

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة: ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء إشعاعات، كاشف وبصريات إلكترونية

من إعداد الطالبتين: بوزيان إيمانة

بوزيان عائشة

الموضوع:

الدراسة الطيفية لزجاج هالوجيني - فوسفاتي ثنائي

التطعيم

نوقشت يوم: 25/05/2017

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	أستاذ تعليم عالي جامعة ورقلة	عيادي كمال الدين
مناقشا	أستاذ مساعد بجامعة ورقلة	غربي إبراهيم
مقررا	دكتور بجامعة ورقلة	بن طويلة عمر
مقررا مساعدا	أستاذة جامعة ورقلة	بن كريمة يمينة

الموسم الجامعي: 2016- 2017

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

ففي بداية هذا العمل نشكر الله عز و جل الذي وفقنا لإتمام هذا العمل

المتواضع

إن الاعتراف بالجميل ما هو إلا جزء يسير من رده و لأن الكلمات كل

ما نملكه إزاء من عَمَرنا بالجميل و نحن على أمانة هذا البحث نتقدم بخالص

شكرنا و امتناننا إلى كل من كان له الفضل في انجاز هذا البحث و لو بدعاء

او كلمة تشجيع و نخص بالذكر استاذنا الفاضل بن طويلة عمر، التي ستبقى

هذه الصفحات شاهدة على جهده و لمساته في هذا البحث من خلال توجيهه و

مساعدته لنا في بلورة الأفكار و حمايتها منذ بداية هذا العمل الى نهايته

ولا يفوتنا بتوجيه الشكر و التقدير و التقدير الى اساتذة اللجنة المناقشة

الاستاذ الدكتور عيادي كمل الدين على قبوله ترأس اللجنة المناقشة

و الاستاذ حربي ابراهيم على قبوله مناقشة هذه المذكرة ولا ننسى ايضا

الاستاذة المساعدة بن كريمة يمينة على قبولها مساعدتها لنا في هذا العمل

اخيرا نتقدم بخالص الشكر كل اساتذة علوم المادة

والى كل من قدم لنا يد العون

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفي حقها

إلى من لا يمكن للأرقام أن تحصى فضائلها

والذي العزيزين أدامهما الله لي

إلى روح الغالي أخي رحمه الله

إلى زينة الحياة وشموع الدرب إخوتي وأخواتي وزوجات إخوتي

إلى ————— راعم الحياة

الأء، مرام، إسراء، آدم، محمد العبد، محمد الطاهر، محمد الطيب، الطاهر، عثمان

إلى رمز انتمائي كل أقاربي الأعماء

إلى صديقاتي وكل رفقاء الدراسة

إلى خريجي قسم الفيزياء دفعة 2017


وإلى كل من تحب عندما لم يجد اسمه مكتوب في الورقة

فاسمه في القلب محفوظ

أهدي هذا العمل

إيمانة





إلى من هما في الحياة حياة
إليكم ينحني الحرفه حبا و امتنان
إليكما والدي العزيزين
إلى أخواتي و إخواني و زوجاتهم
إلى البرعمين بوبكر و حفصة
إلى كل صديقاته الدربه من كانوا معي
إلى كل من سقط من قلبي سموا
اهدي هذا العمل

عائشة



فهرس المحتويات

الصفحة	المحتوى
I	إهداء
II	الشكر و العرفان
III	فهرس المحتويات
IV	فهرس الأشكال
VIII	فهرس الجداول
IX	الترميز
1	مقدمة عامة

الفصل الاول: الزجاج

2	1-I مقدمة
2	2-I لمحة تاريخية
3	3-I حالات المادة
6	4-I تعريف الزجاج
6	5-I الحالة الزجاجية
6	6-I درجة الانتقال الزجاجي
7	7-I بنية الزجاج
8	1-7-I البنية البسيطة
8	1-1-7-I - نموذج غولد سميث (GOLDSMITH)

9	2-1-7-I نموذج زكريازان (Zachariazen)
9	2-7-I البنية المركبة للزجاج
10	1-2-7-I - الأكاسيد المشكلة للشبكة الزجاجية
10	2-2-7-I - الأكاسيد المغيرة للشبكة الزجاجية
10	3-2-7-I - الأكاسيد الوسيطة
11	8-I أنواع الزجاج
11	1-8-I الزجاج الاكسيدي
11	2-8-I الزجاج الهالوجيني
11	3-8-I الزجاج الكالوجيني
12	9-I خواص الزجاج
12	1-9-I الخواص الضوئية
13	2-9-I الخواص الكهربائية
	3-9-I الخواص الحرارية
	4-9-I الخواص الميكانيكية
	9-I الخلاصة

الفصل الثاني: الدراسة الطيفية لأيونات العناصر الترابية النادرة

1-II مقدمة

2-II العناصر الترابية النادرة

3-II مطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة

1-3-II الخصائص الطيفية

2-3-II الخصائص اللونية

3-3-II الخواص الكيميائية

4-3-II مستويات الطاقة

5-3-II قواعد الانتقاء

4-II تعريضات خطوط الطيف

1-4-II تعريضات متجانسة

2-4-II تعريضات غير متجانسة

5-II تحويلات أيونات العناصر الترابية النادرة الصلبة

1-5-II آليات اشعاعية

1-1-5-II الامتصاص

2-1-5-II الاصدار التلقائي

3-1-5-II الاصدار المحثوث

2-5-II آلية غير اشعاعية

6-II المردودية الكمية

7-II الخلاصة

الفصل الثالث: الزجاج المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة

1-III مقدمة

2-III المادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة

III-3 التأثير على خصائص الاستضاءة

III-3-1 تركيز الاطفاء الذاتي

III-3-2 التفاعل مع الفونونات

III-3-3 تفاعلات أيون-أيون

III-3-4 تأثير OH^-

III-4 التضخيم الضوئي و الليزري

III-4-1 التضخيم الضوئي

III-4-2 الليزر

III-4-2-1 المكونات الاساسية لليزر

III-4-2-2 شروط الانبعاث الليزري

III-4-2-2-1 الانبعاث الحثي

III-4-2-2-2 التعداد المعكوس

III-4-2-2-3 التكبير الضوئي

III-4-3 الريح

III-5 أصناف الليزر

III-5-1 ليزر المستويات الثلاثية

III-5-2 ليزر المستويات الرباعية

III-6 طيف الامتصاص

III-7 نظرية جود-اوفلت

III-7-1 قوى الانتقال و قوى الاهتزاز

III-7-2 حساب قوى الانتقال

III-8 مراحل مختلفة من الحساب

III-9 الخلاصة

الفصل الرابع: تأثير التطعيم الثنائي على زجاج هالوجيني - فوسفاتي

IV-1 مقدمة

IV-2 التطعيم الثنائي HO^{+3} / Yb^{+3}

فهرس الأشكال

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
3	نمذج الحالة الصلبة	1-I
3	نمذج الحالة	2-I
4	نمذج الحالة الغازية	3-I
5	هيكل نمذجي: (a) شكل بلوري، (b) شكل لا بلوري	4-I
5	تمثيل مبسط للبعدين: (a) مادة بلورية، (b) لا بلورية	5-I
6	ظاهرة الانتقال الزجاجي T_g	6-I
7	يمثل درجة حرارة الانتقال الزجاجي	7-I
9	مجالات استقرار متعددات الوجوه Polyedres بعدد تناسقي معين حسب النسبة R_C/R_A	8-I
17	موقع العناصر الترابية النادرة في الجدول الدوري	1-II
21	طريقة التوزيع الالكتروني و ترتيب مستويات الطاقة	2-II
26	مخطط لمستويات الطاقة للأيون الترابي النادر Ho^{+3}	3-II
28	(a) الامتصاص، (b) الانبعاث التلقائي، (c) الاصدار المحثوث	4-II
39	رسم تخطيطي لمبدأ التضخيم الضوئي	1-III
40	رسم تخطيطي يوضح المكونات الأساسية لليزر	2-III

41	3-III يوضح شروط الانبعاث الليزري
43	4-III نظام ذو ثلاث مستويات طاقة
44	5-III نظام ذو أربع مستويات طاقة
55	1-IV عينة من الزجاج الهالوجيني _ فوسفاتي مطعم بالهوليوم Ho^{+3} $NPPB_4$
56	2-IV طيف الامتصاص للزجاج الهالوجيني _ فوسفاتي مطعم بالهوليوم Ho^{+3} $NPPB_4$

الجدول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
10	تصنيف زكريازان Zachariazen لبعض الاكاسيد	1-I
16	مميزات زجاج SiO_2	2-I
19	الترتيب الإلكتروني و الأيوني للعناصر الترابية النادرة	1-II
23	خصائص اللونية لأيونات للعناصر الترابية النادرة	2-II
36	الطاقة القصوى للفونون لبعض انواع الزجاج	1-III
55	الكتل المولية و النسب المئوية للزجاج NPPB4	1-IV
	الأطوال الموجية والتردد ومعامل الامتصاص والمقاطع الفعالة للامتصاص لأيون الهولميوم Ho^{+3} في الزجاج $NPPB_4$	2-IV
57		
58	قوى الاهتزاز التجريبية وقوى الاهتزاز الحاسوبية للعيينة المدروسة	3-IV
59	وسائط جود اوفلت لبعض أنواع الزجاج	4-IV
60	احتمالية الانتقال ونسبة التفرع ومدة الحياة الاشعاعية لأيون الهولميوم Ho^{+3} في الزجاج $NPPB_4$	5-IV
	يوضح مقارنة احتمالية الانتقال ونسبة التفرع ومدة الحياة الاشعاعية للانتقال $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ لأيون	6-IV
61	Ho^{+3} في المركب الزجاجي $NPPB_4$ مع أنواع مختلفة من الزجاج	

الرمز	معناه
T_g	درجة حرارة الانتقال الزجاجي
I	شدة الاضاءة
X	سمك العينة
α	معامل الامتصاص (cm^{-1})
λ	الطول الموجي
$K(\lambda)$	قرينة الامتصاص
n	قرينة الانكسار
C	سرعة انتشار الضوء في الخلاء
C_v	سرعة انتشار الضوء في الزجاج
D_v	التشتت
R	معامل الانعكاس
T	معامل انتقال الضوء في الزجاج
δ	الاجهاد
E	معامل المرونة
ξ	التشوه النسبي
$\alpha_{\Delta T}$	معامل التمدد الحراري
$\Delta L/L_0$	الاستطالة النسبية لعينة بطول ابتدائي L_0
B	معامل التمدد الحراري الحجمي
η	معامل اللزوجة
T	اجهاد 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 مرتبطة الذرة

هاملتون التفاعل	H
طاقة المستوي	E
شحنة النواة	Ze
هاملتون الأيون الحر	H_0
هاملتون التشكيل في التقريب "الحقل المركزي"	H_c
كتلة الإلكترون	m_e
شحنة الإلكترون	e
تفاعل كولوم بين الكترولونات في الطبقة	H_{el}
تفاعل بين اللف الذاتي و العزم الزاوي المداري لكل إلكترون	H_{so}
معامل الدوران في الازدواج سبين - مدار.	λ_i
المقطع الفعال للامتصاص	σ_a
الكثافة الضوئية	DO
تركيز الايونات الترايبية النادرة ($ions.cm^{-3}$)	N_0
الكثافة الحجمية للعينة ($g.cm^{-1}$)	ρ
عدد افوجادرو	N_A
الكتلة المولية للمادة ($g.mol^{-1}$)	M
ثابت بلانك	h
التردد	ν
معامل اينشتاين احتمال الامتصاص لوحدة الزمن	B_{12}
فترة الحياة الاشعاعية	τ_{rad}
نسبة تفرع للانتقال $m \rightarrow j$	B
معامل اينشتاين احتمال الانبعاث المحفز لوحدة الزمن.	B_{21}
المقطع الفعال للانبعاث cm^2	σ_e
التوالد في مستوي الطاقة E_i	g_i
ثابت بولت زمان	K_B
درجة الحرارة	T
عدد الفونونات	P
احتمال إثارة الفونونات	W_{MP}

احتمال الانتقال عند Ok	W
فرق الطاقة بين المستويات الانتقالية	ΔE
عدد بوز "Bose"	$n(\nu)$
مدة الحياة الغير اشعاعية	τ_{nr}
مدة حياة الاستشعاع عند تركيز الصفر	τ_0
المردودية الكمية	η
تركيز التطعيم	ρ
تركيز الاطفاء الذاتي	Q
اس نوعي	P
معامل الريح	$\gamma(\nu)$
عامل الحجز	Γ
معامل الخسارة	α
الريح بديسيبل	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- او فلت	Ω_K
قيم المصفوفة لمكونات المؤثر التنسوري المختزل	$U^{(K)}$
جودة التعديل	RMS
احتمالية الانتقال الاشعاعي	$A_{rad}(J, J')$
المقطع الفعال التكاملي للانبعاث	Σ

مقدمة عامة

يحتل الزجاج مكانا مرموقا في الحياة اليومية بفضل خصائصه الفريدة كمرشح اصطفائي للضوء، و حاجز حراري و مقاوم للتآكل و مادة هندسية، يهيمن السيلسيوم على صناعة الزجاج منذ نشأته بفضل قابليته للتزجيج، و وفرته و رخصة كلفته و مع ذلك فقد اظهرت التقنيات المعاصرة الحاجة لمتطلبات جديدة تفوت خواص الزجاج السيليكاتي التقليدي.

الزجاج هو ذلك الجسم الصلب البلوري الذي يختص بعدد من السمات المميزة له، و ماتزال هناك اجاث تنشط لتعميق فقههم بنية الزجاج و سلوكه و خواصه بهدف تحسين أدائه، و ذلك بتطوير انواع جديدة من الزجاج كزجاج العناصر الكالوجينية و زجاج الفلوريدات ان استخدام الزجاج في التركيبات الضوئية هو موضوع الابحاث في الحقبة الماضية، هذه التركيبات هي عبارة عن زجاج مطعم بكميات صغيرة من الايونات الترابية النادرة

تتميز هذه الايونات بعدد من الخصائص البصرية المهمة التي تؤهلها لان تدخل في العديد من الاستخدامات كعوامل محفزة نظرا لانتقالاتها الضوئية العديدة ضمن المجال المرئي و الاشعة الاحمر.

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة الخصائص الطيفية لزجاج هالوجيني فوسفاتي ثنائي التطعيم Ho^{+3} / Yb^{+3} ذي التركيبية $80NaPO_3-8PbCl_2-10BaCl_2-1HoF_3-YbF_3$ باستخدام نظرية جود-اوفلت و استخدامه للتطبيقات مثل الليزر و التضخيم الضوئي.

تحتوي هذه المذكرة على اربعة فصول و هي كالتالي:

❖ **الفصل الاول:** حاولنا في هذا الفصل اعطاء بعض المفاهيم الاساسية حول الزجاج و بنيته و خواصه.

❖ **الفصل الثاني:** يهدف هذا الفصل الى معرفة الخصائص الطيفية لأيونات العناصر الترابية النادرة و مستويات الطاقة لها و الظواهر الناتجة مع تفاعلها مع الاشعاع الكهرومغناطيسي.

❖ **الفصل الثالث:** يهتم بشروط عملية التطعيم، و المقادير المناسبة لهذه العملية لتفادي التأثيرات الجانبية على خواص الزجاج الموجودة . من اجل تحقيق الليزر و المضخمات الضوئية من اجل الكسب العالي.

❖ **الفصل الرابع:** تحديد الوسائط الطيفية لزجاج $80NaPO_3-8PbCl_2-10BaCl_2-1HoF_3-YbF_3$ بتطبيق نظرية جود-اوفلت، ثم مقارنتها بدراسات أخرى منشورة.

الفصل الأول

الزجاج

I-1- مقدمة

يمتلك الزجاج بنية غير منتظمة على مسافة كبيرة حيث يختص بعدد من السمات المميزة التي تأتي من خصوصية بنيته الفريدة إذ أخذت اهتمام الكثير من العلماء، و يعتبر الزجاج من أكثر المواد فائدة في العالم لاستخدامه في التضخيم الضوئي و الالياف البصرية إلخ، و لا تزال هناك أبحاث تنشط لتعميق فهم بنية الزجاج و سلوكه و خواصه، و هذا ما سنتطرق إليه في هذا الفصل.

I-2- لمحة تاريخية

أُكتشِف الزجاج مُنذ القديم، حيث واكب تطوّر الإنسانية مُنذ العصر الحجري، فاستُخدم حجرُ السَّبجِ (obsidia) و هو حجر زجاجي أسود لصنع السكاكين و أسهم الحروب.... إلخ، لكنّ جميع الأشياء المصنوعة من هذا الحجر تم صنعها من طرف المصريين القدامى، و التي عُرفت مُنذ ثلاثة آلاف سنة قبل الميلاد.

في بدايات استخدام الزجاج، حضّبت صناعة اللؤلؤ و قطع الحليّ الجزء الأكبر، فقد ظهر فنُّ إذابة و تشكيل الزجاج في إيطاليا منذ حوالي 100 سنة بعد الميلاد، و أصبحت روما عاصمة للزجاجيات، فقد ازدهرت صناعة الزجاج خلال القرنين السابع عشر و الثامن عشر. في نهاية القرن التاسع عشر أعطت التقنّدّمات التكنولوجية معلومات فيزيو كيميائية جيّدة عن الزجاج، كما عُرفت في هذه الفترة قيمة الزجاج البصرية و كذا نوعياته الخاصة.

بعد الحرب العالمية الثانية بدأ فعلا التوفيق و الربط بين البحث العلمي و التكنولوجيا الزجاجية، حيث أن التطبيق النظامي للطّرق الفيزيوكيميائية المختلفة أدّى إلى فهمٍ أحسنٍ لُبنية الزجاج و علاقته بالخصائص التي يتمتع بها، كما شهدت الفترة الممتدة بين (1950-1960) ازدهارا حقيقيا لعلم التزجيج مقارنة بما عرفه علم التعدين (المعادن) قبله بعشرات السنين، خلال العشريّات الأخيرة صُنّف الزجاج ضمن المواد ذات التطبيقات الدقيقة العالية التخصص في التقنيات الإلكترونيّة أو البصرية مثل الليزر (Laser).

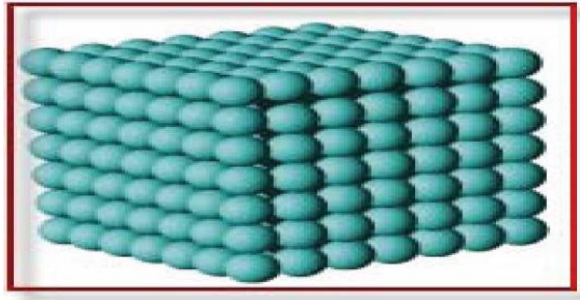
فقد شهد حاليًا مجال استخدام الزجاج مجالاً جديداً و واعدًا بعد ضبط و استعمال النواقل الفوتونية في مجال الاتصالات، كما عُرف الزجاج بإمكانية اعتباره كوسيط حقيقي لتفاعلاتٍ شتّى، و هكذا استمرّ الزجاج في جلب حلولٍ أصليةٍ لهذه التقنيات الجديدة [2،1].

I-3- حالات المادة

تتواجد المادة في حالاتها الأربعة المعروفة و هي:

- **الحالة الصلبة :** نجد الذرات في المادة الصلبة تكون مُترابطة و قريبة جداً من بعضها، بحيث لا يُمكن تحريكها بسهولة،

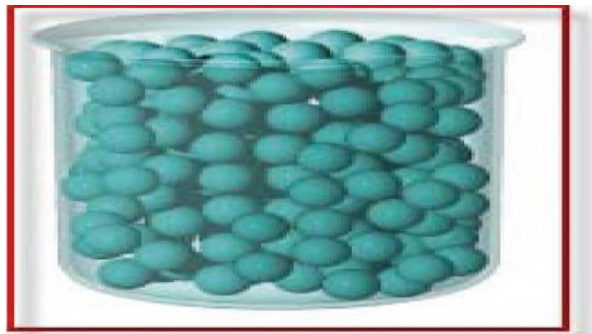
بينما تهتز بشكل مُستمر.



الشكل (I-1): نموذج الحالة الصلبة [3].

- **الحالة السائلة :** تتواجد ذرات هذه الحالة في المادة السائلة و تكون مُترابطة و قريبة من بعضها البعض، لكنّ

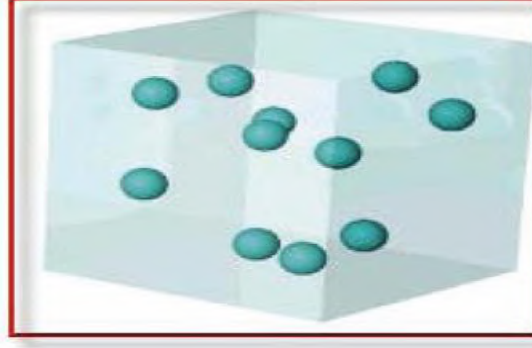
شكلها غير ثابت أبداً بحيث تأخذ شكل الوعاء الذي يحتويها.



الشكل (I-2): نموذج الحالة السائلة [3].

- الحالة الغازية : هي أقل حالات المادة ترابطاً فيمكن أن تتحرك الذرات فيها بحرية تامة، حيث لا تملك

شكلاً و لا حجماً محدداً.



الشكل (I-3): نموذج الحالة الغازية [3].

- حالة البلازما : هي حالة مميزة من حالات المادة، و يُمكن اعتبارها غاز مُتأين تكون فيه الإلكترونات حرّة و غير

مُرتبطة بالذرة أو الجزيء.

• تصنّف المواد الصلبة إلى نوعين:

✓ المواد الصلبة المتبلورة

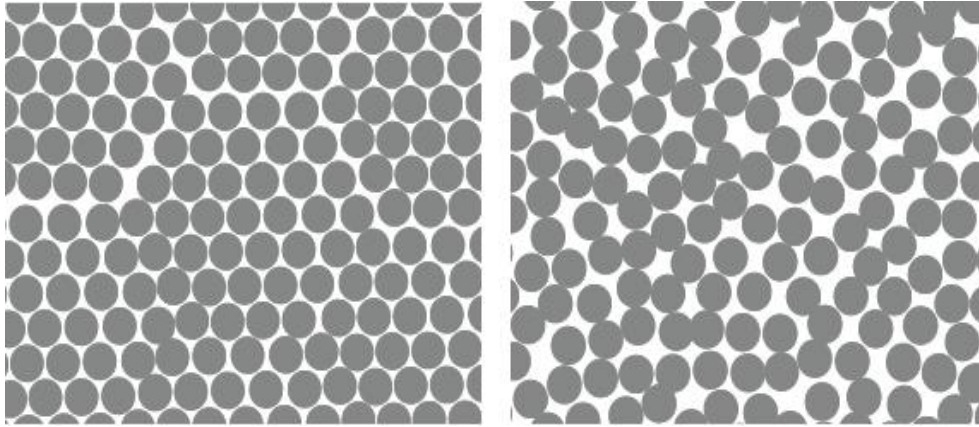
و هي مواد صلبة تمتلك ترتيب بُنيوي طويل المدى، حيث تُشكل نمطاً هندسياً دورياً.

✓ المواد الصلبة غير المتبلورة

و تضم المواد الصلبة التي تتخذ ذراتها أو جزيئاتها توزيعاً عشوائياً، و تنتج هذه الحالة من تحوّل المادة من حالتها السائلة أو الغازية

إلى حالتها الصلبة، كما تُوصف هذه المواد بالآبلورية لانتقادها شكلاً عشوائياً، و هذه الأخيرة تتشابه مع الزجاج في عشوائية

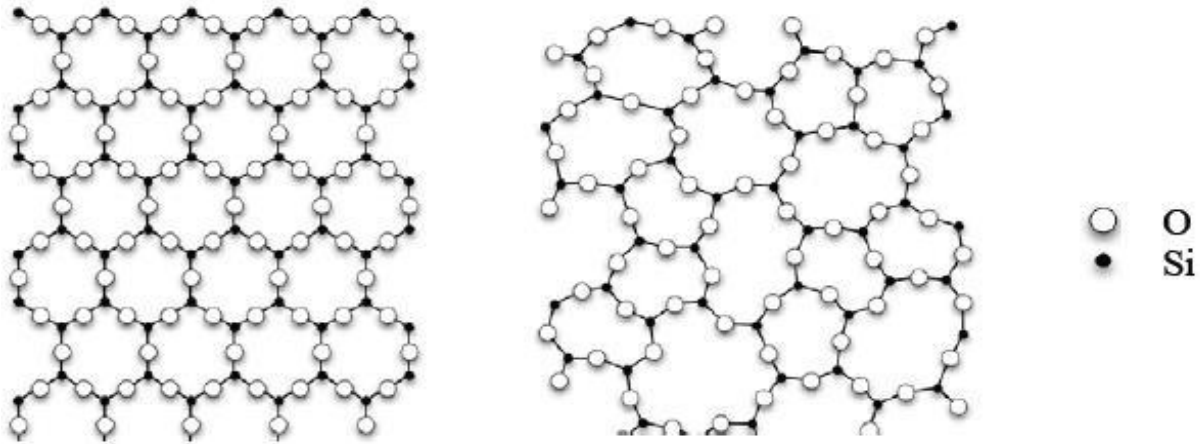
ترتيب الذرات لذا تُوصف بالزجاجية [4].



(a)

(b)

الشكل (4-I): هيكل نموذجي: (a) شكل بلوري، (b) شكل لا بلوري [5].



(a)

(b)

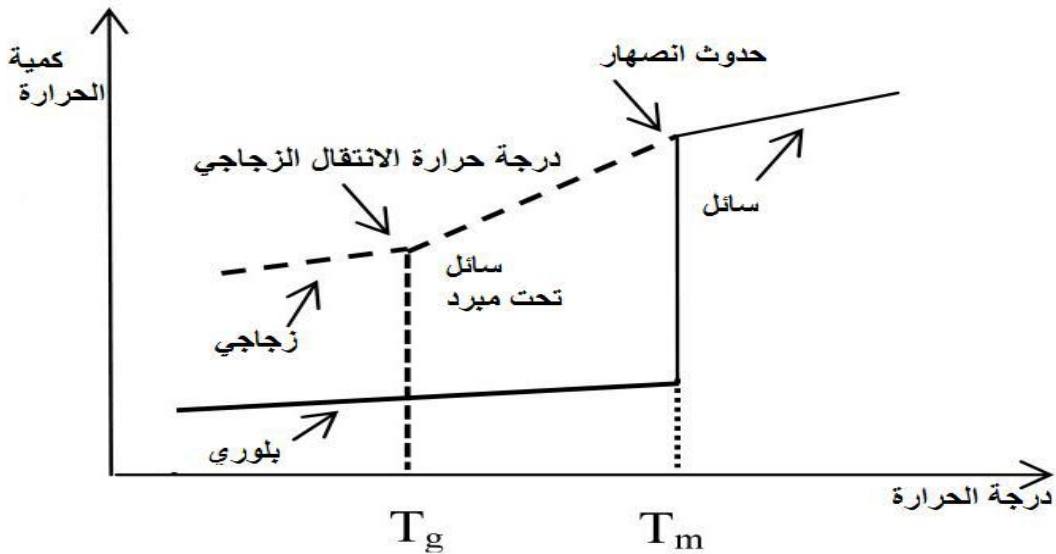
الشكل (5-I): مثال مُبَسَّط عن: (a) مادة بلورية، (b) مادة لا بلورية [5].

4-I- تعريف الزجاج

يُعرّف بأنه مادة صلبة تتوزع الذرات فيها بشكل عشوائي على مسافات مُتساوية مما يجعل منها مادة لا بلورية [5].

5-I- الحالة الزجاجية

تتماز هذه الحالة بالانتقال من الطور السائل اللزج إلى الطور الزجاجي، فعندما نقوم بتبريد سائل لزج زجاجي تبريداً سريعاً و مُتواصلًا يحدث له تقلص في الحجم مع الانخفاض في درجة الحرارة حتى تُصبح أقل من درجة حرارة الانصهار، فكلما انخفضت درجة الحرارة ارتفعت نسبة اللزوجة و يبدأ السائل في التصلب إلى أن يتحوّل إلى بلورة و بمُواصلة عملية التبريد و انخفاض درجة الحرارة يثبت الحجم تقريباً و عندها تُسمى درجة الحرارة بدرجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g [6].



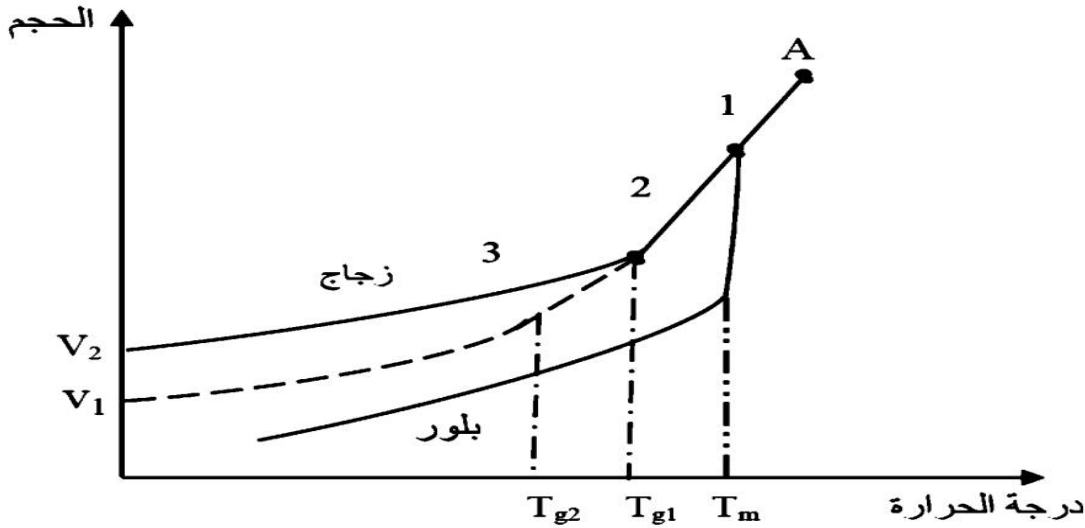
الشكل (6-I): ظاهرة الانتقال الزجاجي T_g .

6-I- درجة حرارة الانتقال الزجاجي

عند البدء بتبريد مُنصهر زجاجي عشوائي التركيب البلوري يحدث فيه تقلص، أي يتناقص في الحجم مع الانخفاض في درجة الحرارة، فإذا كانت النقطة A كما في الشكل (7-I) تمثل الزجاج في الطور السائل، و بدرجة حرارة أعلى من درجة حرارة

الانصهار تبدأ الذرات عند درجة حرارة أقل من درجة الحرارة A بفقد طاقتها و تتصلب حيث يتكون خليط من صلب - سائل، أما في درجة حرارة أقل من T_m يكون الزجاج بالطور الصلب، ولكنه يحمل صفات السائل و تشمل المنطقة (2) و لكن في نهاية المنطقة يحصل ثبات نسبي في الحجم مع استمرار انخفاض درجة الحرارة، فدرجة حرارة التحول من الحجم المتغير إلى الحجم الثابت تُسمى درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g ، و في نهاية مرحلة المنطقة (3) يأخذ الزجاج حجمه النهائي.

و المنحنى المتقطع يعني أنه في حالة إطالة فترة التبريد، يكون مُعدل فقدانه للحرارة بطيء و لذلك T_{g2} تكون أقل من T_{g1} ، هذا يعني أن مُعدل التبريد له تأثير كبير على خواص الزجاج، أما الخط الثاني فإنه يشمل المادة المنصهرة التي تتحول إلى بلورات، حيث نلاحظ أنّ له نقطة حرجة T_m ينتقل فيها مباشرة من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة [6,2].



الشكل (7-I): تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة (الزجاج - بلور) [6].

7-I بنية الزجاج:

منذ بداية القرن العشرين وُضعت عدة فرضيات من أجل دراسة بنية الزجاج ومن بين النظريات النظرية البلورية التي طُوّرت من طرف العالم لبديف (Lebedev) ثم من طرف فالينكوف (Valenkov) و بوري-كوشيتز (Porai-Koshitz)، و مبدأها أنّ الزجاج يتشكل من مجموعة من المجالات الذرية الصغرى والمرتبطة التي تُدعى بالبلورات، أما النظرية الثانية و التي تُدعى " نموذج الشبكة العشوائية " و التي وُضعت من طرف زكريازان (Zachariazen) سنة (1932) التي تُحْتُ على عدم وجود

مجالات ذرية مُرتَّبة، بل تعتمد بُنية الزجاج على طبيعة ونسبة الأكاسيد المكوِّنة له، و هكذا يُمكن أن تنقسم بُنية الزجاج إلى بُنيتين كالتالي [7]:

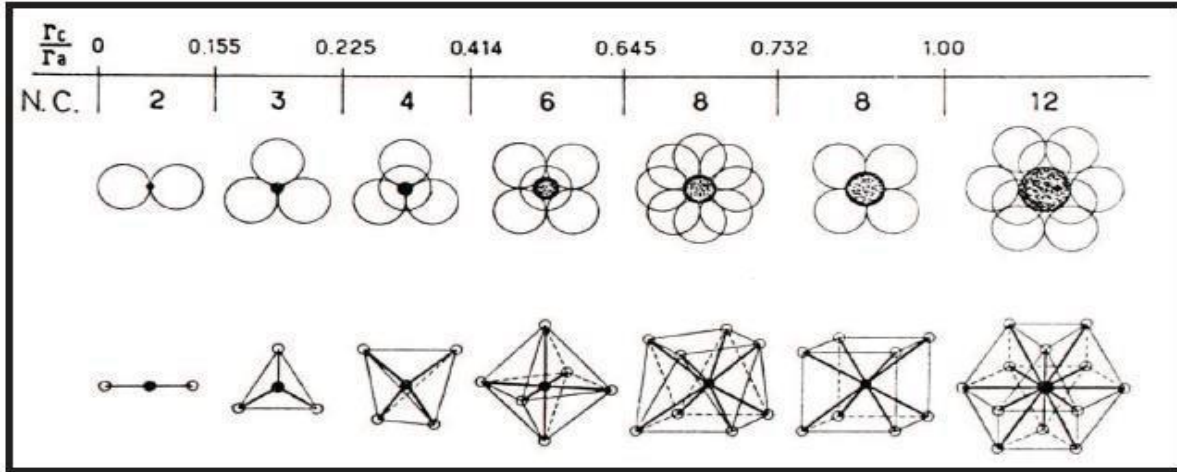
I-7-1- البنية البسيطة

يتركب الزجاج البسيط من نوع واحد من الأكاسيد، حيث يكون للحزيمات ترتيباً عشوائياً و يُمثَّل بالشبكة العشوائية حيث تأخذ أشكالاً مُتعددة الأوجه و هي [7]:

- زجاج السليكاتي المكوَّن من جزيء SiO_2 .
- زجاج الفوسفات F_2O_2 .
- الزجاج المكوَّن من البورات B_2O_2 .

I-7-1-1- نموذج غولد سميث (GOLDSMITH)

يتشكل من ثلاث شوارد سالبة A ذات نصف قطر RA، تترايط مُشكلة مُثلث تتوسطها شاردة موجبة ذات نصف قطر $R_C=0.55$ ، و تُكتب الصيغة الكيميائية في هذه الحالة CA_3 ، و هو عبارة عن شكل ثلاثي السطوح، و النسبة $\frac{R_C}{R_A} = 0.155$ ، و إذا كانت الشاردة السالبة لها نصف قطر RC كبير جداً، فإنَّ النسبة الموافقة لهذا النسق تكون في حدود 0.225، و هي الحالة الأقرب لاستقرار هذه البنية، و توافق الصيغة الكيميائية CA_3 ، فهي عبارة عن شكل رباعي السطوح (tétraèdre)، أما إذا كانت النسبة ذات القيمة $\frac{R_C}{R_A} = 0.414$ يكون الشكل عبارة عن ثماني الأوجه (Octaèdre)، يُوضح الشكل (8-I) مجالات استقرار مُتعددة السطوح تبعاً لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة و الموجبة $\frac{R_C}{R_A}$ [7].



الشكل (8-I): مجالات استقرار مُتعددات الوجوه (Polyèdres) بعدد تناسقي مُعين حسب النسبة $\frac{R_C}{R_A}$ [7].

2-1-7-I - نموذج زكريازان (Zachariazen)

فرض (Zachariazen) في نمودجه أنّ الاكاسيد المشكلّة للزجاج تخضع لمجموعة من القواعد و هي:

- ✓ تشترك مُتعددات الأوجه في الرؤوس ولا يُمكن لها الإشتراك في الأوجه.
- ✓ كل مُتعدد وجوه له على الأقل ثلاث رؤوس مُشتركة مع مُتعددات الوجوه الأخرى.
- ✓ كل ذرة أكسجين ترتبط بشاردتين موجبتين على الكثر [8].

2-7-I - البنية المُركبة للزجاج

يتكون الزجاج المركب عادة من أكسيد فاكتر من الأكاسيد البسيطة و واحداً من الأكاسيد التالية: AO ، A_2O ، و ذلك بنسب مُتفاوتة و وظائف مُختلفة و لقد وصف زكريازان (Zachariazen) الأكاسيد من حيث وظائفها في الشبكة الزجاجية إلى ثلاثة أصناف في الجدول التالي [9]:

الجدول (1-I): تصنيف زكريازان (Zachariazen) لبعض الاكاسيد [9].

AS ₃ O, AS ₂ O ₃ , V ₅ O ₅ , P ₂ O ₅ , B ₂ O ₃ , GeO ₂ , SiO ₂	الأكاسيد المشكلة
BaO, SrO, CaO, MgO, K ₂ O, Na ₂ O, Li ₂ O ₃	الأكاسيد المغيرة
TiO ₂ , CdO, ZnO, PbO ₃ , Al ₂ O	الأكاسيد الوسيطة

I-7-2-1- الأكاسيد المشكلة للشبكة الزجاجية

هي الأكاسيد التي تُشكل البنية القاعدية للشبكة الزجاجية للزجاج المركب، و تُصنّف هذه الأكاسيد من حيث بُنيتها الفراغية إلى صنفين:

* أكاسيد ذات هندسة بُنيوية مُستوية AS₂O₃, PO₃, B₂O₃.

* أكاسيد ذات هندسة فضائية P₂O₅, GeO₂, SiO₂ و تتميز هذه الأكاسيد بطاقة كبيرة و درجة حرارة ذوبان عالية جداً [10].

I-7-2-2- الأكاسيد المغيرة للشبكة الزجاجية

هي أكاسيد تُضاف إلى التركيبة الأولية للزجاج و ذلك للحصول على خصائص فيزيوكيميائية مُعينة، و هي أكاسيد قلوية ترابية صيغتها الكيميائية من الشكل A₂O مثل K₂O, LiO₂, Na₂O. أو من الشكل AO مثل CaO, MgO, BaO [9].

I-7-2-3- الأكاسيد الوسيطة

هي أكاسيد تقوم بالوظيفتين السابقتين، إمّا كأكاسيد مُشكلة أو كأكاسيد مُغيرة Al₂O₃, ZnO, PbO, TiO₂، حيث تعمل هذه الأكاسيد على استقرار الشبكة الزجاجية، بمنحها خاصية عدم التغير و الذوبان [7].

I-8- أنوع الزجاج

توجد ثلاث أنوع كبرى للزجاج، الزجاج الأكسيدي و الزجاج الهالوجيني و زجاج العناصر الكالكوجينية [11].

I-8-1- الزجاج الأكسيدي

يمثل هذا النوع أكبر عائلات الزجاج الصناعي، و له عدة أنوع منها زجاج أكسيد الجرمانيوم، زجاج أكسيد السيلسيوم، زجاج أكسيد البور، زجاج أكسيد الفوسفور، يتميز هذا النوع من الزجاج بخصائص ترموديناميكية ممتازة، و له شفافية للضوء المرئي، و قرينة انكساره ضعيفة نسبياً و متغيرة، و مع ذلك هذا الزجاج له استقرار حراري عالي و مقاومة عالية جداً للتآكل، كما يُستعمل هذا النوع من الزجاج في صناعة الالياف الزجاجية البصرية، و يُستعمل أيضاً في تطبيقات زجاج الليزر لأغراض الإندماج النووي [13].

I-8-2- الزجاج الهالوجيني

تُشكل بعض مُركبات الفلوريدات أنوعاً من الزجاج اللاعضوي، فخلاط فلورايدات الزركونيوم و الباريوم و اللانتانيوم الألمنيوم و الصوديوم تُعطي أنوعاً من زجاج الفلوريدات ذات الأهمية التجارية الخاصة، نظراً لنفوذيتها للأشعة تحت الحمراء و استخدامها في التضخيم الضوئي في الألياف البصرية للاتصالات، كما أنّ أغلب أنوع الزجاج الهالوجيني غير مُستقرة كيميائياً، فنجد زجاج الفلورايد له خصائص ميكانيكية و كيميائية جيدة [13].

I-8-3- الزجاج الكالكوجيني

أُكتشف هذا النوع من الزجاج في بداية سنة (1950)، حيث يتشكل هذا النوع من الزجاج من عناصر المجموعة (VIA) ممزوج بعناصر أخرى [13].

9-I- خواص الزجاج

1-9-I- الخواص الضوئية

• الشفافية Transparence

شفافية الزجاج هو مفهوم مُرتبط بنفاذية الضوء، حيث يمتاز بشفافية صافية ومُتجانسة فهو يُمرر الأشعة الضوئية جميعها إنطلاقاً من فوق بنفسجية إلى غاية تحت الحمراء، كما أنّ له خاصية الإحتفاظ بالأشعة ذات التأثير الحراري حسب قانون بار لمبار (Beer Lamber) المعطى بالعبرة:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (1-I)$$

حيث

I و I_0 : شدّتا الإضاءة النافذة و الواردة على التوالي (A).

x : سمك العينة (mm).

α : معامل الامتصاص المتعلق بطبيعة المادة، و هو مُرتبط بقرينة الامتصاص $K(\lambda)$ بالعلاقة التالية [9]:

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot K(\lambda) \quad (2-I)$$

حيث λ يمثل: الطول الموجي للإشعاع الضوئي.

• قرينة الانكسار Indice de refraction

تُعرّف قرينة انكسار مادة ما على أنها النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في هذه المادة، حيث تُعطى قرينة الانكسار

في حالة الزجاج بالعلاقة التالية:

$$n = \frac{c}{c_v} \quad (3-I)$$

حيث:

n قرينة انكسار الزجاج.

c : سرعة انتشار الضوء في الخلاء.

c_v : سرعة انتشار الضوء في الزجاج.

و تتغير قرينة الانكسار بتغير تردد الإشعاع الضوئي، و بالتالي تتغير الطول الموجي، حيث تتناقص قرينة الانكسار بزيادة الطول

الموجي، هذا التغير يُسمى التشتت (dispersion) و يُعطى بالعلاقة [10]:

$$D_v = \frac{dn}{d\lambda} \quad (4-I)$$

2-9-I- الخواص الكهربائية

في درجات الحرارة العادية يكون الزجاج رديء التوصيل الكهربائي و يُعتبر في هذه الحالة من المواد العازلة، و تختلف مقاومة

الزجاج للكهرباء باختلاف تراكيبه، و بارتفاع درجة الحرارة تقل مقاومة الزجاج للتيار الكهربائي، بل و تزيد الرطوبة من قابلية

التوصيل للتيار الكهربائي كما أنّ السطح الخشن للزجاج يقلل من مقاومة التيار [9].

3-9-I- الخواص الحرارية

• التوصيل الحراري Conductivité thermique

للزجاج توصيل حراري ضعيف، حيث نجد مُعدّل سريان الحرارة في الزجاج أقل من بقية المعادن، أي مهما تغير تركيب الزجاج فإنّ التوصيل الحراري لن يتغير كثيرا.

• التمدد الحراري Dilatation thermique

إنّ تسخين مادة مُعينة يُؤدي إلى زيادة طاقاتها الحرارية، و بالتالي زيادة سعة اهتزازاتها الذرية، فإذا كانت قوة الرّبط بين الذرات لا توافقية فإن هذه الاهتزازات تُؤدي إلى زيادة في طول الروابط الذرية و منه زيادة في حجم العينة، و تُسمى هذه الظاهرة بظاهرة التمدد الحراري.

يُميّز التمدد الحراري للمادة بمُعامل مُتوسط لزيادة الطول مع درجة الحرارة، يُسمى بمُعامل التمدد الحراري الخطي، أو بمعامل مُتوسط لزيادة الحجم مع درجة الحرارة، يُسمى مُعامل التمدد الحراري الحجمي β ، إذ يعرفان في مجال حراري معين، و يُعطى مُعامل التمدد الحراري الخطي بعلاقة [9]:

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{L}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right) \quad (5-I)$$

حيث:

$\alpha_{\Delta T}$: مُعامل التمدد الحراري الخطي في المجال ΔT .

$\Delta L/\Delta T$: الاستطالة النسبية لعينة بطول ابتدائي L_0 ، المجال الحراري المُعتبر.

و يُعطى مُعامل التمدد الحراري الحجمي بالعلاقة التقريبية:

$$\beta = 3\alpha \quad (6-I)$$

• اللزوجة Viscosité

تُعتبر اللزوجة من أهمّ خصائص الزجاج، وهي عامل مُهم في تشكيله، و هي تتعلق بدرجة الحرارة و التركيب الكيميائي و بمُقاومة السائل لإجهادات القصّ، بمعنى كلّما كانت اللزوجة عالية كانت اجهدادات القصّ عالية، و يُعطى مُعامل لزوجة الزجاج بالعلاقة الآتية [12].

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

حيث:

τ : إجهادات القص.

$\frac{dy}{dt}$: سرعة التشوه الزاوي.

• الثابت الكيميائي

هو مفهوم يُعبّر عن مدى مقاومة الزجاج للعوامل الجوية، و التي كثيراً ما تتأثر عليها، كالحاليل الحمضية أو الملحية (القاعدية) أو كالغازات [2].

I-9-4- الخواص الميكانيكية

• الصلادة

هي قدرة مقاومة الزجاج لعوامل الخدش و الاحتكاك، و تختلف صلادة الزجاج باختلاف تركيبه، فالزجاج البوتاسي أكثر أنواع الزجاج صلادةً فهو يُقاوم عوامل الاحتكاك دائماً، حيث تُقدر صلادة الزجاج بنسب الأكاسيد المكونة له [9].

• المرونة


هي عودة الجسم إلى شكله الأصلي بعد زوال المؤثر عليه، و تُقدر مرونة الجسم بالثقل الذي يحمله، و تزداد مرونة الزجاج بارتفاع درجة الحرارة [9].

• المتانة

تختلف متانة الزجاج باختلاف تركيبه، فمثلاً تزداد المتانة بزيادة نسبة السيليكا، حيث تُضعف بالتسخين الطويل [9].

- في الأخير نأخذ مثالا عن نوع من الزجاج و نبرز له أهم ميزاته:

الجدول (2-I): مميزات زجاج SiO_2 .

البقاء الكيميائي	الزجاج	البنية	الحجم النوعي	الكثافة	اللزوجة	التمدد الحراري	قرينة الانكسار
يُعتبر مُستقر كيميائياً لقوة الروابط الجسرية	SiO_2		0.44	1.6364	يتملك لزوجة كبيرة جداً ناتجة عن قوة الروابط الجسرية Si-O-Si	مُعامل تمدد حراري ضعيف و بالتالي مقاومة كبيرة للصدم الحراري و ذلك ناتج عن قوة الروابط الجسرية $Si-O-Si$	قرينة انكساره ضعيفة جداً بسبب ضعف الاستقطابية الالكترونية لأيونات الأكسجين الجسرية المتواجدة به

10-I- الخلاصة

حاولنا في هذا الفصل إعطاء بعض المفاهيم الأساسية حول الزجاج بحيث عرّفناه على أنه جسم لا بلوري يتمتع بظاهرة الانتقال الزجاجي، و لقد وُضِعَتْ عدة فرضيات من أجل دراسة بنية الزجاج فمنها من يعتمد على طبيعة و نسبة مكوناته الأساسية المركبة له. كما أشرنا في نهاية هذا الفصل إلى بعض خصائصه البصرية و الكهربائية و الحرارية و الميكانيكية... الخ.

من أجل معرفة كيفية تطعيم الزجاج بقليل من العناصر الترابية النادرة، سنعرج في الفصل القادم لاهم الخواص الطيفية للعناصر الترابية النادرة.

الفصل الثاني

الدراسة الطيفية لأيونات العناصر التربوية
النادرة

II-1 - مقدمة

تختص العناصر الترابية النادرة بعدد من الخصائص البصرية المهمة التي تؤهلها لأن تدخل في العديد من الاستخدامات كعوامل محفزة تستخدم هذه العناصر كوسيلة نشطة في العديد من المواد المضيفة الصلبة نظرا للانتقالات الضوئية العديدة، بحيث تعتمد هذه الخصائص البصرية بشكل كبير على الحقل المحلي الذي يميز كل بنية لتكوين وسط مضيف.

سنحاول في هذا الفصل أن نذكر مستويات الطاقة لهذه الأيونات في وسط صلب و تقدم مختلف آليات التفاعل بين الإشعاع الكهرومغناطيسي و الأيونات الترابية النادرة.

II-2 - العناصر الترابية النادرة

تقع العناصر الترابية النادرة أسفل الجدول الدوري تتكون من 14 عنصر أرضي نادر تبدأ من (اللانثانوم $Z = 57$) إلى (اللوثيريوم $Z = 71$) ، يُطلق عليها اسم اللانثانيدات نسبة إلى عنصر اللانثانوم و تتكون من سلسلة مُتتالية يكون فيها المدار f مُمتلئ جزئيا أو كليا بالإلكترونات و هي ليس نشطة كيميائيا، بينما تكون المدارات s ، p ، d فارغة [13].

1A	2A	8										3A	4A	5A	6A	7A	0		
1	¹ H	2	² He																
2	³ Li	⁴ Be											⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne	
3	¹¹ Na	¹² Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8	9	10	11	12	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar	
4	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr	
5	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe	
6	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn	
7	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt	¹¹⁰ Ds	¹¹¹ Rg	¹¹² Uub	—	—	—	—	—	—	
اللانثانيدات Lanthanides			⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu			
الأكتينيدات Actinides			⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr			

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

يكون التوزيع الإلكتروني لها من الشكل:

$$[Xe] = 4f^n 5d^0 6s^2$$

حيث n يتراوح ما بين 0 و14.

تكون العناصر الترابية مُتشابهة كيميائياً، و ذلك راجع لوجود الطبقة $4f$ بمدراته الفرعية السبعة و التي تتسع لـ 14 إلكترون و إمكانية انتقال الإلكترونات فيها، هذه الطبقة مسؤولة عن الخصائص البصرية لأيونات العناصر الترابية النادرة. تكون الانتقالات بين مُستويات الطاقة لدى التشكيل $4f$ غير مُكتملة و توليد أطوال موجية بدءاً من الأشعة فوق البنفسجية إلى غاية الأشعة تحت الحمراء [15].

الجدول (II-1): الترتيب الإلكتروني و الأيوني للعناصر الترابية النادرة.

العنصر	الرمز	العدد الذري	الترتيب الإلكتروني	الترتيب الأيوني	الرمز الطيفي
لانثانيوم	<i>La</i>	57	$[Xe]5d^1 6s^2$	$[Xe]$	1S_0
السيريوم	<i>Ce</i>	58	$[Xe] 4f^2 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^1$	$^2F_{5/2}$
براسيوديميوم	<i>Pr</i>	59	$[Xe]4f^3 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^2$	3H_4
نيوديميوم	<i>Nd</i>	60	$[Xe]4f^4 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^3$	$^4I_{9/2}$
بومثيوم	<i>Pm</i>	61	$[Xe] 4f^5 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^4$	5I_4
سماريوم	<i>Sm</i>	62	$[Xe]4f^6 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^5$	$^6H_{5/2}$
يوربيوم	<i>Eu</i>	63	$[Xe]4f^7 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^6$	7F_0
جادلونيم	<i>Gd</i>	64	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^7$	$^8S_{7/2}$
تربيوم	<i>Tb</i>	65	$[Xe]4f^9 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^8$	7F_6
ديبروسيوم	<i>Dy</i>	66	$[Xe]4f^{10} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^9$	$^6H_{15/2}$
هولميوم	<i>Ho</i>	67	$[Xe]4f^{11} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	5I_8
اربيوم	<i>Er</i>	68	$[Xe]4f^{12} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
ثوليوم	<i>Tm</i>	69	$[Xe]4f^{13} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	3H_6
ايتربيوم	<i>Yb</i>	70	$[Xe]4f^{14} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
لورانسيوم	<i>Lu</i>	71	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^{14}$	1S_0

- من الترتيب الإلكتروني يتضح أن:

- 1- يرجع سبب وجود بعض أوجه الشبه الكيميائية بين المجموعة لوجود الغلاف $4f$ بمداراته الفرعية السبعة التي تتسع لـ 14 إلكترون و إمكانية انتقال الإلكترونات بينها.
- 2- حالة التأكسد الثلاثية هي أكثر حالات التأكسد شيوعاً.
- 3- إلكترونات الغلاف $4f$ لا تدخل في تكوين الروابط الكيميائية.
- 4- تعتمد الخواص الطبيعية و الطيفية و المغناطيسية للعناصر اللانثانية على إلكترونات الغلاف $4f$ و خاصة الإلكترونات المفردة [3].

II-3- مطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة

II-3-1- الخصائص الطيفية

تتميز كل ذرة بأعداد كمية أربعة و هي:

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

الذرات المعقدة هي التي تحتوي على أكثر من إلكترون، و لها عدة مصادر للعزم الزاوي و تُمثل LSJ [16].

- **الازدواج (Russell-saunders)** هو ازدواج $L-S$ و فيه يتم جمع المدار الزاوي المداري و العزم

اللفي بشكل منفصل لتشكيل العزم الزاوي الكلي [14].

- العزم الزاوي اللفي (المغزلي) الكلي S : $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$

- العزم الزاوي المداري الكلي L :

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

العزم الزاوي الكلي $J = \vec{L} + \vec{S}$:

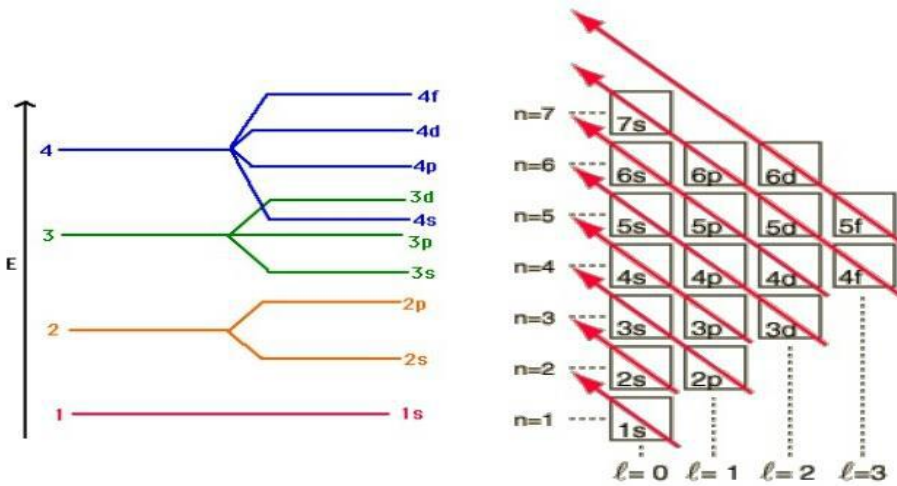
J : مجموع العزم الزاوي $|L - S| \leq J \leq |L + S|$

تعرف الحالات الذرية بالوصف التالي: L_r^{2s+1}

حيث: $L = 0, 1, 2, 3, \dots$

S, P, D, F, \dots

$\vec{L} = \sum m_l$



الشكل (II-2): طريقة التوزيع الإلكتروني و ترتيب مستويات الطاقة.

يتم تحديد التشكيل الإلكتروني للمستوي الأساسي حسب مبدأ الاستبعاد لباولي، و بتطبيق قواعد هوند أي:

• أكبر قيمة ل S

• أكبر قيمة ل L

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

$J = J_{\max} = |L + S|$ للطبقة المملوءة بأكثر من النصف.

ينص مبدأ باولي على أنه لا يمكن للإلكترونين أو أكثر في نفس الذرة امتلاك نفس قيم الأعداد الكمية الأربعة، بينما يمكن أن يشتركا في رقم واحد أو اثنين أو ثلاثة فقط .

و الترتيب الإلكتروني لها يكون كالآتي:

$$[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2 4f^n$$

- ومن أجل الايريبيوم Yb^{+3} :

$$[Xe] = 6s^2 4f^{14}$$

الترتيب الذري له

$$[Xe] = 6s^2 4f^{11}$$

الترتيب الأيوني له

قيمة L و S هي $L=3$ و $S=1/2$

الرمز L-S الموافق للترتيب $4f^{11}$ يكون ${}^2F_{5/2}$ ${}^2F_{7/2}$

- يتم تحديد المستوى الأيوني حسب قواعد هوند:

و بما أنّ الطبقة مملوءة بأكثر من النصف اذا نأخذ $J = J_{\max} = |l + s|$

و منه المستوى الأيوني لـ Yb^{+3} هو ${}^2f_{7/2}$

II - 3-2 - الخصائص اللونية

الجدول (II-2): الخصائص اللونية لأيونات العناصر الترابية النادرة.

الأيون	عدد الإلكترونات	اللون	الأيون
La^{+3}	0	عدم اللون	Lu^{+3}
Ce^{+3}	1	عدم اللون	Yb^{+3}
Pr^{+3}	2	أخضر	Tm^{+3}
Nd^{+3}	3	أحمر	Er^{+3}
Pm^{+3}	4	زهري	Ho^{+3}
Sm^{+3}	5	أصفر	Dy^{+3}
Eu^{+3}	6	زهري باهت	Tb^{+3}
Gd^{+3}	7	عدم اللون	Gd^{+3}

تمتاز أيونات العناصر اللانثانية في حالات الأكسدة الثنائية و الثلاثية و الرباعية بتلوونها بألوان مميزة، و لا

يتأثر لون المركب بإضافة أو وجود مجموعات معقدة. فهذا يدل على أنّ اللون صفة مميزة للأيون.

يعزي ظهور هذه الألوان لانتقال الإلكترونات بين مدارات الغلاف $4f$ الفرعية، تكرر الوان الأيونات من

La^{+3} إلى Lu^{+3} ، بالنسبة للأيونات الثلاثية حيث تكون الأيونات من La^{+3} إلى Gd^{+3} و من Lu^{+3} إلى Gd^{+3}

لها نفس اللون .

- الأيونات التي يحتوي غلافها على نفس العدد من الإلكترونات المنفردة في المدار $4f$ يكون لها نفس اللون.

- الأيونات الثلاثية الملونة تمتص في منطقتي الضوء المرئي و فوق البنفسجي، أما غير الملونة فنجدها تمتص في منطقة الضوء فوق البنفسجي و منطقة الأشعة تحت الحمراء [3].

II-3-3- الخواص الكيميائية

لديها قدرة عالية على تكوين المركبات المعقدة ذات شحنات موجبة، فتكون الصفة العامة لهذه المركبات هي الصفة الايونية، اذا مُعظم هذه المركبات عندما تكون في حالة الأكسدة الثلاثية فإن حجم الأيون هو الذي يتحكم في دعم هذه الصفة الأيونية [3].

II-3-4- مستويات الطاقة

يمتاز كل أيون ترابي بمخطط طاقة، و من أجل تحديد مستويات الطاقة لها يجب حل مُعادلة شرود ينغر:

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

حيث:

Ψ : دالة الموجة.

H : هاميل تونيان التفاعل.

E : طاقة المستوي من أجل أيون حر.

N : الالكترونات، و النواة شحنتها (Ze) ، و بفرض كتلتها لا نهائية نستطيع كتابة الهامل تونيان للأيون الحر H_0 على الشكل

التالي:

$$H_o = H_c + H_{el} + H_{so} \quad (2-II)$$

- H_c : هاملتونيان التشكيل في تقريب (الحقل المركزي)، و يُمثل مجموع الطاقة الحركية الممكنة للإلكترونات حول النواة، و يسمح لنا بالحصول على وضع طاقة التشكيلات الإلكترونية.

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

- H_{el} : تفاعل كولومب بين الإلكترونات في الطبقة (تنافر الإلكترونات فيما بينها)، هذا التفاعل يرفع التطابق في المستويات الإلكترونية $4f$ ، و هي تدل على المسافة بين الإلكترونات i و j :

$$H_{el} = e^2 \sum_{i>j}^N \frac{1}{\left| \begin{array}{c} \rightarrow \quad \rightarrow \\ r_i - r_j \end{array} \right|} \quad (4-II)$$

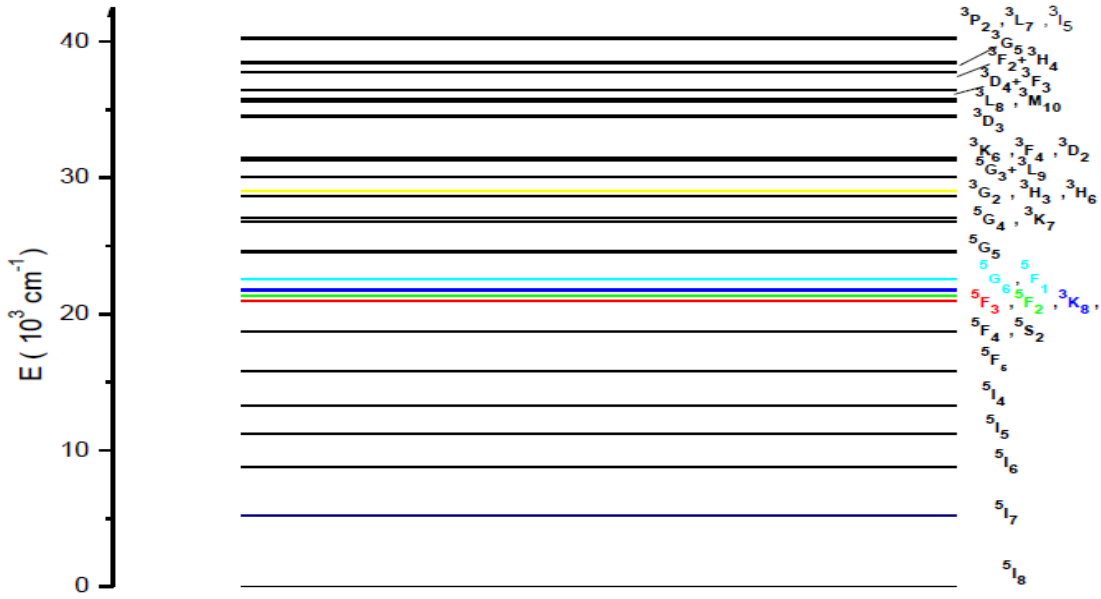
- H_{so} : يمثل التفاعل بين اللف الذاتي والعزم الزاوي المداري لكل إلكترون (ازدواج سبين - مدار)، فيعطي رفع التطابق للمستويات الثانوية من خلال الرمز الطيفي Lj^{2s+1} ، و يُحدد العدد الكمي J ، وذلك بـ $|L - S| \leq J \leq |L + S|$ فتعطي:

$$H_{so} = \lambda_i \sum_i S_i l_i \quad (5-II)$$

حيث:

λ_i : مُعاملات الازدواج سبين - مدار.

فيتم إدخال H_{so} و H_{el} في نظرية الاضطراب، و يُطبق في حالة العناصر الترابية النادرة [17].



الشكل (3-II): مخطط لمستويات الطاقة لأيون الترابي النادر Ho^{+3} .

5-3-II- قواعد الانتقاء

تتفاعل أيونات العناصر الترابية النادرة في المادة المضيفة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي، و يؤدي هذا إلى الانتقال بين مستويات الطاقة، و تحكم هذه الانتقالات قواعد الانتقاء و هي:

$$\Delta n = n_2 - n_1$$

$$\Delta l = l_2 - l_1 = \pm 1$$

$$\Delta j = j_2 - j_1 = 0, \pm 1$$

$$\Delta s = 0$$

تفاعل إلكترونات الايونات العناصر الترابية النادرة مع الحقل البوري يؤدي إلى نوعين من الانتقالات:

- تفاعلات ثنائي القطب الكهربائي.
- تفاعلات ثنائي القطب المغناطيسي.

- **انتقالات ثنائي القطب الكهربائي:** الانتقالات المسموح بها تكون أكثر شدة، و تحكمها قواعد لابورت و هي: (regles de laporte)

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta s = 0 \quad |\Delta L| \leq 2l \quad |\Delta J| \leq 2l \quad (6-II)$$

هذه القواعد تدل على أن انتقالات ثنائي القطب الكهربائي بين المستويات التي لها نفس التكافؤ ممنوعة، هذا الأمر يمنع كل الانتقالات داخل التشكيلات في الطبقة [13].

- **الانتقال ثنائي القطب المغناطيسي:** هي اقل بكثير من كثافة الانتقالات لثنائي القطب الكهربائي، و هي ايضا انتقالات مسموحة بين المستويات من نفس التكافؤ، بشرط القواعد التالية [13].

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

$$(7-II) |\Delta J| = 0, \pm 1$$

في المادة الزجاجية يمكن ان نلاحظ جميع الانتقالات.

II-4- تعريفات خطوط الطيف

هناك نوعان من التعريفات

II-4-1- تعريفات متجانسة

في العناصر الترابية النادرة هناك نوعان من الأسباب لهذا التعريف: التعريف الطبيعي للمستويات حسب

مبدأ الارتياب لهايزنبرغ، و تعريف ناتج عن الازدواج بين أيونات العناصر الترابية النادرة و المادة المضافة لها،

و ذلك من خلال كمّات من الطاقة الاهتزازية للشبكة البلورية (الفونونات) [3].

II-4-2- تعرضات غير متجانسة

في البلورات تتعلق هذه التعريضات إما بالتغير المحلي التدريجي لوسائط الشبكة أو تتعلق بوجود الشوائب، و أيضا تنتج عن تشكيل أزواج أو مجموعات عن التطعيم، إما في الزجاج هذا التعريض يرجع إلى الاضطرابات الذاتية في المادة الزجاجية و تكون التعريضات غير متجانسة لأيونات الترابية في البنية الزجاجية أكبر من تلك الموجودة في البنية البلورية [3].

II-5- تحولات أيونات العناصر الترابية النادرة الصلبة

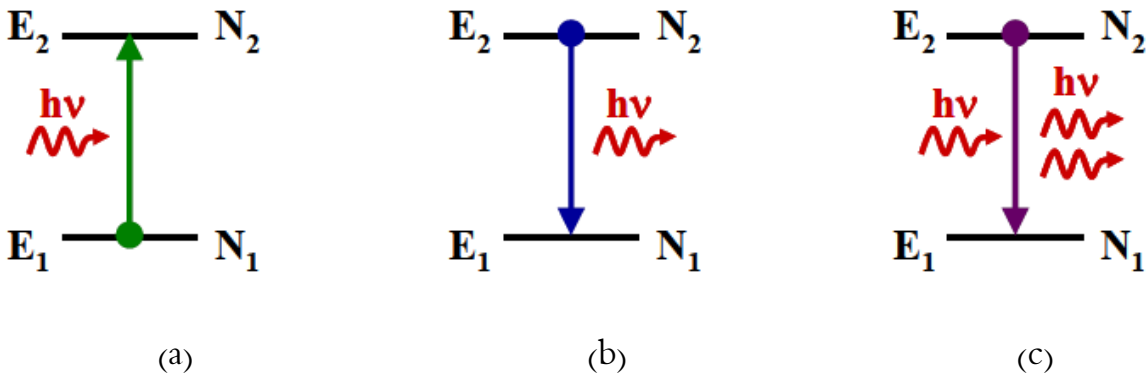
تتفاعل أيونات العناصر الترابية النادرة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي مسببة ظاهرة التضخيم البصري، و ينتج عن ذلك نوعين من التحولات الإلكترونية بين مستويات الطاقة لأيون العناصر الترابية النادرة و هما:

✓ التحول الإشعاعي.

✓ التحول غير الإشعاعي.

II-5-1- آليات إشعاعية

خلال انتشار شعاع كهرومغناطيسي في المواد، يُمكن امتصاص الفوتونات من قبل الأيونات الترابية النادرة، فيؤدي ذلك إلى انتقالها لمستويات طاقة أعلى، فالأيونات في مُستوي الإثارة تعود إلى مُستوي الاستقرار فتُعطي بذلك الفائض من الطاقة على شكل فوتون، كلُّ هذه الظواهر لديها الخصائص المشتركة امتصاص أو انبعاث فوتون [14].



الشكل (II-4): يوضح (a) الامتصاص، (b) الانبعاث التلقائي، (c) الاصدار المحثوث.

الانتقالات الإشعاعية بين مُستويين طاقيين (N_1 و N_2) تُمثل نسبة الإسكان الخاصة بالمستويين الطاقيين (E_1 و E_2) [14].

II-5-1-1- الامتصاص

و فيها تقوم ذرات المادة بامتصاص فوتونات الإشعاع المسلط عليها و تعمل طاقة هذا الإشعاع على رفع الإلكترونات من المدارات المنخفضة إلى مدارات عالية الطاقة و تصبح الذرات في حالة الاثارة. و لا يتم امتصاص من قِبَل المادة إلا اذا كانت طاقتها تزيد عن فرق الطاقة بين مدارات الإلكترونات لذرات تلك المادة [18,19].

II-5-1-2- الاصدار التلقائي

من المعروف أنه عندما يُسلط إشعاع على المادة، سوف تنهيج إلكترونات المادة و تنتقل لمستويات طاقة أعلى، و من ثم تعود إلى مستوياتها الأساسية تلقائيا دون تدخّل خارجي مع إصدار فوتونات، و الشرط اللازم لحدوث الانتقال هو أن يكون الفرق بين طاقة المستويين مُساويا إلى طاقة الإشعاع $\Delta E = h\nu$ و هي السّمة المميزة لجميع المصادر الضوئية المعروفة. تسمى هذه الظاهرة بالإصدار التلقائي و من بين خواص هذا الإصدار نجد فوتوناته غير مترابطة، أي أنّ هناك فرق في الطور بين الأطوال الموجية، و تكون مبعثرة في جميع الاتجاهات حيث لا يوجد رابط بين الأزمنة التي تجري فيها الانتقالات الإلكترونية في الذرة [18,19].

كما يُسمى مُتوسط العمر الذي تبقى فيه الأيونات في الحالة المثارة بمدة حياة الحالة المثارة، و هي عبارة عن الكمية الإحصائية التي يتم تعريفها كالتالي:

$$\tau = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} t_i \quad (8-II)$$

حيث:

N_0 عدد الأيونات في الحالة المثارة في اللحظة $t = 0$ ، و يُعرّف احتمال الانبعاث التلقائي لوحدة الزمن بمُعامل أينشتاين A_{12} كما يمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} \cdot N_2 \quad (9-II)$$

$$N_i = N_0 e^{-A_{21} \cdot t} \quad \text{حيث:}$$

II-5-1-3- الإصدار المحثوث

فيه تنتقل الذرة من المستوي الأعلى إلى المستوي الأسفل، و ذلك عندما يمرُّ بها فوتون طاقته تُعادل الفرق بين المستويين الطاقويين، و يتميز هذا الإصدار المحثوث بانبعاث فوتون جديد، فظلا عن الفوتون الأصلي و يكون للفوتون المحثوث نفس طاقة الفوتون الأصلي، أي له نفس التردد و طول الموجة، لذا يُقال أنهما مترابطان [18]. و يكون الفوتون المتحرر حديثا من الذرة المثارة يمكن له أن يصطدم بذرة مثارة أخرى مُباشرة، فيسبب خللا في حالتها المستقرة و يَحْتُثها قسريا للعودة إلى حالتها المستقرة و ذلك قبل $(10^{-8} s)$ فلا تلبث أن تُطلق فوتوناً له نفس طاقة الفوتون الأصلي و بنفس الطور و طول الموجة، و تُواصل الفوتونات انتشارها معاً على نفس المنوال في نظام مُتتابع، و هذه العملية هي أساس عمل شعاع الليزر [16،20،19].

A_{21} : احتمالية حدوث إصدار تلقائي يمكن التعبير عنه بـ :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} N_1 \quad (10-II)$$

B_{12} : احتمالية حدوث امتصاص محثوث يمكن التعبير عنه بـ :

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{12} N \rho(\nu) \quad (11-II)$$

B_{21} : احتمالية حدوث إصدار محثوث يمكن التعبير عنه بـ

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}N_2\rho(\nu) \quad (12-II)$$

تمثل المعادلات الثلاثة الحالات المختلفة التي يمكن من خلالها أن يتفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع ذرات

المادة، و ذلك في حالة التوازن الحراري عند درجة حرارة T ، و في الأخير نحصل على:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\rho(\nu)B_{12}}{A_{21} + \rho(\nu)B_{21}} \quad (13-II)$$

حيث أنّ المعادلات الثلاثة الأولى تم اشتقاقها تحت شروط التوازن الحراري، لهذا فإن مُعادلة ماكسويل بولت زمان

مُحققة:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-h\nu/KT} \quad (14-II)$$

و بمقارنة آخر مُعادلتين نجد:

$$\frac{g_2}{g_1} e^{-h\nu/KT} = \frac{B_{21}\rho(\nu)}{A_{21} + B_{21}\rho(\nu)} \quad (15-II)$$

و منه تدعى المعادلة الأخيرة بمعادلة أينشتاين لإشعاع الجسم الأسود و هي كالتالي:

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{B_{12}}{B_{21}} \cdot \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1 \right)} \quad (16-II)$$

II-5-2- آلية غير إشعاعية

يُمكن للذرة أن تنتقل من المستوي المثار E_2 إلى المستوي الأساسي E_1 دون أن تُشع موجات كهرومغناطيسية، هذا الانتقال يُمكن أن يُسبب استرخاء غير مُشع للذرة، و يعود هذا الفرق في الطاقة للانتقال بين المستويين على شكل فونونات، و تُكوّن طاقة ذبذبات الشبكة المكّمة، و عادة ما يُمثّل الانتقال إزاحة موجية في المادة بانتقال فونون واحد أو أكثر، و هو يحمل طاقة قدرها $hw = h\nu$ و كمية الحركة $\hbar K$ ، كما تُقدر طاقة الفونون الواحد بالقيمة $1ev$ ، طاقة الانتقالات الإلكترونية بين الحالة المثارة و الحالة الأساسية أعلى بكثير من طاقة الفونونات، و بالتالي فإن الاسترخاء غير الإشعاعي بواسطة الفونونات يتعلق بالفرق الطاقوي بين مُستويات الانتقال [22،21]:

$$W_{MP} = W_0 [n(\nu) + 1]^P \quad (17-II)$$

حيث:

P : عدد الفونونات اللازمة لملاً فجوة الطاقة بين المستويات.

W_0 : احتمال الانتقال عند OK بحيث:

$$W_0 = B.e^{-a\Delta E} \quad (18-II)$$

ΔE : هو فرق الطاقة بين المستويات الانتقالية.

$a(cm)$ و $B(s^{-1})$ ثابت موجبة مميزة للشبكة و تتعلق بأيونات العناصر الترابية النادرة أو بمُستويات الطاقة المعتبرة، و $n(\nu)$

هو عدد بوز حيث:

$$n(\nu) = \frac{1}{e^{h\nu/KT} - 1} \quad (19-II)$$

إنَّ احتمالية الانتقال غير الإشعاعية تزداد مع زيادة درجة الحرارة، و بالتالي تتناقص بسرعة عندما يتزايد عدد

الفونونات اللازم $P = \Delta E/h\nu$ ، و هي تختلف من مادة إلى أخرى، و ذلك لأن أنماط الاهتزاز هي الأخرى

تختلف من مادة الى أخرى، و بشكل عام تأثير هذه التفاعلات يُؤدي إلى تغيير الإسكان في المستويات، إذ يُمكن

كتابة هذا التغير بسبب الاسكان في المستويات، كما يُمكن كتابة هذا التغير بسبب الانتقالات غير المشعة

بالصيغة التالية: [22،20].

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_{nr}} \quad (20-II)$$

حيث:

τ_{nr} : ثابت زمني مُميز يُعبر عن مدى الحياة غير المشعة و تعطى عبارته كالتالي:

$$\tau_{nr} = \frac{1}{W_{nr}} \quad (21-II)$$

و في الأخير يُمكننا تعريف مدى الحياة الإجمالية للانتقالات المشعة و غير المشعة كالتالي:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (22-II)$$

6-II- المردودية الكمية

هي النسبة بين فترة الحياة المقاسة تجريبيا و فترة الحياة الإشعاعية، لذا يجب اختيار المادة المضافة بحيث تكون فترة حياة

المستوي المثار لأيون النشط كبيرة جدا [12].

II-7- الخلاصة

سلطنا الضوء في هذا الفصل على أساسيات التحليل الطيفي لأيونات العناصر الترابية النادرة في وسط صلب، من حيث التركيب الإلكتروني ومستويات الطاقة و آليات تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع أيونات العناصر الترابية النادرة بحيث ينتج هذا التفاعل ثلاث ظواهر أساسية و هي: الامتصاص و الانبعاث التلقائي و الانبعاث المحثوث، و توجد آليات أخرى الخاصة بالانتقال غير الإشعاعي، كما أشرنا إلى المردودية الكمية و بإضافة المواد الزجاجية لهذه العناصر الترابية النادرة فتصبح عناصر منشطة. لذا سنقدم الفصل القادم الزجاج المطعم ببعض أيونات الترابية النادرة و ذلك لاستغلالها في تطبيقات الليزر.

الفصل الثالث

الزجاج المطعم بالأيونات

الترابية النادرة

III-1- مقدمة

استخدام الزجاج في التنشيط الضوئي هو موضوع الأبحاث في العقد الماضي، فالزجاج يصبح نشط عندما يطعم بكميات صغيرة من الأيونات المضيفة، مثل أيونات العناصر الترابية النادرة و التي لديها العديد من الانتقالات الضوئية في مجموعة واسعة من الأطوال الموجية من الأشعة فوق بنفسجية إلى الأشعة تحت الحمراء، يمكن للمواد المضيفة التي يتم وضعها مع الأيونات النشطة تغيير في خصائصها.

و سنوضح ذلك من خلال هذا الفصل مع إبراز أهم الشروط والعوامل التي تتحكم في عملية التطعيم.

III-2- المادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة

إنّ التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر الأرضية النادرة يكون ضمن مدار $4f$ و الذي يلعب دورًا مهمًا في إكسابها لعدد من الخصائص الفريدة، و يمكن تصنيف المواد المضيفة للعناصر الترابية النادرة إلى مجموعتين رئيسيتين هما : زجاجية و مواد صلبة بلورية هذه المواد يجب أن تكون لها خصائص بصرية جيدة و كذلك خصائص ميكانيكية و حرارية مناسبة، لمقاومة ظروف عملية التطعيم، و كذلك الأخذ بعين الاعتبار حجم ذرات الأيونات النشطة، و خصائصها الطيفية بطريقة مثالية تتوافق مع أيونات المادة المضيفة، و مقارنة الفرق بين مستويات الطاقة للأيونات النشطة، و التردد الأقصى لاهتزاز الشبكة للمادة المضيفة (فونون) و بإضافة الأيونات النشطة بكميات كبيرة قد تؤثر على خصائص المادة المضيفة، فإضافتها للمواد الصلبة البلورية أو الزجاجية، تكون بكميات صغيرة جدًا لتفادي تلك التأثيرات الجانبية [17].

حيث يعتبر الزجاج مضيف جيد لأيونات العناصر الترابية النادرة، وذلك لقابليته على التكيف من ناحية الشكل و الحجم و الخصائص البصرية الممتازة، و كذلك وجود مرونة في تغيير بعض خواصه الفيزيائية، و خاصة قرينة انكساره حيث هي التي يمكنها تغييرها من حوالي 1.5 إلى 2.0، كما يمكن ضبط معامل التغير الحراري، لكي نتحصل على فجوة بصرية مستقرة حراريًا [23]، و يتميز أيضا بمعامل ربح ثابت في أطوال موجية مختلفة، بسبب التعريض الغير متجانس لشريط الامتصاص و الانبعث و له قدرة تخزين كبيرة للطاقة مقارنة مع المواد البلورية [17].

تُشكل أيونات العناصر الترابية النادرة رواسب في أغلب المواد الصلبة [24]، 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 كالمقطع الفعال، خطوط الامتصاص و الانبعاث، مدة الحياة الخ. عند بلوغ درجة حرارة الانتقال الزجاجي تنتج طاقة الفوتونات في الشبكة الزجاجية و هي تختلف من نوع إلى آخر [25].

الجدول (III-1): الطاقة القصوى للفونون في بعض أنواع من الزجاج [24].

طاقة الفونون cm^{-1}	نوع الزجاج
1200	الفوسفات
1100	السيليكاتي
750	TeO_2 التيلوريت
590	ZBLAN
500	الفلورايد
350	كالكوجيني

III-3 التأثير على خصائص الاستضاءة

عند تطعيم مادة زجاجية بأيونات العناصر الترابية النادرة تظهر عدة تأثيرات على الخصائص الطيفية في المقطع الفعال، خطوط الامتصاص و الانبعاث، تفاعل أيون -أيون، أو تفاعل أيون - مادة مضيفة، فمدة حياة الاستضاءة للأيونات الترابية النادرة تكون ما بين 10^{-3} - 10^{-6} ms (نظريا) أما مدة حياة الاستضاءة تجريبياً تكون أقل من ذلك بكثير [17].

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

هو التأثير الذي يُقلل من كفاءة الاستضاءة و تحدث عند ارتفاع تركيز الأيونات النشطة و منه يؤدي إلى نقصان زمن الحياة للحالة المثارة بسبب تفاعل أيون - أيون حيث يعتمد هذا التفاعل بشكل كبير على نوع المادة المضيفة، حيث تعطى عبارة حياة الاستضاءة بدلالة التركيز ب [17،25] :

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

حيث :

τ_{obs} هي مدة حياة الاستضاءة عند انعدام الاستضاءة.

ρ تركيز التطعيم.

Q هو تركيز الإطفاء الذاتي.

P هو اس نوعي [25].

III-3-2 - التفاعل مع الفونونات

نقل الطاقة لا يكون للأيونات المجاورة فقط بل جزء منها يعطى للفونونات، الأمر الذي يؤدي إلى فقدان الطاقة، إنَّ الاسترخاء الغير إشعاعي بواسطة الفونونات هو عملية متعددة الفونونات هذا النوع من العمليات يظهر عندما يكون عدد محدود من الفونونات اللازمة من أجل عبور فرق طاقي بين الحالة الأساسية و الحالة المثارة لأيونات العناصر الترابية النادرة [17،24].

III-3-3- تفاعلات ايون -ايون

تحدث عند زيادة تركيز أيونات العناصر الترابية النادرة، إما من أجل نفس النوع و أكثر، مما يؤدي إلى انخفاض مدة الحياة للمستويات الطاقية مقارنة مع مدة حياة هذه المستويات عندما يكون الأيون معزول [17].

III-3-4- تأثير OH^-

تتواجد مجموعات OH^- داخل المادة التي تؤدي إلى انخفاض إسكان المستويات في الحالة المثارة، و بالتالي تسبب في انطفاء الاستضاءة [17].

III-4- التضخيم الضوئي و الليزري

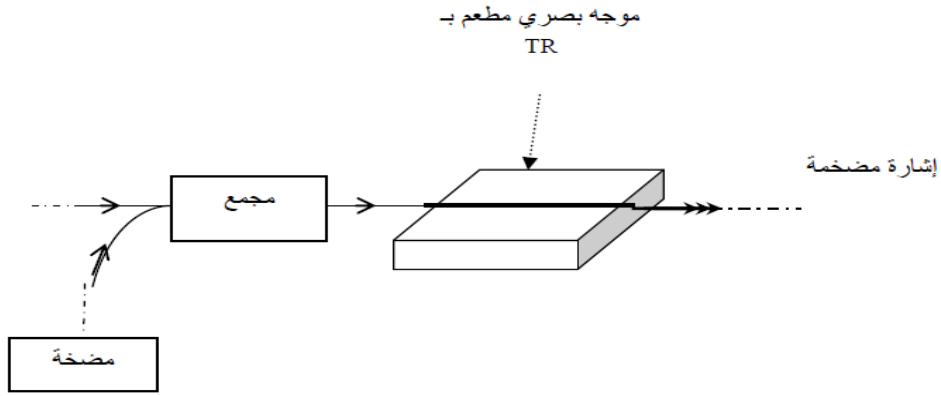
III-4-1- التضخيم الضوئي

من أجل إحداث انقلاب تعداد لا بد من إعطاء كمية من الطاقة الخارجية للنظام و هذا ما يسمى بالضخ Pompage، فإن الضخ هو مجموعة التقنيات التي تسمح بتحقيق شرط انقلاب التعداد.

و يمكن إنجازه بعدة الطرق تبعاً لنوع الليزر، مثلاً: تفريغ كهربائي لليزر الغازي، فرق في التوتر بالنسبة لليزر نصف الناقل الخ [26،27].

تكون المكونات الأساسية للتضخيم الضوئي كالتالي :

- موجه بصري مطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة.
- مضخة التي تحقن في الموجه البصري بواسطة مجمع.
- الليف البصري و ينتج عنه انعكاس سكاني للإلكترونات أي يكون عدد الفوتونات التي تخرج من الموجه البصري أكبر من الفوتونات التي دخلت إليه [27].



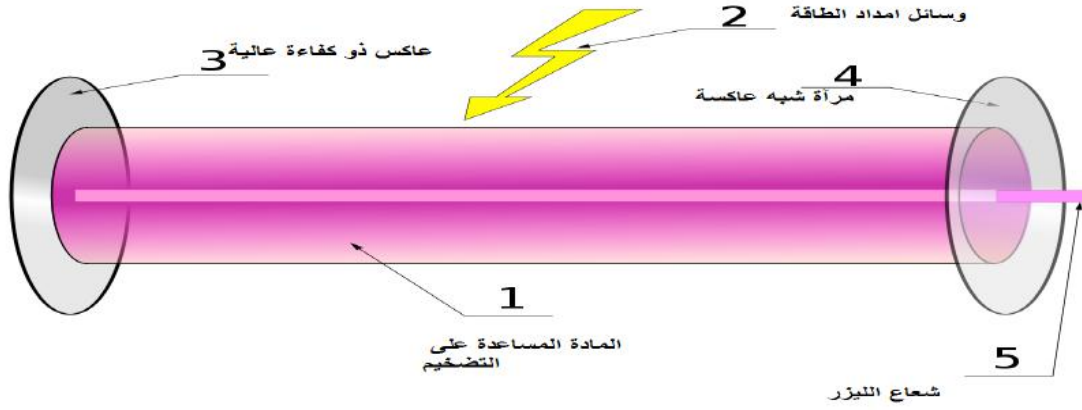
الشكل (III-1): رسم تخطيطي لمبدأ التضخيم الضوئي [14].

III-4-2- الليزر

III-4-2-1- المكونات الأساسية لليزر

يتكون جهاز الليزر في الحالة الصلبة من ثلاثة عناصر أساسية:

- **الوسط الفعال** : هي المادة التي تكون مسؤولة عن توليد الليزر و التي تمتلك التوزيع العكسي .
- **المصدر المهيج** : و يُقصد به مصدر الطاقة الذي يجهز ذرات الوسط الفعال بالطاقة للحصول على التوزيع العكسي .
- **المرنان** : يتكون من مرآتين متقابلتين و تكون إحداها عاكسة كلياً و الأخرى عاكسة جزئياً أي تسمح بنسبة معينة من الضوء بالنفوذ خارج المرنان [28].



الشكل (III-2): رسم تخطيطي يوضح المكونات الأساسية لليزر [18].

III-4-2-2- شروط الانبعاث الليزري

للحصول على أشعة الليزر من الضروري توفر ثلاث شروط أساسية هي :

III-4-2-2-1- الانبعاث الحثي

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

العليا، و الذرات التي تكون في حالة تهييج أي في مستويات طاقة عليا تنبعث الفوتونات تلقائيا، للتخلص من حالة التهييج

أي الطاقة الزائدة و للنزول لمستويات طاقة أقل و مثل هذه العملية تكون عشوائية، الفوتونات المنبعثة لا تكون مرتبطة مع

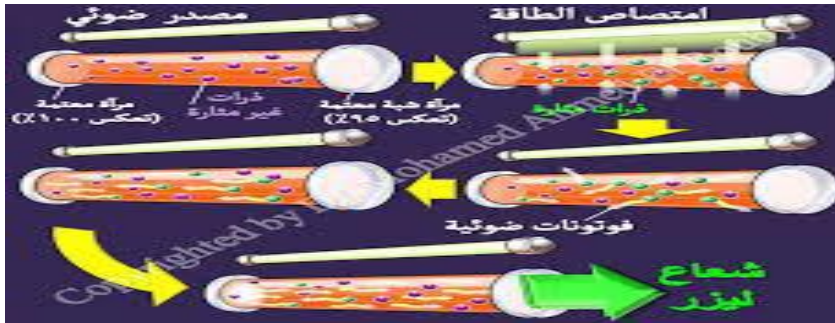
بعضها البعض [18].

III-4-2-2-2- التعداد المعكوس

يتطلب أشعة الليزر على زيادة عدد الذرات في مستويات الطاقة العليا، أي زيادة تعدادها عن الحالة الطبيعية فيها، باستخدام طاقة خارجية مثلا، و عندما يكون عدد الذرات في مستويات الطاقة العليا أكثر من عدد الذرات في مستويات الطاقة الدنيا، نستطيع القول بأنه حصل انقلاب في التعداد و هو ما يسمى بالتعداد المعكوس [18،28].

III-4-2-2-3- التكبير الضوئي

عندما تجر مجموعة من الذرات أو الجزيئات لتكون في وضع متهيح، أي تملك طاقة عليا بمعنى آخر الحصول على تعداد كثيف في مستويات الطاقة العليا فإن انبعاث فوتون مفرد خلال انتقال الذرة أو الجزيئة إلى مستوى أقل سوف يحثُ غالبية الذرات الأخرى الموجودة في نفس مستويات الطاقة للانتقال و بعث الطاقة الزائدة على شكل فوتون [18].



الشكل (III-3): يوضح شروط الانبعاث الليزري.

III-4-3- الربح

هو النسبة بين شدة الإضاءة الناتجة عند خروج شعاع الليزر على شدة الإضاءة عند دخول الشعاع للوسط و في حالة وجود موجة كهرومغناطيسية، و الذرات ذات المستويين 1 و 2 لهما الإسكان على التوالي N_1 و N_2 ، و توزيعها الطيفي للانتقال من 2 نحو 1، فإن تغير الشدة الضوئية I بدلالة اتجاه الانتشار، تعطى بالمعادلة التالية [29]:

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

استعملنا هنا التقريب الذي يعتبر أنَّ كثافة التوزيع المعكوس للإسكان $(\sigma_{12}N_2 - \sigma_{12}N_1)$ تكون ثابتة في وسط التضخيم،
بمعاملة المعادلة (2-III) نحصل على :

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

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

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

و لدينا $N = N_2 - N_1$ ، و منه الريح يكون كالتالي:

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

حيث : l هو طول العينة التي يجتاها الضوء.

بما أنَّ الضوء الواقع في الوسط الفعال ليس موزع بالتساوي، و كذلك توزيع الايونات النشطة في أيضا، يمكننا إدخال عامل الحجز Γ ، و يتم التعبير عن الريح بواسطة المعادلة التالي :

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

و بالتالي من أجل زيادة الريح، لابد من زيادة معامل الريح γ ، و التقليل من الضياعات α ، و هناك ملاحظة أخرى و هي أنه يمكن الحصول على نفس الريح عن طريقة تركيز مرتفع أو عن طريق طول كبير للمضخم [29].

و يعطى الريح بديسيبل "decibels" بالعلاقة :

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

فالريح هو :

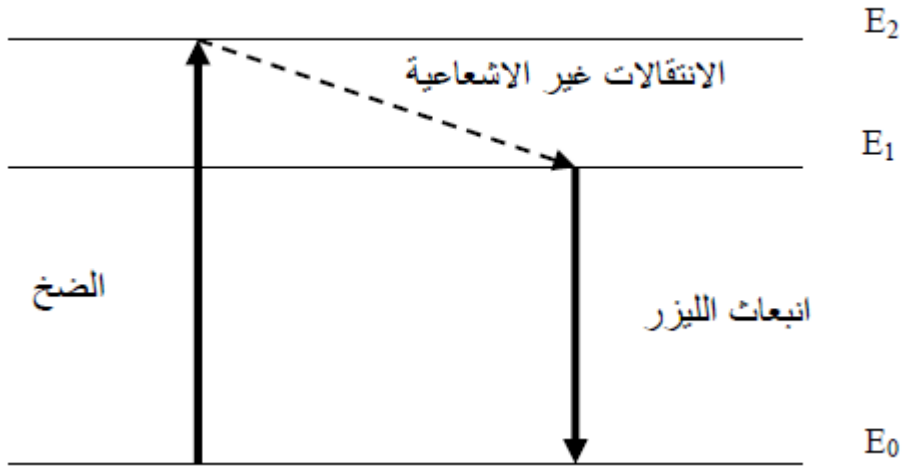
$$G_{dB} = 4.34 [(\Gamma \gamma(v) - \alpha)L] \quad (8-III)$$

III-5- أصفاف الليزر

هناك نوعان من الأصناف التي تُستخدم في توليد الليزر هما :

III-5-1- ليزر المستويات الثلاثة

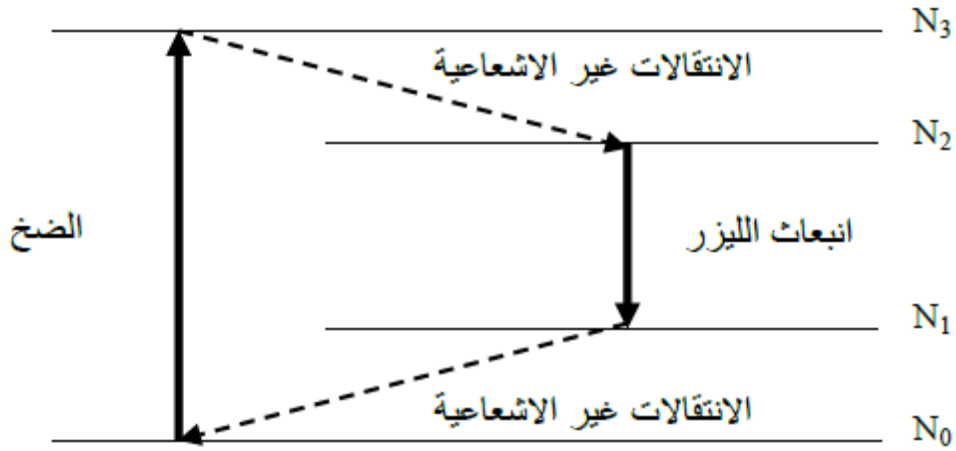
في هذا الليزر تشارك في العملية ثلاث مستويات هي المستوي الأرضي N_0 و المستويان المثييجان N_1 و N_2 ، يتميز المستوي N_1 بأن لديه فرق طاقة على المستوي N_0 كبير نوعاً ما، أما المستوي N_2 يتميز بأن لديه عمر مستوي صغير جداً و هذا يعني أنّ الذرة تبقى في المستوي N_2 فترة قصيرة جداً مقارنة مع باقي المستويات و من ثم تنتقل بشكل أو بآخر إلى المستوي N_1 ، و للانتقال بين المستويين من N_2 إلى N_1 يكون سريع جداً و هذا ضروري لعمل الليزر [23].



الشكل (III-4): نظام ذو ثلاث مستويات طاقة [18].

III-5-2- ليزر المستويات الرباعية

تشارك في هذا الصنف من الليزر أربع مستويات للطاقة هي المستوى الأرضي N_0 ، والمستويات المثيجة N_1, N_2, N_3 ، و يكون الضخ من المستوى N_0 إلى المستوى N_3 ، بينما الفعل الليزري يحدث ما بين المستويين N_2 و N_1 في حالة التوازن الحراري و قبل بدأ عملية الضخ يكون عدد الذرات الموجودة في المستويين N_2 و N_1 قليل جداً و يمكن إهماله و ذلك بسبب فرق الطاقة على المستوى الأرضي N_0 ، يحصل لضخ من المستوى N_0 إلى المستوى N_3 بواسطة المصدر المهيج، و يملك المستوى N_3 عمراً قصيراً جداً مما يجعل انتقال الذرات إلى المستوى N_2 مسرعاً جداً، و يكون هذا الأخير لديه عمر طويل جداً نسبياً مما يُسهل عملية التوزيع العكسي أي يكون عدد الذرات في المستوى N_2 أعلى بكثير منها في المستوى N_1 (يكون فارغاً في البداية لبعده عن المستوى الأرضي و كذلك قصر عمر المستوى مما يسهل تفرغه سريعاً)، و في النهاية نحصل على الفعل الليزري بين المستويين N_2 و N_1 [23].



الشكل (III-5): نظام ذو أربع مستويات طاقة [18].

III-6- طيف الامتصاص

يُمكن حساب المقطع الفعال للامتصاص عند أطوال موجية مختلفة انطلاقاً من طيف الامتصاص، هذا الطيف يتم قياسه باستخدام مطياف مزدوج الحزمة، و ذلك بإرسال شعاع من الضوء الأبيض إلى موحد اللون (spectrophotometre a doubles faisceaux)، فيتم فصلها إلى شعاعين بشدة متساوية: حزمة واردة شدتها $I_0(\lambda)$ ، و حزمة واردة تمر من خلال العينة شدتها $I(\lambda)$ ، تعطى الكثافة الضوئية [17]:

$$(9-III)$$

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

شدة الضوء الممتصة تعتمد على معامل الامتصاص α و سمك المواد التي يجتازها الشعاع dl

$$\frac{dl}{I} = -\alpha \cdot dl \Rightarrow I = I_0 \exp(-\alpha \cdot l) \quad (10-III)$$

معامل الإمتصاص α وحدته cm^{-1} ، و يعبر عنه بدلالة الكثافة الضوئية DO وفقاً للعلاقة التالية [8]:

$$\alpha = \frac{\ln 10}{x} \cdot DO \quad (11-III)$$

و نستنتج المقطع الفعال للامتصاص [30]:

$$\sigma_0(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N_0} = \frac{2,3 \cdot DO}{N_0 \cdot x} \quad (12-III)$$

حيث N_0 هو تركيز الأيونات العناصر الترابية النادرة $TR(ions \cdot cm^{-3})$ والمعطى بالعلاقة التالية:

$$N_0 = \frac{(TRmol\%) \rho \cdot N_A}{M} \quad (13-III)$$

ρ : الكثافة الحجمية للعينة $(g \cdot cm^{-3})$ ، N_A : عدد أفوجادرو، M : الكتلة المولية للمادة $(g \cdot mol^{-1})$.

III -7- نظرية جود - اوفلت Judd - Ofelt

نظرية جود - اوفلت (1962)، تسمح بتحديد الوسائط الطيفية للزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة، مثل احتمالية الانتقال الإشعاعي بين مستويين طاقيين، مدة حياة الحياة المثارة، و تعتمد هذه النظرية على دراسة عصابات الامتصاص للأيون الترابي النادر، من اجل تحديد قوى الاهتزاز لثنائي القطب الكهربائي DE، أو ثنائي القطب المغناطيسي DM للانتقال بين المستويين، هذه القوى يتم تحديدها تجريبيا من طيف الامتصاص، و تعتمد هذه النظرية على قواعد الانتقاء [12] :

- في حالة انتقالات ثنائي القطب الكهربائي، الانتقالات المسموحة هي :

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

$$\Delta J \leq 2l \quad \Delta L \leq 2l$$

- في حالة انتقالات ثنائي القطب المغناطيسي، الانتقالات المسموحة :

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

III -7-1- قوى الانتقال وقوى الاهتزاز

قوى الانتقال بين عنصري ستارك يرمز لها ب $S(J, J')$ ، يعرف بأنه عنصر المصفوفة لمربع مؤثر الانتقال لثنائي القطب

الكهربائي DE أو ثنائي القطب المغناطيسي (DM) :

$$S_{ed}(J, J') = |\langle J | DE | J' \rangle|^2 \quad (14-III)$$

$$S_{md}(J, J') = |\langle J | DM | J' \rangle|^2 \quad (15-III)$$

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

$$S_{ed,md}(J, J') = \sum S_{ed,md}(J, J') \quad (16-III)$$

قوى الاهتزاز تعرف [12]:

$$f(J, J') = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h(2J+1)n^2 \lambda} [\chi_{ed} S_{ed}(J, J') + \chi_{md} S_{md}(J, J')] \quad (17-III)$$

حيث $\chi_{md} = n^3$ و $\chi_{ed} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ ، هما التصحيحين للحقل المحلي حول الأيونات الترابية النادرة، m_e هي كتلة الإلكترون ، c سرعة الضوء في الفراغ، n قرينة الانكسار في الوسط ، h ثابت بلانك و λ الطول الموجي لمتوسط الانتقال .

III -7-2- حساب قوى الانتقال

قيم قوى الانتقال S_{md} و الاهتزاز f_{md} في انتقالات ثنائي القطب المغناطيسي، لا تعتمد على المادة المضيفة، بل تعتمد على الأيون الترابي النادر فقط . و تعرف قوة الانتقال التحريبية S_{md} بالعلاقة التالية [17]:

$$S_{md} = \left(\frac{h^2}{4\pi m_e c} \right) \left| \langle J \| L + 2S \| J' \rangle \right|^2 \quad (18-III)$$

$| \langle J \| L + 2S \| J' \rangle |$: مؤثر عنصر المصفوفة، يتعلق فقط بأيونات الترابية النادرة والانتقال $| J \rangle \rightarrow | J' \rangle$ ولدينا [15]

$$J = J': \left\{ \begin{array}{l} | \langle J \| L + 2S \| J' \rangle | = g\hbar [J(J+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}} \\ g = 1 + \left\{ \frac{[J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \right\} \end{array} \right\} \quad (19-III)$$

$$J = J-1: | \langle J \| L + 2S \| J-1 \rangle | = \hbar \left\{ \frac{[(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)]}{4J} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (20-III)$$

$$J = J+1: | \langle J \| L + 2S \| J+1 \rangle | = \hbar \left\{ \frac{[(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J-S)(S+L-J)]}{4(J+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (21-III)$$

وفقا لنظرية جود-أوفلت، قوى الانتقال لثنائي القطب الكهربائي بين مستويين $| J' \rangle$ و $| J \rangle$ تعطى عن طريق المعادلة [17]:

$$S_{ed}^{calc} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left| \langle J' \| U^{(k)} \| J \rangle \right|^2 \quad (22-III)$$

Ω_k هي معاملات تعكس تأثير المادة المضيفة على احتمالية الانتقالات الإشعاعية، و هي معروفة تحت اسم وسائط جود - اوفلت "Judd - Ofelt"، $U^{(k)}$ تمثل قيم المصفوفة لمكونات المؤثر التنسوري المختزل operateur tensoriel (l'reduit)، و هي قيم ثابتة مستقلة عن المادة المضيفة، تتعلق بعنصر التطعيم [31].

يمكن التعبير عن f_{mes} اعتماداً على معامل الامتصاص $\alpha(\lambda)$ في الطول الموجي λ عن طريق المعادلة:

$$f_{mes} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} \quad (23-III)$$

$$f_{mes} = f_{ed}^{mes} + f_{md}^{mes} \quad (24-III) \text{ حيث}$$

$$f_{ed}^{mes}(J, J') = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - f_{md}^{mes} \quad (25-III) \text{ و أيضا}$$

و يكون لدينا :

$$S_{ed}^{mes}(J, J') = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[\frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - S_{md}^{mes} \right] \quad (26-III)$$

في هذا العمل استندنا إلى نظرية جود - اوفلت باستعمال برنامج الماتلاب الذي يحسب قيم Ω_k ، و مختلف المعايير

الطيفية، احتمالية الانتقال الإشعاعي، مدة الحياة الإشعاعية، و المقاطع الفعالة .

III - 8 - مراحل مختلفة من الحساب

نضع :

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

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

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

$$c = \begin{pmatrix} c_1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 & c_i & 0 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & c_q \end{pmatrix} = \xi \times \begin{pmatrix} \lambda_1^{-1} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \lambda_1^{-1} & 0 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \lambda_1^{-1} \end{pmatrix} = \xi \times c' \quad \text{و أيضا :}$$

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

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

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

قيم الوسائط Ω تعطى بمعادلة المصفوفة التالية :

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

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

$$A' = C \times A \quad \text{و}$$

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

للحصول على قيم Ω_k نقوم بحساب قوة الاهتزاز باستخدام المعادلة (III-17).

• جودة التعديل

تقييم مدى صحة هذه الوسائط و التي تعطى عبارتها بواسطة :

(III-27)

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

حيث q هو عدد العصابات الطيفية المحللة و p هو عدد مجهول في هذه الحالة p=3

• احتمالية الانتقالات الإشعاعية

وسائط جود - اوفلت نحصل عليها بالمقارنة بين قوة الاهتزاز المقاسة f_{mes} و النظرية f_{calc} ، لحساب قوة الانتقال بين

الحالتين J و J' نستخدم المعادلة (III-22). و احتمالية الانتقال الإشعاعي تعطى بالمعادلة :

$$A_{rad}(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] S_{ed} \quad (28-III)$$

حيث : $\frac{n(n^2+2)^2}{9}$ هو تصحيح الحقل المحلي في الحالة الأساسية J و المثارة J' .

n هي قرينة الانكسار عند الطول الموجي للانتقال و S_{ed} هي القوة الانتقالية لثنائي القطب الكهربائي التي يعبر عنها بالمعادلة (22-III).

• نسبة التفرع

يمكن الحصول عليها من احتمالية الانتقالات الإشعاعية A_{rad} وفق المعادلة التالية:

$$\beta = \frac{A_{rad}(J, J')}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')} \quad (29-III)$$

• مدة الحياة الإشعاعية

مدة الحياة الإشعاعية τ_{rad} للمستوي J تُعطى بالعلاقة :

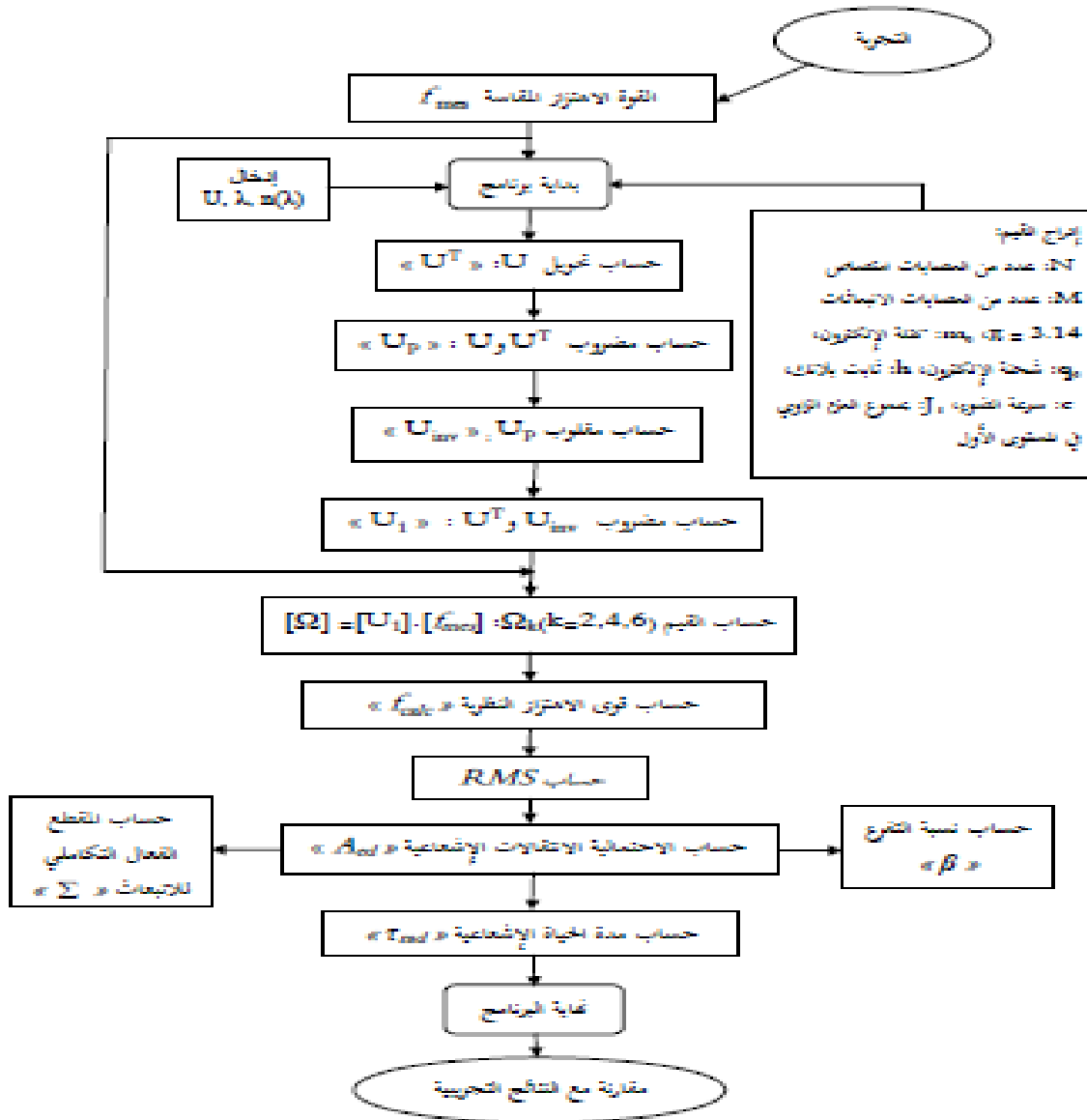
$$\tau_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')} \quad (30-III)$$

• المقطع الفعال التكاملي للانبعث

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

$$\sum = \frac{\lambda^2}{8\pi cn^2} A_{rad}(J, J') \quad (31-III)$$

عندما تكون قيمة المقطع الفعال التكاملي للانبعث قريبة أو أكبر من 10^{-2} m هذا يعني إمكانية حدوث فعل الليزر [32].



مخطط (III-31): يوضح طريقة حساب الوسائط الطيفية، احتمالية الانتقال الإشعاعي، مدة الحياة،....، باستعمال

برنامج الماتلاب.

III-9- الخلاصة

يعتبر الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة من افضل المواد الليزرية، و ذلك لقابليته على التكييف من ناحية الحجم و الشكل و تكافؤ الذرات بطريقة مثالية، حيث يمكننا الحصول على أفضل المواد الزجاجية المطعمة بالعناصر الترابية النادرة عن طريق دراسة الوسائط الطيفية للثنائية المادة المضيفة – أيون التطعيم بواسطة نظرية جود اوفلت (Judd- Ofelt)، سنتطرق في الفصل القادم إلى حساب و سائط نظرية جود اوفلت.

الفصل الرابع

تعيين الوسائط الطيفية لزجاج

NPPB4

IV-1- مقدمة

لا تزال الدراسات جارية لإيجاد أفضل المواد المضيفة للعناصر الترابية النادرة، و تحديد الوسائط الطيفية (المقاطع الفعالة للامتصاص والانبعاث، فترة الحياة، احتمالية الانتقال... إلخ) له دور مهم جدًا من أجل تطوير المركبات الضوئية المطعمة بالعناصر الترابية النادرة.

يُعتبر الزجاج مرشحاً جيداً لهذه التطبيقات نظراً لقابليته للتشكيل في قطع كبيرة و تجانسه الضوئي، و من بين أنواع الزجاج نجد أنّ الزجاج الهالوجيني- فوسفاتي المطعم بالعناصر الترابية النادرة الذي كان و لا يزال محورياً للعديد من البحوث و الدراسات الطيفية، كما أنّ تحديد الوسائط الطيفية لأيونات العناصر الترابية النادرة مهم للغاية في اختيار نوع الزجاج من أجل هذه التطبيقات.

في هذا الفصل سنقوم بتعيين الوسائط الطيفية لزجاج هالوجيني- فوسفاتي ثنائي التطعيم هولميوم-ايتربيوم.

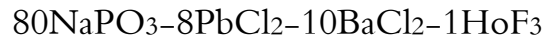
IV-2- التطعيم الثنائي Yb^{+3}/Ho^{+3}

يتميز أيون الهولميوم Ho^{+3} بعصابة انبعاث عريضة و مقطع فعال للانبعاث كبير و زمن حياة كبير للمستوي المثار 5I_7 عند الانتقال $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$. يتم الحصول على انبعاث ليزري لنظام الهولميوم عند $2\mu m$ بطريقتين أساسيتين، الأولى يتم ضخ ليف بصري مطعم بـ Ho^{+3} بواسطة ليف بصري سيليكاتي مطعم بـ Yb^{+3} (طول موجة $1.03\mu m$) و لكن تبين أنّ هذه الطريقة غير فعالة و ذلك لصغر المقطع الفعال للامتصاص بالإضافة إلى الأخذ بعين الاعتبار مصادر الضخ، بالنسبة للطريقة الثانية فإن الليزرات الثنائية LD المتوفرة تجارياً ($AlGaAs$ (800 nm) و ($InGaAs$ (980 nm) لا يمكن أنّ تستعمل نظراً لأن Ho^{+3} لا يملك عصابات عند هذه الأطوال الموجية، و لقد اقترح تطعيم Ho^{+3} بأيونات Yb^{+3} من أجل الحصول على عصابة امتصاص فعالة و تحويل الطاقة الممتصة بواسطة هذه الأيونات إلى الهولميوم، إنّ إضافة Yb^{+3} تُظهر إيجابيات واضحة.

IV-3- تركيبة الزجاج المدروس

الزجاج المدروس هو عينة من زجاج هالوجيني- فوسفاتي ثنائي التطعيم $Ho^{+3}-Yb^{+3}$ ذو الصيغة المولية $80NaPO_3-8PbCl_2-10BaCl_2-1HoF_3-YbF_3$ ، حيث نسبة التطعيم بأيون الهولميوم (Ho^{+3}) هي 1% و بتركيز N_0 قيمته $1,42.10^{20}$ ions/cm³، الايتريوم Yb^{+3} بنسبة قدرها 1%، و قرينة انكسار العينة $n=1.524$ ، و كثافة الحجمية $2979,80kg/m^3$ و سمكها $3,256mm$ و نرمز اختصارا لهذه العينة بالرمز NPPB4.

الجدول (IV-1): الكتل المولية و النسب المئوية للزجاج NPPB4.



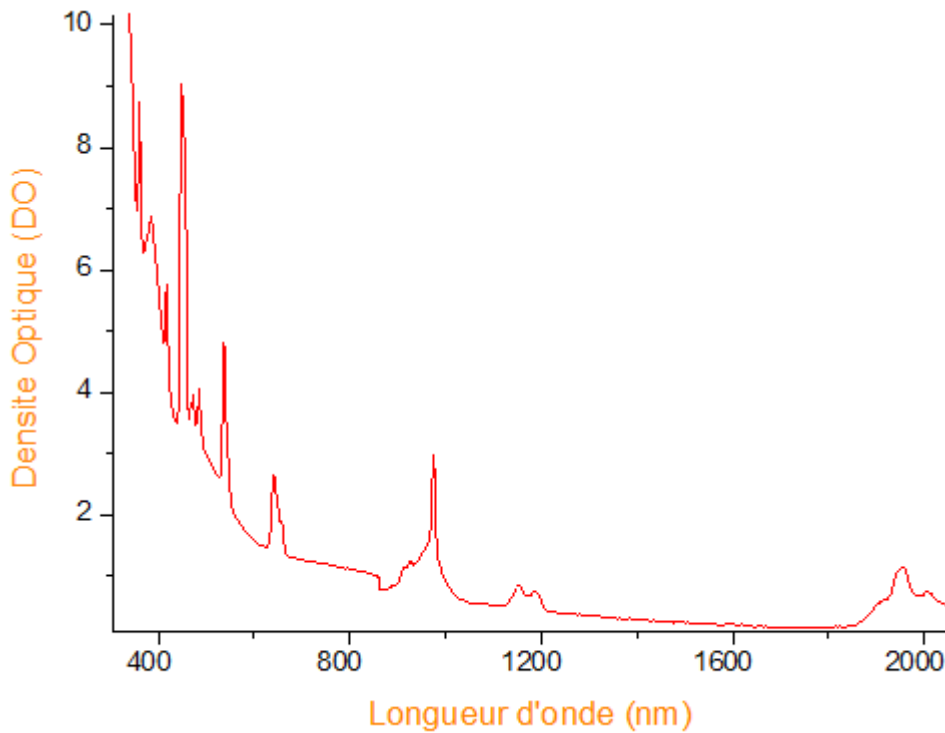
المركب	NaPO ₃	PbCl ₂	BaCl ₂	HoF ₃	YbF ₃	NPPB ₄
الكتلة المولية (g/cm ³)	101.96	278.1	208.2	221.5	230	1039.76
المعامل المولي (100%)	80	8	10	1	1	100



الشكل (IV-1) : عينة من الزجاج الهالوجيني - فوسفاتي مطعم بـ الهولميوم (Ho^{+3}) (NPPB₄).

• طيف الامتصاص

من خلال الشكل (2-IV) أدناه الذي يمثل طيف الامتصاص للعينه NPPB4، يمكننا أن نميز عشر عصابات لأيون Ho^{+3} هذه العصابات هي المستخدمة في حساب معاملات الامتصاص و المقاطع الفعالة للامتصاص لكل انتقال، قيم معاملات الامتصاص و المقاطع الفعالة موضحة في الجدول (2-IV).



الشكل (2-IV): طيف الامتصاص لزجاج NPPB4.

نلاحظ من خلال الجدول (2-IV) أن قيم مُعامل الامتصاص تكون محصورة بين 52 cm^{-1} من أجل الانتقال $^5I_8 \rightarrow ^5G_4$ عند الطول الموجي 473nm، و 251 cm^{-1} من أجل الانتقال $^5I_8 \rightarrow ^5F_2, ^3K_8$ عند الطول الموجي 386nm، و كذا بالنسبة للمقطع الفعال للامتصاص الذي كانت قيمه محصورة بين $20-36.10 \text{ cm}^2$ و 176. $10-20 \text{ cm}^2$ بالنسبة للانتقالين السابقين. كما نلاحظ أن القيمة المرتفعة لمعامل الامتصاص وكذا المقطع الفعال

للامتصاص من أجل الانتقال $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ عند الطول الموجي 1952nm تُعطي فكرة عن إمكانية حدوث إصدار ملحوظ عند هذا الطول الموجي (أي في حدود $2\mu\text{m}$)

الجدول (2-IV): الأطوال الموجية و الترددات و معاملات الامتصاص و المقاطع الفعال للامتصاص لأيون الهولميوم

HO^{+3} في الزجاج $NPPB_4$.

الانتقال	الطول الموجي (nm)	التردد $\nu(10^{14} S^{-1})$	معامل الامتصاص $\alpha(cm^{-1})$	المقطع الفعال $\sigma(10^{-20} cm^2)$
$^5I_8 \rightarrow ^5I_7$	1952	1.536	146.032	102.471
$^5I_8 \rightarrow ^5I_6$	1153	2.601	57.229	40.157
$^5I_8 \rightarrow ^5F_5$	642	4.671	78.254	54.911
$^5I_8 \rightarrow ^5F_4$	537	5.584	87.595	61.465
$^5I_8 \rightarrow ^5F_3$	486	6.170	54.353	38.139
$^5I_8 \rightarrow ^5F_2, ^3K_8$	473	6.340	52.296	36.696
$^5I_8 \rightarrow ^5G_6$	448	6.694	158.653	111.327
$^8I_8 \rightarrow ^5G_5$	418	7.174	120.767	84.742
$^5I_8 \rightarrow ^5G_4$	386	7.769	251.529	176.499
$^5I_8 \rightarrow ^5H_6$	361	8.307	102.139	71.671

• قوى الاهتزاز

من أجل الحصول على الخصائص الطيفية لأيونات Ho^{+3} في الزجاج المدروس نطبق نظرية جود - اوفلت. أن 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، و نحدد قوى الاهتزاز الموافقة لكل انتقال. قوى الاهتزاز لثنائي القطب الكهربائي المقاسة لكل عصابة امتصاص معطاة في الجدول.

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

الجدول (3-IV): قوى الاهتزاز التجريبية و قوى الاهتزاز الحسائية للعينه المدروسة.

$f_{exp}(10^{-6} cm^{-1})$	$f_{cal}(10^{-6} cm^{-1})$
1.95	2.42
0.97	1.79
4.05	4.26
5.65	4.87
1.23	1.96
0.82	1.22
27.5	2.76
2.87	3.45
9.06	5.20
5.69	5.17
$RMS = 1.7860571.10^{-7}$	

• وسائط جود - اوفلت Ω_2 ، Ω_4 ، Ω_6

معاملات جود - اوفلت Ω_2 ، Ω_4 ، Ω_6 قيم هذه المعاملات مبينة في الجدول (4-IV)، حيث أنّ هذه

القيم لا تتغير فقط مع تغير تركيب و بنية الزجاج المضيف و إنما تتغير أيضا مع تركيز أيونات Yb^{+3} / Ho^{+3} ، مما يؤدي إلى

عدم التوافق عند المقارنة بين مختلف الدراسات.

الجدول (4-IV): وسائط جود - اوفلت لبعض أنواع الزجاج ($\times 10^{-20} cm^2$) $\Omega_{2,4,6}$.

المرجع	Ω_4/Ω_6	Ω_6 ($10^{-20} cm^2$)	Ω_4 ($10^{-20} cm^2$)	Ω_2 ($10^{-20} cm^2$)	الزجاج المطعم
العمل الحالي	0.994	3.171	3.155	7.417	NPPB4
[33]	3.447	0.67	2.31	6.81	الزجاج الاكسيدي
[34]	4.93	0.61	3.01	3.33	ازجاج الفوسفاتي
[35]	6.47	0.40	2.59	5.58	ZnAlBiB glass

• الوسائط الطيفية

انطلاقاً من معرفة قيم وسائط جود- اوفلت، فإننا نستطيع أن نحسب مختلف الوسائط الطيفية لأيون الهوليوم في الزجاج

محلّ الدراسة، مثل قوى الانتقال، احتماليات الانتقال الاشعاعية، نسبة الترابط، المقطع الفعّال التكاملي. نتائج الحساب مبيّنة في

الجدول (5-IV).

الجدول (IV-5): احتمالية الانتقال و نسبة التفرع و مدة الحياة الاشعاعية لأيون الهولميوم في الزجاج NPPB4.

$\tau(ms)$	$\Sigma(10^{-20}m)$	$\beta_{JJ'}$	$A_{JJ'}(s^{-1})$	$S_{cal}(10^{-20}cm^2)$	$\lambda(nm)$	الانتقالات
12.34	2.146	1	81.02	4.235	1960	$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$
4.805	1.803	0.910	189.4	1.849	1175	$^5I_6 \rightarrow ^5I_8$
	1.108	0.089	18.68	2.839	2934	$^5I_6 \rightarrow ^5I_7$
5.811	3.802	0.396	68.25	0.252	899	$^5I_5 \rightarrow ^5I_8$
	1.835	0.559	96.36	2.252	1662	$^5I_5 \rightarrow ^5I_7$
	7.560	0.043	7.472	2.139	3831	$^5I_5 \rightarrow ^5I_6$
	4.171	0.091	10.79	0.019	749	$^5I_4 \rightarrow ^5I_8$
	5.358	0.449	53.00	0.392	1211	$^5I_4 \rightarrow ^5I_7$
	1.371	0.396	46.69	1.710	2064	$^5I_4 \rightarrow ^5I_6$
4.483	1.021	0.062	7.406	2.759	4472	$^5I_4 \rightarrow ^5I_5$
	5.010	0.760	1747	2.387	645	$^5F_5 \rightarrow ^5I_8$
	2.770	0.189	435.2	1.966	961	$^5F_5 \rightarrow ^5I_7$
	1.501	0.046	106.5	1.585	1430	$^5F_5 \rightarrow ^5I_6$
	3.084	0.003	8.591	0.520	2282	$^5F_5 \rightarrow ^5I_5$
0.435	7.055	0.00002	471.7	0.024	4658	$^5F_5 \rightarrow ^5I_4$
	3.070	0.536	1527	0.557	540	$^5S_2 \rightarrow ^5I_8$
	4.010	0.366	1045	1.004	746	$^5S_2 \rightarrow ^5I_7$
	1.268	0.064	183.9	0.426	1000	$^5S_2 \rightarrow ^5I_6$
	5.948	0.016	47.06	0.270	1354	$^5S_2 \rightarrow ^5I_5$
	1.166	0.015	44.84	0.760	1942	$^5S_2 \rightarrow ^5I_4$
0.351	3.073	0.0001	0.4020	0.034	3330	$^5S_2 \rightarrow ^5F_5$
	7.079	0.823	3575	2.293	536	$^5F_4 \rightarrow ^5I_8$
	1.213	0.074	323.0	0.541	738	$^5F_4 \rightarrow ^5I_7$
	1.719	0.059	256.5	1.024	986	$^5F_4 \rightarrow ^5I_6$
	1.821	0.034	150	1.460	1327	$^5F_4 \rightarrow ^5I_5$
	6.045	0.005	24.63	0.689	1887	$^5F_4 \rightarrow ^5I_4$
	9.061	0.003	13.06	1.737	3173	$^5F_4 \rightarrow ^5F_5$
0.230	1.096	0.000	0.000	0.045	67656	$^5F_4 \rightarrow ^5S_2$

الجدول (IV-6): يوضح مقارنة احتمالية الانتقال و نسبة التفرع و مدة الحياة الاشعاعية للانتقال $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$

لأيون الهولميوم في المركب الزجاجي $80NaPO_3-8PbCl_2-10BaCl_2-1HoF_3-YbF_3$ مع أنواع مختلفة

من الزجاج.

المرجع	$\beta\%$	$\tau(ms)$	$A_{J,J'}$ (s^{-1})	
العمل الحالي	100	12.34	81.02	NPPB4
36	100	3	95	GLS glass
34	100	6.23	160.51	فوسفاتي

وسائط جود-اوفلت تكون مرتبطة بالتركيبية البنيوية للزجاج المضيف لدرجة كبيرة جدا، و يمكن اعطاء عدة معلومات

تخص الأيون المضاف للزجاج، هناك الكثير من الدراسات حاولت الربط بين وسائط جود اوفلت مع البنية المحلية للزجاج، عموما

الوسيط Ω_2 مؤشر لمدي تكافؤية الربط بين الأيون و الجوار الاقرب، لقد تبين أن طبيعة الرابط بين الايونات العناصر الترابية

النادرة تصبح تكافؤية أكثر كلما انتقلنا من الزجاج الفلوريوي (أيوني $\Omega_2 \approx 2 \times 10^{-20} cm^2$) إلى الزجاج الاكسيدي (تكافؤي

$\Omega_2 = 6.81 \times 10^{-20} cm^2$). بالنسبة لعملنا الحالي $\Omega_2 = 7.417 \times 10^{-20} cm^2$ هذا يعني أن الرابطة تكافؤية، من جهة

أخرى Ω_4 و Ω_6 تتعلقان بصلابة المادة المضيفة و بالانتقالات الاهتزازية لروابط بين أيونات الترابية النادرة و ذرات الجوار،

اعتمادا على نظرية [37] Jacobs-weber، فإن شدة الانبعاث للأيونات الترابية النادرة يمكن أن نميزها بالوسطين Ω_4

و Ω_6 ، وتسمى النسبة (Ω_4/Ω_6) بمعامل الجودة الطيفية، هذا المعامل مهم جدا للتنبؤ بمدى فعالية مختلف الانتقالات الليزرية

في المادة.

IV-4- الخلاصة

قمنا في هذا الفصل بتعيين مختلف الوسائط الطيفية للزجاج الهالوجيني فوسفاتي ثنائي التطعيم ذي التركيب المولي : $80\text{NaPO}_3-8\text{PbCl}_2-10\text{BaCl}_2-1\text{HoF}_3-\text{YbF}_3$ بالاعتماد على نظرية جود-أوفلت. حيث قمنا في البداية بتعيين كل من معاملات الامتصاص و المقاطع الفعالة انطلاقا من طيف الامتصاص، ثم حسبنا وسائط جود-أوفلت عن طريق برنامج ماتلاب مؤسس على هذه النظرية. إن تعيين هذه الوسائط يسمح بإيجاد مختلف الوسائط الطيفية الأخرى، كاحتمالية الانتقال و نسبة التفرع و مدة الحياة الاشعاعية و المقطع الفعال التكاملية للانبعاث ، من خلال هذه الوسائط الطيفية المتحصل عليها للزجاج الهالوجيني الفوسفاتي ثنائي التطعيم $\text{Ho}^{+3}-\text{Yb}^{+3}$ يمكننا القول أنّ هذا الزجاج يمكن أن يستعمل كمادة ليزيرية.

خاتمة عامة

يتمحور هذا العمل حول الدراسة الطيفية لزجاج هالوجيني- فوسفاتي ثنائي التطعيم $\text{Ho}^{+3}-\text{Yb}^{3+}$ ، من أجل ذلك قمنا في البداية بدراسة الزجاج بشكل عام، إذ يعرف على أنه مادة صلبة لا بلورية تميزها ظاهرة الانتقال الزجاجي و لمكوناته تأثير على خصائصه المختلفة.

في المرحلة الثانية من هذا العمل عالجنا مطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة لكونها عناصر تلعب دورا مهما في تطبيقات الليزر والمضخمات الضوئية، هذه الأيونات تملك العديد من الانتقالات الضوئية في مجال واسع من أطوال الموجات انطلاقا من ما فوق البنفسجية وصولا إلى ما تحت الحمراء. الدراسة الطيفية للزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة تسمح بمعرفة مدى قابلية أن يكون الزجاج مرشحا جيدا لاستضافة هذه الأيونات النشطة.

انطلاقا من نتائج قياسات طيف الامتصاص المتوفرة، تمكنا من رسم طيف الامتصاص لأيون الهولميوم Ho^{+3} ، وبلاستعانة بنموذج جود- اوفلت وباستخدام برنامج الماتلاب MATLAB قمنا بحساب مختلف قيم المعاملات الطيفية.

في دراستنا هذه وجدنا $\Omega_2 = 7.417 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ وهي قيمة قريبة من Ω_2 في الزجاج الاكسيدي، أما قيم Ω_4 و Ω_6 فهي تتعلق بمدى صلابة المادة المضيفة. واعتمادا على نظرية Jacobs-weber فإن شدة الانبعاث للايونات الترابية النادرة يمكن أن نميزها بالقيمتين Ω_4 و Ω_6 ، بعبارة أدق، بواسطة النسبة Ω_4/Ω_6 التي تسمى معامل الجودة لطيفية، هذا المعامل يعبر عن شدة الانبعاث للايونات العناصر الترابية النادرة وهو مهم جدا للتنبؤ بمدى فعالية الانتقالات الليزرية في المادة المعطاة في دراستنا هذه وجدنا قيمة هذه النسبة مساوية لـ 0.994. كذلك قمنا بحساب المقطع الفعال التكاملية للانبعاش وهو مؤشر على مدى حدوث مفعول الليزر وكانت قيمته تساوي لـ $2,146.10^{-20} m$.

بالاعتماد على هذه القيم وعلى نتائج هذه الدراسة، تبين أن هذا الزجاج يمتلك خصائص طيفية تسمح له بأن يكون مرشحا جيدا لتطبيقات الليزر و المضخمات الضوئية.

قائمة المراجع

المراجع باللغة العربية :

- [3] د. فاروق قنديل , يوسف حمد "الكيمياء", الطبعة الاولى 2013م- 2014م.
- [4] د. سعود بن حميد اللحيايبي ، " فيزياء الجوامد " جامعة ام القرى كلية العلوم التطبيقية شعبة الفيزياء الطبية
www.pdfactory.com
- [6] أ.د شهاب أحمد زيدان الجبوري " علم السيراميك و الزجاج " Ceramic Glass Science " قسم العلوم التطبيقية
الجامعة التكنولوجية -
y.e du .iq/appsciences/material/Lecture-
material/third_class/3seramic.pdf
- [9] أ. غوقالي مبروك " نمذجة و محاكاة ظاهرة التبادل في الزجاج السيليكاتي القلوي تطبيق : تعيين بيان قرينة الانكسار لموجه بصري مستوي سطحي " ، مذكرة ماجستير ، جامعة ورقلة 2005.
- [10] طارق اسماعيل كاخيا " الكيمياء الصناعية الجزء الاول تكنولوجيا الصناعات الكيميائية الالعضوية " الكتاب السادس
Tarek.kakhia.org/books/Industrial-chenistey-1.Tarek-kakhia.pdf
- [15] ج. ويلسون , ج. ف. هوكس " مبادئ الليزر و تطبيقاتها " ترجمة د. محمد بن صالح الصالحي /د. عبد الله بن الصالح
الخويان قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة الملك سعود 2 مارس 1998.
- [17] د. سعود بن حميد اللحيايبي ، " الليزر و تطبيقاته " ، كلية العلوم ، جامعة ام القرى ، كلية العلوم التطبيقية شعبة الفيزياء
الطبية
http://upu.edu.sa/page/ar/110330
- [18] د. معصراين . الفيزياء الكمومية ، كلية العلوم ، قسم الفيزياء / منشورات جامعة دمشق.
- [19] د. محمد كوسا " فيزياء الليزر و تطبيقاته " منشورات جامعة دمشق كلية العلوم 2005-2006.
- [21] د. غازي ياسين القيس " أ ساسيات البصريات و الليزر " دار المسيرة 2009م-1429 هـ .
- [22] د. فالح حسن الاحمدي - د. عاصم جورج شماني " الليزر و تطبيقاته " الفائز الاول بمسابقة رئاسة ديوان الرئاسة لتأليف
الكتب العلمية.

[23] بيلا آ. لينكيل ، " الليزرات " ، جامعة سان فرناندو ، جامعة كاليفورنيا ، ترجمة فاروق عبودي قصبي كلية العلوم جامعة الوصل 1403هـ - 1984م .

[28] عدي عطاء حمادي ، " أساسيات الليزر و تقنياته " هـ 1425-2004م .

[29] د. احمد الجبوري " ربح الليزر " . " LASER GAIN " ، فيزياء الليزر - المستوى الرابع 2005م .

[32] صالح مصطفى الأتروشي و رياض وديع يوسف ، " الليزر اسس و استخدامات " ، الطبعة الاولى 1426هـ-2008م ، دار دجلة عمان .

المراجع باللغة الفرنسية :

[1] H. Scholze le verre : nature structure et propriétés (Institut du verre. France 1969)

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

[5] Abdenour BOURZAMA << Etude de la Sur face de verre et du verre silanise par AFM dynamique et par spectroscopie laser : Application a l'écoulement d'un liquide.

[7] F. Rehouma, " Etude de l'échange d'ions a l'argent d: Application a un procédé d'enterrage sélectif des guide " , Thèse de doctorat, Institut National de Grenoble 1994.

[8] Kevin Jojeph, Neodymium- Doped phosphate glass Waveguide laser, Ph.D. thesis , University of Colorado at Boulder, (1994).

[11] 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.

- [12] Ion Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verre de fluorures dopées erbium : spectroscopie et amplification optique, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon I,(2003).
- [13] Virginie Moizan . " Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres halogénures", thèse de doctorat. Université de Rennes I, (2008).
- [14] A. Beggas, " Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares (Application Amplificateur Optique)", mémoire de magister, Centre Universitaire d'El- Oued 2010.
- [16] O. Bentouila, "Etude de l'effet des terres rares dans les verres applications : lasers et amplificateurs optiques ", mémoire de magister, Université de Ouargla,(2005).
- [20] GLASSES FOR PHOTONICS MASAYUKI YAMANE AND YOSHIYUKI ASAHARA more information : www.cambridge.org/0521580536
- [24] V. Balan, "Verres chalcogénures pour l'optique intégrée ", thèse de doctorat, université Sciences et Techniques du Languedoc–Montpellier II, (2003).
- [25] T. achtler, Conception of an integrated optical waveguide amplifier, Project report, Technische Universitat Chemnitz,(2002).
- [26] 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).
- [27] 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, pp1453–1459, (2008).
- [30] O. Peron, "Guides d'ondes planaires en verre et vitrocéramique fluores ", thèse de doctorat, Université du Maine,(2007).

[31] S. Bordais, "Etude des amplificateurs et lasers 1 μ m de forte puissance a base de fibre double gaine dopée Ytterbium", Thèse Doctorat, Université de Rennes I, (2002).

[33] B.Zhou,E. Yue–Bun Pun, Hai Lin, Dianlai Yang, and Lihui huang " Judd–Ofelt analysis, frequency up conversion, and infrared photoluminescence of Ho³⁺-doped and Ho³⁺/Yb³⁺-codoped lead bismuth gallate oxide glasses", Journal of Applied Physics 106,103105(2009).

[34] Chengguo Ming, Feng Song, Jing Hou, Yin Yu, Gong Zhang, Hua Yu, Tongqing Sum , Jianguo Tian, " Single color up conversion emission in Ho⁺³/Yb⁺³ and Tm⁺³/ Ho⁺³ doped P2O5–MgO2–Sb2O3–MnO2–AgO glasses", Opticcs Communications, vol.248,pp 3304–3307,2011.

[35] M.Lather, P.Aghamkar and S.Sanghi, "Optical absorption and fluorescence spectral analysis of Ho³⁺ ions doped zinc bismuth borate glasses", J Integr Sci Technol, 2015, 3(2), 28–33.

[36] T.Schweizer, Rare–Earth doped gallium lanthanum sulphide glasses for mid–infrared fibre lasers PhD thesis," Rare–Earth–Doped Gallium Lanthanum Sulphide Glasses for Mid–Infrared Fibre Lasers, Universitat Hamburg,1998.

[37] R.R.Jacobs, M.J.Weber, Dependence of the 4F3/2[4I11/2 Induced–Emission Cross Section forNd3+ on Glass Composition, IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 12, pp.2, 1976.

ملخص

هدف هذا العمل هو تعيين الوسائط الطيفية، كالمقطع الفعال للامتصاص والانبعاث، مدة الحياة، احتمالية الانتقال ... ، لزجاج هالوجيني- فوسفاتي ثنائي التطعيم $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ ذي التركيبة المولية: $80\text{NaPO}_3-8\text{PbCl}_2-10\text{BaCl}_2-1\text{HoF}_3$. من أجل هذا فإن الدراسة الطيفية مبنية على نظرية جود-أوفلت قد أُنجزت لتعيين هذه الوسائط، وأظهرت النتائج أن هذا الزجاج قد يكون مرشح جيد من أجل الاصدار الليزري.

الكلمات المفتاحية: زجاج هالوجيني فوسفاتي، الهولميوم، الايتربيوم، نظرية جود-أوفلت، الوسائط الطيفية.

Abstract

The aim of this work is the determination of spectroscopic parameters, such as absorption and emission cross section, radiative lifetime, transition probabilities, ... , of a halogeno-phosphate glass co-doped $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ with molar composition: $80\text{NaPO}_3-8\text{PbCl}_2-10\text{BaCl}_2-1\text{HoF}_3$. For this, a spectroscopic study based on Judd-Ofelt theory has been performed to determine these parameters, the result shows that this glass can be a good candidate for laser emission.

Keywords: halogeno-phosphate glass, Holmium, Ytterbium, Judd-Ofelt theory, spectroscopic parameters

Résumé

L'objectif de travail est la détermination des paramètres spectroscopique, comme les sections efficaces d'absorption et d'émission, durée de vie radiative, probabilités des transitions radiatives, ... , d'un verre halogéno-phosphate co-dope $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ dont la composition molaire: $80\text{NaPO}_3-8\text{PbCl}_2-10\text{BaCl}_2-1\text{HoF}_3$. Pour cela, une étude spectroscopique basée sur la théorie de Judd-Ofelt a été réalisée afin de déterminer ces paramètres, les résultats montrent que ce verre peut être un bon candidat pour l'émission laser.

Mots Clés: verre halogéno-phosphate, Holmium, Ytterbium, théorie de Judd-Ofelt, paramètres spectroscopique