخاتم من زجاج أزرق ترجع إلى الألف الثاني ق.م. ويؤكد بعض المؤرخين أن صناعة الزجاج بدأت في بلاد الشام وانتقلت إلى مصر على يد بعض الصناع الذين اصطحبهم تحوتمس الثالث بعد غزو سورية. وقد نقل التجار الفينيقيون زجاج صيدا وصور إلى أنحاء مختلفة من العالم القديم، واستمر رواج هذه التجارة حتى العهد الروماني. واشتهرت الإسكندرية في القرن الأول الميلادي بصناعة الزجاج الشفاف، ويقال أنّ معظم غنيمه روما بعد انتصارها على كليوباترا عام 31 م كان من الزجاج.

وكان لصناعة الزجاج مكانة خاصة في العالم الإسلامي وخاصة في بلاد الشام ومصر وآسيا الوسطى والمغرب العربي، واشتهرت دمشق بصناعة الأواني والمشاكي والسُرُج الزجاجية المذهبة والمنقوشة بكتابات وآيات قرآنية ما تزال متاحف العالم تحتفظ بكثير منها.

انتقل فن صناعة الزجاج إلى أوروبا مع الحروب الصليبية بين القرنين 11 و13م، واشتهرت في إيطاليا بين بيزا وجنوة والبندقية وفلورنسا. وما يزال الزجاج المنتج من جزيرة مورانو (البندقية) يحتل مكانة رائدة في العالم.

ويُعد الكتاب الذي ألفه عالم فلورنسا أنتونيو نيري A.Neri سنة 1612م أول كتاب علمي يبحث في فن صناعة الزجاج واستخدام أكاسيد الرصاص في صناعته. وقد طوّر الإنكليزي رافنسكروفت Ravenscroft فن صناعة الزجاج البلوري (الكريستال)، وعمل الفرنسيون على تطوير تقنيات صب الزجاج ودرفلته لإنتاج زجاج المرايا التي زُين بها قصر فرساي Versailles، ومع تطوير أفران صهر الزجاج من قبل الأخوة سيمس Siemens، وطريقة سولفي Solvay لتصنيع الصودا، وظهور آلات تشكيل الزجاج وصبه ونفخه في القرن التاسع عشر تبدلت حال الزجاج من حرفة إلى صناعة. وكان لتطور العلوم والبصريات والتوافق بين صناعة الزجاج وزيادة الطلب عليه وتحسين مواصفاته الدور البارز في تحويل الزجاج من حرفة إلى علم، تجدر الإشارة إلى أنّ أعمال غينان وفروغموفر Guinand و J.Fraunhofer في مجال تحسين تجانس الزجاج، وأعمال شوت Schott وأب Abbe وزايس C.Zeiss في مجال تنويع الزجاج البصري وربط خواصه بالتركيب الكيميائي. ويعدّ تأسيس قسم تكنولوجيا الزجاج في جامعة شيفيلد Sheffield - بريطانيا عام 1916 تكريساً لعلم وتقانة الزجاج عالمياً وللتعاون المبكر بين الجامعات والصناعة للاستفادة من نتائج البحوث في صناعة الزجاج وتطبيقاته.

I-3 حالات المادة

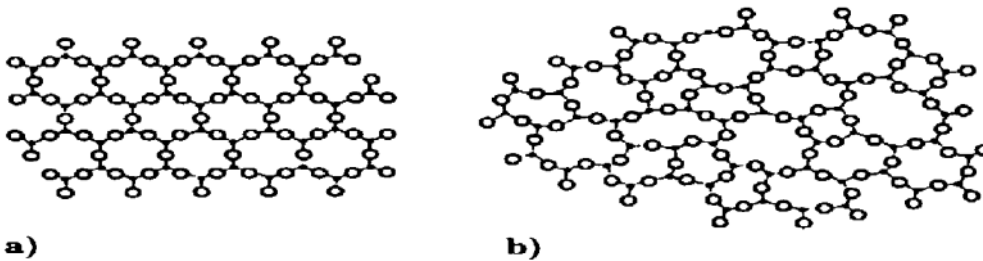
للمادة أربعة حالات وهي : الحالة الصلبة الحالة السائلة والحالة الغازية وحالة البلازما إذ يختلف التركيب البنائي للمادة من حالة إلى أخرى حسب قوى الربط المسيطرة على المادة، يمكن تصنيف المواد الصلبة إلى قسمين رئيسيين يعتمد كل منهما على التركيب الهندسي الداخلي لذراتها وهما^[2]:

I-3-1 المواد الصلبة المتبلورة

تكون ذراتها منتظمة في الفراغ بشكل دوري؛ وحيدة البلورة أو متعددة البلورة وتتميز بترتيب ذري منتظم طويل المدى^[29].

I-3-2 المواد الصلبة اللامتبلورة

هي مواد صلبة تتجمع ذراتها بشكل عشوائي، وقد يوجد في بعض المواد اللامتبلورة ترتيب لكن محلي (قصير المدى) وتضم كل من المواد عديمة البنية (Amorphe).



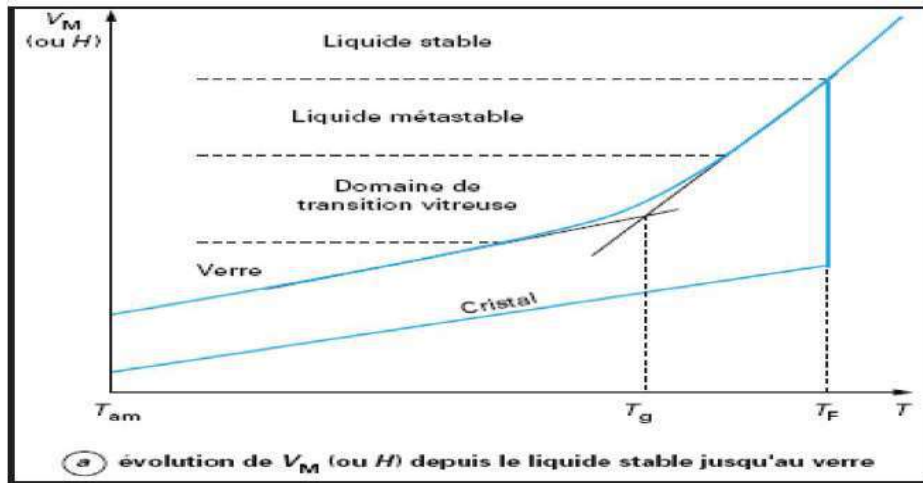
الشكل (1.1): تمثيل مبسط: (a) مادة بلورية - (b) مادة لابلورية^[6].

4- I تعريف الزجاج:

الزجاج هو جسم صلب لا بلوري يتميز بظاهرة الانتقالات الزجاجية، و الحالة الفيزيائية الموافقة هي الحالة الزجاجية^[8].

5- I الحالة الزجاجية

تتميز بالانتقال من الطور السائل اللزج إلى الطور الزجاجي، فعندما نقوم بتبريد سائل لزج زجاجي تبريدا سريعا ومتواصل يحدث له تقلص في الحجم مع انخفاض درجة الحرارة حتى تصبح أقل من درجة حرارة الانصهار، فكلما انخفضت درجة الحرارة ارتفعت نسبة اللزوجة ويبدأ السائل في التصلب إلى أن يتحول إلى بلورة، وبمواصلة عملية التبريد وانخفاض درجة الحرارة يثبت الحجم تقريبا وعندها تسمى درجة الحرارة بدرجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g ^[5].



الشكل (2.1): ظاهرة الانتقال الزجاجي

6- I درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) Temperature

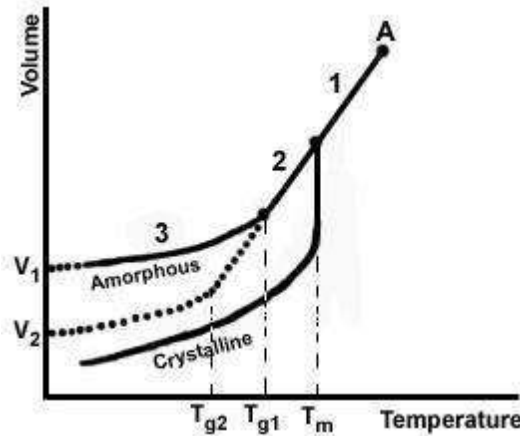
من أجل الحصول على الحالة الزجاجية نبدأ بتبريد منصهر زجاجي عشوائي التركيب البلوري فيحدث تقلص الحجم مع انخفاض درجة الحرارة فإذا كانت النقطة (A) شكل (3.I) تمثل الزجاج بالطور السائل (Liquid Glass) وبدرجة حرارة أعلى من درجة حرارة الانصهار فبدأت الذرات عند أقل من درجة الحرارة في (A) بفقد طاقتها وتصلب حيث يتكون خليط من الصلب-سائل، أما في درجة حرارة أقل من (T_m) يكون الزجاج بالطور الصلب ولكنه يحمل صفات السائل وتشمل المنطقة (2).

ولكن في نهاية المنطقة يحصل ثبات نسبي في الحجم مع استمرار انخفاض درجة الحرارة، درجة حرارة التحول من الحجم المتغير إلى الثابت تسمى درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) وتسمى المنطقة (2)

(Super cooled liquid) حيث في نهاية المرحلة يتخذ الزجاج الحجم النهائي والمنحني المنقط يعني أنه في حالة إطالة فترة التبريد يكون معدل التبريد بطيء (C°/sec) .

أي أن الفترة الزمنية التي يصل بها الزجاج إلى التصلب أطول فيكون معدل فقدانه للحرارة بطيء ولذلك (Tg_2) تكون أقل من (Tg_1) والحجم النهائي يكون أقل وبالتالي كثافة الزجاج تكون أعلى.

هذا يعني أن معدل التبريد له تأثيراً شديداً على خواص الزجاج أما الخط الثاني فإنه يشمل المادة المنصهرة التي تتحول إلى بلورية حيث لا تكون هناك درجة حرارة تحول إذا أصبحت المادة بلورية، أما تغير الكثافة مع انخفاض درجة الحرارة للزجاج فهي موضحة في الشكل (3.I) [5] .



الشكل (3.I): يمثل درجة حرارة الانتقال الزجاجي [6] .

I-7-1 بنية الزجاج:

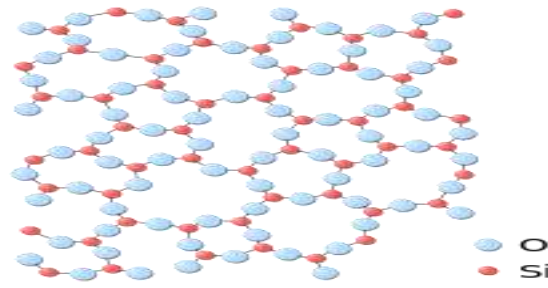
منذ بداية القرن العشرين اقترحت عدة فرضيات من أجل دراسة بنية الزجاج ومن بين النظريات: النظرية البلورية التي طورت من طرف العالم Lebedev ثم من طرف Valenkov و Porai-Koshitz ومبدأها أن الزجاج يتشكل من مجموعة من المجالات الذرية الصغيرة والمرتبة تدعى بالبلورات، أما النظرية الثانية" نموذج الشبكة العشوائية" التي وضعت من طرف Zachariazen سنة 1932 تحت على عدم وجود مجالات ذرية مرتبة، بل تعتمد بنية الزجاج على طبيعة ونسبة الأكاسيد المكونة له، واعتماداً على ما سبق يمكن أن نقسم بنية الزجاج إلى بنيتين كالتالي [6]:

I-7-1-1 البنية البسيطة:

يتشكل الزجاج البسيط من نوع واحد من الأكاسيد، حيث يكون للجزيئات ترتيب عشوائي ويمثل بالشبكة العشوائية و تأخذ عدة أشكال منها [6]:

1- الزجاج السليكاتي: يتكون من جزيئات SiO_2

و الشكل الموالي يوضح البنية الفراغية لزجاج السليس البسيط



الشكل(4.I): البنية الفراغية لزجاج السليس البسيط

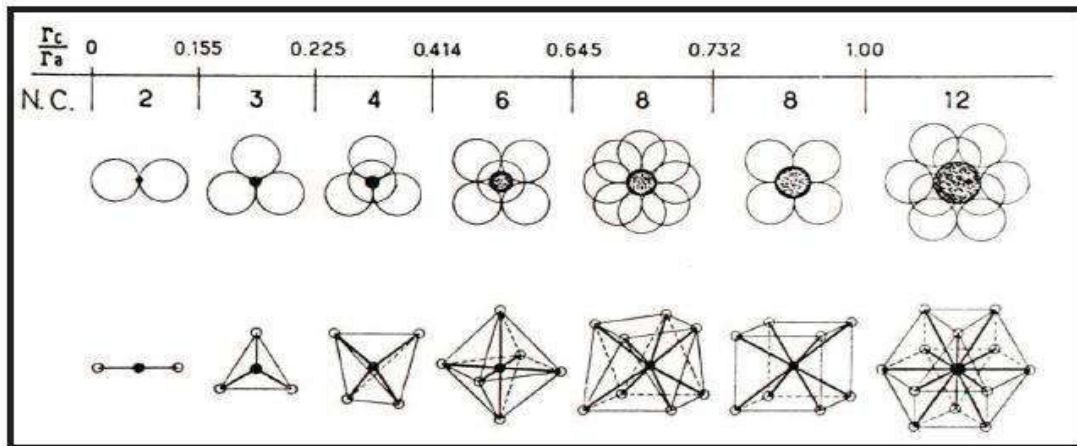
2- الزجاج الفوسفاتي : يتكون من جزيئات P_2O_5

3- الزجاج البوراتي: يتكون من جزيئات B_2O_3

1-1-7-I نموذج غولد سميث GOLDSMITH:

يتشكل من ثلاثة شوارد سالبة A ذات نصف قطر $R_A = 1$ تترايط مشكلة مثلث تتوسطها شاردة موجبة ذات نصف قطر $R_C = 0.166$ وتكتب الصيغة الكيميائية في هذه الحالة CA_3 وهو عبارة عن شكل ثلاثي السطوح، والنسبة $R_C/R_A = 0.155$ وإذا كانت الشاردة السالبة لها نصف قطر R_C كبير جدا، فإن النسبة الموافقة لهذا النسق تكون في حدود 0.225 وهي الحالة الأقرب إلى الاستقرار لهذه البنية وتوافق الصيغة الكيميائية CA_4 وهي عبارة عن شكل رباعي السطوح $t\acute{e}tra\acute{e}dre$ أما إذا كانت النسبة ذات القيمة $R_C/R_A = 0.414$ يكون الشكل عبارة عن ثماني الأوجه $Octa\acute{e}dre$.

يوضح الشكل (5.I): مجالات استقرار متعددات السطوح تبعا لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة والموجبة R_C/R_A ¹⁶¹.



الشكل(5.I): مجال استقرار متعددات الوجوه حسب قيمة النسبة R_C/R_A ¹⁹¹

I-7-1-1 نموذج Zachariazen:

توقع Zachariazen في نمودجه أنّ الأكاسيد المشكلة للزجاج تخضع لمجموعة من القواعد وهي :
تشارك متعددات الأوجه في الرؤوس ولا يمكن لها الاشتراك في الأوجه، كل متعدد وجود له على الأقل
ثلاثة رؤوس مشتركة مع متعددات الوجود الأخرى، كل ذرة أكسجين ترتبط بشاردين موجبتين على أكثر^[17].

I-7-2 البنية المركبة للزجاج:

يتكون الزجاج المركب من أكسيدين فأكثر من الأكاسيد البسيطة وتصنف الأكاسيد من حيث وظائفها في الشبكة الزجاجية إلى ثلاثة أصناف^[14]:

• الأكاسيد المشكلة للبنية الزجاجية:

هي التي تشكل البنية القاعدية للشبكة الزجاجية و تتميز بطاقة ربط كبيرة و درجة حرارة ذوبان عالية جدا منها: SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_5 , As_2O_3 , V_2O_5 , ^[14].

• الأكاسيد المغيرة للبنية الزجاجية:

هي التي تحدث تغيير في بنية الشبكة الزجاجية، بعدما تضاف للتركيب الأولية له وذلك للحصول على خصائص فيزيوكيميائية، منها: Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , SrO , BaO , ^[14].

• الأكاسيد الوسيطة:

هي أكاسيد مزدوجة الوظيفة إما أكاسيد مشكلة و أكاسيد مغيرة و تعمل هذه الأكاسيد على استقرار الشبكة الزجاجية بمنحها خاصية عدم التغير و الذوبان منها: Al_2O_3 , PbO , ZnO , CdO , TiO_2 , ^[14].

I-8 أنواع الزجاج:

هناك ثلاث عائلات للزجاج و هي:

I-8-1 الزجاج الأكسيدي:

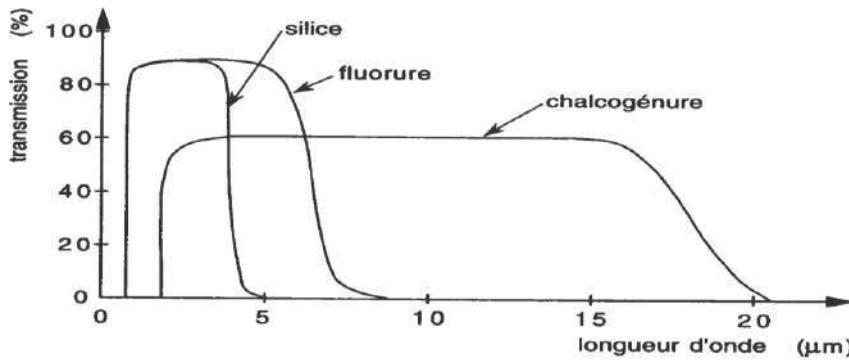
يعتبر أكبر عائلات الزجاج الصناعي وله عدّة أنواع أهمها: زجاج أكسيد السيليوم، زجاج أكسيد الجرمانيوم، زجاج أكسيد البور، زجاج أكسيد الفوسفور، يتميز الزجاج الأكسيدي بخصائص ترموديناميكية ممتازة، وله شفافية للضوء المرئي وقرينة انكساره ضعيفة نسبيا وله استقرار حراري عالي ومقاومة عالية جدا للتآكل^[10].

I-8-2 الزجاج الهالوجيني:

أغلب أنواع الزجاج الهالوجيني غير مستقرة كيميائياً ماعدا زجاج الفلورايد له خصائص ميكانيكية وكيميائية جيدة، فحلائط فلورايدات الزركونيوم والباريوم اللاتانيوم والأندنيوم والصدوديوم تعطي أنواعاً من زجاج الفلورايد ذات الأهمية التجارية الخاصة، نظراً لنفوذيتها للأشعة تحت الحمراء ولاستخدامها في التضخيم الضوئي في الألياف البصرية للاتصالات^[11].

I-8-3 الزجاج الكالكوجيني:

أساس الزجاج الكالكوجيني بعض العناصر الكالكوجينية مثل: (الكبريت والسيلينيوم والتيلور وخطتها) حيث يتشكل هذا النوع من الزجاج كذلك من عناصر المجموعة (S1 Se1, Via) (Te) ممزوجة مع عنصر أو عدة عناصر من المجموعة (Va, (Sb), (Ge Si) Iva) و (In Ga) IIIa و (F, Cl, Br ou I) VIIa أو (As) يتميز هذا النوع من الزجاج باستقراره الكيميائي، وبشفافيته الكبيرة للأشعة تحت الحمراء. ويستخدم نوافذ لهذه الأشعة كما تتميز جزيئاته بروابط كيميائية متكافئة وقرينة انكسار خطية^[11].



الشكل (6.I): مجال شفافية الزجاج السيليكاتي ولفلورو والكالكويني^[12].

I_9 خصائص الزجاج:

من أهم خصائصه :

I-9-1 الخواص الضوئية:

• الشفافية Transparence:

شفافية الزجاج هو مفهوم مرتبط بنفاذية الضوء، حيث يمتاز الزجاج بشفافية صافية ومتجانسة تمرر الأشعة الضوئية جميعها من الفوق بنفسجية إلى تحت الحمراء، كما أن له خاصية الاحتفاظ بالأشعة ذات التأثير الحراري، وتعرف الشفافية بقانون بار لمبار "Beer Lambert"^[9] المعطى بالعلاقة:

(1 - I)

$$I = I_0 \exp(-\alpha x)$$

I_0, I هما شدتا الإضاءة النافذة والواردة على التوالي. x هي سمك العينة. α معامل الامتصاص المتعلق بطبيعة المادة وهو مرتبط بقريئة الامتصاص $k(\lambda)$ بالعلاقة التالية:

(2 - I)

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k(\lambda)$$

حيث λ الطول الموجي للإشعاع الضوئي

• قريئة الانكسار Indice de refraction:

تعرف قريئة انكسار مادة ما على أنها النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في هذه المادة، في حالة

الزجاج تعطى قريئة الانكسار بالعلاقة:

(3 - I)

$$n = \frac{c}{c_p}$$

حيث n : قريئة انكسار الزجاج و c : سرعة انتشار الضوء في الخلاء و c_p : سرعة انتشار الضوء في الزجاج .

وتتغير قريئة الانكسار بتغير تردد الإشعاع الضوئي وبالتالي بتغير الطول الموجي، حيث تتناقص قريئة

الانكسار بزيادة الطول الموجي يدعى هذا التغير بالتشتت dispersion ويعطى بالعلاقة التالية^[9]:

(4 - I)

$$D_\lambda = \frac{dn}{d\lambda}$$

عند سقوط حزمة ضوئية عموديا على عينة زجاجية متجانسة، فإن جزءا من هذه الحزمة ينعكس على

السطح البيني. معامل انعكاس R يعطى بالعلاقة:

(5 - I)

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

بينما ينفذ الجزء الآخر إلى العينة ليعاني جزءا منه امتصاصا، وعليه يعرف انتقال الضوء في الزجاج

بمعامل T ويعطى بـ :

(6 - I)

$$T = \frac{I}{I_0}$$

I_9_2 الخواص الحرارية:

• التوصيل الحراري Conductivité thermique:

للزجاج توصيل حراري ضعيف، حيث يعتبر معدل سريان الحرارة في الزجاج أقل من بقية المعادن، و يعد

الزجاج السيليكاتي أكبر موصل حراري^[1].

• التمدد الحراري Dilatation thermique:

عند تسخين مادة معينة يؤدي إلى زيادة طاقتها الحرارية، وبالتالي زيادة سعة اهتزازاتها الذرية، فإن كانت قوى

الربط بين الذرات لا توافقية، فإن هذه الاهتزازات تؤدي إلى زيادة في طول الروابط الذرية ومنه زيادة في حجم

العينة، تسمى هذه الظاهرة بظاهرة التمدد الحراري^[1].

يميز التمدد الحراري للمادة بمعامل متوسط لزيادة الطول مع درجة الحرارة، يسمى معامل التمدد الحراري الخطي، أو بمعامل متوسط زيادة الحجم مع درجة الحرارة، يسمى معامل التمدد الحراري الحجمي β إذ يعرفان في مجال حراري معين، ويعطى التمدد الحراري بالعلاقة^[19]:

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{L}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right) \quad (7 - I)$$

حيث $\alpha_{\Delta T}$: معامل التمدد الحراري الخطي في المجال ΔT و $\frac{\Delta L}{\Delta T}$: الاستطالة النسبية لعينة بطول ابتدائي L_0 , ΔT المجال الحراري المعتبر وتعطى معامل التمدد الحراري الحجمي بالعلاقة التقريبية:

$$\beta = 3\alpha \quad (8 - I)$$

• اللزوجة Viscosité:

هي عامل مهم في تشكيل الزجاج، وتعلق خاصة بدرجة الحرارة والتركيب الكيميائي وبمقاومة السائل لاجهادات القص فكلما كانت اللزوجة عالية كانت اجهادات القص عالية^[14]. يعطى معامل لزوجته:

$$\eta = \frac{dy}{\tau dt} \quad (9 - I)$$

حيث τ تسمى بإجهاد القص و $\frac{dy}{dt}$ سرعة التشوه الزاوي.

I_9_3 الخواص الميكانيكية:

يسلك الزجاج سلوك جسم صلب مرن مثالي تقريبا في درجة حرارة عادية تختلف عن حرارة الانتقال إلى الحالة الزجاجية T_g وتحت تأثير إجهاد متزايد، يتناسب تشوه الزجاج خطيا مع الإجهاد حتى الأحمال الذي يحصل من دون إنذار. لهذا يوصف الزجاج بقصافته وانعدام اللدونه الظاهرية وتعطى علاقة الإجهاد بالعلاقة^[19]:

$$\delta = E \cdot \xi \quad (10 - I)$$

حيث: δ تمثل الإجهاد، E عامل المرونة، ξ : التشوه النسبي أما عند درجات حرارة الانتقال الزجاجي T_g فان الزجاج يظهر المرونة اللزجة، حيث يرتبط التشوه والإجهاد بالزمن، فعامل المرونة خاصة مميزة لزجاج على آخر .

I_9_4 الخواص الكهربائية:

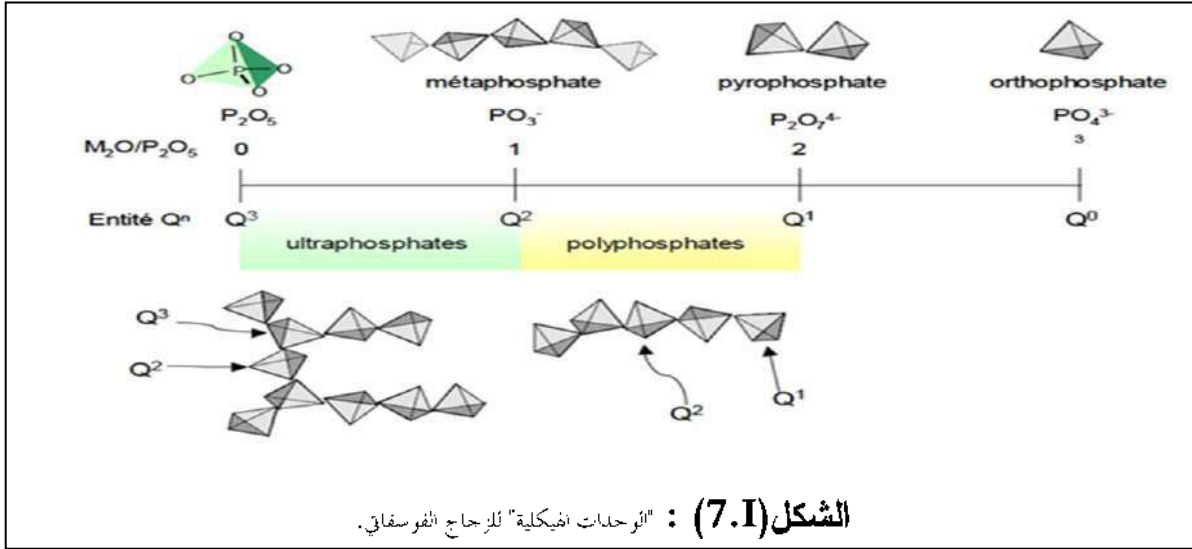
في درجات الحرارة العادية الزجاج رديء التوصيل للكهرباء، ويعتبر في هذه الحالة من المواد العازلة، وتختلف مقاومة الزجاج للكهرباء باختلاف تراكيبه وللزجاج السيليكاتي خواص كهربائية ممتازة تقل مقاومة الزجاج للتيار الكهربائي بارتفاع درجة الحرارة كما أن السطح الحشن للزجاج يقلل من مقاومة التيار^[19].

I_10_10 الزجاج الفلوروفوسفاتي: (Verres fluorophosphatés)

قبل أن نتكلم عن الزجاج الفلوروفوسفاتي نتعرف على:

1_10_I الزجاج الفوسفاتي: (verre phosphate)

يتميز بشفافية كبيرة في مجال طيفي واسع يمتد من ما فوق البنفسجي إلى ما تحت الأحمر إلا أن هذا للأسف يكون مصحوبا بطاقة فونونات عالية مما يؤثر على الخصائص الطيفية .



2_10_I الزجاج الفلوري: (Verres fluorés)

يتميز بطاقة فونونات منخفضة لكن استقراره الكيميائي ضعيف مما يستلزم طرقا معقدة من أجل تصنيعه .

• الزجاج الفلوروفوسفاتي:

يتميز بطاقة فونونات منخفضة مقارنة مع الزجاج الفوسفاتي و طرق تحضيره بسيطة مقارنة مع الزجاج الفلوري .

11_I. الخلاصة

حاولنا في هذا الفصل التطرق لأهم المفاهيم الأساسية حول الزجاج حيث عرفنا الزجاج على أنه: جسم صلب لا بلوري يتميز بظاهرة الانتقالات الزجاجية، والحالة الفيزيائية الموافقة هي الحالة الزجاجية ودراسة بنية الزجاج، حيث بينا أن هذا الأخير يتكون من ثلاث أصناف: أكاسيد مشكلة للشبكة الزجاجية وأخرى مغيرة وأكاسيد وسيطية. كما أشرنا إلى أهم خصائص الزجاج: الضوئية والحرارية والميكانيكية والكهربائية.

ومن أجل معرفة كيف يبدو الزجاج المطعم بقليل من العناصر الترابية النادرة، سنتطرق في الفصل التالي لأهم الخواص الطيفية للعناصر الترابية النادرة.

الفصل الثاني:

الدراسة الطيفية لايونات العناصر

الترايية النادرة

II - 1 مقدمة

تحتل العناصر الأرضية النادرة دوراً متزايد الأهمية في التقنيات الحديثة على مدار السنوات الماضية. لتمييزها بعدد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية المهمة التي تؤهلها لأن تدخل في صناعة عدد كبير من الأجهزة الإلكترونية الحديثة حيث أنها تستخدم في تصنيع النواقل الفائقة الدقة، كما تدخل في صناعة مكونات سيارات الهايبرد الكهربائية (البطاريات والمغانط)، كما أنها مستخدمة في الإلكترونيات الضوئية وأشهرها الليزر والمضخمات الضوئية، وقد استمد عدد من العناصر النادرة اسمه من المناطق التي اكتشف فيها.

II - 2 العناصر الترابية النادرة.

عرف العالم لأول مرة العناصر الأرضية النادرة قبل 225 عاماً «في العام 1787م»، لكن التقدم التكنولوجي أعطى هذه العناصر أهمية خاصة، هذه العناصر يبلغ عددها 17 عنصراً كيميائياً حسب تعريف الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC^[30] منها 15 عنصراً بعد إضافة إليهم عنصر اللانثانوم 57 في مجموعة اللانثانيدات في الجدول الدوري بالإضافة إلى السكندنيوم والإيريوم، وقد أعتبر العنصران الأخيران من العناصر النادرة نظراً لظهورهما في الفلزات مع عناصر اللانثانيدات، وتتكون من سلسلة متتالية يكون فيها المدار f ممتلئاً جزئياً أو كلياً بالالكترونات، بينما تكون المدارات p و d فارغة والمدار f ليس نشيطاً كيميائياً، تكون العناصر الترابية النادرة متشابهة كيميائياً، ويرجع ذلك لوجود الطبقة 4f بمداراته الفارغة السبعة التي تتسع إلى 14 إلكترون، تحتوي في وضعيتها أحادية التركيب الإلكتروني حيث n تتغير من 0 بالنسبة للانثانوم إلى 14 بالنسبة للوتيتيوم وفق الشكل التالي^[8]:

الشكل (II-1): موقع العناصر الترابية النادرة في الجدول الدوري.

- خاصيتهم الامتلاء تصاعدياً للطبقات الإلكترونية 4f بينما الطبقات الأخرى الخارجية ممتلئة مسبقاً ويوجد في الأجسام الصلبة على شكلين أو ثلاث.
- هذه الحالة الثابتة تنتج عن فقدان إلكترونين في 6s
- تنتج الحالة الثلاثية عندما تفقد الذرة أكثر عدد من الإلكترونات إذا كان 5d و إما تفقدها في 4f ويكون التوزيع الإلكتروني للعناصر الترابية النادرة من الشكل $[Xe]:4f^n 5d^0 6s^2$ ^[13].

حيث n يتراوح من 0 للاثانيوم إلى 14 للوتيتيوم
أنظر لـ :

الجدول (1-II): التوزيع الإلكتروني والأيوني للعناصر الترابية النادرة ورموزها الطيفية لمستوياتها الأساسية

العدد الذري Z	العنصر	رمز العنصر	التوزيع الإلكتروني	التوزيع الأيوني	الرمز الطيفي
57	لاثانيوم	<i>La</i>	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	¹ S ₀
58	سيريوم	<i>Ce</i>	[Xe]4f ² 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹	² F _{5/2}
59	براسيوديميوم	<i>Pr</i>	[Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ²	³ H ₄
60	نيوديميوم	<i>Nd</i>	[Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ³	⁴ I _{9/2}
61	بروميثيوم	<i>Pm</i>	[Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁴	⁵ I ₄
62	ساماريوم	<i>Sm</i>	[Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁵	⁶ H _{5/2}
63	يوروبيوم	<i>Eu</i>	[Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁶	⁷ F ₀
64	جادولينيوم	<i>Gd</i>	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	⁸ S _{7/2}
65	تربيوم	<i>Tb</i>	[Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁸	⁷ F ₆
66	ديسروسيم	<i>Dy</i>	[Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	⁶ H _{15/2}
67	هولميوم	<i>Ho</i>	[Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	⁵ I ₈
68	إربيوم	<i>Er</i>	[Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
69	ثوليوم	<i>Tm</i>	[Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹²	³ H ₆
70	إيتربيوم	<i>Yb</i>	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹³	² F _{7/2}
71	لوتيتيوم	<i>Lu</i>	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	¹ S ₀

II - 3- مطيافية ايونات العناصر الترابية النادرة:

II - 3-1 الأعداد الكمية:

توجد أربعة أعداد كمية تكون مميزة لحالة الذرة وهي ^[14]:

1. العدد الكمي الرئيسي (n) حيث يأخذ القيم $n=1,2,3,\dots$
2. العزم الزاوي المداري (l) ويأخذ القيم $l=0, 1, 2, 3, \dots, n-1$.
3. العدد الكمي للف (s) يأخذ القيمة $\frac{1}{2}$
4. العدد الكمي المغناطيسي (m) يأخذ القيم $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

II - 3-2 الرموز الطيفية

الذرات المعقدة التي تحتوي على أكثر من إلكترون لها عدة مصادر للعزم الزاوي وتمثل ب L S J ^[8]

- ازدواج (Russell-Saunders) هو ازدواج L-S وفيه يتم جمع العزم الزاوي المداري والعزم اللفي بشكل منفصل لتشكيل العزم الزاوي الكلي :

العزم الزاوي اللفي (الذاتي) الكلي :

$$\vec{S} = \sum_i s_i$$

العزم الزاوي المداري الكلي L

$$\vec{L} = \sum_i l_i$$

العزم الزاوي الحركي الكلي J

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$|L - S| \leq J \leq |L + S|$$

ومنه

$$j_1 = l_1 + s_1, \quad j_2 = l_2 + s_2, \quad J = j_1 + j_2 \quad \text{الارتباط } j-j [15]: \text{ يكون}$$

توصف الحالات الذرية باستعمال الترميز الطيفي التالي :

$$^{2S+1}L_J$$

حيث :

L = 0, 1, 2, 3, 4 من أجل $L \geq 3$ تتبع الترتيب الأبجدي.

S P D F G

يتم تحديد التشكيل الإلكتروني للمستوى الأساسي حسب مبدأ الاستبعاد لباولي، وتطبيق قواعد هوند وذلك :
قواعد هوند:

- أكبر قيمة لـ S

- أكبر قيمة لـ L

حيث: $J = J_{\min} = |L - S|$: للطبقة المملوءة أقل من النصف.

$J = J_{\max} = |L + S|$: للطبقة المملوءة أكثر من النصف [18]

مبدأ الاستبعاد لباولي

ينص على: لا يمكن لالكترونيين أو أكثر في نفس الذرة امتلاك نفس قيم الأعداد الكمية الأربعة بينما يمكن أن يشتركا في رقم واحد أو اثنين أو ثلاثة فقط.

II-3-3 مستويات الطاقة:

يتميز كل أيون ترايب نادر بمخطط طاقة، ومن أجل تحديد مستويات الطاقة له، يجب حل معادلة شرودنغر :

$$(1. II) \quad H. \Psi = E. \Psi$$

حيث ψ : دالة الموجة المرتبطة بالذرة، H_0 : هاميلتون التفاعل، E : طاقة المستوي من أجل أيون حر و N الالكترونات، والنواة شحنتها (Ze) وبفرض كتلتها لا نهائية نستطيع كتابة الهاملتون للأيون الحر H_0 على الشكل التالي :

$$(2. II) \quad H_0 = H_c + H_{el} + H_{so}$$

H_c : هاميلتون التشكيل في تقريب "الحقل المركزي"، ويمثل مجموع الطاقة الحركية الممكنة للإلكترونات حول النواة. ويسمح بالحصول على وضع طاقة التشكيلات الإلكترونية.

$$(3. II) \quad H_c = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right)$$

• H_{el} : يعبر عن تفاعل كولومب بين الإلكترونات في طبقة (التنافر الإلكترونية فيما بينها)، هذا التفاعل يرفع التطابق في المستويات الإلكترونية $4F$ ، وهي تدل على المسافة بين الإلكترونات i و j :

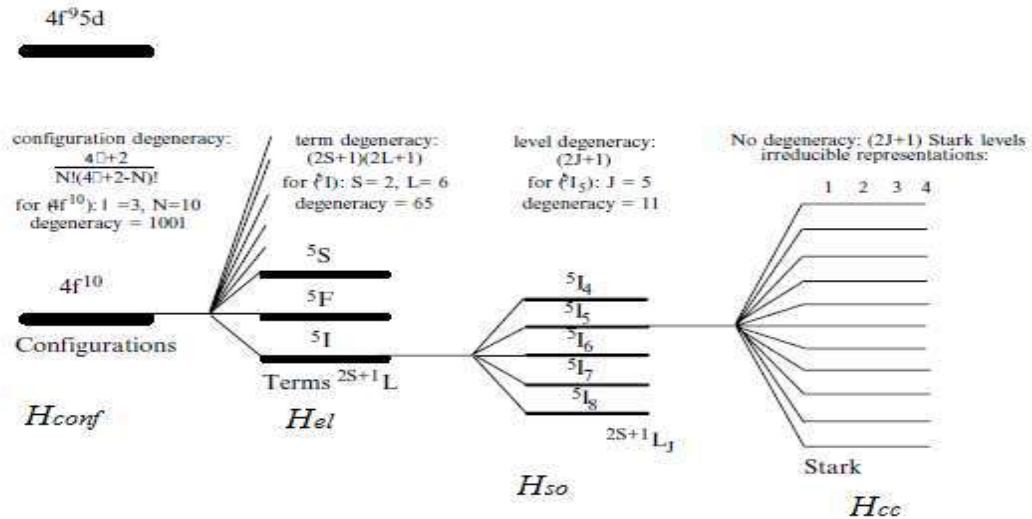
$$(4. II) \quad H_{el} = e^2 \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

• H_{so} : يمثل التفاعل بين اللف الذاتي والعزم الزاوي المداري لكل إلكترون (ازدواج سبين- مدار)، يعطي رفع التطابق للمستويات الثانوية من خلال الرمز الطيفي $^{2S+1}L_J$ ويحددها العدد الكمي J ، وذلك بـ $|L-S| \leq J \leq |L+S|$ وتعطى [16] :

$$(5. II) \quad H_{so} = \lambda_i \sum_i s_i l_i$$

λ_i : معاملات الازدواج سبين- مدار.

يتم إدخال H_{so} و H_{el} في نظرية الاضطراب ، ويطبق في حالة العناصر الترابية النادرة [11].



الشكل (2-II): مخطط يوضح رفع التطابق لمستويات الطاقة لأيون الهولميوم Ho^{3+} [16].

II-4- آليات تفاعل الإشعاع مع أيونات العناصر الترابية النادرة

إن تفاعل الأيونات الترابية النادرة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي ينتج عنه ظاهرة التضخيم البصري ، ومن شأن هذا التفاعل أن يؤدي إلى الانتقال بين مستويات الطاقة المختلفة للأيونات، والتي يمكن تصنيفها إلى فئتين، اعتمادا على ما إذا كان مصحوبا بتبادل الفوتون أو لا وهما:^[17]

- آليات إشعاعية.
- آليات غير إشعاعية.

II-4-1 آليات إشعاعية

بعد تسليط شعاع كهرومغناطيسي على المواد، يمكن امتصاص الفوتونات من قبل الأيونات الترابية النادرة، مما ينتج عنه انتقالها إلى مستويات طاقة أعلى، الأيونات الموجودة في مستوى الإثارة تعود إلى مستوى الاستقرار، فتعطي الفائض من الطاقة على شكل فوتون، فكل هذه الظواهر لديها الخصائص المشتركة : امتصاص أو انبعاث فوتون، لذا فهي آليات إشعاعية^[17].

II-4-1-1 الامتصاص:

الامتصاص هو الآلية التي يمر بها الإلكترون من المستوى E_1 إلى المستوى E_2 . وذلك عندما تكتسب الذرة طاقة كهرومغناطيسية، بعد امتصاص فوتونات الإشعاع المسلط عليها، وبالتالي تنتقل الإلكترونات إلى مستويات أعلى في الذرة، ومنه فإنه يمكن أن تصاغ هذه العملية بطريقتين مختلفتين اعتمادا على تغير شدة الشعاع خلال الانتشار، أو تغير عدد الأيونات المثارة في الزمن، في كلتا الحالتين نحن بحاجة إلى إدخال المقطع الفعّال للامتصاص σ_a ، وهو معامل التناسب بين احتمال امتصاص الفوتون لعدد الأيونات في وحدة الحجم وتعطى عبارته كالتالي^[18]:

$$(8.II) \quad \sigma_a = \frac{2,3DO}{N_0 x} = \frac{\alpha}{N_0}$$

حيث DO هي الكثافة الضوئية وتعطى:

$$(9.II) \quad DO = \log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha x}{\ln 10} = \frac{\sigma_a N_0 x}{2,3}$$

x : سمك العينة l (cm): شدة الإضاءة المارة خلال عينه سمكها x ، ويعبر عنها^[29]:

$$(10.II) \quad I(l) = I_0 e^{-\sigma_a N_0 x} = I_0 e^{-\alpha x}$$

حيث: $\alpha = \sigma_a N_0$ يعبر عن معامل الامتصاص (cm^{-1})، ويمكن أن يفسر على أنه احتمال حدوث الامتصاص لكل وحدة

طول، N_0 : تركيز أيونات العناصر الترابية النادرة ($ions.cm^{-3}$)^[18] ويعطى:

$$(11.II) \quad N_0 = \frac{(TR \text{ mol } \%)\cdot \rho \cdot N_A}{M}$$

ρ : الكثافة الحجمية للعينة ($g.cm^{-3}$)، N_A : عدد أفوجادرو، M : الكتلة المولية للمادة ($g.mol^{-1}$)^[20]. إذا ما أخذنا بالاعتبار نظام فيزيائي بسيط لتصادم مرن بين الأيونات والفوتونات، تنخفض شدة الإشعاع أثناء انتشارها في المادة بفعل الامتصاص:

$$(12.II) \quad \frac{dI(Z)}{dZ} = -\sigma_a I(z) N_1 = -\frac{\alpha}{N_0} I(z) N_1$$

على افتراض وجود احتمال انخفاض الامتصاص، يكون الإسكان في مستوى الإثارة E_2 ضئيل جدا مقارنة مع التركيز الكلي للأيونات أي $N_1 \approx N_0$ ، تغير الإسكان في مستوى E_2 مع مرور الزمن، يحدد باحتمال الإثارة في وحدة الزمن W_{12} :

$$(13.II) \quad \frac{dN_2(dt)}{dt} = \sigma_a D N_2(dt) = W_{12} N_2(dt)$$

حيث: D هو تدفق الفوتون في وحدة المساحة،

أي أن عدد الفوتونات التي تمر عبر المقطع الفعال في الثانية هي:

$$(14.II) \quad D = \frac{I}{h\nu}$$

حيث: h هو ثابت بلانك، و ν التردد. احتمال انتقال يمكن أن يعرف أيضا باستخدام معامل أينشتاين: ($B_{12}(m^3.s^{-2}.J')$)

$$(15.II) \quad W_{12}(\nu) = B_{12}\rho(\nu)$$

حيث: $\rho(\nu)$ هي كثافة الطاقة لكل وحدة مساحة للإشعاع الساقط ($J.s.m^{-3}$)^[18].

II-4-1-2 الانبعاث التلقائي:

الالكترونات ذرات المادة المثارة تعود بصورة تلقائية إلى حالتها الطاقية الدنيا (الحالة الأساسية)؛ وذلك بانتقالها من المستوى E_2 إلى E_1 مما يؤدي إلى فقدان تلك الطاقة الزائدة في شكل انبعاث فوتوني. وهذا ما يسمى بظاهرة الانبعاث التلقائي،

يسمى متوسط عمر τ الذي تبقى فيه الأيونات في الحالة المثارة بمدة الحياة (بالثانية s) الحالة المثارة،

وهي عبارة عن الكمية الإحصائية التي يتم تعريفها كالتالي^[28]:

$$(16.II) \quad \tau = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} t_i$$

حيث، N_0 عدد الأيونات في الحالة المثارة في اللحظة $t = 0$.

ويعرف احتمال الانبعاث التلقائي لوحدة الزمن بمعامل أينشتاين A_{21} ، ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية:

$$(17.II) \quad \frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2$$

$$(18.II) \quad N_2 = N_0 e^{-A_{21}t} \text{ حيث:}$$

في الحالة البسيطة (نظام من مستويين)، تعرف مدة الحياة الإشعاعية التي يتم التعبير عنها بـ :

$$(19.II) \quad \tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}}$$

العمليات الأخرى من الإثارة، لا تتضمن انبعاث فوتون، فيصبح لدينا ما يسمى مدة الحياة غير الإشعاعية. فالذرة يمكن أن يكون لها عدة مستويات طاقة E_j ومستوى إثارة $E_{j,m}$ فتحدث الانتقالات التلقائية إلى هذه المستويات.

وتتميز هذه الانتقالات التي احتمال الإصدار التلقائي $A_{j,m}$ ، بالاحتمال الكلي للإثارة ومن ثم مجموع هذه الاحتمالات، ومدة الحياة الإشعاعية يساوي:

$$(20.II) \quad \tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}}$$

يتم تعريف النسبة التفرع للانتقال $m \rightarrow j$ بالعلاقة:

$$(21.II) \quad \beta = \frac{A_{mj}}{\sum_j A_{mj}} = A_{mj} \tau_{rad}$$

كما يمكن حساب نسب التفرع ومدة الحياة الإشعاعية للمستويات باستخدام نظرية جود-أوفلت^[18]-Judd

II-4-1-3 الانبعاث المحثوث:

تتوزل إلكترونات ذرات العناصر الترابية النادرة المثارة من المدارات عالية الطاقة إلى المدارات المنخفضة الطاقة ولكن ليس بطريقة تلقائية و عشوائية كما في الانبعاث التلقائي بل نتيجة لحثها بإشعاع له تردد محدد و يمتلك طاقة مساوية إلى الفرق الطاقة بين المستويات، ويتبع عن هذا الانتقال انبعاث فوتون آخر يمتلك نفس التردد و طور الفوتون الأول (المحفز)، وهذه العملية هي أساس عمل شعاع الليزر،ويمكن التعبير عن احتمال حدوث عملية الانبعاث المحفز (المحرض) باستخدام معامل أينشتاين^[21] B_{21} :

$$(22.II) \quad W_{21}(\nu) = B_{21}\rho(\nu)$$

تغير الإسكان N_2 بدلالة الزمن في حالة الإثارة من قبل الانبعاث المحفز هو:

$$(23.II) \quad \frac{dN_2}{dt} = -B_{21}\rho(\nu)N_2$$

يمكننا أيضا تعريف المقطع الفعال للانبعاث $\sigma_e(\text{cm}^2)$:

$$(24.II) \quad \frac{dN_2}{dt} = -W_{21}N_2 = -\frac{\sigma_e I_p}{h\nu} N_2$$

حيث I_p هي شدة الشعاع الساقط (w/cm^2)، من أجل نظام ذو مستويين تكون الإثارة الإشعاعية :

$$(25.II) \quad \frac{dN_2}{dt} = W_{12}N_1 - (W_{21} + A_{21})N_2 = -\frac{dN_1}{dt}$$

في حالة توازن حراري ترتبط نسبة الإسكان لمستويين بمعامل بولتزمان.

$$(26.II) \quad \frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

حيث: $g_i = 2J_i + 1$ هو التوالد في مستوي الطاقة E_i ، T هي درجة الحرارة و K ثابت بولتزمان. في حالة N_i ثابتة أي $dN_i/dt = 0$ يكون لدينا:

$$(27.II) \quad \frac{N_2}{N_1} = \frac{W_{12}}{W_{21} + A_{21}} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

من هذه العلاقة، يمكن التعبير عن كثافة الطاقة للحزمة في وحدة المساحة كالتالي:

$$(28.II) \quad \rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{B_{12}}{B_{21}} \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)}$$

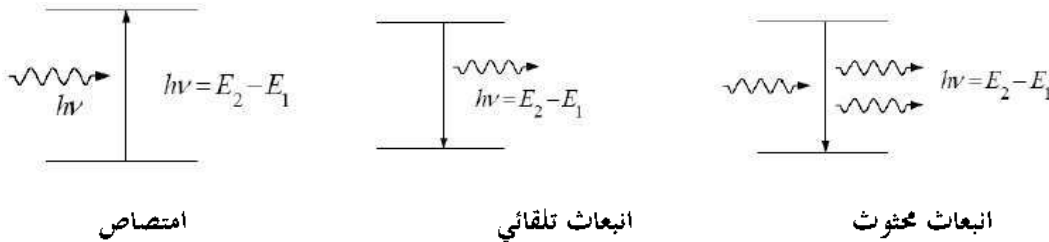
وفقا لقانون بلانك، لدينا:

$$(29.II) \quad \rho(\nu) = \frac{8\pi n^3 \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

بالمطابقة بين طرفي المعادلتين نجد:

$$(30.II) \quad g_1 B_{21} = g_2 B_{12}$$

$$(31.II) \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3}$$



الشكل (4.II): آليات تفاعل المادة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي [24].

II-4-2 آليات غير إشعاعية

التحولات غير الإشعاعية هي أكثر حساسية لطبيعة المواد من التحولات الإشعاعية، في كثير من الحالات فإن طاقة الانتقالات الإلكترونية بين الحالة المثارة والحالة الأساسية أعلى بكثير من طاقة الفونونات، بحيث يمكن للإلكترون أن ينتقل من المستوى المثارة E_2 إلى المستوى الأساسي E_1 دون أن تشع موجات كهرومغناطيسية، هذا الانتقال يمكن أن يسبب استرخاء غير مشع للذرة، يذهب هذا الفرق في الطاقة للانتقال بين المستويين على شكل اهتزازات (فونونات)، وتكون طاقة ذبذبات

الشبكة مكسمة، وعادة ما يمثل انتقال إزاحة موجية في مادة بانتقال فونون واحد أو أكثر، احتمال حدوث الاسترخاء متعدد الفونونات يتعلق بالفرق الطاقوي بين المستويات والذي يتجسد في المعادلة [12]:

$$(32.II) \quad W_{MP} = W_0 [n(\nu) + 1]^p$$

حيث: p هو عدد فونونات اللازمة لملء فجوة الطاقة بين المستويات، و W_0 هو احتمال الانتقال عند $0^\circ K$ بحيث:

$$(33.II) \quad W_0 = B e^{-a\Delta E}$$

ΔE : هو فرق الطاقة بين المستويات الانتقالية، $a(cm)$ و $B(s^{-1})$ ثوابت موجبة مميزة للشبكة. ولا تتعلق بالأيونات العناصر

الترابية النادرة، أو مستويات الطاقة المعترة، و $n(\nu)$ هو عدد بوز "Bose" حيث:

$$(34.II) \quad n(\nu) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

إن احتمالية الانتقال غير الإشعاعي تزداد بارتفاع درجة الحرارة و بالتالي يؤدي إلى انخفاض في مدة الحياة الإشعاعية، وكذلك تزداد مع نقصان فرق الطاقة، وتتناقص بسرعة عندما يتزايد عدد الفونونات اللازم $p = \Delta E/h\nu$ ، وهي بالتالي تختلف من مادة إلى أخرى ذلك أن أنماط الاهتزاز هي الأخرى تختلف من مادة إلى أخرى بشكل عام، تأثير هذه التفاعلات تؤدي إلى تغيير الإسكان في المستويات، إذ يمكن كتابة هذا التغير بسبب الانتقالات الغير مشعة بالصيغة التالية [12]:

$$(35.II) \quad \frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_{nr}}$$

حيث: τ_{nr} ثابت زمني مميز يعبر عن مدة الحياة الغير مشعة و تعطى عبارته كالتالي:

$$(36.II) \quad \tau_{nr} = \frac{1}{W_{nr}}$$

وفي الأخير يمكننا تعريف مدة الحياة الإجمالية للانتقالات المشعة و غير المشعة كالتالي [12]:

$$(37.II) \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}}$$

5- II المردودية الكمية

هي النسبة بين مدة الحياة المقاسة تجريبيا ومدة حياة الإشعاع في الحالة المثارة، لذا يجب اختيار المادة المضيئة بحيث

تكون مدة حياة المستوى المثار للأيون النشط كبيرة [12].

$$(38.II) \quad \eta = \frac{\tau_{mes}}{\tau_{rad}}$$

II- 6 الخلاصة

قمنا في هذا الفصل بإلقاء الضوء على أساسيات مطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة، من حيث التركيب الإلكتروني وبعض الخصائص ومستويات الطاقة وقواعد الانتقاء وآليات تفاعل الإشعاع مع أيونات العناصر الترابية النادرة التي ينتج عنها: الامتصاص والانبعاث التلقائي والانبعاث المحثوث، وتوجد آليات أخرى الخاصة بالانتقال غير الإشعاعي، كما أشرنا إلى المردودية الكمية وبما أن أيونات العناصر الترابية النادرة تعتبر عناصر منشطة عند إضافتها للمواد الزجاجية ، لذا سندرس في الفصل الموالي الزجاج المطعم ببعض أيونات العناصر الترابية النادرة وذلك من أجل استغلالها في تطبيقات الليزر والمضخمات الضوئية.

الفصل الثالث:

الزجاج المطعم بأيونات العناصر

الترايية النادرة

III-1 مقدمة

إن الخصائص الطيفية التي تتميز بها العناصر الترابية النادرة، والتي تميزها بأن تكون من أهم العناصر التي يسهل دمجها في الزجاج لتكسبه خواص طيفية جيدة، ليصبح الزجاج نشطا عندما يطعم بكميات صغيرة من الأيونات المضيفة، مثل أيونات العناصر الترابية النادرة، هذه الأيونات لديها العديد من التحولات البصرية، على مدى واسع من الأطوال الموجية، بدءا من الأشعة فوق البنفسجية إلى الأشعة تحت الحمراء، وسنوضح ذلك من خلال هذا الفصل مع إبراز العوامل والشروط التي تتحكم في عملية التطعيم.

III-2 المادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة

إن التركيب الإلكتروني لذرات العناصر الأرضية النادرة، يلعب دوراً مهماً في إبراز بعض الصفات الكيميائية والفيزيائية لها، إذ أن التوزيع الإلكتروني لمعظمها يكون ضمن مدار 4F والذي يلعب دوراً مهماً في إكسابها لعدد من الخصائص الفريدة، وأيضاً الأخذ بعين الاعتبار حجم ذرات الأيونات النشطة، والمادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة يمكن تجميعها في مجموعتين رئيسيتين هما زجاجية ومواد صلبة بلورية، هذه المواد يجب أن تكون لها خصائص بصرية جيدة، وكذلك خصائص ميكانيكية وحرارية مناسبة لمقاومة ظروف عملية التطعيم، ومقارنة الفرق بين مستويات الطاقة للأيونات النشطة، التردد الأقصى لاهتزاز الشبكة للمادة المضيفة (فونون)، إن إضافة الأيونات النشطة بكميات كبيرة قد تؤثر على خصائص المادة المضيفة، لذا فإن إضافتها للمواد الصلبة البلورية، أو الزجاجية، تكون بكميات صغيرة جداً لتفادي تلك التأثيرات الجانبية، يعتبر الزجاج مضيف جيد لأيونات العناصر الترابية النادرة، وذلك لقابليته على التكيف من ناحية الحجم والشكل و الخصائص البصرية الممتازة، بالإضافة إلى وجود مرونة في تغيير بعض خواصه الفيزيائية، وخاصة قرينة انكساره حيث هي التي يمكن تغييرها من حوالي 1.5 إلى 2.0، كما يمكن ضبط معامل التغير الحراري لكي نحصل على فجوة بصرية مستقرة حرارياً ويتميز أيضاً بمعامل ربح ثابت في أطوال موجية مختلفة، بسبب التعرض غير المتجانس لشريط الامتصاص الانبعاث وله قدرة تخزين كبيرة للطاقة مقارنة مع المواد البلورية.

تشكل أيونات العناصر الترابية النادرة رواسب في أغلب المواد الصلبة لذا فلا يمكن إدراجها في المادة المضيفة بطريقة عشوائية، بل تكون قابلة للذوبان في الطور الصلب في الزجاج هناك تفاعلات أيون-أيون وأيون-مادة تحدث هذه الأخيرة تأثيرات على الخصائص الطيفية لأيونات العناصر الترابية النادرة مثل (المقطع الفعال، خطوط الامتصاص والانبعاث، مدة الحياة.... الخ). عند بلوغ درجة حرارة الانتقال الزجاجي تنتج طاقة الفونونات في الشبكة الزجاجية وهي تختلف من نوع لآخر. [22]

الجدول (III - 1): الطاقة القصوى للفونون في بعض أنواع الزجاج^[20]

نوع الزجاج	طاقة الفونون بـ cm^{-1}
الفوسفات	1200
السليكاتي	1100
TeO_2 التيلوريت	750
ZBLAN	590
(ZrF_4) الفلورايد	500
كالكوحيي	350

III-3- التآثيرات على خصائص الاستضاءة

إذا كانت لدينا مادة زجاجية مطعمة بأيونات العناصر الترابية النادرة فإنه تظهر عدة تأثيرات على الخصائص الطيفية مثل المقطع الفعال خطوط الامتصاص والانبعاث، تفاعل أيون-أيون، أو تفاعل ايون- مادة مضييفة، فمدة حياة الاستضاءة للأيونات الترابية النادرة تكون ما بين 10^{-6} - 10^{-3} ms (نظريا) أما مدة حياة الاستضاءة تجريبيا فتكون أقل من ذلك بكثير^[12].

III-3-1 تركيز الإطفاء الذاتي (تركيز Quenching)

هو التأثير الذي يقلل من كفاءة الاستضاءة وتحدث عند ارتفاع تركيز الأيونات الششطة ومنه يؤدي إلى نقصان مدة الحياة للحالة المثارة بسبب تفاعل أيون - أيون حيث يعتمد هذا النوع من التفاعل بشكل كبير على نوع المادة المضييفة.

حيث تعطى عبارة مدة حياة الاستضاءة بدلالة التركيز كما يلي^[12]:

$$(1. III) \quad \tau_{\text{obs}} = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{\rho}{Q}\right)^p}$$

حيث τ_{obs} : هي مدة حياة الاستضاءة عند انعدام الاستضاءة ، ρ تركيز التطعيم ، Q : هو تركيز الإطفاء الذاتي، p : هو أس نوعي

III-3-2 التفاعل مع الفونونات.

لا يتم نقل الطاقة لأيونات المجاورة فقط بل جزء منها يعطى للفونونات، الأمر الذي يؤدي إلى فقدان الطاقة، إن الاسترخاء الغير إشعاعي بواسطة الفونونات هو عملية متعددة الفونونات هذا النوع من العمليات يظهر عندما يكون عدد محدود من الفونونات اللازمة من أجل عبور الفرق الطاقي بين الحالة الأساسية والحالة المثارة لأيونات العناصر الترابية النادرة.

III-3-3 تفاعلات أيون-أيون.

مدة الحياة للمستويات الطاقية عندما يكون الأيون معزول أعلى مقارنة مع مدة حياة هذه المستويات عندما تكون تفاعلات أيون - أيون والتي تحدث عند زيادة تركيز أيونات العناصر الترابية النادرة، إما من أجل نفس النوع أو أكثر.

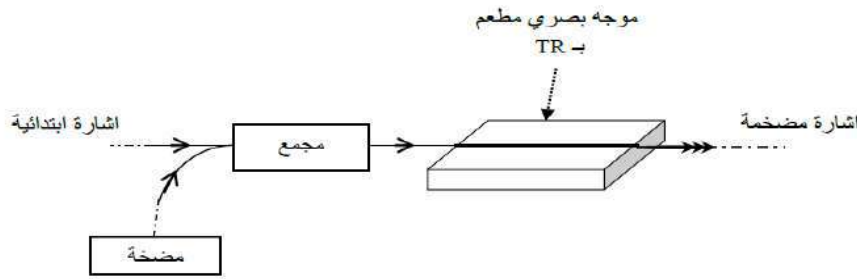
III-3-4 تأثير OH^-

أثناء تواجد مجموعات OH^- داخل المادة فإنها تؤدي إلى انخفاض إسكان المستويات في الحالة المثارة، وبالتالي تسبب في انطفاء للاستضاءة، هذه المجموعة من المجموعات المعروفة بتأثيرها على الانبعاث ما تحت الأحمر، إذ أن أتماطها الاهتزازية تقع في عصابة طاقة عريضة عند حوالي 3300cm^-1 .

III-4- التضخيم الضوئي و الليزر

III-4-1 التضخيم الضوئي

المضخم الضوئي يسمح بتضخيم الإشارة الضوئية باستخدام مبدأ الانبعاث المحفز للإشعاع، المكونات الأساسية لجهاز التضخيم الضوئي هي: موجة بصري مطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة، ومضخة، التي تحقن في الموجه البصري بواسطة مجمع، والليف بصري، وينتج عنها انعكاس سكاني للإلكترونات أيونات العناصر الترابية النادرة، ومنه يكون عدد الفوتونات التي تخرج من الموجه البصري أكبر من تلك التي أدخلت إليه، لهذا فإنه من الضروري أن تكون بنية مستويات الطاقة تسمح بحدوث انعكاس سكاني كما هو موضح في الشكل (III.1) [23].



الشكل (III-1): رسم تخطيطي لمبدأ المضخم الضوئي [23].

III-4-2 الليزر:

الليزر هو مصدر من مصادر الضوء، فقط خصائصه المنفردة تجعل منه مصدرًا ضوئيًا متميزًا بخصائص وهي: ترابط الأشعة، الاتجاهية، أحادية اللون، شدة الإضاءة العالية. جاءت كلمة LASER من الأحرف الأولى من فكرة عمل الليزر؛ تعني بالإنجليزية:

light amplification by stimulate demission of radiation

وتعني: "تضخيم الضوء بواسطة الانبعاث المحثوث للإشعاع"، وهو مصدر ضوء يبعث الفوتونات الضوئية على شكل حزمة مترابطة، قدم أول جهاز من هذا النوع في عام 1960م من قبل العالم الأمريكي تيودور ميمان T.Maiman^[12].

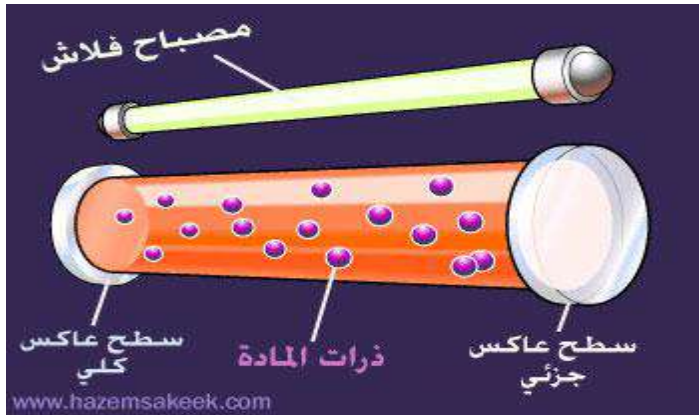
III-4-2-1 مكونات جهاز الليزر:

يتكون جهاز الليزر في الحالة الصلبة من ثلاثة عناصر أساسية:

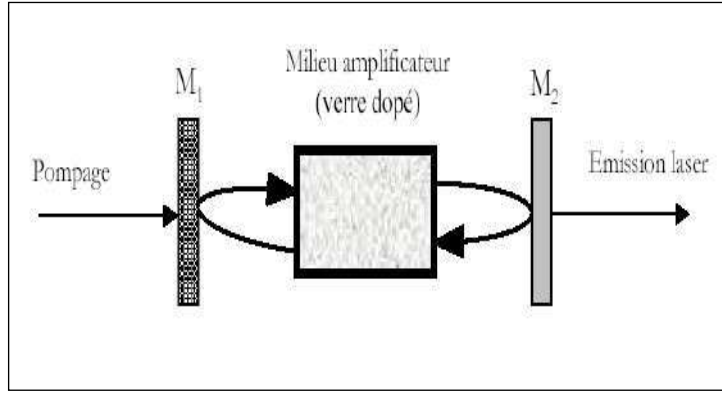
• **الوسط الفعال:** إما يكون عادة في حالة سائلة أو صلبة أو غازية. حيث القوتان الفيزيائية التي تتحكم في توليد الليزر تتشابه في جميع الأوساط الفعالة.

• **المرنان الليزري:** يتكون المرنان الليزري عادة من مرأتين متقابلتين، تكون المرآة الأمامية نافذة جزئياً للضوء الساقط عليها حيث تتراوح نفاذيتها من 1% إلى 99% حسب نوع الليزر المستخدم بينما تكون المرآة الأخرى عاكسة كلياً للضوء، يقوم المرنان بمساعدة الفوتونات المنبعثة لتنعكس لملايين المرات في الثانية ذهاباً وإياباً بين المرأتين لتتجمع أعداداً كبيرة من الذرات أو الجزيئات المثيجة لكي تبعث فوتونات جديدة للحصول على حزمة ليزرية.

• **تقنيات الضخ:** حيث تقوم الطاقة الضاخة بإثارة الذرات المستقرة في الوسط الفعال لتنتقل إلى المستويات المثيجة لكي يتحقق التوزيع العكسي المناسب الذي يضمن توليد الليزر، وهناك ثلاث تقنيات للضخ وهي تقنية الضخ الضوئي و الضخ الكهربائي و الضخ الكيميائي^[17].



شكل (III-2): مكونات ليزر الياقوت^[18]



الشكل (III - 3): مبدأ عمل إنتاج الليزر^[17].

III-2-2-4 شروط الانبعاث الليزري:

للحصول على أشعة الليزر من الضروري توفر ثلاثة شروط أساسية وهي^[21]:

1- توفر الانبعاث الاستحثاثي Stimulated Emission:

في الظروف العادية تكون غالبية الذرات في مستوى الطاقة الأقل، و عدد قليل منها يكون في المستويات العليا.

والذرات التي تكون في حالة قهيج تبعث فوتونات تلقائيا، وللتخلص من حالة التهيج والتزول إلى مستويات طاقة أقل تكون هذه العملية عشوائية الحدوث، والفوتونات المنبعثة لا تكون مترابطة مع بعضها البعض (أي لا تكون بنفس الطور)^[17].

2- التعداد المعكوس Population Invesion:

من أجل انبعاث أشعة الليزر يجب العمل على زيادة عدد الذرات في مستويات الطاقة العليا أي زيادة تعدادها عن الحالة الطبيعية، وعندما يكون عدد الذرات في مستويات الطاقة العليا أكثر من عدد الذرات في مستويات الطاقة الدنيا نستطيع القول بأنه حصل انقلاب في التعداد وهو ما سميناه بالتعداد المعكوس.^[28]

3- التكبير الضوئي Light Amplification:

يجب أن يوضح الوسط المادي من مصدر طاقة لحث الذرات والجزيئات على التهيج، أي الارتفاع إلى مستوى طاقة أعلى لا تتواجد فيه عادة تحت الظروف الطبيعية، وتكون ما يسمى التعداد المعكوس، والذي فيكون غالبية ذرات وجزيئات المادة في مستويات الطاقة العليا بدلا من المستويات المنخفضة وبعدها ينبعث الشعاع الليزري بواسطة الانبعاث المحثوث وعمليات التكبير الضوئي.

III-4-3 الربح

الربح هو: النسبة بين شدة الإضاءة الناتجة عند خروج شعاع الليزر على شدة الإضاءة عند دخول الشعاع للوسط وفي حالة وجود موجة كهرومغناطيسية، و الذرة ذات مستويين 1 و 2 هما الإسكان على التوالي N_1 و N_2 ، وتوزيعها الطيفي للانتقال من 2 نحو 1، فإن تغير الشدة الضوئية I بدلالة اتجاه الانتشار، تعطى بالمعادلة التالية^[11]:

$$(2. III) \quad \frac{dI_v}{dz} = (\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1 - \alpha)I$$

استعملنا هنا التقريب الذي يعتبر أن كثافة التوزيع المعكوس للإسكان $(\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1)$ تكون ثابتة في وسط التضخيم. بمكاملة المعادلة (2.III) نحصل^[11]:

$$(3. III) \quad I_v(z) = I_v(0)\exp[(\gamma(v) - \alpha)z]$$

حيث: $\gamma(v) = (\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1)$ هو معامل الربح. إذا كانت: $\sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma_0$ ، نجد التعبير المبسط التالي:

$$(4. III) \quad \gamma(v) = \sigma_0 \Delta N$$

ولدينا $\Delta N = N_2 - N_1$

و منه الربح يعطى بالعلاقة:

$$(5. III) \quad G = \frac{I_v(l)}{I_v(0)}$$

حيث: l هو طول العينة التي يجتازها الضوء.

بما أن الضوء الواقع في الوسط الفعال ليس موزع بالتساوي، وكذلك توزيع الأيونات النشطة في المادة

ليس منتظما أيضا، يمكننا إدخال عامل الحجز Γ ^[11]، ويتم التعبير عن الربح بواسطة المعادلة التالية:

$$(6. III) \quad G = \exp[(\Gamma\gamma(v) - \alpha)L]$$

وبالتالي، من أجل زيادة الربح، لابد من زيادة معامل الربح γ ، والتقليل من الضياعات α ، وهناك ملاحظة أخرى وهي أنه يمكن الحصول على نفس الربح عن طريق تركيز مرتفع أو عن طريق طول كبير للمضخم.

ويعطى الربح بديسيبل "décibels" بالعلاقة^[16]:

$$(7. III) \quad G_{dB} = 10 \log(G)$$

فالربح هو:

$$(8. III) \quad G_{dB} = 4.34[(\Gamma\gamma(v) - \alpha)L]$$

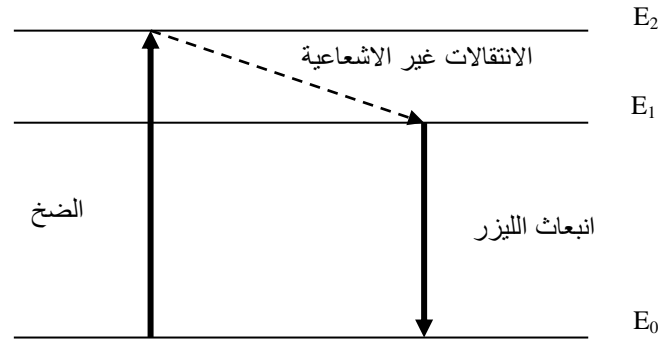
III-5- المنظومات الليزرية

هناك نوعان من المنظومات للضخ التي تستخدم في توليد الليزر هما:

III-5-1- المنظومات ثلاثية المستوي :

تتكون من ثلاثة مستويات طاقة، حيث يعتمد توليد الليزر على انتقال إلكترونات الوسط الفعال بين هذه المستويات للطاقة .

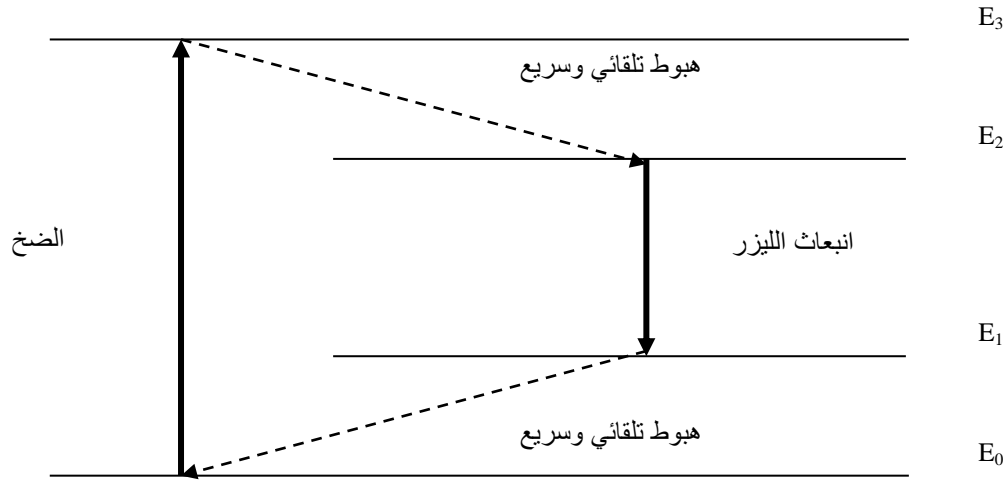
وبواسطة إحدى طرق الضخ يتهيج الوسط الفعال و بالتالي هذه الذرات تنتقل إلى المستوى المثييج E_2 ولضمان توليد الليزر ينبغي أن تكون طاقة الضخ كافية لإحداث التوزيع العكوس فسرعان ما تعود الذرات إلى حالة الاستقرار E_1 ، إذا كان عدد الذرات في E_1 أكبر من نصف عدد الذرات الكلي في الوسط الفعال يكون قد تحقق التوزيع العكوس، فعند هبوط الذرات إلى المستوى المستقر E_1 ينبعث الليزر [21].



الشكل (III-4): نظام ذو ثلاث مستويات طاقة [21].

III-5-2- المنظومات رباعية المستوي :

بضخ قليل يمكن بسهولة الحصول على التوزيع العكسي في المنظومات رباعية المستوي، و يعود السبب إلى وجود مستوى إضافي E_1 في هذه المنظومة ويكون فارغاً في أغلب الأحيان حيث يقع فوق E_0 مباشرة فعند ضخ الوسط الفعال تنتقل الذرات إلى المستوى E_3 الذي يملك نطاق ترددي عريض ولكن سرعان ما تنزل تلقائياً إلى المستوى E_2 وعند مقارنة هذا الأخير مع المستوى E_1 يتحقق التوزيع العكسي وعند انتقال الذرات من المستوى E_2 إلى E_1 ينبعث الليزر إلا أن الذرات سرعان ما تنزل تلقائياً إلى مستوى الاستقرار [21].



الشكل (III-5): نظام ذو أربعة مستويات طاقة^[21].

III-6 الخلاصة

يعتبر هذا الفصل امتداد لما سبق مع إبراز مدى تأثير خصائص الزجاج المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة، ويستخدم هذا النوع من الزجاج في التضخيم الضوئي وكذا الليزري، وكذا في التنشيط الضوئي حيث تصنف المنظومات الليزرية إلى منظومات ثلاثية ورباعية المستوى وهذه الأخيرة تتميز بسهولة الحصول على التوزيع العكوس باستعمال ضخ قليل.

وفي الفصل الأخير سنقوم بدراسة تأثير الايتريوم على الخصائص الطيفية لزجاج فليوروفوسفاتي مطعم بالهوليوم ومقارنة النتائج.

الفصل الرابع:

دراسة تأثير الايتريوم على

الخصائص الطيفية لزجاج

فليورو فوسفاتي مطعم

بالهولميوم

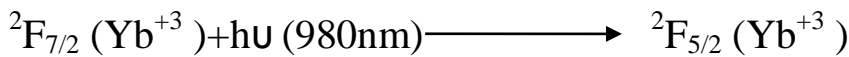
IV-1 مقدمة

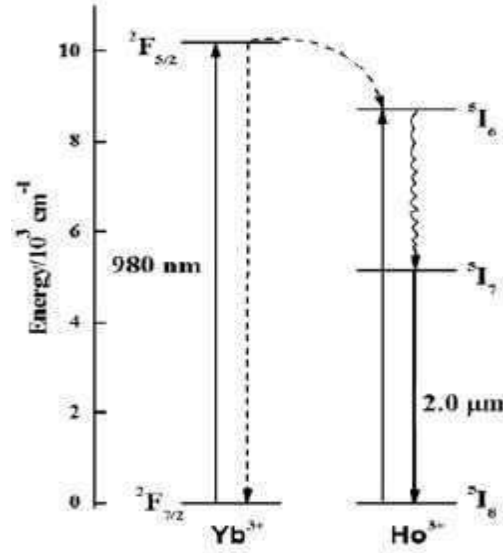
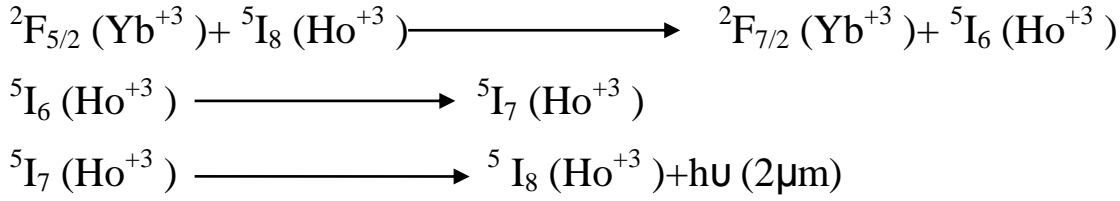
لما نتكلم عن المواد المضيفة فالبحت على أفضل المواد المضيفة للعناصر الترابية النادرة متواصل لأن لها دور مهم جدا من أجل تطوير المركبات الضوئية المطعمة بالعناصر الترابية النادرة، و يعتبر الزجاج مرشحا جيدا لهذه التطبيقات نظرا لقابليته للتشكيل في قطع كبيرة وتجانسه الضوئي إضافة لكلفته المنخفضة، والزجاج الذي سلطنا عليه الضوء في دراستنا المتواضعة هو: الزجاج الفليوروفوسفاتي المطعم بالعناصر الترابية النادرة، نظرا لأهمية تطبيقاته كمادة ليزرية ومضخمات ضوئية في الألياف البصرية وغيرها، كما أن تحديد الوسائط الطيفية (المقاطع الفعالة للامتصاص والإصدار، والانبعث، ومدة الحياة الإشعاعية... إلخ) لأيونات العناصر الترابية النادرة دور مهم للغاية في اختيار نوع الزجاج من أجل هذه التطبيقات.

في هذا الفصل سنقوم بدراسة تأثير الايتريوم Yb^{+3} على الخصائص الطيفية لزجاج فليوروفوسفاتي مطعم بالهولميوم Ho^{+3} حيث سنتكلم في البداية عن بعض الطرق التجريبية لتحديد هذه الوسائط ثم سنركز على نظرية جود - أفلت التي تمكنا، بالاستعانة مع معطيات تجريبية من حساب مختلف الوسائط الطيفية ومن ثم المقارنة.

IV-2 التطعيم الثنائي Yb^{+3}/Ho^{+3}

إن أيون الهولميوم Ho^{+3} يستعمل من أجل الإصدار الليزري $2\mu m$ ، إذ أنه يتميز بعصابة انبعث عرضة ومقطع فعال للانبعث كبير وزمن حياة كبير للمستوي المثار I_7^5 عند الانتقال $I_8^5 \rightarrow I_7^5$. الحصول على انبعث ليزري لنظام الهولميوم عند $2\mu m$ يتم بطريقتين أساسيتين، الأولى يتم ضخ ليف بصري مطعم بـ Ho^{+3} بواسطة ليف بصري سيليكاني مطعم بـ Yb^{+3} (طول موجة $1.03\mu m$) ولكن تبين أن هذه الطريقة غير فعالة وذلك لصغر المقطع الفعال للامتصاص. بالإضافة إلى الأخذ بعين الاعتبار مصادر الضخ، فإن الليزر الثنائي LD المتوفرة تجاريا $AlGaAs$ (800 nm) و $InGaAs$ (980 nm) لا يمكن أن تستعمل نظرا لأن Ho^{+3} لا يملك عصابات امتصاص عند هذه الأطوال الموجية، ولقد اقترح تطعيم Ho^{+3} بأيونات Yb^{+3} من أجل الحصول على عصابة امتصاص فعالة وتحويل الطاقة الممتصة بواسطة هذه الأيونات إلى الهولميوم، إن إضافة Yb^{+3} تظهر إيجابيات واضحة، والآلية التي يتم بها تحويل الطاقة من Yb^{+3} إلى Ho^{+3} موضحة في الشكل (2.IV) حيث تتم إثارة أيونات Yb^{+3} من المستوي $^2F_{7/2}$ إلى $^5F_{5/2}$ عندما تتعرض لإشعاع من الديود الليزري التجاري المتوفر $InGaAs$ قدره 980 nm مسلط على مادة ثنائية التطعيم، بعدها يتم تحويل هذه الطاقة بسهولة إلى أيونات Ho^{+3} التي تنتقل من حالتها الأساسية إلى الحالة المثارة I_6^5 وبفعل انبعثات إشعاعية وغير إشعاعية تنزل إلى المستوي I_7^5 وفي الأخير يحدث انبعثات $2\mu m$ المرافق للانتقال $I_8^5 \rightarrow I_7^5$ [2].

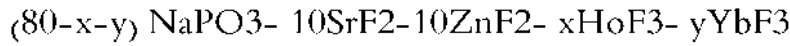




الشكل (1.IV): مخطط نقل الطاقة بين أيونات Yb^{+3} وأيونات Ho^{+3} [29].

3-IV تركيبة الزجاج المدروس

الزجاج المدروس هو عينات من زجاج فليورو فوسفاتي مطعم بالهولميوم ذي التركيب المولي:



(x=1 et y =0.5, 1, 1.5 et 2 mol%)

سنرمز لهذه العينات اختصاراً بـ: NPSZHYy.

الجدول (1.IV): التركيز و الكثافة الحجمية

الكثافة (g/cm^3)	تركيز الهولميوم ($\times 10^{20} cm^{-3}$)	العينة
2,820	1,6113	NPSZHY0,5
2,859	1,6117	NPSZHY1
2,883	1,6052	NPSZHY1,5
2,904	1,5982	NPSZHY2

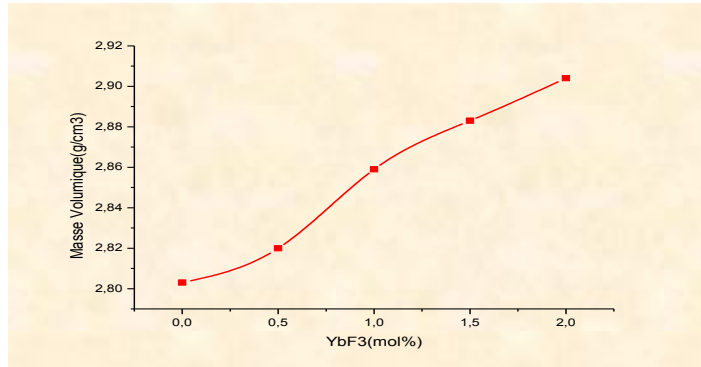


الشكل (2.IV): العينات المدروسة NPSZHYy

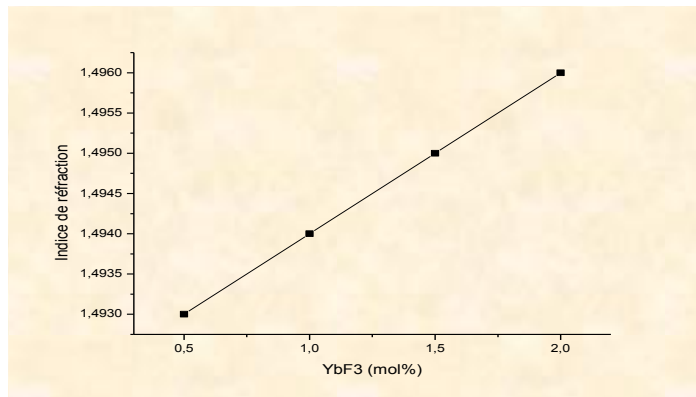
الجدول التالي يوضح :

الجدول (2.IV): قرينة الانكسار للزجاج NPSZHYy

تركيب الزجاج (mol%)					قرينة الانكسار
NaPO ₃	SrF ₂	ZnF ₂	HoF ₃	YbF ₃	
79,5	10	10	1	0,5	1,493
78	10	10	1	1	1,494
78,5	10	10	1	1,5	1,495
78	10	10	1	2	1,496



الشكل (3.IV): تغير الكتلة الحجمية للعينات بدلالة النسب المولية لـ YbF₃



الشكل (4.IV): تغير قرينة الانكسار للعينات بدلالة النسب المولية لـ YbF₃

بيّنت قياسات الكتلة الحجمية وقرينة الانكسار لهذه العينات تعيرا خطيا بدلالة النسب المولية لـ YbF_3 .

IV-4-4 تعيين الخصائص الطيفية للعينه المدروسة:

IV-4-4 طيف الامتصاص:

هناك إمكانية حساب المقطع الفعال للامتصاص عند أطوال موجية مختلفة انطلاقا من طيف الامتصاص، هذا الطيف يتم قياسه باستخدام مطياف مزدوج الحزمة وذلك بإرسال شعاع ضوئي أبيض إلى موحد اللون (spectrophotomètre à doubles faisceaux)، فيتم فصلها إلى شعاعين بشدة متساوية: حزمة

واردة شدتها $I_0(\lambda)$ ، وحزمة تمر من خلال عينة شدتها $I(\lambda)$ ، حيث الكثافة الضوئية DO تعطى ب [12]:

$$(1.IV) \quad DO = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right)$$

شدة الضوء المنتصة تعتمد على معامل الامتصاص α وسمك المواد التي يجتازها الشعاع dl :

$$(2.IV) \quad \frac{dI}{I} = -\alpha \cdot dl \quad \Rightarrow \quad I = I_0 \exp(-\alpha \cdot l)$$

معامل الامتصاص α يعطى ب cm^{-1} ، ويعبر عنه بدلالة الكثافة الضوئية DO وفقا للعلاقة التالية [3]:

$$(3.IV) \quad \alpha = \frac{\ln 10}{x} \cdot DO$$

ونستخرج المقطع الفعال للامتصاص [19]:

$$(4.IV) \quad \sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N_0} = \frac{2,3 \cdot DO}{N_0 \cdot x}$$

حيث N_0 : هو تركيز الايونات المسؤولة عن الامتصاص. و x : سمك العينة.

IV-4-2 نظرية جود- اوفلت Judd- Ofelt

تسمح نظرية جود-اوفلت "Judd-Ofelt" (1962)، بتحديد الوسائط الطيفية للزرجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة، مثل احتمالية الانتقال الإشعاعي بين مستويي طاقة، مدة حياة الحالة المثارة، وتعتمد كذلك على دراسة عصابات الامتصاص للأيون الترابي النادر، من أجل تحديد قوى الاهتزاز لثنائي القطب الكهربائي (DE)، أو ثنائي القطب المغناطيسي (MD)، للانتقال بين المستويين، هذه القوى يتم تحديدها تجريبيا من طيف الامتصاص، وتعتمد هذه النظرية على قواعد الانتقال:

في حالة انتقالات ثنائي القطب الكهربائي، الانتقالات المسموحة هي [23]:

$$\begin{aligned}\Delta L &= \pm 1 & \Delta S &= 0 \\ \Delta J &\leq 2l & \Delta L &\leq 2l\end{aligned}$$

في حين انتقالات ثنائي القطب المغناطيسي تحدد:

$$\Delta L = 0 \quad \Delta S = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

IV-4-2-1 قوى الانتقال و قوى الاهتزاز

قوة الانتقال بين مركبين لستارك يرمز لها بـ (SJJ') ، يعرف بأنه عنصر المصفوفة لمربع مؤثر الانتقال

لثنائي القطب الكهربائي (DE) أو ثنائي القطب المغناطيسي (MD):

$$(5.IV) \quad S_{ed}(J, J') = |\langle J | DE | J' \rangle|^2$$

$$(6.IV) \quad S_{md}(J, J') = |\langle J | DM | J' \rangle|^2$$

قوى الانتقال بين مستويين هي مجموع القوى الانتقالية بين مستويات ستارك:

$$(7.IV) \quad S_{ed,md}(J, J') = \sum S_{ed,md}(J, J')$$

أما بالنسبة لقوى الاهتزاز تعرف بالعلاقة التالية [18]:

$$(8.IV) \quad f(J, J') = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h(2J+1)n^2 \lambda} [\chi_{ed} S_{ed}(J, J') + \chi_{md} S_{md}(J, J')]$$

حيث $\chi_{ed} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ و $\chi_{md} = n^3$ ، هما التصحيحين للحقل المحلي حول الأيونات الترابية النادرة، m هي كتلة الإلكترون،

c : تمثل سرعة الضوء في الفراغ، و n : تعني قرينة الانكسار في الوسط، h : بمثابة ثابت بلانك و λ : هو الطول الموجي لمتوسط الانتقال.

● قوى الانتقال:

لما نتكلم عن انتقالات ثنائي القطب المغناطيسي، قوى الانتقال S_{md} وقوى الاهتزاز f_{md} لا تعتمد على المادة المضيفة، بل تعتمد فقط على أليون الترابي النادر. وتعرف قوة الانتقال التجريبية S_{md} بالعلاقة التالية [12]:

$$(9.IV) \quad S_{md} = \left(\frac{h^2}{4\pi m_e c} \right) |\langle J || L + 2S || J' \rangle|^2$$

$|\langle J || L + 2S || J' \rangle|$ مؤثر عنصر المصفوفة، ويتعلق فقط بأيونات الترابية النادرة والانتقال $|J' \rangle \rightarrow |J \rangle$ لدينا [12]:

$$(10.IV) \quad J = J' : \begin{cases} |\langle J \| L + 2S \| J' \rangle| = g \hbar [J(J+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}} \\ g = 1 + \left\{ \frac{[J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \right\} \end{cases}$$

$$(11.IV) \quad J = J - 1: |\langle J \| L + 2S \| J - 1 \rangle| = \hbar \left\{ \frac{[(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)]}{4J} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$(12.IV) \quad J = J + 1: |\langle J \| L + 2S \| J + 1 \rangle| = \hbar \left\{ \frac{[(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J-S)(S+L-J)]}{4(J+1)} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

وفقا لنظرية جود-أوفلت، قوى الانتقال لثنائي القطب الكهربائي بين مستويين $|J\rangle$ و $|J'\rangle$ تعطى عن طريق المعادلة [12]:

$$(13.IV) \quad S_{ed}^{calc} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k |\langle J' \| U^{(k)} \| J \rangle|^2$$

Ω_k هي معاملات تعكس تأثير المادة المضيفة على احتمالية الانتقالات الإشعاعية، وهي معروفة تحت اسم وسائط جود-أوفلت "Judd-Ofelt"، $U^{(k)}$ تمثل قيم المصفوفة لمكونات المؤثر التنسوري المختزل (l'opérateur tensoriel réduit)، وهي قيم ثابتة مستقلة عن المادة المضيفة، تتعلق بعنصر التطعيم [24].

• قوى الاهتزاز التجريبية :

تحدد قوى الاهتزاز التجريبية f_{mes} باستخدام معامل الامتصاص $\kappa(\lambda)$ في الطول الموجي λ وفقا للمعادلة [12]:

$$(14.IV) \quad f_{mes} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2}$$

حيث:

$$(15.IV) \quad f_{mes} = f_{ed}^{mes} + f_{md}^{mes}$$

و أيضا:

$$(16.IV) \quad f_{ed}^{mes}(J, J') = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - f_{md}^{mes}$$

ويكون لدينا:

$$(17.IV) \quad S_{ed}^{mes}(J, J') = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[\frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - S_{md}^{mes} \right]$$

سنقوم في هذا العمل بتطبيق نظرية جود - أوفلت وذلك باستخدام برنامج الفورتران (FORTRAN)، من أجل حساب قوى الاهتزاز ومعاملات جود - أوفلت ثم استنتاج مختلف الوسائط الطيفية التي تميز المادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة كاحتمالية الانتقال الإشعاعي، مدة الحياة الإشعاعية، والمقاطع الفعالة...، تم المقارنة بين الخصائص الطيفية للعينات الأربعة المدروسة .

5-IV مختلف مراحل الحساب

نضع:

$$S_{ed} = \begin{pmatrix} S_{ed1} \\ \vdots \\ S_{edi} \\ \vdots \\ S_{edq} \end{pmatrix}; \quad f_{ed} = \begin{pmatrix} f_{ed1} \\ \vdots \\ f_{edi} \\ \vdots \\ f_{edq} \end{pmatrix}; \quad \Omega = \begin{pmatrix} \Omega_2 \\ \Omega_4 \\ \Omega_6 \end{pmatrix}$$

$$A = \begin{pmatrix} \langle \|U^{(2)}\|_1 \rangle^2 & \langle \|U^{(4)}\|_1 \rangle^2 & \langle \|U^{(6)}\|_1 \rangle^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle \|U^{(2)}\|_i \rangle^2 & \langle \|U^{(4)}\|_i \rangle^2 & \langle \|U^{(6)}\|_i \rangle^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle \|U^{(2)}\|_q \rangle^2 & \langle \|U^{(4)}\|_q \rangle^2 & \langle \|U^{(6)}\|_q \rangle^2 \end{pmatrix}$$

حيث $1, \dots, i, \dots, q$ تمثل الانتقال.

$$C = \begin{pmatrix} C_1 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & 0 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & 0 & C_i & 0 & \dots \\ \dots & \dots & 0 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & C_q \end{pmatrix} = \xi \times \begin{pmatrix} \lambda_1^{-1} & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & 0 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & 0 & \lambda_i^{-1} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & 0 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & \lambda_q^{-1} \end{pmatrix} = \xi \times C'$$

$$\xi = \frac{8\pi^2 m_e c (n^2 + 2)^2}{27 h n (2J + 1)} \text{ حيث:}$$

$$f_{ed} = C \times S_{ed} \quad \text{ثم}$$

$$S_{ed} = A \times \Omega \quad \text{و}$$

قيم الوسائط Ω تعطى بمعادلة المصفوفة التالية:

$$\Omega_S = (A^T A)^{-1} A^T S_{ed}$$

$$\Omega_S = (A^T A)^{-1} A^T S_{ed}$$

ومع:

$$f_{ed} = C \times S_{ed} \Rightarrow f_{ed} = C \times A \times \Omega = A' \times \Omega$$

$$A' = C \times A$$

$$\Omega_f = (A'^T A')^{-1} A'^T f_{ed} \quad \text{ومنه}$$

• جودة التعديل

تقيم مدى صحة هذه الوسائط، والتي تعطى عبارتها:

$$(18 - IV) \quad RMS = \sqrt{\frac{\sum (f_{cqlc} - f_{mes})^2}{q - p}}$$

حيث q هو عدد العصابات الطيفية المحللة 10 و p هو عدد مجهول في هذه الحالة P يساوي 3.

• احتمالية الانتقالات الإشعاعية

هي مقارنة بين قوة الاهتزاز المقاسة f_{mes} والنظرية f_{calc} ، لحساب القوة الانتقالية الحالتين J و J' نستخدم المعادلة (13.IV)

و تعطى بالعلاقة

$$(19 - IV) \quad A_{red}(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] S_{ed}$$

errrrrrrrrrrrrrr

yu

) (

حيث $\frac{n(n^2+2)^2}{9}$ هو تصحيح الحقل المحلي في الحالة الأساسية J والمشارة J' ، n هي قرينة الانكسار و S_{rad} هي القوة الانتقالية لثنائي القطب الكهربائي التي يعبر عنها بالمعادلة (13.IV).

• نسبة التفرع

ويمكن الحصول على نسبة التفرع من احتمالية الانتقالات الإشعاعية A_{rad} وفق المعادلة التالية :

$$\beta = \frac{A_{rad}(J,J')}{\sum_{J'} A_{rad}(J,J')} \quad (20 - IV)$$

• مدة الحياة الإشعاعية

مدة حياة الإشعاعية τ_{rad} للمستوى J تعطى بالعلاقة:

$$\tau_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A_{red}(J,J')} \quad (21 - IV)$$

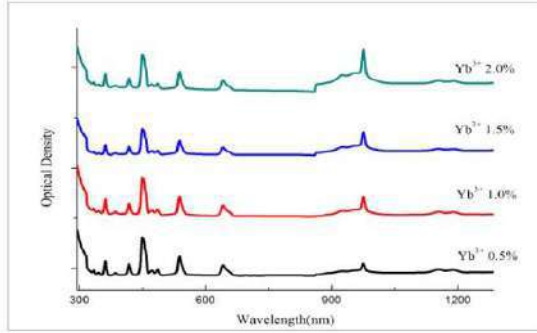
• المقطع الفعال التكاملي للانبعاث

يستعمل هذا المقدار بشكل خاص من أجل تحديد إمكانية حدوث مفعول الليزر في الزجاج و يعطى بالعلاقة:

$$\Sigma = \frac{\lambda^2}{8\pi c n^2} A_{red}(J,J') \quad (22 - IV)$$

عندما تكون قيمة المقطع الفعال التكاملي للانبعاث قريبة أو أكبر من 10^{-20} m هذا يعني إمكانية حدوث فعل الليزر [25].

الجدول (3.IV): خوارزمية حساب المقادير الطيفية بالاعتماد على نظرية جود - أفولت



كثافة الامتصاص ، الضهنة

الطول الموجي

$$DO = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right)$$

معامل ، الامتصاص ،

$$\alpha = \frac{\ln 10}{x} \cdot DO$$

المقطع الفعال ،

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N_0} = \frac{2,3 DO}{N_0 \cdot x}$$

قوى الاهتزاز التجريبي

$$f_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu$$

$$[J'] - [U] \cdot [\Omega] = [\Omega] - ([U] \cdot [U]') \cdot [U] \cdot [J']$$

معاملات جود - أفولت

$$\Omega_4, \Omega_6, \Omega_2$$

جودة التعديل

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (f_{calc} - f_{mes})^2}{q-p}}$$

قوى الاهتزاز الحسابي

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} \right] e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \langle J' || U^{(k)} || J \rangle$$

إحتمالية الإنتقال

$$A_{rad}(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \langle J' || U^{(k)} || J \rangle$$

مدة حياة الاشعاع

$$\tau_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')}$$

نسبة التفرع

$$\beta = \frac{A_{rad}(J, J')}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')}$$

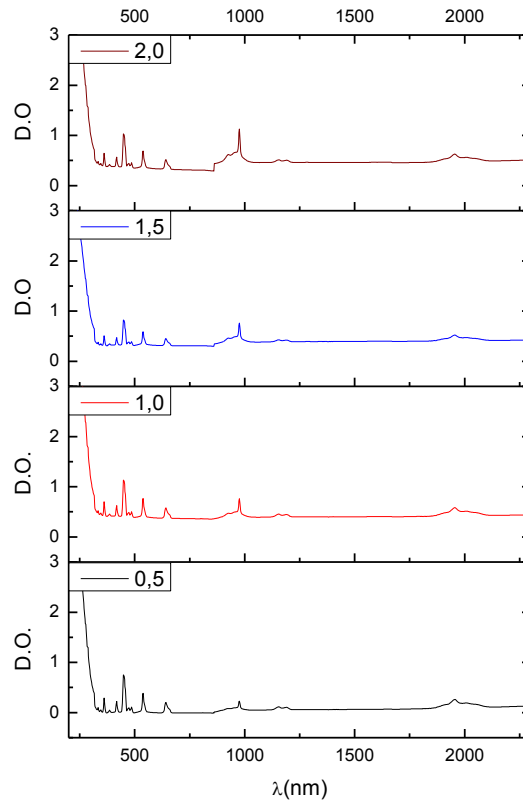
المقطع الفعال التكامل للانبعاث

$$\Sigma = \frac{\lambda^2}{8\pi c n^2} A_{rad}(J, J')$$

6-IV النتائج والمناقشة

• طيف الامتصاص:

من خلال الشكل (5.IV) أدناه، الذي يوضح أطراف الامتصاص للعينة NPSZHYy ، نميز عشرة عصابات امتصاص لايونات الهوليوم Ho^{+3} لكل عينة وانطلاقا من هذه العصابات يمكننا حساب معاملات الامتصاص و المقاطع الفعالة للامتصاص لكل انتقال.



الشكل (5.IV): أطراف الامتصاص لايونات الهوليوم HO^{+3} للعينة في المجال السابق

• قوى الاهتزاز

من أجل الحصول على الخصائص الطيفية لأيونات Ho^{+3} في الزجاج المدروس نطبق نظرية جود- اوفلت. إن عصابات الامتصاص المقاسة تكون مسيطرة عليها انتقالات ثنائي القطب الكهربائي، في حين تكون مساهمة ثنائي القطب المغناطيسي ضعيفة، لذا لا تؤخذ بعين الاعتبار في دراستنا هذه. في البداية نقوم بمكاملة كل عصابة من عصابات الامتصاص، ونحدد قوى الاهتزاز الموافقة لكل انتقال. قوى اهتزاز ثنائي القطب الكهربائي المقاسة لكل عصابة امتصاص معطاة في الجدول الموالي.

تبين قيم RMS توافق جيد بين القيم التجريبية و القيم المحسوبة لقوى الاهتزاز للعينات الأربعة.

الجدول (4.IV): قوى الاهتزاز التحريبية وقوى الاهتزاز المحسوبة للعينات المدروسة

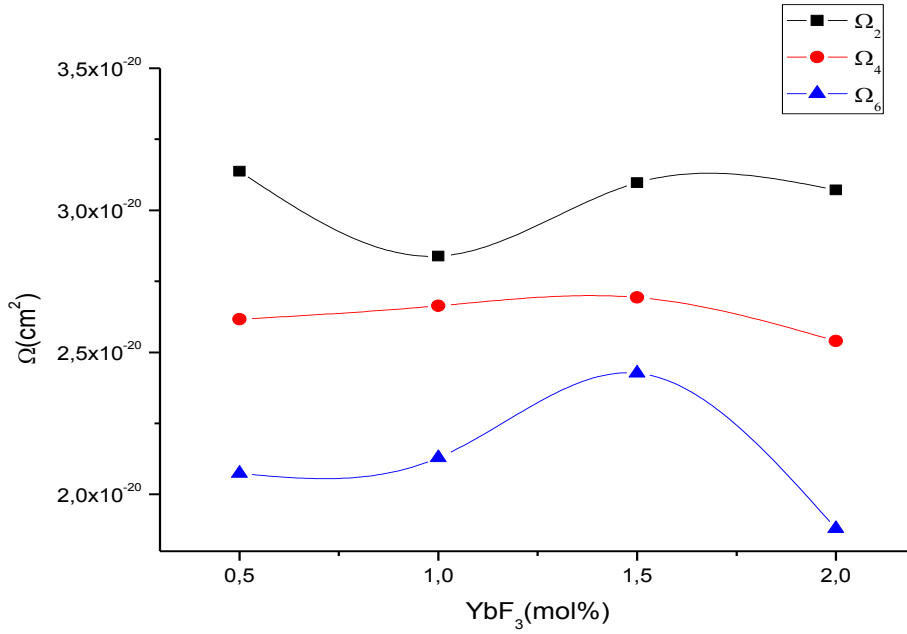
2(Yb)		1,5(Yb)		1(Yb)		0,5(Yb)		التركيز (mol%)	
Fcal (x10 ⁶)	Fexp (x10 ⁶)	Fcal (x10 ⁶)	Fexp (x10 ⁶)	Fcal (x10 ⁶)	Fexp (x10 ⁶)	Fcal (x10 ⁶)	Fexp (x10 ⁶)	λ(nm)	الانتقالات
1,4308	1,2161	1,8003	1,3064	1,5987	1,2983	1,5595	1,2529	1957	⁵ I ₇ → ⁵ I ₈
1,051	0,6485	1,3338	0,6861	1,1765	0,6651	1,1498	0,6883	1155	⁵ I ₆ → ⁵ I ₈
2,8484	2,6391	3,3458	2,6738	3,1015	2,6752	3,0311	2,6415	642	→ ⁵ I ₇
3,0808	3,9579	3,7506	5,6358	3,4026	4,8053	3,3199	4,5804	538	⁵ I ₅ → ⁵ I ₈
1,1409	0,6037	1,4719	0,3395	1,2903	0,4405	1,2556	0,3176	486	→ ⁵ I ₇
0,7063	0,4084	0,9112	0,3039	0,7987	0,1951	0,7773	0,6064	474	→ ⁵ I ₆
13,292	13,006	13,743	13,473	12,869	12,587	13,625	13,331	448	⁵ I ₄ → ⁵ I ₈
2,719	2,5005	2,8813	2,5617	2,8468	2,5716	2,7951	2,5453	418	→ ⁵ I ₇
0,3579	0,7537	0,4116	0,8467	0,3865	0,6512	0,3781	0,7069	386	→ ⁵ I ₆
2,484	3,9731	2,5319	3,9563	2,3779	3,8578	2,5256	4,0711	362	→ ⁵ I ₅
7,466E-07		1,116E-06		9,261E-07		8,9462E-07		RMS	

• وسائط جود أوفلت Ω_2 ، Ω_4 ، Ω_6 :

انطلاقاً من قوى الاهتزاز يمكننا حساب معاملات جود - أوفلت Ω_2 ، Ω_4 ، Ω_6 ، قيم هذه المعاملات مبينة في الجدول (5.IV).

الجدول (5.IV): وسائط جود - أوفلت للزرجاج

Ω_4/Ω_6	$\Omega_6(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_2(10^{-20} \text{ cm}^2)$	التركيز (mol%)(Yb)
1,2624	2,073	2,617	3,137	0,5
1,2508	2,129	2,663	2,839	1,0
1,11	2,427	2,694	3,097	1,5
1,351	1,880	2,540	3,071	2,0



الشكل (6.IV): أطيف وسائط جود - أوفلت للزجاج تتغير بدلالة تركيزا لايتربيوم

من خلال الجدول (5.IV) نلاحظ أن قيم معاملات جود أوفلت للعينات الأربعة جاءت وفق

$$\text{الترتيب } \Omega_6 < \Omega_4 < \Omega_2 .$$

الذي يظهر جليا من خلال الشكل (6.IV) ، نعلم أن قيمة Ω_2 تعني أنه في حالة التطعيم الشبائي تكون الرابطة أكثر تكافؤية، و Ω_6 ، Ω_4 تتعلقان بصلاية المادة المضيفة، النسبة Ω_4 / Ω_6 تسمى بمعامل الجودة الطيفية، قيمة هذه النسبة للعينات هي 1,2624 للزجاج الأول و 1,2508 للزجاج الثاني، و 1,11 للزجاج الثالث، و 1,351 للزجاج الرابع، وهي قيم تُظهر أن هذه العينات يمكن أن تكون مرشحات جيدة للإصدار المليرري.

• الوسائط الطيفية:

الجدول (6.IV): احتمالية الانتقال و نسبة الفرع و مدة الحياة الإشعاعية لأيون الهوليوم في

الزجاج NPSZHY_(0,5)

$\tau(\text{ms})$	Σ ($\times 10^{-20}$ m)	β_{ij}	$A_{ij}(\text{s}^{-1})$	$S_{cal}(10^{-20}$ $\text{cm}^2)$	$\lambda(\text{nm})$	الانتقالات
14.605	1,561	1.000	68.472	3,585	1957	$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$
5.732	1,306	0.911	158.908	1,561	1175	$^5I_6 \rightarrow ^5I_8$
	0,798	0.089	15.562	2,380	2934	$\rightarrow ^5I_7$
	0,284	0.403	59.102	0,220	899	$^5I_5 \rightarrow ^5I_8$
6.827	1,336	0.555	81.227	1,910	1662	$\rightarrow ^5I_7$
	0,537	0.042	6.150	1,772	3831	$\rightarrow ^5I_6$
	0,030	0.091	9.065	0,016	749	$^5I_4 \rightarrow ^5I_8$
	0,391	0.450	44.837	0,334	1211	$\rightarrow ^5I_7$
	1,003	0.397	39.540	1,457	2064	$\rightarrow ^5I_6$
10.040	0,733	0.062	6.158	2,308	4472	$\rightarrow ^5I_5$
	4,140	0.770	1671.823	2,298	645	$^5F_5 \rightarrow ^5I_8$
	2,199	0.184	399.958	1,819	961	$\rightarrow ^5I_7$
	1,126	0.043	92.463	1,385	1430	$\rightarrow ^5I_6$
	0,221	0.003	7.132	0,434	2282	$\rightarrow ^5I_5$
0.461	0,006	0.000	0.046	0,024	4658	$\rightarrow ^5I_4$
	2,228	0.535	1283.685	0,471	540	$^5S_2 \rightarrow ^5I_8$
	2,911	0.366	878.531	0,849	746	$\rightarrow ^5I_7$
	0,955	0.067	160.369	0,373	1000	$\rightarrow ^5I_6$
	0,437	0.017	40.043	0,231	1354	$\rightarrow ^5I_5$
	0,864	0.016	38.502	0,657	1942	$\rightarrow ^5I_4$
0.416	0,028	0.000	0.422	0,036	3330	$\rightarrow ^5F_5$
	5,555	0.809	3247.963	2,097	536	$^5F_4 \rightarrow ^5I_8$
	1,130	0.087	348.653	0,587	738	$\rightarrow ^5I_7$
	1,485	0.064	256.544	1,031	986	$\rightarrow ^5I_6$
	1,407	0.033	134.231	1,315	1327	$\rightarrow ^5I_5$
	0,450	0.005	21.232	0,598	1887	$\rightarrow ^5I_4$
	0,389	0.002	6.483	0,868	3173	$\rightarrow ^5F_5$
0.249	0,001	0.000	0.000	0,048	67656	$\rightarrow ^5S_2$

الجدول (7.IV): احتمالية الانتقال و نسبة التفرع و مدة الحياة الإشعاعية لأيون الهوليوم في الزجاج(1)_NPSZHY

$\tau(\text{ms})$	Σ ($\times 10^{-20}$ m)	β_{ij}	$A_{ij}(\text{s}^{-1})$	$S_{\text{cal}}(10^{-20} \text{cm}^2)$	$\lambda(\text{nm})$	الانتقالات
14.242	1.599	1.000	70.215	3,669	1957	$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$
5.586	1.339	0.911	163.101	1,599	1175	$^5I_6 \rightarrow ^5I_8$
	0.814	0.089	15.913	2,428	2934	$\rightarrow ^5I_7$
	0.292	0.404	60.753	0,226	899	$^5I_5 \rightarrow ^5I_8$
6.643	1.372	0.555	83.517	1,960	1662	$\rightarrow ^5I_7$
	0.546	0.042	6.256	1,798	3831	$\rightarrow ^5I_6$
	0.031	0.091	9.328	0,016	749	$^5I_4 \rightarrow ^5I_8$
	0.402	0.450	46.128	0,343	1211	$\rightarrow ^5I_7$
	1.029	0.397	40.646	1,495	2064	$\rightarrow ^5I_6$
9.766	0.749	0.061	6.296	2,356	4472	$\rightarrow ^5I_5$
	4.237	0.770	1712.900	2,350	645	$^5F_5 \rightarrow ^5I_8$
	2.242	0.184	408.334	1,853	961	$\rightarrow ^5I_7$
	1.151	0.043	94.691	1,416	1430	$\rightarrow ^5I_6$
	0.226	0.003	7.285	0,443	2282	$\rightarrow ^5I_5$
0.450	0.006	0.000	0.047	0,025	4658	$\rightarrow ^5I_4$
	2.290	0.535	1320.933	0,483	540	$^5S_2 \rightarrow ^5I_8$
	2.991	0.366	904.024	0,872	746	$\rightarrow ^5I_7$
	0.980	0.067	164.811	0,383	1000	$\rightarrow ^5I_6$
	0.449	0.017	41.187	0,238	1354	$\rightarrow ^5I_5$
	0.887	0.016	39.551	0,673	1942	$\rightarrow ^5I_4$
0.405	0.028	0.000	0.431	0,037	3330	$\rightarrow ^5F_5$
	5.693	0.810	3333.317	2,147	536	$^5F_4 \rightarrow ^5I_8$
	1.153	0.086	355.951	0,598	738	$\rightarrow ^5I_7$
	1.516	0.064	262.339	1,052	986	$\rightarrow ^5I_6$
	1.442	0.033	137.734	1,346	1327	$\rightarrow ^5I_5$
	0.462	0.005	21.827	0,613	1887	$\rightarrow ^5I_4$
	0.365	0.001	6.096	0,815	3173	$\rightarrow ^5F_5$
0.243	0.001	0.000	0.000	0,049	67656	$\rightarrow ^5S_2$

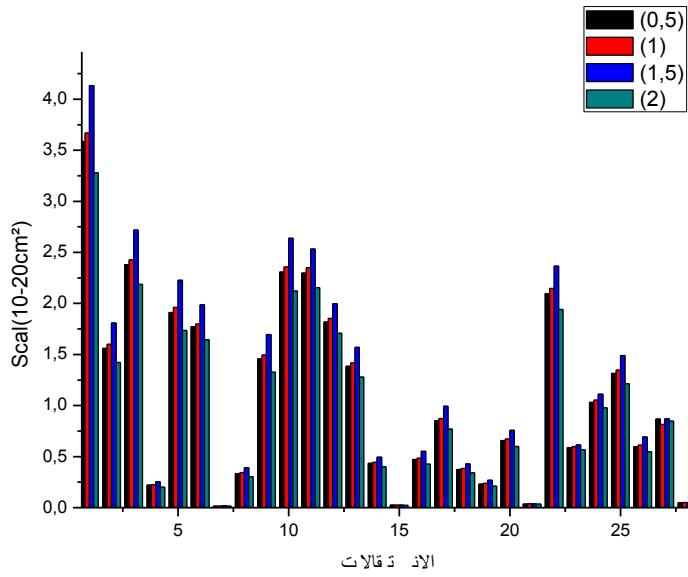
الجدول (8.IV): احتمالية الانتقال ونسبة التفرع ومدة الحياة الإشعاعية لأيون الهوليوم في الزجاج (1,5)_{NPSZHY}

$\tau(\text{ms})$	Σ ($\times 10^{-20}$ m)	β_{ij}	$A_{ij}(\text{s}^{-1})$	$S_{\text{cal}}(10^{-20} \text{cm}^2)$	$\lambda(\text{nm})$	الانتقالات
12.617	1.802	1.000	79.258	4,133	1957	$^5 I_7 \rightarrow ^5 I_8$
4.933	1.515	0.912	184.852	1,808	1175	$^5 I_6 \rightarrow ^5 I_8$
	0.912	0.088	17.848	2,718	2934	$\rightarrow ^5 I_7$
	0.329	0.402	68.484	0,254	899	$^5 I_5 \rightarrow ^5 I_8$
5.866	1.559	0.558	95.056	2,226	1662	$\rightarrow ^5 I_7$
	0.603	0.041	6.922	1,986	3831	$\rightarrow ^5 I_6$
	0.035	0.092	10.656	0,019	749	$^5 I_4 \rightarrow ^5 I_8$
	0.457	0.451	52.540	0,390	1211	$\rightarrow ^5 I_7$
	1.168	0.396	46.160	1,694	2064	$\rightarrow ^5 I_6$
8.589	0.839	0.061	7.067	2,639	4472	$\rightarrow ^5 I_5$
	4.569	0.769	1849.676	2,532	645	$^5 F_3 \rightarrow ^5 I_8$
	2.418	0.183	440.958	1,997	961	$\rightarrow ^5 I_7$
	1.278	0.044	105.287	1,571	1430	$\rightarrow ^5 I_6$
	0.252	0.003	8.153	0,494	2282	$\rightarrow ^5 I_5$
0.416	0.006	0.000	0.050	0,026	4658	$\rightarrow ^5 I_4$
	2.612	0.535	1508.911	0,551	540	$^5 S_2 \rightarrow ^5 I_8$
	3.412	0.366	1032.672	0,994	746	$\rightarrow ^5 I_7$
	1.100	0.066	185.223	0,430	1000	$\rightarrow ^5 I_6$
	0.509	0.017	46.792	0,269	1354	$\rightarrow ^5 I_5$
	0.999	0.016	44.606	0,758	1942	$\rightarrow ^5 I_4$
0.355	0.029	0.000	0.448	0,038	3330	$\rightarrow ^5 F_3$
	6.277	0.816	3679.710	2,365	536	$^5 F_4 \rightarrow ^5 I_8$
	1.184	0.081	366.031	0,614	738	$\rightarrow ^5 I_7$
	1.602	0.062	277.551	1,111	986	$\rightarrow ^5 I_6$
	1.596	0.034	152.696	1,489	1327	$\rightarrow ^5 I_5$
	0.521	0.005	24.647	0,691	1887	$\rightarrow ^5 I_4$
	0.390	0.001	6.525	0,870	3173	$\rightarrow ^5 F_3$
0.222	0.001	0.000	0.000	0,051	67656	$\rightarrow ^5 S_2$

الجدول (9.IV): احتمالية الانتقال ونسبة التفرع ومدة الحياة الإشعاعية لأيون الهوليوم في الزجاج (2)NPSZHY

$\tau(\text{ms})$	Σ ($\times 10^{-20}$ m)	β_{ij}	$A_{ij}(\text{s}^{-1})$	$S_{\text{cal}}(10^{-20} \text{cm}^2)$	$\lambda(\text{nm})$	الانتقالات
15.871	1,431	1.000	63.007	3,279	1957	$^5 I_7 \rightarrow ^5 I_8$
6.242	1,194	0.910	145.819	1,423	1175	$^5 I_6 \rightarrow ^5 I_8$
	0,735	0.090	14.392	2,187	2934	$\rightarrow ^5 I_7$
	0,261	0.405	54.366	0,201	899	$^5 I_5 \rightarrow ^5 I_8$
7.440	1,217	0.553	74.291	1,736	1662	$\rightarrow ^5 I_7$
	0,500	0.043	5.745	1,645	3831	$\rightarrow ^5 I_6$
	0,028	0.091	8.270	0,014	749	$^5 I_4 \rightarrow ^5 I_8$
	0,356	0.450	40.979	0,303	1211	$\rightarrow ^5 I_7$
	0,915	0.397	36.214	1,326	2064	$\rightarrow ^5 I_6$
10.970	0,675	0.062	5.692	2,121	4472	$\rightarrow ^5 I_5$
	3,891	0.770	1577.586	2,532	645	$^5 F_3 \rightarrow ^5 I_8$
	2,070	0.185	377.981	1,708	961	$\rightarrow ^5 I_7$
	1,041	0.042	85.872	1,278	1430	$\rightarrow ^5 I_6$
	0,204	0.003	6.607	0,400	2282	$\rightarrow ^5 I_5$
0.488	0,006	0.000	0.044	0,023	4658	$\rightarrow ^5 I_4$
	2,025	0.534	1171.090	0,427	540	$^5 S_2 \rightarrow ^5 I_8$
	2,645	0.365	801.474	0,770	746	$\rightarrow ^5 I_7$
	0,876	0.067	147.793	0,342	1000	$\rightarrow ^5 I_6$
	0,398	0.017	36.656	0,211	1354	$\rightarrow ^5 I_5$
	0,792	0.016	35.418	0,600	1942	$\rightarrow ^5 I_4$
0.456	0,027	0.000	0.406	0,035	3330	$\rightarrow ^5 F_3$
	5,154	0.805	3025.756	1,941	536	$^5 F_4 \rightarrow ^5 I_8$
	1,091	0.090	337.946	0,566	738	$\rightarrow ^5 I_7$
	1,412	0.065	244.925	0,978	986	$\rightarrow ^5 I_6$
	1,303	0.033	124.758	1,214	1327	$\rightarrow ^5 I_5$
	0,412	0.005	19.511	0,546	1887	$\rightarrow ^5 I_4$
	0,380	0.002	6.361	0,847	3173	$\rightarrow ^5 F_3$
0.266	0,001	0.000	0.000	0,047	67656	$\rightarrow ^5 S_2$

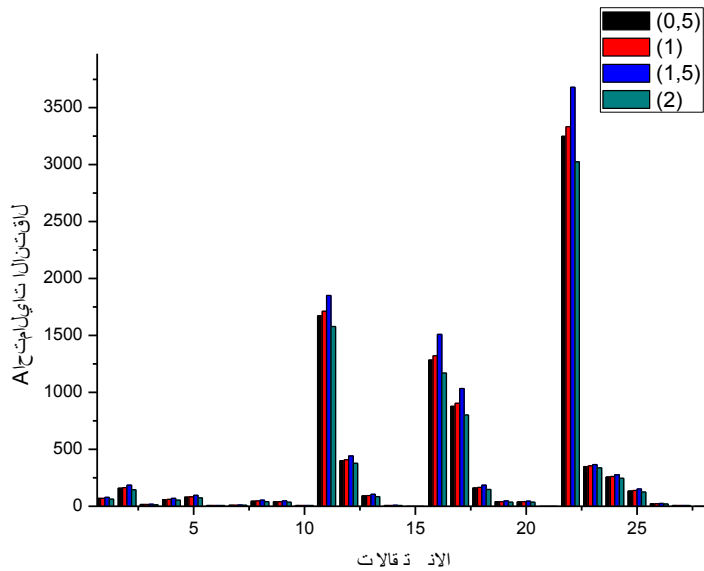
• قوى الانتقال



الشكل (7-IV): مقارنة بين قوى الانتقال للعينات الأربعة السابقة بدلالة الانتقالات

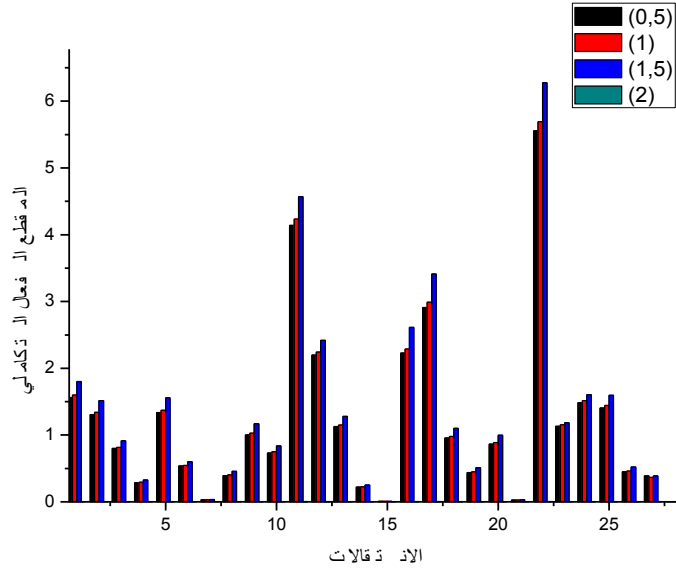
يوضح الشكل (7-IV) مقارنة بين قوى الانتقال للعينات الأربعة، مما يعني أنه قد يساهم في تحسين الوسائط الطيفية.

• احتمالية الانتقالات الإشعاعية



الشكل (8.IV): مقارنة بين احتماليات الانتقال للعينات المدروسة بدلالة الانتقالات.

• المقطع الفعال التكامل للانبعاث

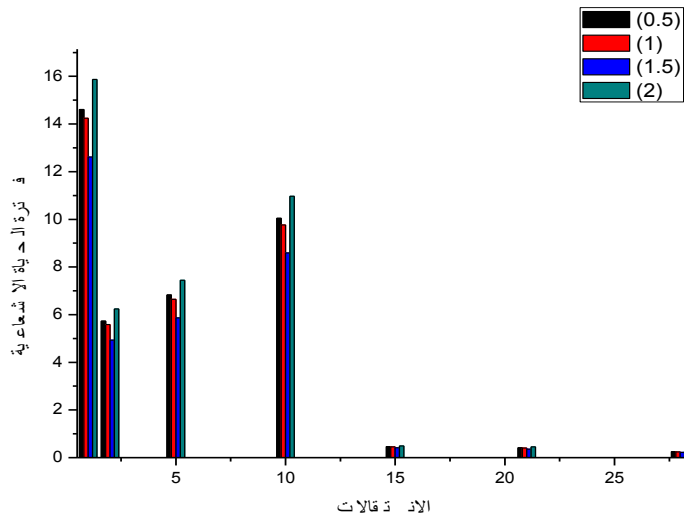


الشكل (9.IV): المقارنة بين المقاطع التكاملية الفعالة للعينات الأربعة السابقة بدلالة الانتقالات.

بعد حساب قيم المقطع الفعال التكامل للانبعاث للعينات الأربعة و من خلال الشكل (9.IV) وجدنا أنه من رتبة

$10^{-20} m^2$ ، وهذا مؤشر على مدى حدوث مفعول الليزر

• فترة الحياة:



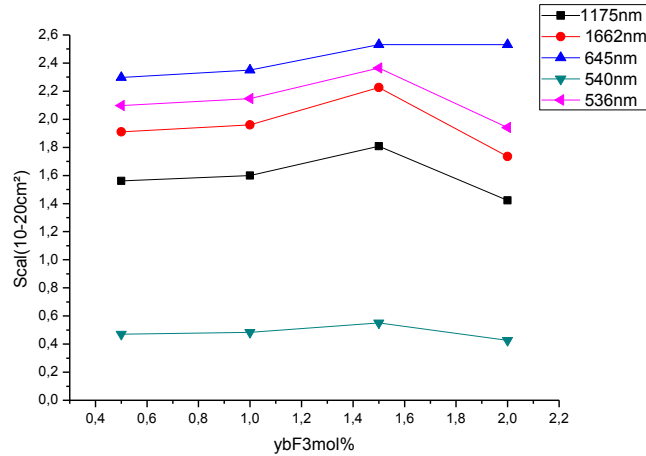
الشكل (10.IV): المقارنة بين فترة الحياة الإشعاعية للعينات الأربعة السابقة بدلالة الانتقالات

يوضح الشكل (10.IV) فترة الحياة الاشعاعية للعينات الأربعة السابقة، حيث نلاحظ أن زمن الحياة يأخذ قيمة أكبر من أجل التركيز 2 % من الإيتريوم.

كما نلاحظ أن تغير فترة الحياة من أجل الانتقال 2 μm يكون معاكسا لتغير المقطع الفعال التكاملي.

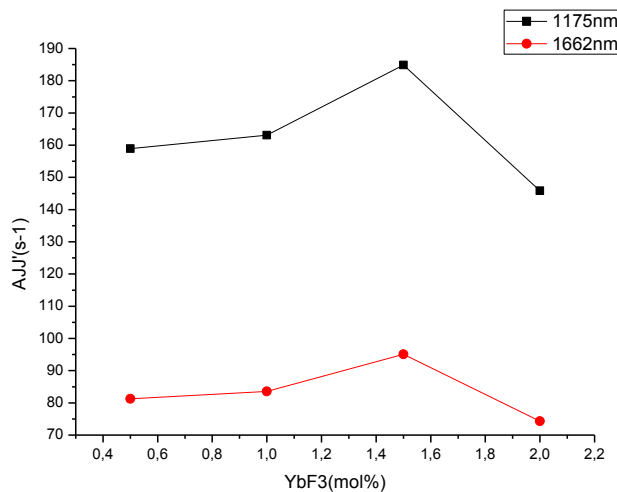
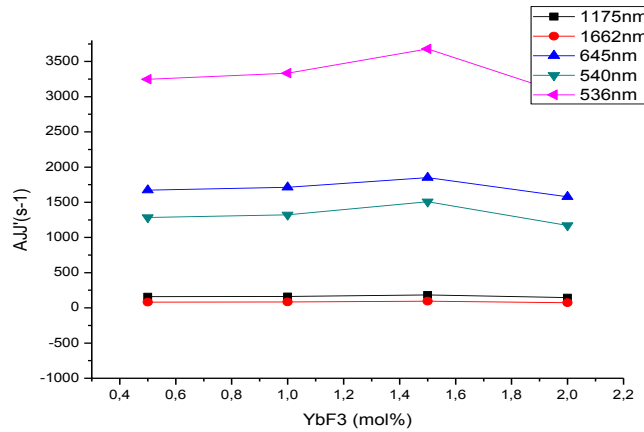
الجدول (10.IV): تغير المقادير ($\tau, \Sigma, \beta_{J'}$, $A_{J'}$, S_{cal}) بدلالة الطول الموجي عند تحت الأحمر و الأحمر و الأخضر.

$\tau(\text{ms})$	Σ ($\times 10^{-20}$ m)	$\beta_{J'}$	$A_{J'}(\text{s}^{-1})$	$S_{cal}(10^{-20}$ $\text{cm}^2)$	$\lambda(\text{nm})$	الانتقالات
5.732	1,306	0.911	158.908	1,561	1175	$^5 I_6 \rightarrow ^5 I_8$
5.586	1.339	0.911	163.101	1,599	1175	$^5 I_6 \rightarrow ^5 I_8$
4.933	1.515	0.912	184.852	1,808	1175	$^5 I_6 \rightarrow ^5 I_8$
6.242	1,194	0.910	145.819	1,423	1175	$^5 I_6 \rightarrow ^5 I_8$
6.827	1,336	0.555	81.227	1,910	1662	$\rightarrow ^5 I_7$
6.643	1.372	0.555	83.517	1,960	1662	$\rightarrow ^5 I_7$
5.866	1.559	0.558	95.056	2,226	1662	$\rightarrow ^5 I_7$
7.440	1,217	0.553	74.291	1,736	1662	$\rightarrow ^5 I_7$
	4,140	0.770	1671.823	2,298	645	$^5 F_5 \rightarrow ^5 I_8$
	4.237	0.770	1712.900	2,350	645	$^5 F_5 \rightarrow ^5 I_8$
	4.569	0.769	1849.676	2,532	645	$^5 F_5 \rightarrow ^5 I_8$
	3,891	0.770	1577.586	2,532	645	$^5 F_5 \rightarrow ^5 I_8$
	2,228	0.535	1283.685	0,471	540	$^5 S_2 \rightarrow ^5 I_8$
	2.290	0.535	1320.933	0,483	540	$^5 S_2 \rightarrow ^5 I_8$
	2.612	0.535	1508.911	0,551	540	$^5 S_2 \rightarrow ^5 I_8$
	2,025	0.534	1171.090	0,427	540	$^5 S_2 \rightarrow ^5 I_8$
	5,555	0.809	3247.963	2,097	536	$^5 F_4 \rightarrow ^5 I_8$
	5.693	0.810	3333.317	2,147	536	$^5 F_4 \rightarrow ^5 I_8$
	6.277	0.816	3679.710	2,365	536	$^5 F_4 \rightarrow ^5 I_8$
	5,154	0.805	3025.756	1,941	536	$^5 F_4 \rightarrow ^5 I_8$



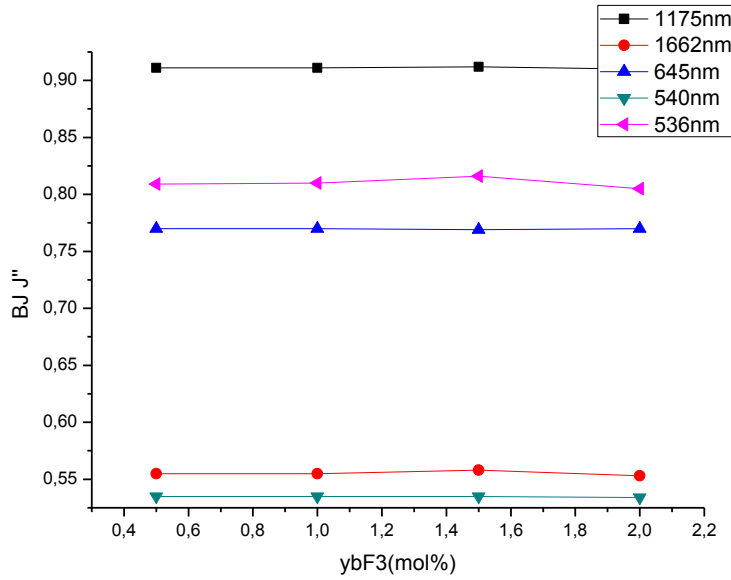
الشكل (11-IV): مقارنة بين قوى الانتقال للعينات الأربعة السابقة بدلالة الطول الموجي عند تحت الأحمر

والأحمر والأخضر



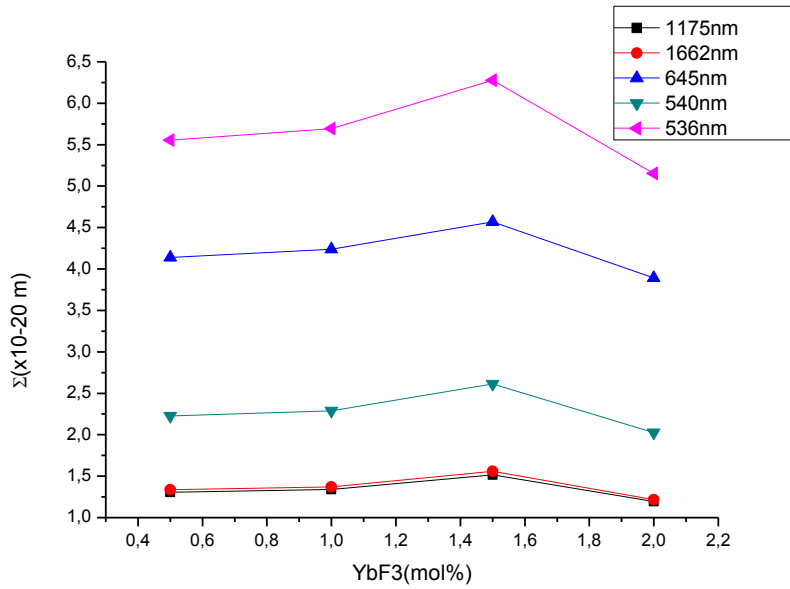
الشكل (12.IV): مقارنة بين احتماليات الانتقال للعينات المدروسة بدلالة الطول الموجي عند تحت الأحمر

والأحمر والأخضر.



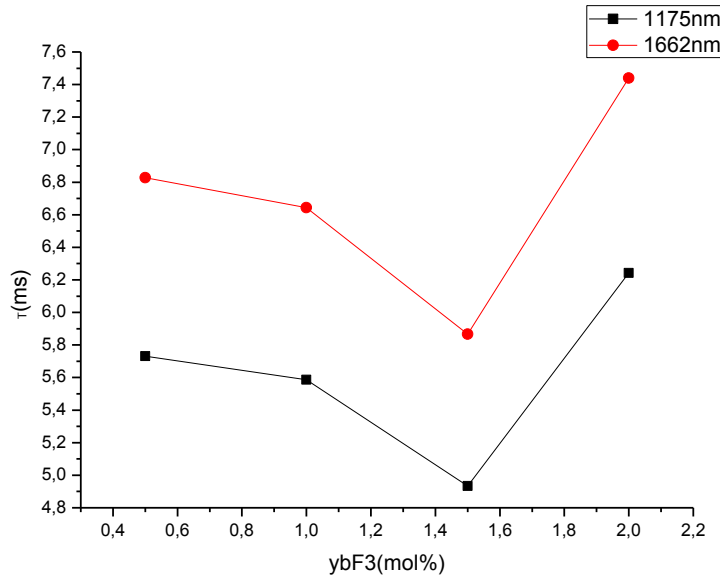
الشكل (13.IV): المقارنة بين نسبة التفرع للعينات الأربعة السابقة بدلالة الطول الموجي عند تحت الأحمر

والأحمر والأخضر



الشكل (14.IV): المقارنة بين المقاطع التكاملية الفعالة للعينات الأربعة السابقة بدلالة الطول الموجي عند

تحت الأحمر والأحمر والأخضر



الشكل (15.IV): المقارنة بين فترة الحياة الإشعاعية للعينات الأربعة السابقة بدلالة الطول الموجي عند تحت الأحمر

من خلال الأشكال الأربعة الأخيرة تبين أن كل من قوى الانتقال و احتماليات الانتقال تأخذ قيم عظمى عند التركيز 1.5mol% وتتناقصا عند التركيز 2mol% للايتربيوم ومدة الحياة الإشعاعية عكس المقطع الفعال التكاملية للانبعاث.

7-IV الخلاصة

تمكننا أطياف الامتصاص من حساب معاملات الامتصاص والمقاطع الفعالة للامتصاص والتي وظفناها في حساب الوسائط الطيفية ؛معاملات جود أولفت و قوى الاهتزاز قوى الانتقال و وكذا حساب احتمالية الانتقال وفترة الحياة الإشعاعية ونسبة الترابط(التفرع) والمقطع الفعال التكاملية للانبعاث، وذلك بعد الاستعانة بنظرية جود _أولفت و استخدام برنامج الفورتران (FORTRAN) ، فوجدنا من خلال النتائج المتحصل عليها أن التطعيم الثنائي Yb^{+3} / Ho^{+3} قد يساهم في تحسين الوسائط الطيفية للعينات المدروسة و يجعل منها مرشحات جيدا من أجل التطبيقات الضوئية عموما.

خاتمة

عامّة

خاتمة عامة

قمنا من خلال هذا العمل إلى دراسة تأثير الايتريوم على الخصائص الطيفية لزجاج فليوروفوسفاتي مطعم بالهوليوم ولتحقيق مبتغانا حاولنا التطرق إلى عموميات حول الزجاج حيث يعتبر مادة صلبة لابلوريمة تميزها ظاهرة الانتقال الزجاجي، وبممتلك خصائص متنوعة جدا تجعله يدخل في العديد من التطبيقات، وكذا تناولنا نحة عن الليزر وتوسعنا قليلا أثناء دراسة الخصائص الطيفية لهذه الأيونات الترابية النادرة لكونها عناصر تلعب دورا مهما في التطبيقات الضوئية الفعالة، وذلك أن لهذه الأيونات العديد من الانتقالات الضوئية على مجال واسع من الأطوال الموجية، من الأشعة فوق البنفسجية إلى ما تحت الحمراء، وأثناء دراسة الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة تبين لنا أن الزجاج مضيف جيد لهذه الأيونات.

وبعد الحصول على العينة المدروسة تجريبيا تمكنا من رسم أطياف الامتصاص لأيونات الهوليوم HO^{+3} ثم قمنا بحساب مختلف قيم المعاملات الطيفية (وسائط جود-أوفلت Ω_2 ، Ω_6 ، Ω_4 و احتمالية الانتقال الإشعاعي وفترة الحياة والمقطع الفعال التكاملية للانبعاث و.....) بعد الاستعانة بنموذج جود أوفلت "Judd-Ofelt" واستخدام برنامج الفورتران (FORTRAN).

من خلال تحليل النتائج المتحصل عليها وجدنا أن الوسائط وفق الترتيب $\Omega_2 < \Omega_4 < \Omega_6$.

مما يعني أنه في حالة Ω_2 تكون الرابطة أكثر تكافئية. أما بالنسبة Ω_4/Ω_6 فهي على التوالي: 1,2624 للزجاج الأول و1,2508 للزجاج الثاني، و1,11 للزجاج الثالث، و1,351 للزجاج الرابع، وهي قيم تعبر عن شدة الانبعاث لأيونات العناصر الترابية وتسمى بمعامل الجودة واحتمال أن تكون العينات مرشحا جيدا للإصدار الليزري.

و بحساب المقطع الفعال التكاملية للانبعاث تبين أنه من رتبة $10^{-20} m^2$ ، وهذا مؤشر على مدى حدوث مفعول الليزر. ووجدنا أن زمن الحياة يأخذ قيمة أكبر من أجل التركيز 2mol% من الإيتريوم كما تبين لنا أن تغير فترة الحياة من أجل الانتقال $2 \mu m$ يكون معاكسا لتغير المقطع الفعال التكاملية.

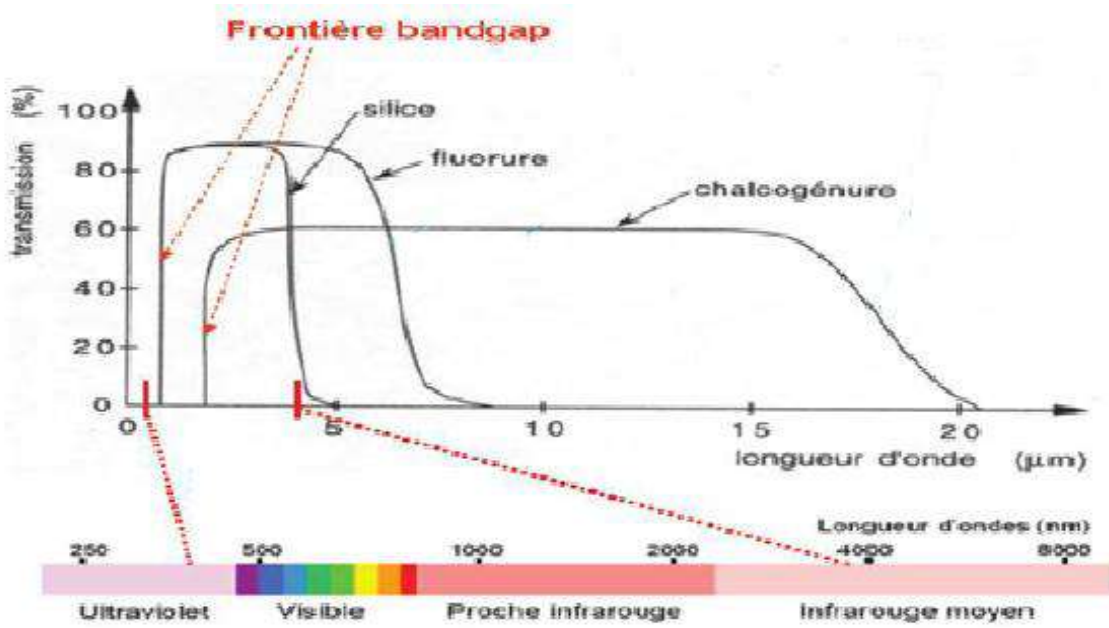
من خلال نتائج الحساب التي تحصلنا عليها تبين أن الوسائط الطيفية للزجاج المدروس قد تجعل منه مرشح جيد من أجل التطبيقات الضوئية الفعالة مثل الليزر والمضخمات الضوئية.

الملاحق

الملحق

قيم الثوابت المستعملة

الوحدة	القيمة	الرمز	الثابت
m/s	2.9998×10^8	C	سرعة الضوء في الفراغ
Cb	1.602×10^{-19}	E	شحنة الإلكترون
Kg	9.019×10^{-31}	M_e	كتلة الإلكترون
j.s	6.626×10^{-34}	H	ثابت بلانك
j/k	1.381×10^{-23}	K_B	ثابت بولترمان



يمثل الشكل شفافية ثلاثة أنواع من الزجاج الأكسيدي [السليكا]، والهالوجيني [الفلورايد] والكالكوجيني

قيم المصفوفة لمختلف المستويات الطاقة لأيون الهولميوم Ho^{+3}

SLJ	$S'L'J'$	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$	SLJ	$S'L'J'$	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$	
3I_6	$^3H_6(4)$	0.2335	0.1299	0.0019	3F_4	3S_2	0.0001	0.0167	0.0035	
	3G_4	0.0000	0.0388	0.0339		3F_3	0.2001	0.0919	0.0075	
	3G_5	0.0000	0.5257	0.0000		3I_4	0.0002	0.0237	0.2585	
	3G_6	1.5048	0.8315	0.1397		3I_5	0.0016	0.1327	0.4651	
	$^3K_8(2)$	0.0206	0.0307	0.1533		3I_6	0.0011	0.2576	0.1721	
	3F_2	0.0000	0.0000	0.2092		3I_7	0.0000	0.1960	0.0322	
	3F_3	0.0000	0.0000	0.3465		3I_8	0.0000	0.2421	0.7087	
	3F_4	0.0000	0.2421	0.7087		3S_2	3F_3	0.0000	0.0131	0.0058
	3F_5	0.0000	0.4241	0.5698			3I_4	0.0015	0.0325	0.0285
	3I_6	0.0086	0.0387	0.6916			3I_5	0.0000	0.0057	0.0932
	3I_7	0.0250	0.1348	1.5242			3I_6	0.0000	0.0248	0.1421
							3I_7	0.0000	0.0000	0.4208
				3I_8	0.0000		0.0000	0.2091		
3G_5	3F_1	0.0000	0.0070	0.0566	3F_3	3I_4	0.0001	0.0060	0.0040	
	3G_0	0.0568	0.2598	0.2500		3I_5	0.0068	0.0279	0.1637	
	$^3K_8(2)$	0.0000	0.0081	0.0009		3I_6	0.0112	0.1242	0.4960	
	3F_2	0.0000	0.1494	0.0118		3I_7	0.0190	0.3318	0.4346	
	3F_3	0.1868	0.1031	0.0331		3I_8	0.0000	0.4241	0.5698	
	3F_4	0.2867	0.0236	0.1429		3I_4	3I_5	0.0313	0.1239	0.9120
	3S_2	0.0000	0.1100	0.0006			3I_6	0.0023	0.0283	0.6638
	3F_5	0.3494	0.0385	0.1183			3I_7	0.0000	0.0033	0.1566
	3I_4	0.0000	0.0094	0.0421			3I_8	0.0000	0.0000	0.0078
	3I_5	0.0034	0.0662	0.0576						
	3I_6	0.1329	0.1768	0.0791						
	3I_7	0.5889	0.0273	0.1133						
3I_8	0.0000	0.5257	0.0000							
3F_3	3F_4	0.0969	0.0313	0.0957	3I_5	3I_6	0.0437	0.1702	0.5750	
	3S_2	0.0070	0.0001	0.0000		3I_7	0.0028	0.0228	0.8872	
	3F_5	0.0397	0.0807	0.0846		3I_8	0.0000	0.0098	0.0939	
	3I_4	0.0002	0.0982	0.3953						
	3I_5	0.0000	0.2185	0.0179		3I_6	3I_7	0.0316	0.1330	0.9310
	3I_6	0.0000	0.0892	0.2167			3I_8	0.0086	0.0387	0.6916
	3I_7	0.0000	0.2472	0.2275						
	3I_8	0.0000	0.0000	0.3465			3I_7	3I_8	0.0250	0.1348

قائمة المراجع

قائمة المراجع

المراجع باللغة العربية:

- [2]- أ.غوقالي مبروك و أ. بن حميدة سفيان, "مدخل إلى فيزياء الحالة الصلبة", الجزء الأول, مطبعة مزوار الجزائر.
- [5]- أ.د. شهاب أحمد زيدان الجبوري " علم السيراميك والزجاج "Ceramic Glass Science" قسم العلوم التطبيقية الجامعة التكنولوجية. y.edu.iq/appsciences/material/material/Lecture_material/thrid_class/3_seramic.pdf
- [9]- أ.غوقالي مبروك, نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي تطبيق: تعيين بيان قرينة الانكسار لموجة بصري مستو سطحي", مذكرة ماجستير, جامعة ورقلة 2005 .
- [19]- بيلا آ. لينكيل, " الليزرات" جامعة سان فرناندو جامعة كاليفورنيا ترجمة فاروق عبودي قصي, كلية العلوم, جامعة الموصل, 1403 هـ — 1984م.
- [21]- د. سعود اللحياي, " الليزر وتطبيقاته", كلية العلوم, جامعة أم القرى, كلية العلوم التطبيقية شعبة الفيزياء التطبيقية . [http://uqu.edu.sa/page/ar/. 110330](http://uqu.edu.sa/page/ar/.110330)
- [14]- محمد أنور البطال, الفيزياء الذرية والجزيئية , مطبعة جامعة حلب 1989.
- [17]- د. محمد كوسا, " فيزياء الليزر وتطبيقاته, كلية العلوم جامعة دمشق, 1426 هـ — 2006م.
- [28] عدي عطاء حمادي, "أساسيات الليزر و تقنياته", 1425هـ-2004م
- [3]- طارق إسماعيل كاخيا, "الكيمياء الصناعية الجزء الأول تكنولوجيا الصناعات الكيميائية اللاعضوية", الكتاب السادس. tarek.kakhia.org/books/Industrial_Chemistry_1.Tarek_Kakhia.pdf

المراجع باللغة الفرنسية:

- [1] Azzedine Ayadi, "Technologie du verre", office des publication-Universitaires, Alger, 2004.

- [4] Ion Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopées erbium: spectroscopie et amplification optique, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2003).
- [6]- F.Rehouma, "Etude de l'échange d'ions à l'argent dans un verre aluminoborosilicate: Application a un procédé d'enterrage sélectif des guide", Thèse de doctorat, Institut National de Grenoble 1994.
- [7] Kevin Jojeph Malone, Neodymium-Doped phosphate Glass Waveguide Laser, Ph.D. thesis, University of Colorado at Boulder, (1994).
- [8] A.Beggas, "Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares (Application Amplificateur Optique)", mémoire de magister, Centre Universitaire d' El- Oued 2010.
- [10] - TIOUA Belkheir , " Etude Spectroscopique des ions trivalents de terre rares dans les verres $Sb_2O_3-M_2O$ ", mémoire de magister, Centre Universitaire d' El- Oued 2010.
- [11] - V. Moizan, "Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures", thèse de doctorat, Université de Rennes I, (2008).
- [12] - O.Bentouila, "Etude de l'effet des terres rares dans les verres applications: lasers et amplificateurs optiques", mémoire de magister, Université de Ouargla, (2005).
- [13]- E. Guedda, "Contribution à l'étude des structures atomiques et processus élémentaires dans les plasmas : Applications aux hydrogéoïdes et aux héliumoïdes", thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2006).
- [15] –Fartas , "Synthèse et étude spectroscopie que des matériaux solides dopes aux ions de terres rares , thèse de Doctorat ,Université Badji Mokhtar – Annaba,(2004).
- [16]- J. Tennyson, "Astronomical Spectroscopy", Imperial College Press London,(2005).

[18]- O. Peron, "Guides d'ondes planaires en verre et vitrocéramique fluorés ", thèse de doctorat, Université du Maine, (2007).

[20]- V. Balan, "Verres chalcogénures pour l'optique intégrée ", thèse de doctorat, université Sciences et Techniques du Languedoc-Montpellier II, (2003).

[22]- S. Bordais, "Etude des amplificateurs et lasers 1 μm de forte puissance à base de fibre double gaine dopée Ytterbium", Thèse Doctorat, Université de Rennes I, (2002).

[23]- J. Le person, "Verre de sulfures: spectroscopie des ions de terres-rares, fibres microstructurées et nouvelles compositions", thèse de doctorat, université de Rennes 1, (2004).

[24]- S. Bordais, "Etude des amplificateurs et lasers 1 μm de forte puissance à base de fibre double gaine dopée Ytterbium", Thèse Doctorat, Université de Rennes I, (2002).

[25]- P. R. Watekar, S. Ju, Won-Taek Han, Optical properties of Ho-doped alumino–germano-silica glass optical fiber, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. **354**, pp 1453–1459, (2008).

[26]- N. Sooraj Hussain, N. Ali, A.G. Dias, M.A. Lopes, J.D. Santos, S. Buddhudu, Absorption and emission properties of Ho⁺³ doped lead–zinc–borate glasses, Thin Solid Films, vol. **515** , pp 318– 325, (2006).

[27]- W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺. J. Chem. Phys, vol. **49**, pp 4424-4442 (1968).

[29]- Ying Tian, Liyan Zhang, Suyu Feng, Rongrong Xu , Lili Hu , Junjie Zhang," 2~m Emission of Ho⁺³ -doped fluorophosphate glass sensitized by Yb⁺³",Optical Materials ,vol.**32**,pp 1508–1513,2010.

[30]-B.Smith Hopkins:"chemistry of the rare elements",D.C.Heath & company 1923

آخر تعديل بتاريخ 29 مارس 2016

المخلص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم الثنائي بالإيتريوم/هولميوم على خصائص الزجاج هالوجينيو- فوسفاتي ذي التركيب المولي التالي: $(80-x-y) \text{NaPO}_3- 10\text{SrF}_2-10\text{ZnF}_2- x\text{HoF}_3- y\text{YbF}_3$ بحيث $x = 1\text{mol}\%$ و $y=0.5, 1, 1.5, 2 \text{mol}\%$. قمنا في البداية بدراسة عامة حول الزجاج، ثم تطرقنا إلى مطيافية الأيونات الترابية النادرة وكذا الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة. كما قمنا بحساب مختلف الوسائط الطيفية للعينات المدروسة، مثل احتمالية الانتقال الإشعاعي ومدة الحياة والمقطع التكاملي الفعال لامتصاص، وذلك اعتمادا على نظرية جود-أوفلت " Judd-Ofelt" وبيّنت النتائج أن هذه العينات مرشحة جيّدة من أجل الاصدار الليزري، كما رأينا أن تغيير تركيز أيونات الإيتريوم يؤثر على عصابات امتصاص الهولميوم ويؤدي إلى تغيير طفيف في الوسائط الطيفية.

الكلمات المفتاحية: الزجاج الفلوروفوسفاتي، التطعيم الثنائي، الهولميوم، الإيتريوم، مدة الحياة، المقطع التكاملي الفعال.

Rrésumé:

Le but de ce travail est l'étude de l'effet de co-dopage Ytterbium/Holmium sur les propriétés d'un verre halogéno-phosphaté dopé dont le compositions molaire est : $(80-x-y) \text{NaPO}_3- 10\text{SrF}_2-10\text{ZnF}_2- x\text{HoF}_3- y\text{YbF}_3$, avec $x = 1\text{mol}\%$ et $y = 0.5, 1, 1.5, 2 \text{mol}\%$. On a fait une étude sur les verres et la spectroscopie des ions de terres rares, puis sur les verres dopés terres rares. On a déterminé les différents paramètres spectroscopiques tels que : les probabilités des transitions radiatives, les durées de vie et les sections efficaces intégrales d'absorption, pour les différents échantillons, à l'aide de la théorie de Judd-Ofelt. Les résultats montrent que ces échantillons peuvent être des bons candidats pour l'émission laser. On a vu aussi que la variation de la concentration de l'Ytterbium influe sur les bandes d'absorption de l'Holmium et montre une petite variation sur les paramètres spectroscopiques.

Mot Clés : verre fluorophosphates, Co-dopage, Holmium, Ytterbium, durée de vie, section efficace intégrale

Abstract:

The aim of this work is the study of the effect of co-doping of Ytterbiub/Holmium on the properties of a halogenophosphate glasses in molar compositions: $(80-x-y) \text{NaPO}_3- 10\text{SrF}_2- 10\text{ZnF}_2- x\text{HoF}_3- y\text{YbF}_3$, with $x = 1\text{mol}\%$ et $y = 0.5, 1, 1.5, 2 \text{mol}\%$. We are making a study about glasses and rare earth spectroscopy, then on the glasses doepd rare earth ions. we calculate the different spectroscopic parameters like: radiative transitions probabilities, radiative lifetimes, integrated absorption cross section, for different samples, using Judd-Ofelt theory. The results show that these samples can be a good candidates for laser emission. We find also that the variation of of Ytterbium concentration affect on the absorption bands of Holmium and making a small variation on his spectroscopic properties.

Key Words: fluorophosphates glasses, Co doped, Holmium, Ytterbium, Lifetime, Integrated cross section