

# جامعة قاصدي مرباح ورقلة

رقم الترتيب: .....

الرقم التسلسلي: .....

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم علوم المادة



مذكرة: ماستر أكاديمي

المجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء إشعاعات، كاشف وبصريات الكترونية

من إعداد الطالبة: طريلي يمينة

## الموضوع:

### تأثير التطعيم الأحادي والثنائي على زجاج هالوجينو فوسفاتي

نوقشت يوم: 2015/05/27

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عالي	أ.د بوكراع عمر
ممتحنا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عالي	أ. د عيادي كمال الدين
مقررا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد (أ)	أ.بن طويلة عمر

السنة الجامعية: 2015/2014

## أقرباء ماسارة

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفي حقهم  
إلى من لا يمكن للأرقام أن تحصي فضائلها  
والذي العزيزين أدامهما الله لي  
إلى زينة الحياة وشموع الدرب إخوتي وأخواتي  
إلى رمز انتمائي كل أقاربي الأعزاء  
إلى صديقات الدرب : كريمة , سارة , نور ,  
الزهرة , زينب, مروة , مريم , أسماء  
إلى كل طلبة سنة ثانية ماستر فيزياء  
اشعاعات , كاشف وبصريات الكترونية دفعة 2015  
الى كل من سقط من قلبي سهوا  
أهدي هذا العمل

**\*يمينه طريلي\***

# الشكر والاعتراف

بسم الله والصلاة والسلام على أظهر خلق الله محمد  
بن عبد الله

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا أن نهتدي  
لولا أن الله هدانا

ومن باب الاعتراف بالجميل لا يسعني إلا أن  
نتقدم ببالغ عبارات الشكر والتقدير للأستاذ  
الفاضل **بن طويلة عمر**، الذي لم يبخل على  
بتوجيهاته ونصائحه القيمة، وما بذله من جهد  
ومتابعة على طيلة مدة الإشراف.

كما أتقدم بالشكر والتقدير إلى الأستاذ  
الدكتور **بوكرام عمر** على قبوله ترؤس اللجنة  
المناقشة، والأستاذ الدكتور **عيادي كمال**  
**الدين** على قبوله مناقشة هذه المذكرة،  
وأتمنى أن يفيداني بآرائهم القيمة والبناءة

ولا يفوتني بأن أتقدم بأعمق عبارات الشكر  
والعرفان إلى جميع أساتذتي الكرام الذين  
أشرفوا على تكويني طيلة مشواري الجامعي  
وفي الأخير أتوجه بشكر الجزيل إلى كل من مد  
لنا يد العون في انجاز هذا العمل

## الفهرس المحتويات

i	اهداء.....
ii	الشكر والعرفان .....
ii	فهرس المحتويات.....
vi	فهرس الأشكال .....
vii	فهرس الجداول .....

### الفصل الأول : الزجاج

3	1-1 مقدمة .....
3	2-1 تاريخ الزجاج .....
3	3-1 حالات المادة .....
4	1-3-1 المواد الصلبة المتبلورة .....
4	2-3-1 المواد الصلبة اللامتبلورة .....
4	4-1 تعريف الزجاج .....
5	5-1 درجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) .....
6	6-1 بنية الزجاج .....
6	1-6-1 البنية البسيطة .....
7	2-6-1 البنية المركبة للزجاج .....
8	7-1 طبيعة الروابط .....
8	8-1 أنواع الزجاج .....
9	1-8-1 الزجاج الأكسيدي .....
9	2-8-1 الزجاج الهالوجيني .....
9	3-8-1 زجاج العناصر الكالكوجينية .....
10	9-1 خواص الزجاج .....

10.....	1-9-I الخواص البصرية
11.....	2-9-I الخواص الميكانيكية
11.....	3-9-I الخواص الحرارية
13.....	10-I الثبات الكيميائي
13.....	1-10-I تأثير المحاليل الحمضية
14.....	11-I تنقية و مجانسة الزجاج
14.....	12.I الخلاصة

## الفصل الثاني: دراسة طيفية لأيونات العناصر الترابية النادرة .

15.....	1-II مقدمة
15.....	2-II العناصر الترابية النادرة
16.....	3-II مطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة
16.....	1-3-II الأعداد الكمية
16.....	2-3-II الرموز الطيفية
17.....	3-3-II مستويات الطاقة
19.....	4.4.II قواعد الانتقاء
20.....	5.4.II تعريضات خطوط الطيف
21.....	5.II آليات تفاعل أيونات العناصر الترابية النادرة مع الضوء
21.....	1.5.II آليات إشعاعية
25.....	2.5.II آليات غير إشعاعية
27.....	6.II المردودية الكمية

27..... 7-II الخلاصة

### الفصل الثالث : الزجاج المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة .

28..... 1-III مقدمة

28..... 2-III المادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة

29..... 3-III التأثيرات على خصائص الاستضاءة .

29..... 1-3-III تركيز الإطفاء الذاتي .

30..... 2-3-III التفاعل مع الفونونات

30..... 3-3-III تفاعلات أيون-أيون

30..... 4-3-III تأثير  $\text{OH}^-$

30..... 4-III التضخيم الضوئي و الليزر

30..... 1-4-III التضخيم الضوئي

31..... 2-4-III الليزر

32..... 3-4-II شروط الانبعاث الليزري

32..... 4-4-III الريح

34..... 5-III المنظومات الليزرية

34..... 1-5-III المنظومات ثلاثية المستوي

34..... 2-5-III المنظومات رباعية المستوي

35..... 6-III الخلاصة

### الفصل الرابع : تأثير التطعيم الأحادي والثنائي على زجاج هالوجينو-فوسفاتي

36..... 1-IV مقدمة

36.....	2.IV التطعيم الثنائي $Yb^{+3}/Ho^{+3}$
38.....	3-IV طيف الامتصاص
38.....	4-IV نظرية جود-اوفلت Judd- Ofelt
41.....	5-IV مراحل مختلفة من الحساب
44.....	6-IV النتائج والمناقشة
56.....	7-IV الخلاصة

## فهرس الأشكال

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
4.....	تمثيل مبسط: مادة بلورية - مادة لا بلورية	1. I
5.....	تغيرات الحجم $V$ بدلالة درجة الحرارة $T$ ( الزجاج - البلور)	2. I
7.....	مجال استقرار متعددات الوجوه <i>Polyèdres</i> بعدد تناسقي معين حسب النسبة $R_C/R_A$	3.I
9.....	مجال شفافية الزجاج السيليكاتي و لفلور و الكالكوجيني	4. I
15.....	موقع العناصر الترابية النادرة في الجدول الدوري	1-II
19.....	مخطط يوضح رفع التطابق لمستويات الطاقة لأيون الهولميوم $Ho^{+3}$	2- II
19.....	مخطط لمستويات الطاقة للأيون الترابي النادر: $Ho^{+3}$	3.II
25.....	آليات تفاعل المادة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي	4.II
31.....	رسم تخطيطي لمبدأ المضخم الضوئي	1-III
32.....	مبدأ عمل إنتاج الليزر	2-III
34.....	نظام ذو ثلاث مستويات طاقة	3-III
35.....	نظام ذو أربعة مستويات طاقة	4-III
37.....	مخطط نقل الطاقة بين أيونات $Yb^{+3}$ وأيونات $Ho^{+3}$	1.IV
44.....	العينة المدروسة NPH1	2. IV
45.....	طيف الامتصاص للعينة NPH1	3.IV
49.....	العينة المدروسة NPHY1	4. IV
50.....	طيف الامتصاص للزجاج NPHY1	5.IV
53.....	مقارنة بين معاملات جود أوفلت للعينتين المطعمتين بـ $Ho^{+3}$ و $Yb^{+3}/Ho^{+3}$	6.IV
54.....	مقارنة بين قوى الانتقال للعينتين المطعمتين بـ $Ho^{+3}$ و $Yb^{+3}/Ho^{+3}$	7.IV
55.....	النسب بين المقاطع التكاملية الفعالة للمركبين المطعمتين بـ $Ho^{+3}$ و $Yb^{+3}/Ho^{+3}$	7.IV
56.....	يوضح زمن الحياة للمركبين المطعمتين بـ $Ho^{+3}$ و $Yb^{+3}/Ho^{+3}$	8.IV



## فهرس الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
7.....	تصنيف "zachariasen" لبعض الأكاسيد.....	1.I
15.....	التشكيل الالكتروني لكل من Yb , Ho	1-II
29.....	الطاقة القصوى للفونون في بعض أنواع من الزجاج.....	1.III
44.....	الكتل المولية و النسبة المئوية للزجاج NPH1.....	1.IV
46... .	الأطوال الموجية و التردد ومعامل الامتصاص و المقاطع الفعال للامتصاص للانتقالات لأيون الهولميوم في الزجاج NPH1.....	2.IV
47.....	قوى الاهتزاز التجريبية وقوى الاهتزاز المحسوبة للزجاج NPH1.....	3.IV
47.....	يوضح قيم وسائط جود للزجاج NPH1.....	4.IV
48... .	يوضح قيم احتمالية الانتقال و نسبة التفرع و مدة الحياة الإشعاعية للانتقال لأيون الهولميوم المركب الزجاجي الأول.....	5.IV
49.....	الكتل المولية و النسبة المئوية للزجاج $90NaPO_3_8PbCl_2_1HoF_3 - YbF_3$ .....	6.IV
50.....	الأطوال الموجية و التردد ومعامل الامتصاص و المقاطع الفعال للامتصاص للانتقالات لأيون الهولميوم في الزجاج.....	7.IV
51.....	يوضح مقارنة لقيم قوى الاهتزاز المحسوبة مع النتائج المتحصل عليها من البرنامج.....	8.IV
51.....	يوضح قيم وسائط جود للزجاج NPHY1.....	9.IV
	يوضح قيم احتمالية الانتقال و نسبة التفرع و مدة الحياة الإشعاعية وجودة التعديل للانتقال لأيون الهولميوم المركب الزجاجي الثاني.....	10.IV 52.....

## الترميز

الرمز	معناه
Tg	درجة حرارة الانتقال الزجاجي.
I	شدة الإضاءة.
x	سمك العينة (cm).
$\alpha$	معامل الامتصاص ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\lambda'$	الطول الموجي.
$k(\lambda)$	قربنة الامتصاص.
n	قربنة انكسار.
c	سرعة الانتشار الضوء في الخلاء.
$c_v$	سرعة الانتشار الضوء في الزجاج.
$D_v$	التشتت.
R	معامل انعكاس.
T	معامل انتقال الضوء في الزجاج.
$\delta$	الإجهاد.
E	عامل المرونة.
$\xi$	التشوه النسبي.
$\alpha_{\Delta T}$	معامل التمدد الحراري الخطي.
$\Delta L/L_0$	الاستطالة النسبية لعينة بطول ابتدائي $L_0$ .
$\beta$	معامل التمدد الحراري الحجمي.
$\eta$	معامل لزوجة.
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.
$\psi$	دالة الموجة المرتبطة بالذرة.
H	هاملتون التفاعل.

طاقة المستوى.	E
شحنة النواة.	Ze
هاملتون للأيون الحرة.	H <sub>0</sub>
هاملتون تشكيل في تقريب " الحقل المركزي".	H <sub>c</sub>
كتلة الإلكترون.	m <sub>e</sub>
شحنة الإلكترون.	E
التفاعل كولوم بين للإلكترونات في طبقة.	H <sub>el</sub>
التفاعل بين اللف الذاتي والعزم الزاوي المداري لكل إلكترون.	H <sub>so</sub>
معامل الدوران في الأزواج سبين - مدار.	λ <sub>l</sub>
مقطع الفعال للامتصاص.	σ <sub>a</sub>
الكثافة الطيفية.	DO
تركيز الايونات الترايية النادرة ( ions. cm <sup>-3</sup> )	N <sub>0</sub>
الكثافة الحجمية للعينة (g.cm <sup>-3</sup> )	ρ
عدد أفوجادرو.	N <sub>A</sub>
الكتلة المولية للمادة (g.mol <sup>-1</sup> )	M
احتمال إثارة في وحدة الزمن.	W <sub>12</sub>
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 تلقائي لوحدة الزمن.	A <sub>12</sub>
مدة الحياة الإشعاعية.	τ <sub>rad</sub>
النسبة التفرع للانتقال $m \rightarrow j$ .	β
احتمال حدوث عملية الانبعاث المحفز.	W <sub>21</sub>
معامل أينشتاين احتمال الانبعاث المحفز لوحدة الزمن.	B <sub>21</sub>
المقطع الفعال للانبعاث (cm <sup>2</sup> )	σ <sub>e</sub>
هي شدة الشعاع الساقط (w/cm <sup>2</sup> )	I <sub>p</sub>
التوالد في مستوي الطاقة E <sub>i</sub> .	g <sub>i</sub>
ثابت بولتزمان.	K <sub>B</sub>
درجة الحرارة.	T
عدد الفونونات	P

احتمال إثارة فونونات.	$W_{MP}$
احتمال الانتقال $0^{\circ}K$ .	$W$
الفرق الطاقة بين مستويات الانتقالية.	$\Delta E$
عدد بوز "Bose".	$n(v)$
مدة الحياة الغير إشعاعية.	$\tau_{nr}$
المردودية الكمية.	$\eta$
مدة حياة الاستشعاع عند تركيز الصفر.	$\tau_0$
الترلحي الأشابة أو التطعيم.	$\rho$
تركيز الإطفاء الذاتي.	$Q$
أس نوعي.	$p$
كفاءة الليزر.	$\eta_L$
معامل الريح.	$\gamma(v)$
عامل الحجز.	$\Gamma$
معامل الخسارة.	$\alpha$
الريح بديسبل.	$G_{db}$
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.	$\lambda$
وسائط جود - اوفلت.	$\Omega_k$
قيم المصفوفة لمكونات المؤثر التنسوري المختزل.	$U^{(K)}$
جودة التعديل.	$RMS$
احتمالية الانتقال الإشعاعي.	$A_{rad}(J,J')$
المقطع الفعال التكاملي للانبعاث.	$\Sigma$

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة

بدأت صناعة الزجاج بالتطور منذ القرن السابع عشر حيث أدخلت عدة تعديلات على هذه الصناعة سواء من ناحية المواد

الأولية أو من ناحية الآلات الحديثة وذلك من أجل الحصول على مواصفات أفضل وصفات فيزيائية وكيميائية. [1]

الزجاج ينشط عندما نقوم بتطعيمه بكميات صغيرة من أيونات الأرضية النادرة (TR) حيث يسمى بالتركيبات الضوئية.

الأيونات الأرضية النادرة تتميز بلعدد من الخصائص البصرية في مجموعة واسعة من الأطوال الموجية، من الأشعة فوق البنفسجية

إلى الأشعة تحت الحمراء. إضافة إلى ذلك، فإنها تمتلك مستويات الطاقة متبدل الاستقرار التي تسهل انعكاس السكبان. إن

الهولميوم أيون ممتاز من أجل الإصدار الليزري  $2\mu\text{m}$  فهو يتميز بعصاة انبعاث عريضة ومقطع فعال للانبعاث كبير وزمن حياة

كبير للمستوي المثار  $^5I_7$  عند الانتقال  $^5I_7 \longrightarrow ^5I_8$ . يمكن الحصول على انبعاث ليزري لنظام الهولميوم عند  $2\mu\text{m}$

[2] حيث يتم استعمال هذه التركيبات الضوئية في مجال الاتصالات مثل المضخمات الضوئية والليزرات.

نقدم هذه المذكرة والتي تحت عنوان "تأثير التطعيم الأحادي والثنائي على زجاج هالوجين- فوسفاتي"

حيث قسمت هذه المذكرة إلى أربع فصول وخاتمة نلخص فيها أهم نتائج هذه الدراسة:

الفصل الأول نظرة عامة على الزجاج وخواصه الفيزيائية.

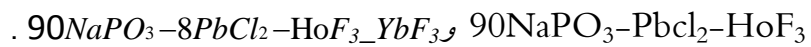
الفصل الثاني: الخصائص الطيفية للأيونات الترابية النادرة حيث تطرقنا إلى المفاهيم الأساسية لمطيافية العناصر الترابية النادرة

والتشكيل الإلكتروني ومستويات الطاقة لها .

الفصل الثالث: الزجاج المطعم بالأيونات الترابية النادرة .

الفصل الرابع: تأثير التطعيم الأحادي والثنائي على زجاج هالوجين فوسفاتي حيث سنقوم بتحديد الوسائط الطيفية (احتمالية

الانتقال الإشعاعية، مدة الحياة، المقطع الفعال للامتصاص ونسبة التفرغ، المقطع التكاملي للانبعاث ...). لكل من المركبين



# الفصل الأول

## الزجاج

## 1-1 مقدمة

لقد اكتشف الزجاج منذ القدم، فقد كانت في الجزر الإغريقية، وهي Mélas و Théra. حيث كان يستعمل السبج (حجر زجاجي أسود) لصنع السكاكين وأسهم الحروب... الخ، يبدأ تاريخه منذ حوالي ثلاثة آلاف سنة قبل الميلاد. يعتبر الزجاج من المواد ذات أهمية كبيرة وذلك لاستخداماته المتعددة و منها التضخيم الضوئي ولا تزال الدراسة متواصلة . حيث سنتطرق في هذا الفصل إلى دراسة بنية الزجاج وخواصه وتأثيرات العوامل الجوية على بينته [1].

## 1-2 تاريخ الزجاج

بالرغم من أن صناعة الزجاج من الصناعات القديمة التي عرفها الفراعنة والفينيقيون منذ القرن الخامس قبل الميلاد حيث كانوا يضعون الحلي والجواهر من الزجاج، إلا أنها لم تظهر في أوروبا إلا في القرن السادس عشر بدأت صناعة الزجاج بالتطور منذ القرن السابع عشر حيث أدخلت عدة تعديلات على هذه الصناعة سواء من ناحية المواد الأولية أو من ناحية الآلات الحديثة وذلك من أجل الحصول على مواصفات أفضل وصفات فيزيائية وكيميائية تفي برغبات وحاجات الناس هذا والجدير بالذكر إن ما حدث في القرن العشرين من تطور في صناعة المنتجات الزجاجية يطغى على جميع التطورات السابقة، فقد أدخلت طريقة السحب المستمر لألواح الزجاج في بلجيكا، ومع تطور صناعة السيارات وغيرها وحاجة هذه الصناعة لزجاج متين فقد أصبح من الضروري إنتاج زجاج يختلف في مواصفاته عن الزجاج العادي وهذا ما أدى إلى إنشاء مراكز أبحاث تعمل في إنتاج أنواع عديدة ذات مواصفات مختلفة يزيد عددها في الوقت الحاضر عن 500 نوع من الزجاج [1].

## 1-3 حالات المادة

للهاة أربعة حالات وهي : الحالة الصلبة و الحالة السائلة و الحالة الغازية و حالة 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 [3]:

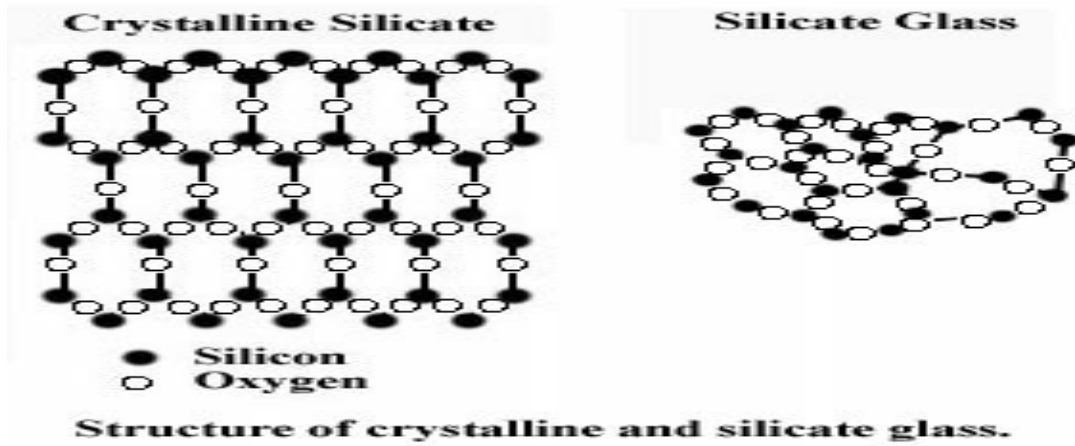


### 1-3-1 المواد الصلبة المتبلورة

وهي مواد صلبة تحوي صفوفًا من الذرات المتجمعة والمرتبطة بشكل دوري مكونة تشكيلة (Pattern) ثلاثية الأبعاد ولذلك تملك نوعًا من التماثل (Symmetry) فيكون تركيبها عبارة عن تكرار نموذج أو خلية وحدة (Unit Cell) ثلاثية الأبعاد. هذه الدورية في المواد المتبلورة تدعى ترتيب طويل المدى (Long-Range Order) وتحتفظ البلورة التامة (Perfect Crystal) بهذه الدورية في أبعادها الثلاثة وإلى ما لا نهاية لكل محور [3].

### 1-3-2 المواد الصلبة اللامتبلورة

هي مواد صلبة تتجمع ذراتها بشكل عشوائي وبدون نظام أو نسق محدد بحيث لا يمكن اعتبار تركيبها تكرارًا لأي خلية وحدة. مثل الكربون والزجاج (وتقع السوائل ومنصهرات المعادن البلورية ضمن المواد العشوائية الترتيب) [3].



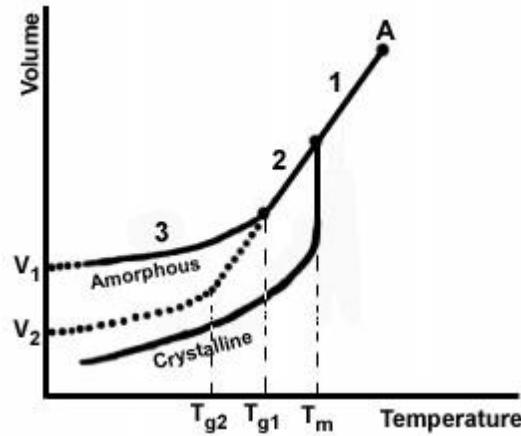
الشكل (1.1): تمثيل مبسط: مادة بلورية - مادة لا بلورية [6]

### 1-4 تعريف الزجاج:

ينتهي الزجاج إلى المواد الصلبة اللابلورية، التي لا تمتلك نمطا هندسيا دوريا تميزها ظاهرة الانتقال الزجاج ، وتسمى هذه الحالة الفيزيائية لها بالحالة الزجاجية، و تتحصل على هذه الحالة بواسطة التبريد السريع للسائل الزجاجي المذاب [4].

## 5-1 درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T<sub>g</sub>) Temperature

عند البدء بتبريد منصهر زجاجي عشوائي التركيب البلوري يحدث فيه تقلص (Shrinkage) أي تناقص في الحجم مع انخفاض درجة الحرارة فإذا كانت النقطة (A) شكل (2.I) تمثل الزجاج بالطور السائل (Liquid Glass) وبدرجة حرارة أعلى من درجة حرارة الانصهار فتبدأ الذرات عند أقل من درجة الحرارة في (A) بفقد طاقتها وتتصلب حيث يتكون خليط من الصلب-سائل، أما في درجة حرارة أقل من (T<sub>m</sub>) 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<sub>g</sub>) وتسمى المنطقة (2) (Super cooled liquid) حيث في نهاية المرحلة يتخذ الزجاج الحجم النهائي والمنحني المنقط يعني انه في حالة إطالة فترة التبريد معدل التبريد بطيء (C<sup>0</sup> /sec) أي أن الفترة الزمنية التي يصل بها الزجاج إلى التصلب أطول فيكون معدل فقدانه للحرارة بطيء ولذلك (T<sub>g2</sub>) تكون أقل من (T<sub>g1</sub>) 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 (2.I) [5].



الشكل (2.I): تغيرات الحجم V بدلالة درجة الحرارة T (الزجاج - البلور) [6].

## 6-1- بنية الزجاج

لقد وضعت عدة فرضيات من أجل دراسة بنية الزجاج، وذلك منذ بداية القرن العشرين ومن بينها النظرية البلورية التي طورت من طرف العالم Lebedev ثم من طرف Valenkov و Porai-Koshitz ومبدأها أن الزجاج يتشكل من مجموعة من المجالات الذرية الصغرة والمرتبطة تدعى بالبلورات، أما النظرية الثانية" نموذج الشبكة العشوائية" التي وضعت من طرف Zachariazen سنة 1932 والتي تحث على عدم وجود مجالات ذرية مرتبة، بل تعتمد بنية الزجاج على طبيعة ونسبة الأكاسيد المكونة له، وهكذا يمكن أن نقسم بنية الزجاج الى بنيتين كالتالي[6]:

### 1-6-1 البنية البسيطة

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

زجاج السيلكا المكون من جزي  $SiO_2$

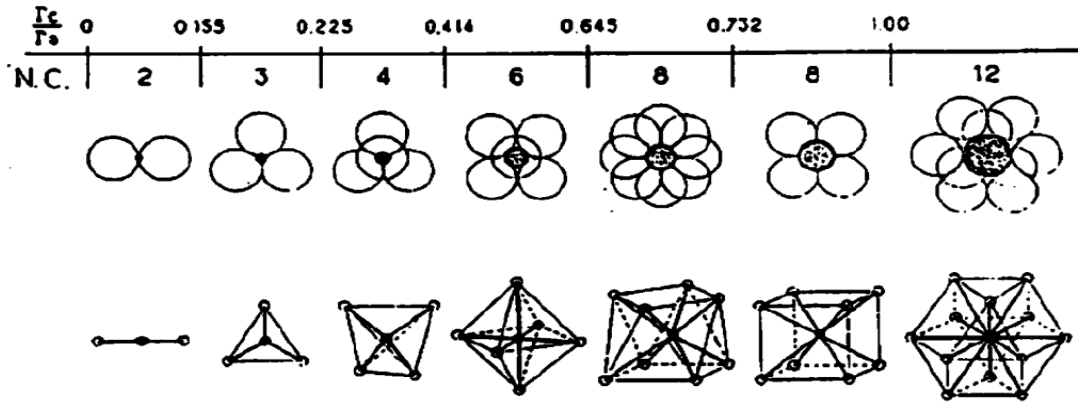
زجاج الفوسفات  $P_2O_5$  .

زجاج الكوف من الهويات  $B_2O_3$

### • نموذج غولد سميث GOLDSMITH

ثلاثة شوارد سالبة A ذات نصف قطر  $R_A = 1$  تترايط مشكلة مثلث تتوسطها شاردة موجبة ذات نصف قطر  $R_C = 0.166$  و تكتب الصيغة الكيميائية في هذه الحالة  $CA_3$  وهو عبارة عن شكل ثلاثي السطوح، و النسبة  $R_C/R_A = 0.155$  وإذا كانت الشاردة السالبة لها نصف قطر  $R_C$  كبير جدا، فان 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 *tétraèdre* أما إذا كانت النسبة ذات القيمة  $R_C/R_A = 0.414$  يكون الشكل عبارة عن ثماني الأوجه *Octaèdre* [6] .

يوضح الشكل (3.I) مجالات استقرار متعددات السطوح تبعا لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة والموجبة  $R_C/R_A$  .



الشكل (3.I): مجال استقرار متعددات الوجوه *Polyèdres* بعدد تناسقي معين حسب النسبة  $R_C/R_A$  [9]

### • نموذج Zachariazen

لقد فرض Zachariazen في نمودجه أن الأكاسيد المشكلة للزجاج تخضع لمجموعة من القواعد وهي :  
تشارك متعددات الأوجه في الرؤوس ولا يمكن لها الاشتراك في الأوجه . كل متعدد وجوه له على الأقل ثلاثة رؤوس مشتركة مع متعددات الوجوه الأخرى . كل ذرة أكسجين ترتبط بشاردتين موجبتين على أكثر [7] .

### 1-6-2 البنية المركبة للزجاج

يتكون الزجاج المركب عادة من أكسيد فأكثر من الأكاسيد البسيطة وواحد من الأكاسيد التالية  $AO, A_2O$ , بنسب متفاوتة ووظائف مختلفة ولقد وصف "zachariasen" الأكاسيد من حي وظائفها في الشبكة الزجاجية إلى ثلاثة أصناف .

الجدول (1.I): تصنيف "zachariasen" لبعض الأكاسيد [8].

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

### • الأكاسيد المشكلة لشبكة الزجاجية

وهي الأكاسيد التي تشكل البنية القاعدية للشبكة الزجاجية للزجاج المركب، و تتراوح نسب دخولها في الزجاج ما بين (55-94)%، و تصنف هذه الأكاسيد من حيث بنيتها الفراغية إلى صنفين (أكاسيد ذات هندسة بنيوية مستوية و أكاسيد ذات هندسة بنيوية فضائية)، و تتميز الأكاسيد المشكلة بطاقة ربط الكبيرة، ودرجة حرارة ذوبان عالية جد [9].

### • الأكاسيد المغيرة لشبكة الزجاجية

وهي أكاسيد تضاف إلى التركيبة الأولية للزجاج لإطراء تغير على بنية شبكته الزجاجية وذلك بغية الحصول على خصائص فيزيوكيميائية معينة. تستعمل عادة أكاسيد المعادن القلوية ذات الصيغة الكيميائية  $A_2O$  مثل  $Li_2O$ ،  $Na_2O$ ،  $K_2O$  أو أكاسيد المعادن القلوية الترابية ذات الصيغة الكيميائية  $AO$  مثل  $CaO$ ،  $MgO$ ،  $BaO$ .... الخ كأكاسيد مغير تتراوح نسب دخولها في الزجاج ما بين (1.5-22)% [9].

### • الأكاسيد الوسيطة

هي أكاسيد يمكنها القيام بالوظيفتين السابقتين، إما كأكاسيد مشكلة أو كأكاسيد مغيرة، وذلك متوقف على نسبها المضافة إلى تركيبة الزجاج ومن أهمها  $Al_2O_3$ ، تتراوح نسبة دخولها في الزجاج بين (2-30)% وتنتمي وفق التركيب الكيميائي للزجاج إلى إحدى الفئتين السابقتين مثل  $PbO$ ،  $Al_2O_3TiO_2$ . فتعمل هذه الأكاسيد على استقرار الشبكة الزجاجية، يمنحها خاصية عدم التغير والذوبان [9].

### 1-7 طبيعة الروابط

في المواد الزجاجية تكون العناصر المشكلة A للشبكة الزجاجية تشترك مع العناصر اللامعدنية (non-métal) F , O, S ، Se، برابطة تكافؤية، على عكس الروابط الموجودة بتين العناصر المغيرة للشبكة الزجاجية و العناصر اللامعدنية فهي روابط أيونية، في حين عندما يستبدل الفلور أو الأكسجين بالكبريت أو السيلينيوم تصبح هذه الروابط تدريجياً أكثر تكافؤاً [12].

### 1-8 أنواع الزجاج

هناك ثلاث عائلات للزجاج و هي:

### I-8-1 الزجاج الأكسيدي

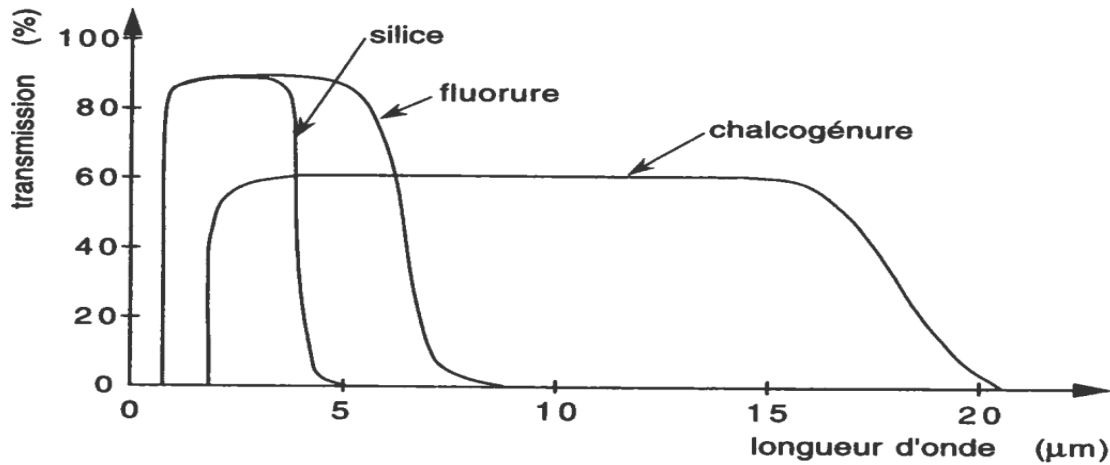
هناك عدة أنواع لهذا النوع أهمها: زجاج أكسيد الجرمانيوم، زجاج أكسيد السيليسيوم، زجاج أكسيد البور، زجاج أكسيد الفوسفور، يتميز هذا النوع من الزجاج بخصائص ترموميكانيكية ممتازة، ولو شفافية للضوء المرئي ( $3-5 \mu\text{m}$ ) وقرينة انكساره ضعيفة نسبيا تتغير (2-3) أما درجة الانتقال الزجاجي  $T_g$  تفوق  $1000 \text{ C}^\circ$  [10].

### I-8-2 الزجاج الهالوجيني

تشكل بعض مركبات الفلوريدات أنواعا من الزجاج اللاعضوي، فخلاط فلورايدات الزركونيوم والباريوم واللاتانيوم والألدينيوم والصدوديوم تعطي أنواعا من زجاج الفلوريدات ذات الأهمية التجارية الخاصة، نظرا لنفوذيتها للأشعة تحت الحمراء ولاستخدامها في التضخيم الضوئي في الألياف البصرية للاتصالات. اغلب أنواع الزجاج الهالوجيني غير مستقرة كيميائيا. فقط زجاج الفلورايد لو خصائص ميكانيكية وكيميائية جيدة [11].

### I-8-3 زجاج العناصر الكالكوجينية

اكتشاف هذا النوع من الزجاج في بداية سنة 1950 حيث يتشكل هذا النوع من الزجاج من عناصر المجموعة VIa ( $\text{S1 Se1, Te}$ ) ممزوجة مع عنصر أو عدة عناصر من المجموعة Va, (Sb), (Ge Si) Iva, و (In Ga) IIIa, و VIIa (F, Cl, Br ou I) أو As يتميز هذا النوع من الزجاج باستقراره الكيميائي، وشفافية الكبيرة للأشعة تحت الحمراء. بعض التراكيب يصل إلى  $20 \mu\text{m}$  كما تتميز جزيئاته بروابط كيميائية متكافئة وقرينة انكسار خطية أكبر من [11]2.



الشكل (4.I): مجال شفافية الزجاج السيليكاتي و لفلوريو و الكالكوجيني [12].

9-I خواص الزجاج

1-9-I الخواص البصرية

• الشفافية Transparence

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

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

$I_0, I$  هما شدتا الإضاءة النافذة والواردة على التوالي.  $x$  هي سمك العينة.  $\alpha$  معامل الامتصاص المتعلق بطبيعة المادة وهو مرتبط

بقريبة الامتصاص  $k(\lambda)$  بالعلاقة التالية:

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

حيث  $\lambda$  الطول الموجي للإشعاع الضوئي

• قرينة الانكسار Indice de refraction

تعرف قرينة انكسار مادة ما على أنها النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في هذه المادة في حالة الزجاج تعطى قرينة

$$n = \frac{c}{c_v} \quad \text{الانكسار بالعلاقة:} \quad (3 - I)$$

حيث  $n$ : قرينة انكسار الزجاج و  $c$ : سرعة الانتشار الضوء في الخلاء و  $c_v$ : سرعة الانتشار الضوء في الزجاج .

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

الموجي يدعى هذا التغير بالتشتت dispersion ويعطى بالعلاقة التالية[9]:

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

عند سقوط حزمة ضوئية عموديا على عينة زجاجية متجانسة، فان جزءا من هذه الحزمة ينعكس على السطح البيني بمعامل

انعكاس  $R$  يعطى بالعلاقة:

(5 - I)

بينما ينفذ الجزء الآخر إلى العينة ليعاني جزءا منه امتصاصا ,وعليه يعرف إنتقال الضوء في الزجاج بمعامل  $T$  ويعطى بـ :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (6 - I)$$

#### • الخواص الكهربائية

الزجاج رديء التوصيل للكهرباء في درجات الحرارة العادية، ويعد في هذه الناحية من المواد العازلة، وتختلف مقاومة الزجاج للكهرباء باختلاف تراكيب وللزجاج السيليكاتي خواص كهربائية ممتازة و تقل مقاومة الزجاج للتيار الكهربائي بارتفاع درجة الحرارة كما أن السطح الخشن للزجاج يقلل من مقاومة التيار [9].

#### I-9-2 الخواص الميكانيكية

يسلك الزجاج في درجة الحرارة العادية ويعيدا عن درجة حرارة الانتقال إلى الحالة الزجاجية  $T_g$  سلوك جسم صلب مرن مثالي تقريبا وتحت تأثير إجهاد متزايد، يتناسب تشوه الزجاج خطيا مع الإجهاد حتى الانهيار الذي يحصل دون إنذار. لهذا يوصف الزجاج بقصافته وانعدام اللدونه الظاهرية وتعطى علاقة الإجهاد بالعلاقة [9]:

(7 -

حيث:  $\delta$  تمثل الإجهاد،  $E$  عامل المرونة.  $\epsilon$  : 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-9-3 الخواص الحرارية

#### • التوصيل الحراري Conductivité thermique

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



• التمدد الحراري Dilatation thermique

إن 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.

يتميز التمدد الحراري للمادة بمعامل متوسط لزيادة الطول مع درجة الحرارة، يسمى معامل التمدد الحراري الخطي، أو بمعامل متوسط لزيادة الحجم مع درجة الحرارة، يسمى معامل التمدد الحراري الحجمي  $\beta$  إذ يعرفان في مجال حراري معين، ويعطى التمدد الحراري بالعلاقة [9] :

(8 -

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

(9 - I)

• اللزوجة Viscosité

تميز اللزوجة بالقوة المماسية اللازمة لنقل سطحين متوازيين فوق بعضها مسافة معينة بسرعة معطاة وتعتبر العامل الأساسي المعبر عن صلادة الزجاج. باعتبار الزجاج سائل لنيوتوني ( السائل النيوتوني هو سائل الذي تكون فيه الاجهادات المماسية والناظمية دوال خطية بالنسبة للتشوه  $\epsilon_{ij}$  )

يعطى معامل لزوجته:

$$\eta = \frac{dy}{\tau dt} \quad (10 - I)$$

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

لرسم منحنى اللزوجة بدلالة درجة الحرارة نستعمل العلاقة التجريبية:

(11 - I)

حيث  $A, T_0, B$  : هي وسائط تعين تجريبيا عند نقاط اللزوجة الثابتة للزجاج

### 10-I الثبات الكيميائي Durabilité chimique

الثبات الكيميائي للزجاج هو مفهوم يعبر عن مدى مقاومة الزجاج للعوامل الجوية والتي كثيرا ما تؤثر عليها،

كالمحاليل الحمضية أو الملحية (قاعدية) أو كالغازات... إلخ

#### 1-10-I تأثير المحاليل الحمضية :

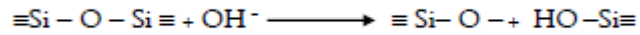
يعتبر الزجاج من المواد الحساسة للمحاليل الحمضية المائية، إذ يتم الهجوم الكيميائي (Attaque chimique)

عليه بآلية التبادل الأيوني بين  $H_3O^+$  أو  $H^+$  المتواجدة بالحمض وأيونات الأكاسيد المغيرة [9]

#### • تأثير المحاليل الملحية :

الزجاج حساس أيضا للمحاليل الملحية خاصة لمحاليل المعادن القلوية، حي يتم الهجوم الكيميائي على الزجاج السيليكاتي بما

بكسر الروابط  $Si-O$  حسب التفاعل البسيط التالي:



يؤدي هذا التفاعل إلى تشكل حمض هيدروكسيدي سيليسي ذو ذوبانية عالية، وهو ما يفسر زيادة ذوبانية الزجاج بزيادة PH

### 11-I تنقية و مجانسة الزجاج

عادة ما يجري الزجاج المصنع عيوباً بنيوية في شبكته الزجاجية، ناجمة عن طرق التصنيع، حيث تعمل هذه العيوب على

تغير خصائصه الفيزيائية، خاصة البصرية منها، لتكسبه خصائص غير مرغوبة، كأن تعمل كمراكز لامتصاص الضوء أو تشتيته،

نذكر أهمها في ما يلي:

#### • الفقاعات الغازية: تأتي الفقاعات الغازية من عدة عوامل ، فمن الممكن أن تنشأ من انفصال بعض المكونات الأولية ،

كالكربونات أو الكبريتات، حيث يتم تحرير الغازات  $CO, SO_3, SO_2$  يمكن أن تزال هذه الفقاعات بآلية

كيميائية عند درجات الحرارة تفوق  $1200\text{ }C^0$  باستعمال بعض المساعدات المنقية ، ككبريتات الصوديوم

$Na_2SO_4$  والتي تعمل على تسريع حركة الفقاعات باتجاه السطح بعد التفاعل الكيميائي [9]:



- **عدم التجانس الكيميائي:** قد يلاحظ في نفس العينة الزجاجية تعايش عدة أنماط زجاجية بتراكيب مختلف، وسبب ذلك عجن غير كاف للخليط المعد لصنع الزجاج. أو التفاعلات غير التامة بين المركبات الموجودة...، والتي غالبا ما تكون لزجة، مما يعمل على تشكيل مناطق بكثافات مختلفة لا تنسكب بالشكل نفسه أثناء عملية القولية. ومن الممكن إزالة عدم التجانس الكيميائي بسحق العينة الزجاجية وإعادة سبكها من جديد.
- **الإجهادات الداخلية:** تنجم الإجهادات الداخلية عن التبريد السريع الذي يحدث بسبب الإخراج المباشر للعينة من الفرن بعد السقاية الحرارية (trempe thermique). فيمكن إزالة هذه الإجهادات بتعرض العينة لمراجعة بعد السقاية، حيث تتم هذه العملية بالتسخين إلى درجة حرارة معينة، تدعى درجة الحرارة القصوى لاسترخاء الإجهادات، تليها عملية تبريد بطيئة بكفاية [9].

## 12.I الخلاصة

تطرقنا في هذا الفصل إلى الفرضيات التي وضعت من أجل دراسة بنية الزجاج، حيث بينا أن هذا الأخير يتكون من ثلاث أصناف: أكاسيد مشكلة للشبكة الزجاجية وأخرى مغيرة و أكاسيد وسطية. ولهذه المكونات تأثير على خصائص الزجاج، وأهمها الخواص البصرية والتي تعتمد هي الأخرى على تغير خواصه الفيزيائية. يمكن الحصول على زجاج ذو طيف واسع من الألوان بإضافة كميات قليلة من العناصر الترابية النادرة، لذا سنتطرق في الفصل التالي للعناصر الترابية النادرة لدراسة أهم خواصها الطيفية.

# الفصل الثاني:

## الدراسة الطيفية

### للعناصر الترابية النادرة

## 1-II مقدمة

العناصر الترابية النادرة تقع أسفل الجدول الدوري، وتتميز بأن لها الطبقة (f) غير مشبعة بالإضافة إلى الطبقة (d) أيضاً غير مشبعة. سرتطرق في هذا الفصل لأهم الخواص الطيفية التي تتميز بها العناصر الترابية النادرة، التي تميزها بأن تكون من أهم العناصر التي يسهل دمجها في الزجاج لتكسبه خواص طيفية جيدة.

## II-2 العناصر الترابية النادرة.

تعود البدايات الأولى لاكتشاف عناصر اللانثانيدات إلى الربع الأخير من القرن 18، على يد ، السويدي GADOLIN حيث تتكون سلسلة اللانثينيدات من 14 عنصر أرضي نادرًا تبدأ من سيريوم إلى لوتيتيوم في الجدول الدوري، بالأرقام الذرية من 58 إلى 71 ، وبعض العلماء يضيف إليهم عنصر لانثانوم 57 الذي يسبقهم في الجدول الدوري. يطلق عليها اسم اللانثانيدات نسبة إلى عنصر اللانثانوم، وتتكون من سلسلة متتالية يكون فيها المدار f ممتلئًا جزئيًا أو كليًا بالالكترونات، بينما تكون المدارات p و d فارغة والمدار f ليس نشيطًا كيميائيًا

تكون العناصر الترابية النادرة متشابهة كيميائيًا ، ويرجع ذلك لوجود الطبقة 4f بمداراته الفرعية السبعة التي تتسع إلى 14 إلكترون. تحتوي في وضعياتها أحادية التركيبية الالكترونية أين n تتغير من 0 بالنسبة لانثانوم إلى 14 بالنسبة للوتيتيوم وفق الشكل التالي [4]:

1 H													
3 Li	4 Be												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti										
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr										
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf										
←													
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

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

- خاصيتهم الامتلاء تصاعديا للطبقات الالكترونية 4f بينما الطبقات الأخرى الخارجية ممتلئة مسبقا في يوجد في الأجسام الصلبة على شكلين أو ثلاثي .

- هذه الحالة الثنائية تنتج عن فقدان إلكترونين في 6s
  - تنتج الحالة الثلاثية عندما تفقد الذرة أكثر عدد من الإلكترونات 5d إذا كان 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
- الجدول (II-1): التشكيل الإلكتروني لكل من Ho , Yb [4].

Z	العنصر	التوزيع الذري
67	Ho	$[Xe]4f^{11}5d^06s^2$
70	Yb	$[Xe]4f^{14}5d^06s^2$

### II-3 مطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة

#### II-3-1 الأعداد الكمية

إن كل حالة للذرة تكون مميزة بأعداد كمية توجد أربعة أعداد كمية وهي [14]:

العدد الكمي الرئيسي (n) حيث يأخذ القيم  $n=1,2,3,\dots$

العزم الزاوي المداري (l) ويأخذ القيم  $l=0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

العدد الكمي للف (s) يأخذ القيمة  $\frac{1}{2}$

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 [4]

- ازدواج راسيل - ساندر "Russell-Saunders" وهو ازدواج L-S وفيه يتم جمع العزم الزاوي المداري والعزم

اللفي بشكل منفصل لتشكيل العزم الزاوي الكلي :

العزم الزاوي اللفي الكلي S

العزم الزاوي المداري الكلي L

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

ومنه

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

توصف الحالات الذرية باستعمال الترميز الطيفي التالي :

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

حيث :

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad \text{من أجل } L \geq 3 \text{ تتبع الترتيب الأبجدي.}$$

S P D F G ....

يتم تحديد التشكيل الإلكتروني للمستوى الأساسي حسب مبدأ الاستبعاد لباولي، وبتطبيق قاعدة هوند وذلك :

- أكبر قيمة لـ S

- أكبر قيمة لـ L

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

$J = J_{\max} = |L + S|$  : للطبقة مملوءة أكثر من النصف [4]

### 3-3-II مستويات الطاقة

يتميز كل أيون ترايب نادر بمخطط طاقة ونحل معادلة شرودنغر لتحديد مستويات الطاقة

(1 . II)

حيث  $\psi$  : دالة الموجة المرتبطة بالذرة، و  $H_0$ : هاملتون التفاعل،  $E$ : طاقة المستوي.

من أجل أيون حر مع  $N$  الالكترونات، والنواة شحنتها  $Ze$  وبفرض كتلتها لانهائية، نستطيع كتابة الهاملتون للأيون الحر  $H_0$  على الشكل التالي :

(2 . II)

$H_c$ : يمثل هاملتون التشكيل في تقريب الحقل المركزي.

(3 . II)

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

(4 . II)

•  $H_{so}$  : 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)

$\lambda_j$  : معاملات الازدواج سبين- مدار.

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





$$\Delta n = n_2 - n_1$$

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

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

تفاعل الإلكترونات الترايبية النادرة مع الحقل البلوري يؤدي إلى نوعين من انتقالات [17]:

• التفاعلات ثنائي القطب الكهربائي.

• التفاعلات ثنائي القطب المغناطيسي.

انتقالات ثنائي القطب الكهربائي: الانتقالات المسموح بها تكون أكثر شدة. وتحكمها "قواعد لابورت"

$$(6.II) \quad |\Delta J| \leq 2I; \quad |\Delta L| \leq 2I; \quad \Delta S = 0; \quad \Delta I = \pm 1$$

هذه القواعد تدل على أن انتقالات ثنائي القطب الكهربائي بين مستويات التي لها نفس التكافؤ ممنوعة، هذا يمنع كل انتقالا

داخل التشكيلات في الطبقة 4f [18].

الانتقال ثنائي القطب المغناطيسي: هي أقل بكثير من كثافة الانتقال لثنائي القطب الكهربائي، وهي أيضا انتقالات مسموحة بين

المستويات من نفس التكافؤ، بشرط القواعد التالية:

$$(7.II) \quad |\Delta J| = 0, \pm 1; \quad \Delta L = 0, \pm 1; \quad \Delta S = 0; \quad \Delta I = 0$$

في المادة الزجاجية، يمكننا أن نلاحظ جميع الانتقالات [18].

## 5.4. II. تعريفات خطوط الطيف

### التوسيع المتجانس :

الحالة الأولى: ينشأ بسبب التصادمات حيث يتم التصادم بين الذرات و ذرات أخرى، أيونات، إلكترونات حرة. وفي الحالة الصلبة

بسبب تفاعل الذرة مع فونونات الشبكة.

الحالة الثانية: أصلها الإصدار التلقائي ويدعى التوسيع الطبيعي تكون هذه الحالة أسهل باعتبار السلوك في عبارات الطيف

للإشعاعات الصادرة [19].

## التوسيع اللامتجانس:

سببه الأيونات في الشبكات البلورية الأيونية أو الزجاجية في حالة الأيونات ينتج الحقل الكهربائي من الذرات المحيطة بسبب لابلورية الزجاج وطبقا لمفعول ستارك تنتج تغيرات في السويات الطاقة وبالتالي ترددات الانتقال [19].

## 5.11. آليات تفاعل أيونات العناصر الترابية النادرة مع الضوء

إن أصل ظاهرة التضخيم البصري هي تفاعل أيونات الترابية النادرة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي، ومن شأن هذا التفاعل أن يؤدي إلى الانتقال بين مستويات الطاقة المختلفة للأيونات، والتي يمكن تصنيفها إلى فئتين، اعتمادا على ما إذا كان أولم يكن مصحوبا بتبادل الفوتون وهما [17].

- تحولات إشعاعية.
- تحولات غير إشعاعية.

## 1.5.11. آليات إشعاعية

خلال انتشار شعاع كهرومغناطيسي في المواد، يمكن امتصاص الفوتونات من قبل أيونات الترابية النادرة، فيؤدي ذلك إلى انتقالها إلى مستويات طاقة أعلى. الأيونات في المستوي المثارة يعود إلى مستوى الاستقرار، فتعطي الفائض من الطاقة على شكل فوتون. فكل هذه الظواهر لديها الخصائص المشتركة امتصاص أو انبعاث فوتون. لذا فهي آليات الإشعاعية [17].

### • الامتصاص:

عندما تكتسب الذرة طاقة كهرومغناطيسية، يمكن أن تتم عملية امتصاص للفوتونات، وبالتالي تنتقل الإلكترونات إلى مستويات أعلى في الذرة. ومنه فإن الامتصاص هي الآلية التي يمر بها أيون من المستوي  $E_1$  إلى المستوي  $E_2$ . 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 مقطع الفعال للامتصاص  $\sigma_a$ ، وهو معامل التناسب بين احتمال امتصاص الفوتون لعدد الأيونات في وحدة حجم [18]. وتعطى عبارته كالتالي [21]:

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

حيث  $DO$  هي الكثافة الضوئية وتعطى:

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

$x$ : سمك العينة (cm)،  $I$ : شدة الإضاءة المارة خلال عينه سمكها  $x$ ، ويعبر عنها [2]:

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

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 ( $TR(ions. cm^{-3})$ ) [18] ويعطى:

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

$\rho$ : 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 و الفوتونات، تنخفض شدة الشعاع 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 إثارة 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 بولتزمان، و  $\nu$  التردد. احتمال انتقال يمكن أن يعرف أيضا باستخدام معامل أينشتاين:  $B_{12}(m^3 \cdot s^{-2} \cdot J^{-1})$

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

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

### • الانبعاث التلقائي

تعود الأيونات بصورة تلقائية إلى حالتها الطاقية الدنيا (الحالة الأساسية) عند الانتقال لأي حالة مثارة، مما يؤدي إلى فقدان تلك

الطاقة الزائدة في شكل انبعاث فوتوني. وهذا ما يسمى بظاهرة انبعاث التلقائي، وذلك بانتقال الأيونات من المستوى  $E_2$  إلى  $E_1$ .

يسمى متوسط عمر  $\tau$  الذي تبقى فيه الأيونات في الحالة المثارة بمدة الحياة (بالثانية s) الحالة المثارة، وهي عبارة عن كمية

الإحصائية التي يتم تعريفها كالتالي [18]:

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

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

ويعرف احتمال الانبعاث تلقائي 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 حالة البسيطة (نظام من مستويين)، تعرف مدة الحياة الإشعاعية التي يتم التعبير عنه 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 الطاقة  $E_j$  و مستوى الإثارة  $E_m$  تحدث الانتقالات التلقائية إلى هذه المستويات.

وتتميز هذه الانتقالات التي احتمال الإصدار التلقائي  $A_{mj}$ ، بالاحتمال الكلي للإثارة ومن ثم مجموع هذه الاحتمالات، ومدة

الحياة الإشعاعية يساوي:

(20.II)

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}}$$

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

(21.II)

$$\beta = \frac{A_{mj}}{\sum_j A_{mj}} = A_{mj} \tau_{rad}$$

يمكن حساب النسب التفرع ومدة الحياة الإشعاعية للمستويات باستخدام نظرية جود-أوفلت "Judd-Ofelt" [18].

### • الانبعاث المحفز

يحدث هذا الانبعاث بواسطة مصدر طاقة خارجية، وذلك عن طريق تحفيز الايونات المثارة للانتقال من مستوى طاقة عالٍ إلى مستوى طاقة ادني، بواسطة فوتون يمتلك طاقة مساوية إلى الفرق الطاقة بين المستويات، وينتج عن هذا الانتقال انبعاث فوتون آخر يمتلك نفس التردد وطور الفوتون الأول (المحفز) [21]، وهذه العملية هي أساس عمل شعاع الليزر، ويمكن التعبير عن احتمال حدوث عملية الانبعاث المحفز باستخدام معامل أينشتاين  $B_{21}$  [18]:

(22.II)

$$W_{21}(\nu) = B_{21}\rho(\nu)$$

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

(23.II)

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

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

(24.II)

$$\frac{dN_2}{dt} = -W_{21}N_2 = -\frac{\sigma_e I_p}{h\nu} N_2$$

حيث  $I_p$  هي شدة الشعاع الساقط ( $\text{W/cm}^2$ )، من اجل نظام ذو مستويين تكون الإثارة الإشعاعية :

(25.II)

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

في حالة توازن حراري، ترتبط نسبة الإسكان لمستويين بمعامل بولتزمان.

(26.II)

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

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

$$dN_i / dt = 0$$

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

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

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

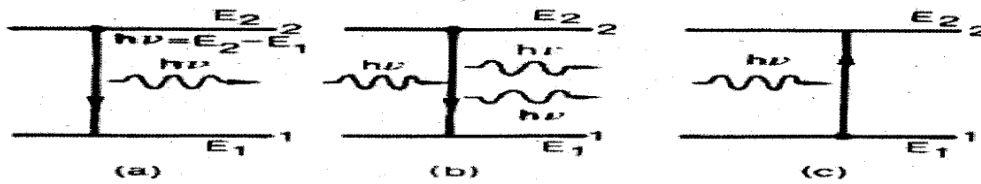
وفقا للقانون بلانك، لدينا:

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

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].

## 2.5.II. آليات غير إشعاعية

يمكن للذرة أن تنتقل من مستوي المثار  $E_2$  إلى مستوي الأساسي  $E_1$  دون أن تشع موجات كهرومغناطيسية، هذا الانتقال يمكن

أن تسبب استرخاء غير مشع للذرة [12]، يذهب هذا الفرق في الطاقة للانتقال بين المستويين على شكل اهتزازات (فونونات) ،

وتكون طاقة ذبذبات الشبكة مكتمة، وعادة ما يمثل انتقال إزاحة موجية في مادة بانتقال فونون واحد أو أكثر، يحمل طاقة قدرها  $h\omega = hv$  و كمية حركة  $\hbar k$ ، وتقدر طاقة الفونون الواحد بالقيمة  $0.1 \text{ eV}$  [3]، في كثير من الحالات التي تمنا ( المرئية و تحت الحمراء القريبة) طاقة الانتقالات الإلكترونية بين الحالة المثارة والحالة الأساسية أعلى بكثير من طاقة فونونات، وبالتالي فلين الاسترخاء الغير الإشعاعي بواسطة الفونونات هو إذا عملية متعددة الفونونات (multiphonon)، احتمال حدوث الاسترخاء متعدد الفونونات يتعلق بالفرق الطاقى بين مستويات للانتقال وذلك [12] بـ:

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

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

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

$\Delta E$ : هو الفرق الطاقة بين مستويات الانتقالية،  $a(\text{cm})$  و  $B(\text{s}^{-1})$  ثوابت موجبة مميزة للشبكة. ولا تتعلق بالأيونات العناصر الترابية النادرة، أو مستويات الطاقة المعتمدة، و  $n(\nu)$  هو عدد بوز " Bose " حيث:

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

تجدر الإشارة إلى أن احتمالية انتقال غير الإشعاعي تتناقص مع زيادة فرق الطاقة، عندما يكون هذا الفرق بحيث يكون عدد الفونونات  $p$  الازم للانتقال اقل من 4، فإن احتمالية الانتقال الغير إشعاعي تدخل في تنافس مع العمليات الإشعاعية، إذ أن احتمالية الانتقال الغير إشعاعي يتداد مع زيادة درجة الحرارة وبالتالي يؤدي إلى انخفاض في مدة الحياة [12]، احتمالية الانتقال تتناقص بسرعة عندما يتزايد عدد الفونونات الازم  $p = \Delta E/h\nu$ ، 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 التغيير بسبب الانتقالات الغير مشعة بالصيغة التالية [12]:

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

حيث:  $\tau_{nr}$  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 الغير مشعة كالتالي [14]:

(37.II)

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}}$$

## 6.II. المردودية الكمية:

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

المستوى المثار للأيون النشط كبيرة [12].

(3)

## 7-II الخلاصة

تطرقنا في هذا الفصل لفاهيم الأساسية لمطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة، من حيث التركيب الإلكتروني

ومستويات الطاقة التي من خلالها تتفاعل مع إشعاع كهرومغناطيسي و الظواهر التي من الممكن أن تحدث (الامتصاص والانبعث

التلقائي والانبعث المحفز). تعد أيونات العناصر الترابية النادرة عناصر منشطة عند إضافتها لمواد زجاجية؛ وذلك من أجل

تطبيقات الليزر والمضخمات الضوئية، لذلك سندرس في الفصل الآتي الزجاج المطعم بهذه الأيونات العناصر الترابية النادرة.

# الفصل الثالث:

الزجاج المطعم بأيونات

العناصر الترابية النادرة

## III-1 مقدمة

يصبح الزجاج نشطا عندما يطعم بكميات صغيرة من الأيونات المضيفة، مثل أيونات العناصر الترابية النادرة (TR)، هذه الأيونات لديها العديد من التحولات البصرية، على مدى واسع من الأطوال الموجية، بدءا من الأشعة فوق البنفسجية إلى الأشعة تحت الحمراء، المواد التي يتوضع فيها الأيونات النشطة، يمكن أن تغير الكثير من خصائص تلك الأيونات، لذلك فهناك عدد محدود من المواد المفيدة التي يصلح تطعيمها ب (TR)، كما سنرى خلال هذا الفصل العوامل والشروط التي تتحكم في عملية التطعيم.

## III-2 المادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة

المادة 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، وأيضاً الأخذ بعين الاعتبار حجم ذرات الأيونات النشطة ، وخصائصها الطيفية بطريقة مثالية تتوافق مع أيونات المادة المضيفة ، ومقارنة الفرق بين مستويات الطاقة للأيونات النشطة ، و 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 زجاجية ، تكون بكميات صغيرة جدا لتفادي تلك التأثيرات الجانبية . يعتبر الزجاج مضيف جيد لأيونات العناصر الترابية النادرة، وذلك لقابليته على التكيف من ناحية الحجم و الشكل و الخصائص البصرية الممتازة، بالإضافة إلى وجود مرونة في تغيير بعض خواصه الفيزيائية ، وخاصة قرينة انكساره حيث هي التي يمكنها تغييرها من حوالي 1.5 إلى 2.0 ، كما يمكن ضبط معامل التغير الحراري، لكي نحصل على فجوة بصرية مستقرة حراريا ويتميز أيضا بمعامل ربح ثابت في أطوال موجية مختلفة ، بسبب التعرض الغير متجانس لشريط الامتصاص و الانبعاث وله قدرة تخزين كبيرة للطاقة مقارنة مع المواد البلورية ، زجاج الفسفات و الجرمانينم، والسليكا والفلورايد يمكن ترشيحهم لإعطاء انبعاث ليزر في منتصف الأشعة تحت الحمراء.

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 والانبعث، مدة الحياة.....الخ). عند بلوغ درجة الانتقال الزجاجي تنتج طاقة الفونونات في الشبكة الزجاجية وهي تختلف من نوع لآخر [22].

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

نوع الزجاج	طاقة الفونون بـ $\text{cm}^{-1}$
الفوسفات	1200
السليكاتي	1100
$\text{TeO}_2$ التيلوريت	750
ZBLAN	590
( $\text{ZrF}_4$ ) الفلورايد	500
كالكوجيني	350

### III-3 التأثيرات على خصائص الاستضاءة

عند تطعيم مادة زجاجية بأيونات العناصر الترابية النادرة تظهر عدة تأثيرات على الخصائص الطيفية مثل المقطع الفعال خطوط الامتصاص والانبعث ، تفاعل أيون-أيون، أو تفاعل أيون- مادة مضيئة ، فمدة الحياة الاستضاءة للأيونات الترابية النادرة تكون في 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 )

تركيز الإطفاء الذاتي ( تركيز Quenching ) هو التأثير الذي يقلل من كفاءة الاستضاءة وتحدث عند ارتفاع تركيز الأيونات النشطة ومنه يؤدي الى نقصان زمن الحياة للحالة المثارة بسبب تفاعل أيون \_أيون حيث يعتمد هذا التفاعل بشكل كبير على نوع مادة المضيئة. حيث تعطى عبارة مدة حياة الاستضاءة بدلالة التركيز ب [12]:

حيث  $\tau_{\text{obc}}$  : هي مدة حياة الاستضاءة عند انعدام الاستضاءة ،  $p$  تركيز التطعيم ،  $Q$  : هو تركيز الإطفاء الذاتي،  $p$  : هو أس نوعي

### III-3-2 التفاعل مع الفونونات.

إن نقل الطاقة لا يكون لأيونات المجاورة فقط ، ولكن 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 اجل عبور الفرق الطاقوي بين الحالة الأساسية والحالة المثارة لأيونات العناصر الترابية النادرة

### III-3-3 تفاعلات أيون-أيون.

تحدث تفاعلات أيون\_أيون عند زيادة تركيز أيونات العناصر الترابية النادرة، إما من اجل نفس نوع أو أكثر، مما يؤدي الى انخفاض مدة الحياة للمستويات الطاقية مقارنة مع مدة حياة هذه المستويات عندما يكون الأيون معزول

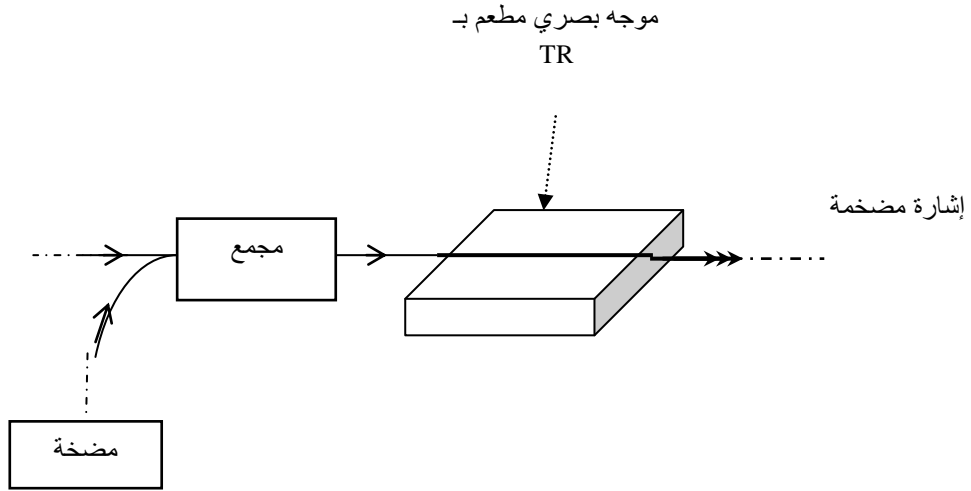
### III-3-4 تأثير $\text{OH}^-$

هناك عملية أخرى تؤدي إلى انخفاض إسكان المستويات في الحالة المثارة، وبالتالي تتسبب في انطفاء للاستضاءة، يحدث ذلك في تواجد مجموعات  $\text{OH}^-$  داخل المادة.

## 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: موجه بصري مطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة، ومضخة، التي تحقن في الموجه البصري بواسطة مجمع، والليف بصري، وينتج عنها انعكاس سكاني لإلكترونات أيونات العناصر الترابية النادرة، ومنه يكون عدد الفوتونات التي تخرج من الموجه البصري أكبر من تلك التي أدخلت إليه، الشكل (III.1)، لهذا فإنه من الضروري أن تكون بنية مستويات الطاقة تسمح بحدوث انعكاس سكاني [23].



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

### III-4-2 الليزر:

#### *light amplification by stimulate demission of radiation*

هي مختصر لعبارة تضخيم الضوء بواسطة الانبعاث المحرض للإشعاع ، وهو مصدر ضوء يبعث الفوتونات الضوئية على شكل حزمة مترابطة. للشعاع الليزري خصائص وهي ترابط الأشعة، الاتجاهية، أحادية اللون، شدة الإضاءة العالية يقدم أول جهاز من هذا النوع في عام 1960م من قبل العالم الأمريكي تيودور ميمان T.Maiman [12][21] ، يتكون جهاز الليزر في الحالة الصلبة من ثلاثة عناصر أساسية:

- **الوسط الفعال:** يكون الوسط الفعال عادة في حالة صلبة أو سائلة أو غازية. القوانين الفيزيائية التي تتحكم في

توليد الليزر تتشابه في جميع الأوساط الفعالة .

- **المرنان الليزري:** يتكون المرنان عادة من مرآتان متقابلين ، يقوم المرنان بمساعدة الفوتونات المنبعثة لتنعكس لملاين

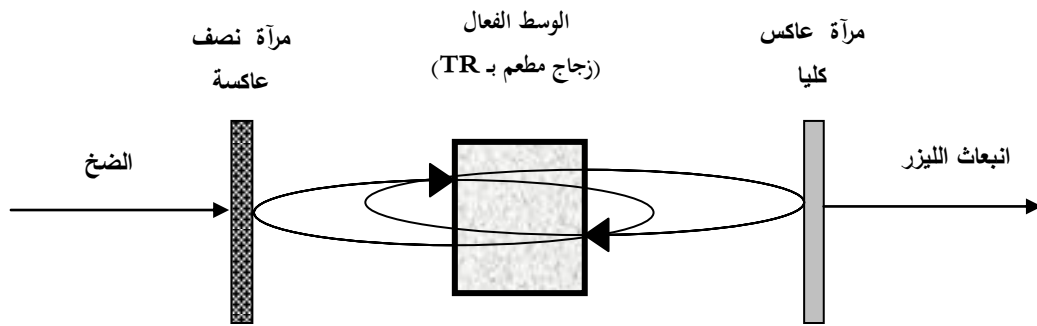
المرات في الثانية ذهابا وإيابا بين المرآتين لتحفز أعدادا كبيرة من الذرات أو الجزيئات المثيجة لكي تنبعث فوتونات

جديدة للحصول على حزمة الليزر. 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.

• **تقنيات الضخ:** تعد تقنية الضخ من المستلزمات الأساسية في منظومة الليزر بحيث الطاقة الضاخة تقوم بإثارة

الذرات المستقرة للانتقال إلى المستويات المثيجة لكي يتحقق التوزيع العكسي، يوجد ثلاث تقنيات للضخ وهي:

تقنية الضخ الضوئي - تقنية الضخ الكهربائي - تقنية الضخ الكيميائي [17].



الشكل (III-2): مبدأ عمل إنتاج الليزر [17].

### II-4-3 شروط الانبعاث الليزري:

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

- توفر الانبعاث الحثي .
- حدوث التعداد المعكوس.
- إيجاد التكبير الضوئي.

### III-4-4 الربح

الذرة ذات مستويين 1 و 2 لهما الإسكان على التوالي  $N_1$  و  $N_2$ ، وفي وجود موجة كهرومغناطيسية، توزيعها الطيفي للانتقال من 2

نحو 1، فإن التغير شدة الضوئية  $I$  بدلالة اتجاه الانتشار، تعطى بالمعادلة التالية [11]:

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

(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 التعبير البسيط التالي:

(4. III)

$$\Delta N = N_2 - N_1$$

ولدينا  $\Delta N = N_2 - N_1$

الريح هو النسبة بين الشدة عند مخرج الوسط و الشدة عند المدخل وتعطى:

(5. III)

حيث:  $l$  هو طول العينة التي يجتاها الضوء.

بما أن الضوء الواقع في الوسط الفعال ليست موزعة بالتساوي وكذلك توزيع الأيونات النشطة في المادة ليست منتظما أيضا،

يمكننا إدخال عامل الحجز  $\Gamma$  [11]، ويتم التعبير عن الريح بواسطة المعادلة التالية

(6. II)

وبالتالي، من اجل زيادة الريح، لابد من زيادة معامل الريح  $\gamma$ ، والتقليل من الضياعات  $\alpha$ ، وهناك ملاحظة أخرى وهي انه يمكن

الحصول على نفس الريح عن طريق تركيز مرتفع أو عن طريق طول كبير للمضخم.

ويعطى الريح بديسيبل "décibels" للعلاقة [16]:

(7.

فلالريح هو:

(8. III)



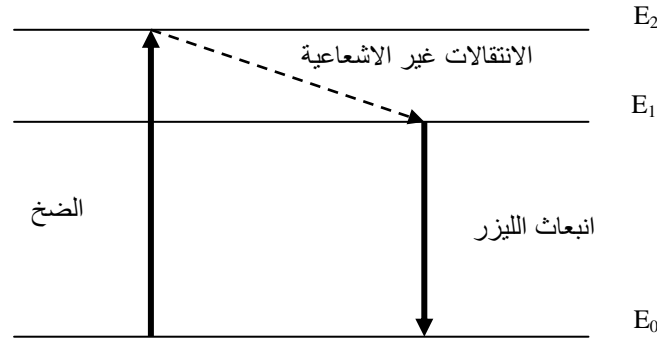
### III-5 المنظومات الليزرية

يمكن تصنيف المنظومات الليزرية بالنسبة لمستويات طاقة الوسط الفعال إلى منظومتين هما :

#### III-5-1 المنظومات ثلاثية المستوي :

يعتمد توليد الليزر على انتقال ذرات الوسط الفعال بين ثلاثة مستويات للطاقة .

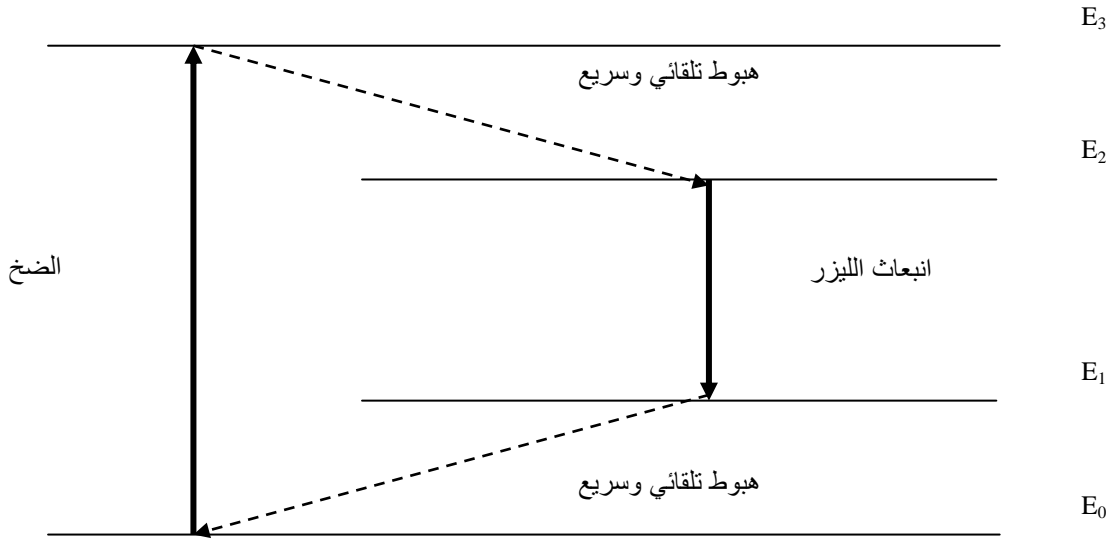
عند تهيئ الوسط الفعال بواسطة إحدى طرق الضخ فان هذه الذرات تنتقل إلى المستوى المتهيج  $E_2$  ولضمان توليد الليزر ينبغي أن تكون طاقة الضخ كافية لإحداث التوزيع العكوس فسرعان ما تعود الذرات إلى حالة الاستقرار  $E_1$ . الفرق بين المستويين يتحول إلى طاقة حرارية . إذا كان عدد الذرات في  $E_1$  أكبر من من نصف عدد الذرات الكلي في الوسط الفعال يكون قد تحقق التوزيع العكوس ، فعند هبوط الذرات إلى المستوي المستقر  $E_0$



الشكل (III-3): نظام ذو ثلاث مستويات طاقة [21].

#### III-5-2 المنظومات رباعية المستوي :

تميز هذه المنظومات بسهولة الحصول على التوزيع العكسي باستعمال ضخ قليل، يعود السبب الى وجود مستوي إضافي  $E_1$  في هذه المنظومة ويكون فارغا في اغلب الأحيان حيث يقع فوق  $E_0$  مباشرة فعند ضخ الوسط الفعال سوف تنتقل الذرات الى المستوي  $E_3$  الذي يملك نطاق ترددي عريض ولكن سرعان ما تهبط تلقائيا الى المستوي  $E_2$  وعند مقارنة هذا الأخير مع المستوي  $E_1$  يتحقق التوزيع العكسي وعند انتقال الذرات من المستوي  $E_2$  إلى  $E_1$  ينبعث الليزر إلا أن الذرات سرعان ما تهبط تلقائيا إلى مستوي الاستقرار [21].



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

### III-6 الخلاصة

حاولنا في هذا الفصل دراسة مدى تأثير خصائص الزجاج المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة ، حيث يعتبر الزجاج المطعم بهذه العناصر من أهم المواد المستعملة في التنشيط الضوئي ، واستخدامه في التضخيم الضوئي وكذا الليزر ، حيث تصنف المنظومات الليزرية إلى منظومات ثلاثية ومنظومات رباعية المستوى وهذه الأخيرة تتميز بسهولة الحصول على التوزيع العكسي باستعمال ضخ قليل. في الفصل القادم سنقوم بتعيين الخصائص الطيفية لزجاج هالوجينوفوسفاتي أحادي التطعيم (الهوليوم) وثنائي التطعيم (الهوليوم/ الايتريوم) والمقارنة بينهما.

الفصل الرابع :

تأثير التطعيم الأحادي

والثنائي على زجاج

هالوجينو فوسفاتي

## 1-IV مقدمة

إن البحث على أفضل المواد المضيفة للعناصر الترابية النادرة، لا يزال مستمرا، فالمواد المضيفة لها دور مهم جدا من أجل تطوير المركبات الضوئية المطعمة بالعناصر الترابية النادرة، والزجاج يجذب كثيرا في هذه التطبيقات نظرا لقابليته للتشكيل في قطع كبيرة وتجانسه الضوئي إضافة لكلفته المنخفضة، ومن بين أنواع الزجاج نجد أن الزجاج الهالوجينو-فوسفاتي المطعم بالعناصر الترابية النادرة كان ولا يزال محورا للعديد من البحوث والدراسات الطيفية، نظرا لتطبيقاته المهمة كمادة ليزرية ومضخمات ضوئية في الألياف البصرية وغيرها، كما أن تحديد الوسائط الطيفية (المقطع فعال للامتصاص والإصدار، مدة الحياة الإشعاعية ... إلخ) لأيونات العناصر الترابية النادرة مهم للغاية في اختيار نوع الزجاج من أجل هذه التطبيقات.

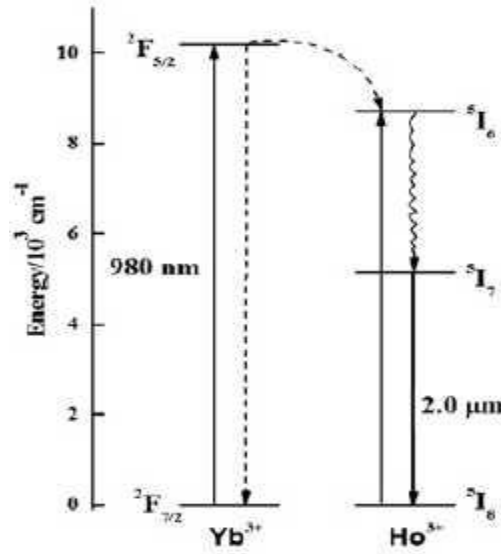
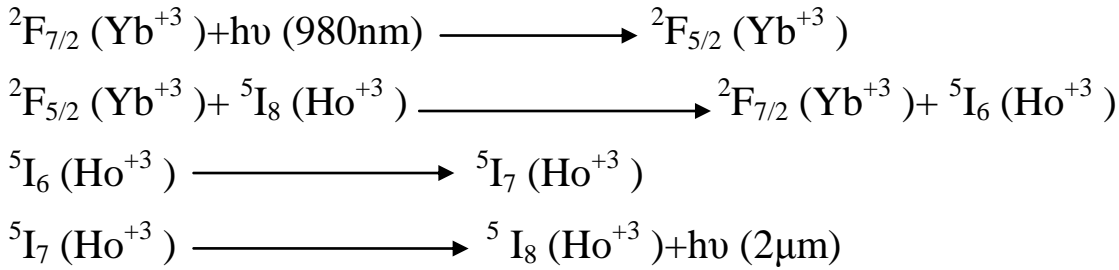
في هذا الفصل سنقوم بدراسة تأثير التطعيم الأحادي والثنائي على زجاج هالوجينو-فوسفاتي مطعم  $\text{Ho}^{3+}$  و  $\text{Yb}^{+3}/\text{Ho}^{+3}$  حيث سنتكلم في البداية عن بعض الطرق التجريبية لتعيين هذه الوسائط ثم سنركز على نظرية جود. أفلت التي تمكّنتنا، بالاستعانة مع معطيات تجريبية، من حساب مختلف الوسائط الطيفية. ومن ثم المقارنة بين التطعيمين.

## 2-IV التطعيم الثنائي $\text{Yb}^{+3}/\text{Ho}^{+3}$

إن الهولميوم أيون ممتاز من أجل الإصدار الليزري  $2\mu\text{m}$  فهو يتميز بعصابة انبعاث عريضة ومقطع فعال للانبعاث كبير وزمن حياة كبير للمستوي المثار  $^5I_7$  عند الانتقال  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ . يمكن الحصول على انبعاث ليزري لنظام الهولميوم عند  $2\mu\text{m}$  يقع بطريقتين أساسيتين الأولى يتم ضخ ليف بصري مطعم ب  $\text{Ho}^{+3}$  بواسطة ليف بصري سيليكاني مطعم ب  $\text{Yb}^{+3}$  (طول موجة  $1.03\mu\text{m}$ ) ولكن تبين أن هذه الطريقة غير فعالة وذلك لصغر المقطع الفعال للامتصاص بالإضافة إلى الأخذ بعين الاعتبار مصادر الضخ، فان الليزر الثنائي LD المتوفرة تجاريا ( $800\text{nm}$  AlGaAs و  $980\text{nm}$  InGaAs) لا يمكن أن تستعمل نظرا لأن  $\text{HO}^{+3}$  لا يملك عصابات امتصاص عند هذه الأطوال الموجية. ولقد اقترح تطعيم  $\text{Ho}^{+3}$  بأيونات التوليم  $\text{Tm}^{+3}$  أو أيونات  $\text{Yb}^{+3}$  من أجل الحصول على عصابة امتصاص فعالة وتحويل الطاقة الممتصة بواسطة أحد هذين الأيونين إلى الهولميوم إن إضافة  $\text{Yb}^{+3}$  تظهر إيجابيات واضحة: عصابة امتصاص مرفقة بمقطع فعال للامتصاص كبير عند  $980\text{nm}$  مما يسمح بالضخ بواسطة الديود الليزري التجاري المتوفر InGaAs وكذا يمتلك مخطط طاقي بسيط مكون من مستويين طاقيين:

مستوي مثار ( $^2F_{5/2}$ ) يتواجد عند  $10000 \text{ cm}^{-1}$  أعلى من المستوي الأساسي ( $^2F_{7/2}$ ) مما يمكنه أن يقلل من الانتقالات غير الإشعاعية [2].

الآلية التي يتم بها تحويل الطاقة من  $Yb^{+3}$  إلى  $Ho^{+3}$  هي موضحة في الشكل (2.IV) تتم إثارة أيونات  $Yb^{+3}$  من المستوي  $^2F_{7/2}$  إلى  $^2F_{5/2}$  عندما تتعرض لإشعاع من ديود ليزري قدره  $980 \text{ nm}$  مسلط على مادة ثنائية التطعيم ، بعدها يتم تحويل هذه الطاقة بسهولة إلى أيونات  $Ho^{+3}$  التي تنتقل من حالتها الأساسية إلى الحالة المثارة  $^5I_6$  وبفعل انبعاثات إشعاعية وغير إشعاعية تنزل إلى المستوي  $^5I_7$  وفي الأخير يحدث الانبعاث  $2 \mu\text{m}$  المرافق للانتقال  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  يمكن تمثيل العملية بالآتي:



الشكل (1.IV): مخطط نقل الطاقة بين أيونات  $Yb^{+3}$  وأيونات  $Ho^{+3}$  [2].

### 3-IV طيف الامتصاص

يمكن حساب المقطع الفعال للامتصاص عند أطوال موجية مختلفة انطلاقاً من طيف الامتصاص. هذا

الطيف يتم قياسه باستخدام مطياف مزدوج الحزمة وذلك بإرسال شعاع من الضوء الأبيض 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  $I(\lambda)$ . تعطى الكثافة الضوئية  $DO$  ب [12]:

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

شدة الضوء الممتصة تعتمد على معامل الامتصاص  $\alpha$  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  $\alpha$  يعطى  $cm^{-1}$ ، ويعبر عنه بدلالة الكثافة الضوئية  $DO$  وفقاً للعلاقة التالية [1]:

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

ونستنتج 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.  $\lambda$ : سمك العينة.

### 4-IV نظرية جود-أوفلت Judd-Ofelt

نظرية جود-أوفلت "Judd-Ofelt" (1962)، تسمح بتحديد الوسائط الطيفية للزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة، مثل

احتمالية الانتقال الإشعاعي بين مستويي طاقة، مدة حياة الحالة المثارة، وتعتمد هذه النظرية على دراسة عصابات الامتصاص

للأيون الترابي النادر، من أجل تحديد قوى الاهتزاز ثنائي القطب الكهربائية (DE)، أو ثنائي القطب المغناطيسي (MD)، للانتقال بين المستويين، هذه القوى يتم تحديدها تجريبياً 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:

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

• قوى الانتقال و قوى الاهتزاز

قوة الانتقال بين عنصري ستارك يرمز لها بـ  $S(J, J')$ ، 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  $nd$  هي كتلة الإلكترون،

$c$ : سرعة الضوء في الفراغ، و  $n$ : قرينة الانكسار في الوسط،  $h$ : ثابت بلانك و  $\lambda$ : الطول الموجي لمتوسط الانتقال.

• حساب قوى الانتقال

في انتقالات ثنائي القطب المغناطيسي قوى الانتقال  $S_{md}$  وقوى الاهتزاز  $f_{md}$  ، لا تعتمد على مادة المضيفة، بل تعتمد فقط على أيون الترابي النادر. وتعرف قوة الانتقال التجريبية  $S_{md}$  بالعلاقة التالية [12] :

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

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

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

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

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

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

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

$\Omega_k$  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 :

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

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

في هذا العمل، سنقوم بتطبيق نظرية جود - أوفلت من أجل حساب قوى الاهتزاز ومعاملات جود - أوفلت بالاستعانة ببرنامج

الماتلاب (MATLAB)، ثم استنتاج مختلف الوسائط الطيفية التي تميز المادة المضيفة للعناصر الترايبية النادرة كاحتمالية الانتقال

الإشعاعي، مدة الحياة الإشعاعية، والمقاطع الفعالة...، تم المقارنة بين الخصائص الطيفية للعنيتين المدروستين

#### IV-5 مراحل مختلفة من الحساب

نضع:

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

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

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

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

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

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

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

قيم الوسائط  $\Omega$  تعطى بمعادلة المصفوفة التالية

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

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 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 الانتقالتين الحالتين  $J$  و  $J'$  نستخدم المعادلة (13.IV) و تعطى بالعلاقة

$$(19 - IV)$$

حيث  $\frac{n(n^2 + 2)^2}{9}$ : هو التصحيح الحقل المحلي في الحالة الأساسية والمثارة  $J, J'$  هي قرينة الانكسار و  $S_{ed}$  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:

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

• مدة الحياة الإشعاعية

مدة حياة الإشعاعية  $\tau_{rad}$  للمستوى  $J$  تعطى بالعلاقة:

$$(21 - IV)$$

• المقطع الفعال التكاملي للانبعاث

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

(22 – IV)

عندما تكون قيمة المقطع الفعال التكاملي للانبعاث قريبة أو اكبر من  $10^{-20}$  m هذا يعني إمكانية حدوث فعل الليزر [23].

#### 6-IV النتائج والمناقشة

##### • تركيبية الزجاج الأول المدروس

الزجاج المدروس هو عينة من زجاج هالوجينو- فوسفاتي ، تركيبه المولي يُعطى بالصيغة التالية:

$90NaPO_3-9PbCl_2-1HoF_3$  ، مطعم بأيون هولميوم ( $Ho^{+3}$ ) بنسبة قدرها % 1 وبتكيز  $N_0$  قيمته

$1.4649 \times 10^{20} ion/cm^3$  . قرينة انكساره  $n=1.521$  وكثافته الحجمية  $2.894g.cm^{-3}$  وسمكها  $0.5764cm$ .

سنرمز لهذه العينة اختصارا بـ: NPH1.

الجدول التالي يوضح الكتل المولية و النسب المئوية للمركب الزجاجي المدروس.

الجدول (1.IV): الكتل المولية و النسبة المئوية للزجاج NPH1

المركب	NaPo <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub>	HoF <sub>3</sub>	NPH1
الكتلة المولية (mol/g)	101.94	278.106	221.92	601.9940
المعامل المولي (100%)	90	9	1	100



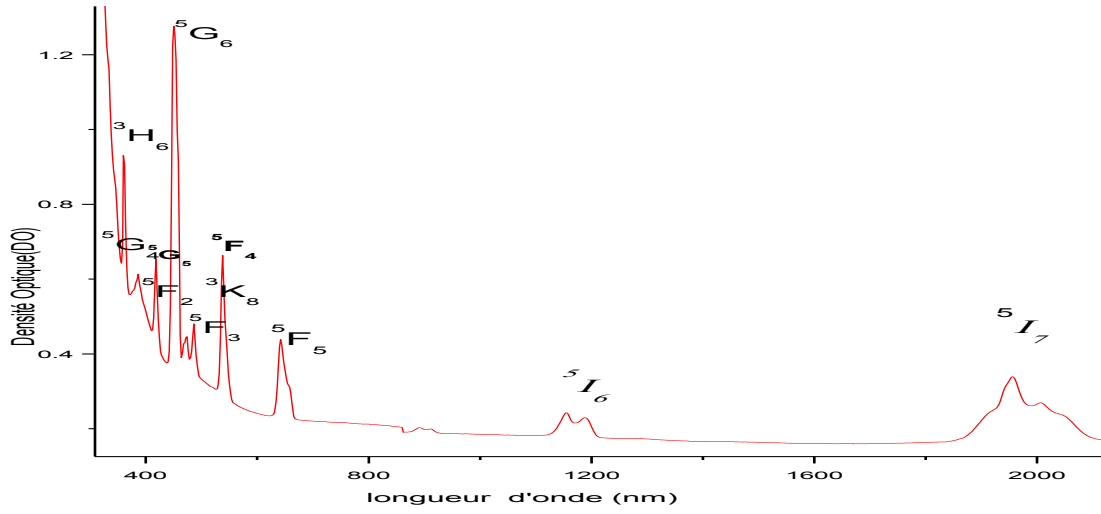
الشكل (2.IV): العينة المدروسة NPH1

• طيف الامتصاص:

طيف الامتصاص للعيينة NPH1 مبين في الشكل (3.IV) ، ومن خلاله يمكننا أن نميز عشرة عصابات امتصاص

لأيون  $Ho^{+3}$  ، هذه العصابات هي المستخدمة في حساب معاملات الامتصاص والمقاطع الفعالة للامتصاص لكل

انتقال، قيم معاملات الامتصاص والمقاطع الفعالة للامتصاص موضحة في الجدول (2.IV).



الشكل (3.IV): طيف الامتصاص للعيينة NPH1

الجدول (2.IV): الأطوال الموجية و التردد ومعامل الامتصاص و المقاطع الفعالة للامتصاص لأيون الهوليوم في الزجاج NPH1

الانتقال $^5I_8 \rightarrow$	الطول الموجي $\lambda(\text{nm})$	التردد $10^{14} (\text{s}^{-1})$	معامل الامتصاص $\alpha(\text{cm}^{-1})$	المقطع الفعال $\sigma(10^{-20} \text{cm}^2)$
$^5I_7$	1957	1.53	69.6	47.511
$^5I_6$	1155	2.59	12.52	8.546
$^5F_5$	642	4.67	13.76	9.393
$^5F_4$	538	5.57	13.29	9.072
$^5F_3$	486	6.17	2.69	1.836
$^5F_2, ^3K_8$	474	6.32	0.96	0.655
$^5G_6$	450	6.66	41.14	28.083
$^5G_5$	418	7.17	4.25	2.901
$^5G_4$	386	7.77	5.23	3.570
$^3H_6$	360	8.33	4.69	3.201

من أجل الحصول على الخصائص الطيفية لأيونات  $\text{Ho}^{+3}$  في الزجاج NPH1 نطبق نظرية جود - اوفلت. إن عصابات

الامتصاص المقاسة تكون مسيطرة عليها الانتقالات 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 الاهتزاز ثنائي القطب الكهربائي المقاسة لكل عصابة امتصاص معطاة في الجدول(3.IV).

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

الجدول (3.IV): قوى الاهتزاز التحريبية وقوى الاهتزاز المحسوبة للزجاج NPH1

$F_{cal}(10^{-6})$	$F_{exp}(10^{-6})$	الانتقال
1.386	1.454	${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$
1.012	0.765	${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$
2.864	2.364	${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_5$
3.030	3.371	${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_4$
1.080	1.203	${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_3$
0.668	0.681	${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2, {}^3K_8$
17.137	16.752	${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$
2.895	2.937	${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_5$
0.364	1.586	${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_4$
3.246	5.234	${}^5I_8 \rightarrow {}^3H_6$
<b>RMS=9.287*10<sup>-7</sup></b>		

• معاملات جود أوفلت  $\Omega_2$  ،  $\Omega_4$  ،  $\Omega_6$ :

انطلاقاً من قوى الاهتزاز يمكننا حساب معاملات جود - أوفلت  $\Omega_2$  ،  $\Omega_4$  ،  $\Omega_6$  ، قيم هذه المعاملات مبينة في الجدول (4.IV).

الجدول(4.IV):معاملات جود - أوفلت للزجاج NPH1

$\Omega_4/\Omega_6$	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_2(10^{-20} \text{ cm}^2)$
1.43	1.706	2.490	3.038

• الوسائط الطيفية:

الجدول (5.IV): احتمالية الانتقال و نسبة التفرع و مدة الحياة الإشعاعية لأيون الهولميوم في الزجاج NPH1

$\tau(\text{ms})$	$\Sigma(10^{-20}\text{m}^2)$	$\beta$	$A_{red}$	$S_{ed}10^{-20}$	$\lambda (\text{nm})$	الانتقالات
16.200	1.363	1.00	61.900	3.07	1960	$^5 I_7 \rightarrow ^5 I_8$
6.500	1.108	0.909	140	1.30	1175	$^5 I_6 \rightarrow ^5 I_8$
	0.688	0.090	13.900	2.01	2934	$^5 I_6 \rightarrow ^5 I_7$
7.760	0.242	0.406	52.300	0.18	899	$^5 I_5 \rightarrow ^5 I_8$
	1.125	0.551	71.000	1.58	1662	$^5 I_5 \rightarrow ^5 I_7$
	0.474	0.043	5.630	1.53	3831	$^5 I_5 \rightarrow ^5 I_6$
11.600	0.023	0.0829	7.160	0.012	749	$^5 I_4 \rightarrow ^5 I_8$
	0.328	0.452	39	0.274	1211	$^5 I_4 \rightarrow ^5 I_7$
	0.847	0.401	34.700	1.21	2064	$^5 I_4 \rightarrow ^5 I_6$
	0.632	0.063	5.510	1.95	4472	$^5 I_4 \rightarrow ^5 I_5$
0.492	3.740	0.771	1570	2.03	645	$^5 F_5 \rightarrow ^5 I_8$
	1.989	0.185	375	1.61	961	$^5 F_5 \rightarrow ^5 I_7$
	0.981	0.0412	83.600	1.18	1430	$^5 F_5 \rightarrow ^5 I_6$
	0.191	0.003	6.410	0.368	2282	$^5 F_5 \rightarrow ^5 I_5$
	0.005	0.000022	0.044	0.018	4658	$^5 F_5 \rightarrow ^5 I_4$
0.470	1.866	0.524	1120	0.386	540	$^5 S_2 \rightarrow ^5 I_8$
	2.386	0.351	747	0.682	746	$^5 S_2 \rightarrow ^5 I_7$
	0.818	0.067	143	0.313	1000	$^5 S_2 \rightarrow ^5 I_6$
	0.368	0.0165	35.100	0.191	1354	$^5 S_2 \rightarrow ^5 I_5$
	1.909	0.041	88.2	1.42	1942	$^5 S_2 \rightarrow ^5 I_4$
	0.026	0.0002	0.413	0.033	3330	$^5 S_2 \rightarrow ^5 F_5$
0.270	4.877	0.801	2960	1.80	536	$^5 F_4 \rightarrow ^5 I_8$
	1.081	0.093	346	0.550	738	$^5 F_4 \rightarrow ^5 I_7$
	1.375	0.066	246	0.935	986	$^5 F_4 \rightarrow ^5 I_6$
	1.229	0.033	122	1.12	1327	$^5 F_4 \rightarrow ^5 I_5$
	0.383	0.0051	18.800	0.498	1887	$^5 F_4 \rightarrow ^5 I_4$
	0.380	0.002	6.59	0.832	3173	$^5 F_4 \rightarrow ^5 F_5$
	0.0009	0.000	0.0000369	0.045	67656	$^5 F_4 \rightarrow ^5 S_2$



• تركيبة الزجاج الثاني المدروس

الزجاج الثاني المدروس هو عينة من زجاج هالوجينو- فوسفاتي مزدوج التطعيم  $Yb^{+3}/Ho^{+3}$  ذي الصيغة المولية:

$90NaPO_3-8PbCl_2-1HoF_3-YbF_3$  ، حيث نسبة التطعيم بأيون الهولميوم ( $Ho^{+3}$ ) هي 1% وبتكيز  $N_0$

قيمه  $1.4337 \text{ ion/cm}^3$  ، و الايتريوم بنسبة قدرها 1% ، وقرينة انكسار للعينة  $n=1.529$  ، وكثافته الحجمية

$2.821 \text{ g.cm}^{-3}$  و سمكها  $0.3992 \text{ cm}$  . سنرمز اختصارا لهذه العينة بالرمز: NPHY1.

يوضح الجدول (6.IV) الكتل المولية و النسب المئوية للمركب الزجاجي المدروس.

الجدول(6.IV): الكتل المولية و النسبة المئوية للزجاج NPHY1

المركب	$NaPO_3$	$PbCl_2$	$HoF_3$	$YbF_3$	NPHY1
الكتلة المولية (mol/g)	101.94	278.1	221.926	230.035	832.0290
المعامل المولي (100%)	90	8	1	1	100

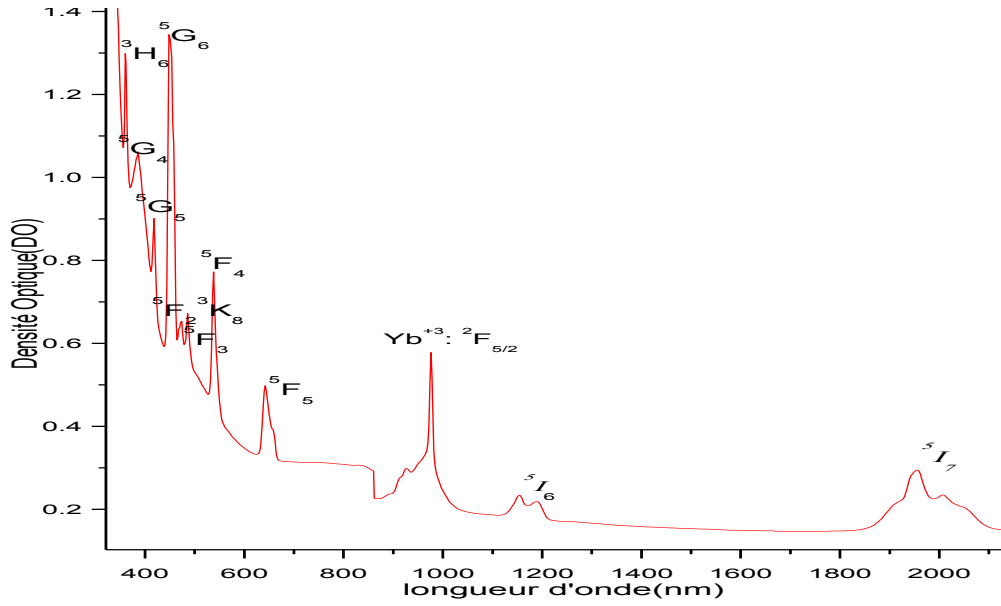


الشكل(4.IV):العينة المدروسة NPHY1

• طيف الامتصاص:

من خلال طيف الامتصاص لـ:  $Ho^{+3}$  ، نميز عشرة عصابات امتصاص، حيث من خلالها يمكننا حساب معاملات

الامتصاص و المقاطع الفعالة للامتصاص لكل انتقال، والموضحة في الجدول (7.IV).



الشكل (5.IV): طيف الامتصاص للزجاج NPHY1

الجدول (7.IV): الأطوال الموجية و التردد ومعامل الامتصاص و المقاطع الفعالة للامتصاص لأيون الهولميوم في الزجاج NPHY1

المقطع الفعال $\sigma(10^{-20} \text{cm}^2)$	معامل الامتصاص $\alpha(\text{cm}^{-1})$	التردد $\nu(10^{14} \text{s}^{-1})$	الطول الموجي (nm)	الانتقال $^5I_8 \rightarrow$
55.304	79.29	1.53	1957	$^5I_7$
10.302	14.77	2.59	1155	$^5I_6$
10.943	15.69	4.67	642	$^5F_5$
11.801	16.92	5.57	538	$^5F_4$
2.385	3.42	6.17	486	$^5F_3$
0.843	1.21	6.32	474	$^5F_2, ^3K_8$
35.781	51.2	6.66	450	$^5G_6$
4.194	6.09	7.17	418	$^5G_5$
12.066	17.30	7.77	386	$^5G_4$
4.742	6.8	8.33	360	$^3H_6$

يوضح الجدول (8.IV)، تبين قيم RMS توافق جيد بين القيم التجريبية و القيم المحسوبة لقوى الاهتزاز للتطعيم الثنائي.

الجدول (8.IV): قوى الاهتزاز التجريبية وقوى الاهتزاز المحسوبة للزجاج NPHY1

$F_{cal}(10^{-6})$	$F_{exp}(10^{-6})$	الانتقال
1.414	1.1844	${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$
1.036	0.6792	${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$
2.904	2.2902	${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_5$
3.0947	3.7721	${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_4$
1.116	1.0754	${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_3$
0.691	0.6101	${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2, {}^3K_8$
14.055	13.9746	${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$
2.882	2.8589	${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_5$
0.3679	1.8948	${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_4$
2.633	3.0624	${}^5I_8 \rightarrow {}^3H_6$
<b>RMS=7.11*10<sup>-7</sup></b>		

• معاملات جود أوفلت  $\Omega_2$  ،  $\Omega_4$  ،  $\Omega_6$ :

قيم معاملات جود - أوفلت  $\Omega_2$  ،  $\Omega_4$  ،  $\Omega_6$  للزجاج NPHY1 مبيّنة في الجدول (9.IV).

الجدول (9.IV): معاملات جود - أوفلت للزجاج NPHY1

$\Omega_4/\Omega_6$	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_2(10^{-20} \text{ cm}^2)$
1.45	1.79	2.58	4.27

• الوسائط الطيفية:

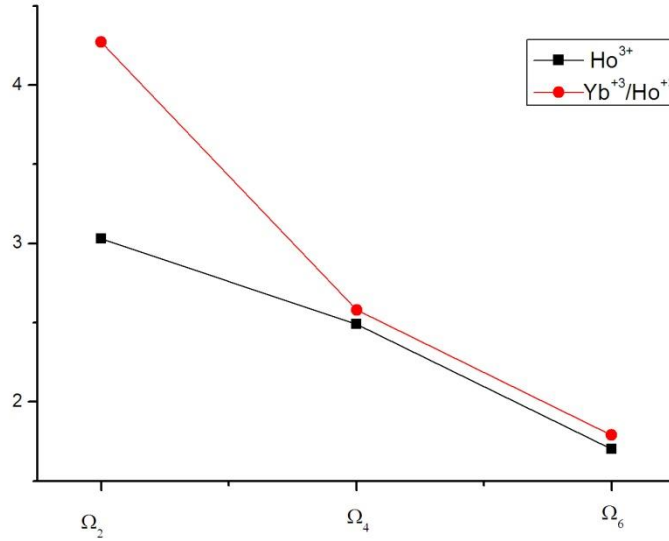
الجدول(10.IV): احتمالية الانتقال و نسبة التفرع و مدة الحياة الإشعاعية لأيون الهولميوم في الزجاج NPHY1

$\tau(m_s)$	$\Sigma(10^{-20}m^2)$	$\beta$	$A_{rad}(s^{-1})$	$S_{ed}10^{-18}$	$\lambda(mm)$	الانتقالات
14.900	2.235	1.00	67	3.29	1960	$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$
6.050	1.801	0.909	150	1.38	1175	$^5I_6 \rightarrow ^5I_8$
	1.127	0.091	15.100	2.15	2934	$^5I_6 \rightarrow ^5I_7$
7.250	0.391	0.405	55.800	0.194	899	$^5I_5 \rightarrow ^5I_8$
	1.821	0.551	75.900	1.670	1662	$^5I_5 \rightarrow ^5I_7$
	0.785	0.044	6.160	1.660	3831	$^5I_5 \rightarrow ^5I_6$
10.800	0.0372	0.083	7.650	0.012	749	$^5I_4 \rightarrow ^5I_8$
	0.530	0.451	41.700	0.289	1211	$^5I_4 \rightarrow ^5I_7$
	1.371	0.401	37.100	1.270	2064	$^5I_4 \rightarrow ^5I_6$
	1.036	0.064	5.970	2.090	4472	$^5I_4 \rightarrow ^5I_5$
0.464	5.986	0.769	1660	2.130	645	$^5F_5 \rightarrow ^5I_8$
	3.219	0.186	401	1.700	961	$^5F_5 \rightarrow ^5I_7$
	1.592	0.041	89.700	1.250	1430	$^5F_5 \rightarrow ^5I_6$
	0.314	0.003	6.960	0.395	2282	$^5F_5 \rightarrow ^5I_5$
	0.0089	0.00002	0.047	0.029	4658	$^5F_5 \rightarrow ^5I_4$
0.440	3.017	0.524	1190	0.408	540	$^5S_2 \rightarrow ^5I_8$
	3.858	0.351	798	0.720	746	$^5S_2 \rightarrow ^5I_7$
	1.318	0.068	152	0.330	1000	$^5S_2 \rightarrow ^5I_6$
	0.595	0.016	37.400	0.202	1354	$^5S_2 \rightarrow ^5I_5$
	3.087	0.041	94.300	1.500	1942	$^5S_2 \rightarrow ^5I_4$
	0.042	0.0002	0.434	0.035	3330	$^5S_2 \rightarrow ^5F_5$
0.255	7.835	0.801	3140	1.890	536	$^5F_4 \rightarrow ^5I_8$
	1.718	0.0926	363	0.571	738	$^5F_4 \rightarrow ^5I_7$
	2.197	0.066	260	0.976	986	$^5F_4 \rightarrow ^5I_6$
	1.980	0.033	129	1.18	1327	$^5F_4 \rightarrow ^5I_5$
	0.618	0.005	20	0.525	1887	$^5F_4 \rightarrow ^5I_4$
	0.757	0.002	8.67	1.080	3173	$^5F_4 \rightarrow ^5F_5$
	0.0015	0.000	0.000	0.047	67656	$^5F_4 \rightarrow ^5S_2$

## تأثير التطعيم الثنائي على الخصائص الطيفية:

### • معاملات جود أوفلت $\Omega_2$ ، $\Omega_4$ ، $\Omega_6$ :

من خلال الجدولين (4.IV) (9.IV) نلاحظ أن قيم معاملات جود أوفلت للعينتين جاءت وفق الترتيب  $\Omega_6 < \Omega_4 < \Omega_2$ . كما نجد أن قيمة  $\Omega_2$  للتطعيم الثنائي أكبر منه في الأحادي وتأخذ القيمتين على التوالي 4.27 و 3.03 ، ونعلم أن طبيعة الرابطة بين أيونات العناصر الترابية النادرة تصبح تكافئية أكثر كلما انتقلنا من الزجاج الفلبيوري (أيوني  $\Omega_2=2 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ ) والزجاج الفوسفاتي (تكافئي  $\Omega_2=5 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ ) [27]، مما يعني أنه في حالة التطعيم الثنائي تكون الرابطة أكثر تكافئية.  $\Omega_4$  ،  $\Omega_6$  تتعلقان بصلابة المادة المضيفة، حيث تأخذان  $\Omega_4$  2.58 و 2.49 أما  $\Omega_6$  فتأخذ 1.79 و 1.70

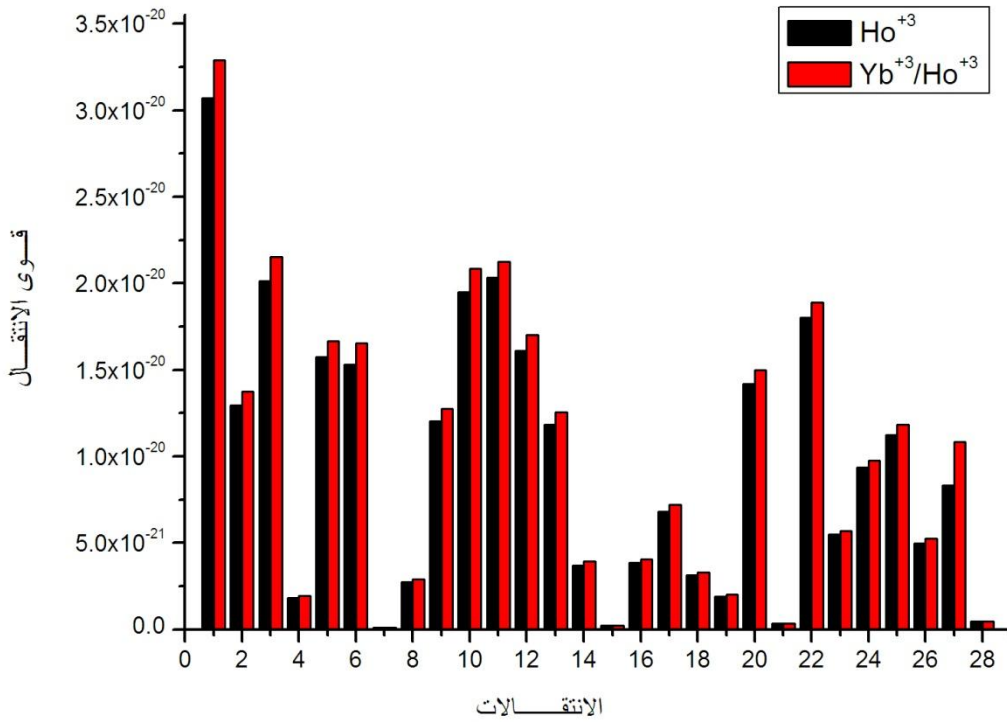


الشكل (6.IV): مقارنة بين معاملات جود أوفلت للعينتين المطعمتين بـ  $\text{Ho}^{3+}$  و  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ .

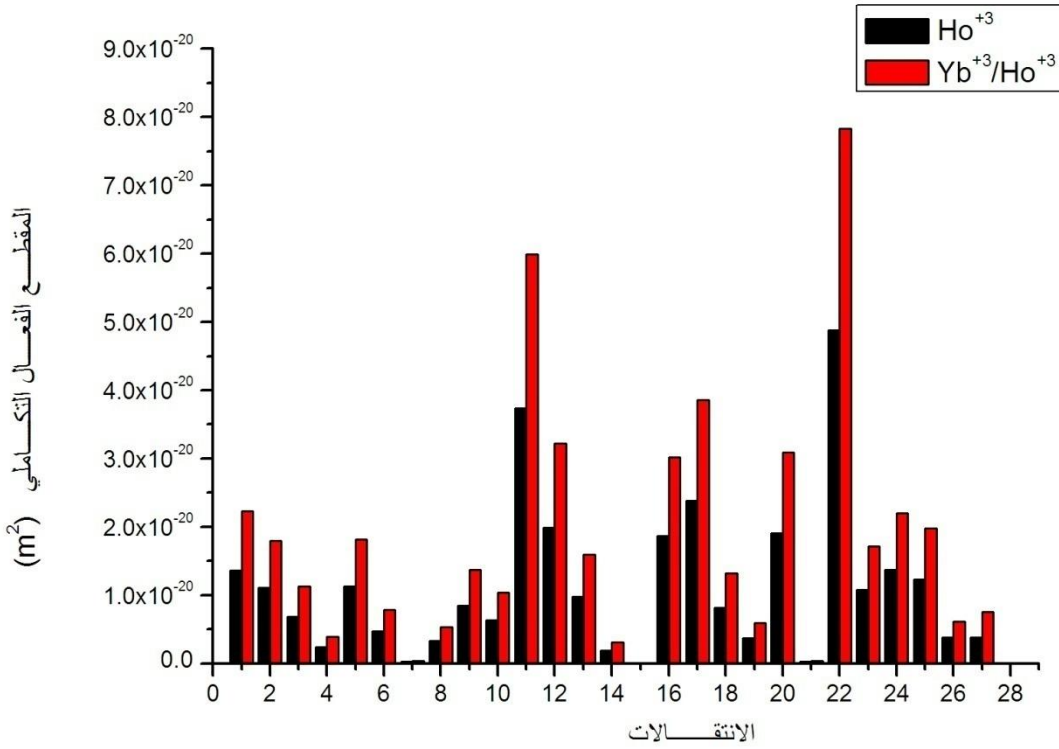
النسبة  $\Omega_4/\Omega_6$  تسمى بمعامل الجودة الطيفية، قيمة هذه النسبة للعينتين هي 1.43 للزجاج الأول و 1.45 للزجاج الثاني، وهي قيم تُظهر أن هذين العينتين يمكن أن تكونا مرشحين جيدين للإصدار الليزري.

• قوى الانتقال والمقطع الفعال التكاملية:

الشكلان (7-IV) و (8-IV) يوضحان مقارنة بين التطعيمين حيث نلاحظ أن كل من المقطع التكاملية ، وقوى الانتقال للتطعيم الثنائي أكبر من التطعيم الأحادي، مما يعني أن التطعيم الثنائي  $Yb^{+3} / Ho^{+3}$  قد يساهم في تحسين الوسائط الطيفية.



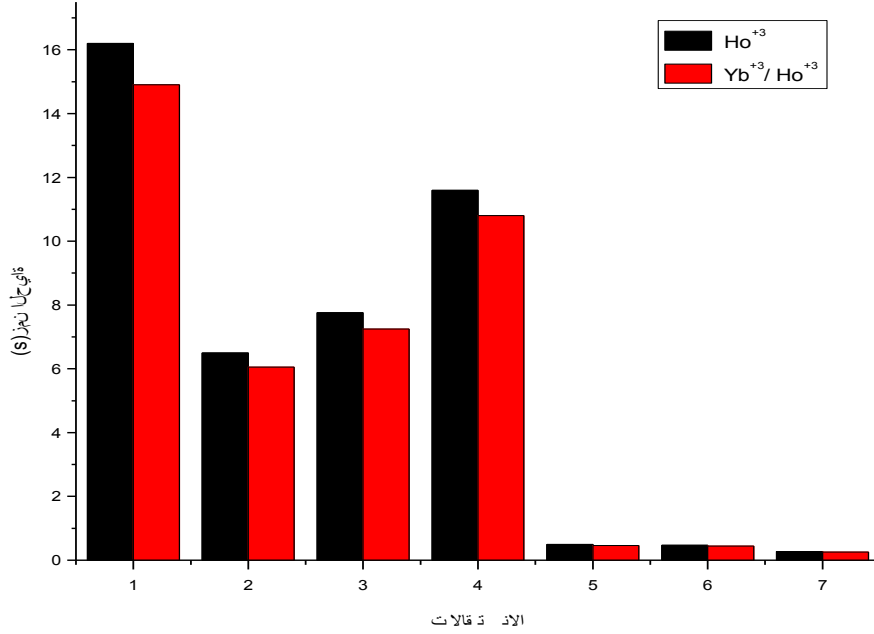
الشكل (7.IV): مقارنة بين قوى الانتقال للعينتين المطعمتين بـ  $Ho^{+3}$  و  $Yb^{+3}/Ho^{+3}$ .



الشكل (8.IV): النسب بين المقاطع التكاملية الفعالة للمركبين المطعنين بـ  $Ho^{+3}$  و  $Yb^{+3}/Ho^{+3}$ .

#### • فترة الحياة:

يوضح الشكل (9.IV) زمن الحياة للمركبين المطعنين بـ  $Ho^{+3}$  و  $Yb^{+3}/Ho^{+3}$  حيث نلاحظ أن زمن الحياة يأخذ قيمة أكبر في التطعيم الأحادي ، مما يعني أن إدخال أيون  $Yb^{+3}$  كأيون تطعيم ثان من شأنه أن يؤدي إلى إنقاص طفيف في فترة الحياة، وهو تأثير قد يؤدي إلى التقليل من الريح النظري لليزر الذي يتناسب طرذا مع فترة الحياة، ولكن يمكن تقبل هذا نظرا لأهمية التطعيم الثنائي من أجل تحويل الطاقة من الاترييوم إلى الهولميوم الذي لا يوجد مصدر ضخ مباشر له لكون أن الهولميوم لا يملك عصابات امتصاص عند الأطوال الموجية لليزرات الديدود المتوفرة في الأسواق حاليا.



الشكل (9.IV): يوضح زمن الحياة للمركبين المطعنين  $Ho^{+3}$  و  $Yb^{+3}/Ho^{+3}$ .

## الخلاصة

انطلاقاً من طيف الامتصاص يمكننا من الحساب المباشر لكل من معاملات الامتصاص والمقاطع الفعالة ووسائط جود أوفلت.

وكذا حساب احتمالية الانتقال نسبة التفرغ ومدة الحياة الإشعاعية والمقطع التكاملية للانبعاث. حيث في حالة التطعيم الثنائي

تكون الرابطة أكثر تكافئية، المقطع التكاملية و قوى الانتقال للتطعيم الثنائي أكبر من التطعيم الأحادي، مما يعني أن التطعيم

الثنائي  $Yb^{+3} / Ho^{+3}$  قد يساهم في تحسين الوسائط الطيفية.

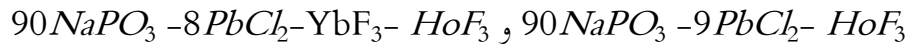


خاتمة عامة

# خاتمة عامة

يتمحور هذا العمل على دراسة تأثير التطعيم الأحادي والثنائي على زجاج هالوجنيو- فوسفاتي من أجل ذلك قمنا بدراسة الزجاج حيث يعرف على أنه مادة صلبة لا بلورية تميزها ظاهرة الانتقال الزجاجي و قمنا بدراسة الخصائص الطيفية للأيونات العناصر الترابية النادرة، ذلك أن لهذه الأيونات العديد من الانتقالات الضوئية على مجال واسع من الأطوال الموجية.

تطرقنا أيضا لدراسة الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة، وتبين أن الزجاج مضيف جيد لهذه الأيونات وبلاستعانة بنموذج جود\_اوفلت " Judd-Ofelt " لحساب احتمالية الانتقال الإشعاعي و مدة الحياة و المقطع الفعال للامتصاص للمركبين



من خلال تحليل طيفي الامتصاص للمركبين السابقين وباستخدام برنامج *MATLAB* تم تحديد وسائط جود-اوفلت  $\Omega_2$  من خلال تحليل النتائج المتحصل عليها وجدنا أن الوسيط  $\Omega_2$  للتطعيم الأحادي هو  $10^{-20}$  . 3.038 وقيمته في التطعيم الثنائي  $4.276 \cdot 10^{-20}$  مما يعني أنه في حالة التطعيم الثنائي تكون الرابطة أكثر تكافئية. أما النسبة  $\Omega_4/\Omega_6$  فهي على التوالي **1.459** ، **1.435** تعبر عن شدة الانبعاث لأيونات العناصر الترابية وتسمى بمعامل الجودة و ينبئ بأن يكونا مرشحين جيدين للإصدار الليزري.

من حساب المقطع الفعال التكامل للانبعاث في المركبين وجدنا أنه من رتبة  $10^{-20} \text{ m}^2$ ، وهذا مؤشر على مدى حدوث مفعول الليزر

خلال نتائج الحساب التي تحصلنا عليها تبين أن الوسائط الطيفية للزجاجين محل الدراسة قد تجعل منه ما مرشحين جيدين من أجل التطبيقات الضوئية الفعالة مثل الليزر و المضخمات الضوئية.

## الملحق

قيم الثوابت المستعملة

الوحدة	القيمة	الرمز	الثابت
m/s	$2.9998 \times 10^8$	$C$	سرعة الضوء في الفراغ
Cb	$1.602 \times 10^{-19}$	$e$	شحنة الالكترن
Kg	$9.019 \times 10^{-31}$	$m_e$	كتلة الالكترن
j.s	$6.626 \times 10^{-34}$	$h$	ثابت بلانك
j/k	$1.381 \times 10^{-23}$	$K_B$	ثابت بولتزمان

التوزيع الالكتروني والأيوبي للعناصر الترابية النادرة ورموزها الطيفية لمستوياتها الأساسية

الرمز الطيفي	التوزيع الايوني	التوزيع الالكتروني	رمز العنصر	العنصر	العدد الذري Z
$^1S_0$	[Xe]	[Xe] $5d^1 6s^2$	$La$	لانثانوم	57
$^2F_{5/2}$	[Xe] $4f^1$	[Xe] $4f^2 5d^0 6s^2$	$Ce$	سيريوم	58
$^3H_4$	[Xe] $4f^2$	[Xe] $4f^3 5d^0 6s^2$	$Pr$	براسيوديوم	59
$^4I_{9/2}$	[Xe] $4f^3$	[Xe] $4f^4 5d^0 6s^2$	$Nd$	نيوديوم	60
$^5I_4$	[Xe] $4f^4$	[Xe] $4f^5 5d^0 6s^2$	$Pm$	بروميثيوم	61
$^6H_{5/2}$	[Xe] $4f^5$	[Xe] $4f^6 5d^0 6s^2$	$Sm$	ساماريوم	62
$^7F_0$	[Xe] $4f^6$	[Xe] $4f^7 5d^0 6s^2$	$Eu$	يوروبيوم	63
$^8S_{7/2}$	[Xe] $4f^7$	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	$Gd$	جادولينيوم	64
$^7F_6$	[Xe] $4f^8$	[Xe] $4f^9 5d^0 6s^2$	$Tb$	تربيوم	65
$^6H_{15/2}$	[Xe] $4f^9$	[Xe] $4f^{10} 5d^0 6s^2$	$Dy$	ديسروسيوم	66
$^5I_8$	[Xe] $4f^{10}$	[Xe] $4f^{11} 5d^0 6s^2$	$Ho$	هولميوم	67
$^4I_{15/2}$	[Xe] $4f^{11}$	[Xe] $4f^{12} 5d^0 6s^2$	$Er$	إربيوم	68
$^3H_6$	[Xe] $4f^{12}$	[Xe] $4f^{13} 5d^0 6s^2$	$Tm$	ثولميوم	69
$^2F_{7/2}$	[Xe] $4f^{13}$	[Xe] $4f^{14} 5d^0 6s^2$	$Yb$	ايتربيوم	70
$^1S_0$	[Xe] $4f^{14}$	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	$Lu$	لوتيتيوم	71

قيم المصفوفة لمختلف المستويات الطاقية لأيون الهولميوم HO

$SLJ$	$S'L'J'$	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$	$SLJ$	$S'L'J'$	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$		
$^3I_6$	$^3H_6(4)$	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	
$^3G_5$	$^3F_1$	0.0000	0.0070	0.0566	$^3I_7$		0.0000	0.0000	0.4208		
	$^3G_6$	0.0568	0.2598	0.2500	$^3I_8$		0.0000	0.0000	0.2091		
	$^3K_8(2)$	0.0000	0.0081	0.0009	$^3F_3$		$^3I_4$	0.0001	0.0060	0.0040	
	$^3F_2$	0.0000	0.1494	0.0118			$^3I_5$	0.0068	0.0279	0.1637	
	$^3F_3$	0.1868	0.1031	0.0331		$^3I_6$	0.0112	0.1242	0.4960		
	$^3F_4$	0.2867	0.0236	0.1429		$^3I_7$	0.0190	0.3318	0.4346		
	$^3S_2$	0.0000	0.1100	0.0006		$^3I_8$	0.0000	0.4241	0.5698		
	$^3F_5$	0.3494	0.0385	0.1183		$^3I_4$	$^3I_5$	0.0313	0.1239	0.9120	
	$^3I_4$	0.0000	0.0094	0.0421			$^3I_6$	0.0023	0.0283	0.6638	
	$^3I_5$	0.0034	0.0662	0.0576			$^3I_7$	0.0000	0.0033	0.1566	
	$^3I_6$	0.1329	0.1768	0.0791	$^3I_8$		0.0000	0.0000	0.0078		
$^3I_7$	0.5889	0.0273	0.1133	$^3F_3$	$^3I_6$	0.0437	0.1702	0.5750			
$^3I_8$	0.0000	0.5257	0.0000		$^3I_7$	0.0028	0.0228	0.8872			
$^3F_3$	$^3F_4$	0.0969	0.0313		0.0957	$^3I_8$	0.0000	0.0098	0.0939		
	$^3S_2$	0.0070	0.0001		0.0000	$^3I_6$	$^3I_7$	0.0316	0.1330	0.9310	
	$^3F_5$	0.0397	0.0807		0.0846		$^3I_8$	0.0086	0.0387	0.6916	
	$^3I_4$	0.0002	0.0982		0.3953		$^3I_7$	$^3I_8$	0.0250	0.1348	1.5242
	$^3I_5$	0.0000	0.2185		0.0179						
	$^3I_6$	0.0000	0.0892		0.2167						
	$^3I_7$	0.0000	0.2472	0.2275							
	$^3I_8$	0.0000	0.0000	0.3465							

# قائمة المراجع

[1]- طارق إسماعيل كاخيا, "الكيمياء الصناعية الجزء الأول تكنولوجيا الصناعات الكيميائية اللاعضوية", الكتاب السادس.

[tarek.kakhia.org/books/Industrial\\_Chemistry\\_1.Tarek\\_Kakhia.pdf](http://tarek.kakhia.org/books/Industrial_Chemistry_1.Tarek_Kakhia.pdf)

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

[3]- أ. غوقالي مبروك و أ. بن حميدة سفيان, "مدخل إلى فيزياء الحالة الصلبة", الجزء الأول, مطبعة مزوار الجزائر.

[4]- A.Beggas, "Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares (Application Amplificateur Optique)", mémoire de magister, Centre Universitaire d' El- Oued 2010.

[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\\_](http://y.edu.iq/appsciences/material/material/ Lecture_)

[material/thrid\\_class/3\\_seramic.pdf](http://material/thrid_class/3_seramic.pdf)

[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] 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).

[9]- أ. غوقالي ميروك, نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي تطبيق: تعيين بيان قرينة الانكسار لموجة بصري مستو سطحي", مذكرة ماجستير, جامعة ورقلة 2005 .

[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 hydrogénoïdes et aux héliumoïdes", thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2006).

[14]- محمد أنور البطل, الفيزياء الذرية والجزيئية, مطبعة جامعة حلب 1989.

[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).

[17]- I. Vasilief, "Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés erbium: spectroscopie et amplification optique", Thèse Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2003).

[17]- د. محمد كوسا, "فيزياء الليزر وتطبيقاته, كلية العلوم, جامعة دمشق, 1426 هـ - 2006 م.

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

[19]- بيلا أليينكيل, "الليزرات" جامعة سان فرناندو, 'جامعة كاليفورنيا' ترجمة فاروق عبودي قصي, كلية العلوم, جامعة الموصل, 1403 هـ - 1984 م.

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

[21]- د. سعود اللحياي, "الليز وتطبيقاته", كلية العلوم, جامعة أم القرى, كلية العلوم التطبيقية شعبة

الفيزياء التطبيقية. <http://uqu.edu.sa/page/ar/.110330>

[22]- S. Bordais, "Etude des amplificateurs et lasers 1  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  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<sup>+3</sup> 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. Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Tm<sup>3+</sup>. *J. Chem. Phys*, vol. **49**, pp 4424-4442 (1968).



## الملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم الأحادي والثنائي على عيّنتي من زجاج هلوغنيدو- فوسفاتي مطعم على التوالي بالهولميوم والهولميوم/إيتربيوم بالتركيب المولي:  $90NaPO_3 - 9PbCl_2 - HoF_3$  و  $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - YbF_3 - HoF_3$ . من أجل هذا قمنا في البداية بدراسة الزجاج وكذا مطيافية الأيونات الترابية النادرة ثم الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة، وتبين أن الزجاج مضيف جيد لهذه الأيونات، وبلاستعانة بنموذج جود-أوفلت "Judd-Ofelt" قمنا بحساب مختلف الوسائط الطيفية للمركبين لكاحتمالية الانتقال الإشعاعي و مدة الحياة و المقطع التكاملية الفعال للامتصاص، وأوضحت النتائج أن هذين المركبين قد يكونا مرشحين جيّدين من أجل الاصدار الليزري، كما رأينا أن التطعيم الثنائي بالإيتربيوم يؤثر على عصابات امتصاص الهولميوم ويؤدّي إلى تعيّر طيف في الوسائط الطيفية.

**الكلمات المفتاحية:** الزجاج الهالوجينوفوسفاتي، الهولميوم، الإيتربيوم، مدة الحياة، المقطع التكاملية الفعال.

## Rrésumé:

Le but de ce travail est l'étude de l'effet de dopage et co-dopage sur des échantillons de verres halogéno-phosphaté dopé avec l'Holmium et l'Holmium/Ytterbium avec les compositions molaires :  $90NaPO_3 - 9PbCl_2 - HoF_3$  et  $9NaPO_3 - 8PbCl_2 - YbF_3 - HoF_3$ . Pour cela, on a fait une étude sur les verres et la spectroscopie des ions de terres rares, puis sur les verres dopés terres rares et on a vu que le verre est un bon hôte pour ces ions. A l'aide de la modèle de Judd-Ofelt on a calculé les différents paramètres spectroscopiques tels que : les probabilités des transitions radiatives, les drées de vie et les sections efficaces intégrales d'absorption. Les résultats montrent que ces deux compositions peuvent être des bons candidats pour l'émission laser. On a vu aussi que le co-dopage avec l'Ytterbium influencer sur les bandes d'absorption de l'Holmium et montre une petite variation sur les paramètres spectroscopiques.

**Mot Clés :** verre halogénophosphaté, Holmium, Ytterbium, durée de vie, section efficace intégrale

## Abstract:

The aim of this work is the study of the effect of doping an co-doping on a samples of halogenophosphate glasses doped with Holmium and Holmium/Ytterbium with molar compositions:  $90NaPO_3 - 9PbCl_2 - HoF_3$  and  $9NaPO_3 - 8PbCl_2 - YbF_3 - HoF_3$ . For this, we are firstly making a study about glasses and rare earth spectroscopy, then on the glasses doepd rare earth ions, and we are find that the glass is a good host for this ions. Using Judd-Ofelt model, we calculate the different spectroscopic parameters like: radiative transitions probabilities, radiative lifetimes, integrated absorption cross section. The results show that both of this two compositions can be a good candidates for laser emission. We find also that the codoping with Ytterbium affect on the absorption bands of Holmium and making a small variation on his spectroscopic properties.

**Key Words:** Halogenophosphate glasses, Holmium, Ytterbium, Lifetime, Integrated cross section