

رقم الترتيب :
رقم التسلسل :

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

مجال : علوم المادة

فرع : فيزياء

تخصص : فيزياء إشعاعات، كاشف وبصريات إلكترونية

من إعداد الطالبة: مدخل آمنة

الموضوع

دراسة طيفية لزجاج هالوجينو-فوسفاتي

مطعم بالإربيوم (Er^{+3})

نوقشت يوم 2014/06/10

أمام لجنة المناقشة المكونة من :

| | | | |
|--------|-------------|----------------------|-----------------------|
| رئيسا | جامعة ورقلة | أستاذ التعليم العالي | أ.د. خلفاوي فتحي |
| ممتحنا | جامعة ورقلة | أستاذ التعليم العالي | أ.د. عيادي كمال الدين |
| مقررا | جامعة ورقلة | أستاذ مساعد (أ) | أ. بن طويلة عمر |

2014/2013

العزيزيات عز ما سراج مع

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفي حقهما

إلى من لا يمكن للأرقام أن تحصي فضائلهما

والذي العزيزين أدامهما الله لي

إلى زينة الحياة وشموع الدرب إخوتي وأخواتي

مصطفى، لمنين، محمد، حمزة، ابراهيم،

سليمة، سمية، تيسير، زهرة

إلى عمي الغالي " السعيد " وخالي العزيز " عبد الغني "،

إلى رمز انتمائي كل اقاربي الاعزاء

إلى صديقات الدرب: عائشة، حياة ، نور، كريمة، مريم، وفاء، رجاء، خديجة.

إلى كل طلبة سنة ثانية ماستر فيزياء اشعاعات، كاشف وبصريات إلكترونية دفعة 2014

إلى كل من سقط من قلبي سهوا

أهدي هذا العمل

آمنة مدخل

الشكر والعرفان

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

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

ومن باب الاعتراف بالجميل لا يسعني إلا أن تقدم ببالح عبارات الشكر والتقدير للأستاذ الفاضل

بن طويلة عمر ، الذي لم يخل علي بتوجيهاته ونصائحه القيمة، وما بذله من جهد ومتابعة طيلة مدة الاشراف،

كما اتقدم بالشكر والتقدير الى استاذ الدكتور خلفاوي فتحي على قبوله ترؤس اللجنة المناقشة،

والاستاذ الدكتور عيادي كمال الدين على قبوله مناقشة هذه المذكرة، وأتمنى أن يفيداني بأرائهم القيمة والبناءة،

ولا يفوتني بأن اتقدم بأعمق عبارات الشكر العرفان الى جميع اساتذتي الكرام الذين اشرفوا

على تكويني طيلة مشواري الجامعي،

وفي الاخير اتوجه بشكر الجزيل إلى كل من مدّ لنا يد العون في إنجاز هذا العمل واطمن بالذكر

الاستاذين غوقالي مبروك وبقاص عز الدين

والطالبين عائشة عروة و شقوري حياة.

الفهرس المحتويات

| | |
|------|-----------------|
| i | اهداء |
| ii | الشكر و العرفان |
| iii | فهرس المحتويات |
| vi | فهرس الاشكال |
| vii | فهرس الجداول |
| viii | الترميز |
| 01 | مقدمة عامة |

الفصل الاول: الزجاج

| | |
|----|--|
| 03 | 1.1. مقدمة |
| 03 | 2.1. محة تاريخية (تاريخ الزجاج) |
| 04 | 3.1. حالات المادة |
| 05 | 4.1. تعريف الزجاج |
| 05 | 5.1. درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) |
| 06 | 6.1. بنية الزجاج |
| 06 | 1.6.1. البنية البسيطة |
| 07 | 2.6.1. البنية المركبة للزجاج |
| 08 | 7.1. طبيعة الروابط |
| 09 | 8.1. أنواع الزجاج |
| 09 | 1.8.1. الزجاج الأكسيدي |
| 09 | 2.8.1. الزجاج الهالوجيني |
| 10 | 3.8.1. زجاج العناصر الكالكوجينية |
| 11 | 9.1. خواص الزجاج |
| 11 | 1.9.1. الخواص البصرية |
| 12 | 2.9.1. الخواص الكهربائية |

| | |
|----|----------------------------------|
| 12 | الخواص الميكانيكية. 3.9.I |
| 13 | الخواص الحرارية 4.9.I |
| 15 | تنقية و مجانسة الزجاج 10.I |
| 16 | خلاصة 11.I |

الفصل الثاني: دراسة طيفية لايونات العناصر الترابية النادرة

| | |
|----|---|
| 17 | مقدمة 1.II |
| 17 | لمحة تاريخية (اكتشاف اللانثانيدات) 2.II |
| 17 | العناصر الترابية النادرة 3.II |
| 19 | مطيافية ايونات العناصر الترابية النادرة 4.II |
| 19 | 1.4.II الأعداد الكمية |
| 19 | 2.4.II الرموز الطيفية |
| 20 | 3.4.II مستويات الطاقة |
| 22 | 4.4.II قواعد الانتقاء |
| 23 | 5.4.II تعريضات خطوط الطيف |
| 24 | 5.II آليات تفاعل أيونات العناصر الترابية النادرة مع الضوء |
| 24 | 1.5.II آليات اشعاعية |
| 29 | 2.5.II آليات غير اشعاعية |
| 30 | 6.II المردودية الكمية |
| 30 | 7.II خلاصة |

الفصل الثالث: الزجاج المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة

| | |
|----|---|
| 32 | مقدمة 1.III |
| 32 | 2.III المادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة |
| 33 | 3.III ذوبانية العناصر الترابية النادرة |
| 34 | 4.III التأثيرات على خصائص الاستضاءة |
| 34 | 1.4.III تركيز الإطفاء الذاتي (<i>Quenching</i>) |
| 35 | 2.4.III التفاعل مع فونونات |
| 35 | 3.4.III تفاعلات أيون-أيون |
| 35 | 4.4.III تأثير OH |

| | |
|----|---|
| 36 |III.5. التضخيم الضوئي و الليزر |
| 36 |III.1.5. التضخيم الضوئي |
| 36 |III.2.5. الليزر |
| 38 |III.1.2.5. التوزيع المعكوس في اسكان الذرات |
| 39 |III.2.2.5. الريح |
| 40 |III.3.2.5. آليات الضخ |
| 41 |III.6. خلاصة |

الفصل الرابع: تحديد الوسائط الطيفية للزجاج $90\text{NaPO}_3-8\text{PbCl}_2-2\text{ErF}_3$

| | |
|----|--|
| 42 |IV.1. مقدمة |
| 43 |IV.2. طيف الامتصاص |
| 43 |IV.3. نظرية جود- اوفلت Judd- Ofelt |
| 44 |IV.1.3. قوى الانتقال و قوى الاهتزاز |
| 44 |IV.2.3. حساب قوى الانتقال |
| 46 |IV.4. مراحل مختلفة من الحساب |
| 50 |IV.5. النتائج و المناقشة |
| 55 |IV.6. خلاصة |
| 56 | خاتمة عامة |
| 57 | قائمة المراجع |
| 61 | ملحق |

فهرس الأشكال

| الصفحة | العنوان | رقم الشكل |
|--------|---|-----------|
| 04 | تمثيل مبسط في بعدين: (a) مادة بلورية - (b) مادة لا بلورية | 1.I |
| 05 | تغيرات الحجم V من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة (الزجاج - البلور) | 2.I |
| 07 | مجال استقرار متعددات الوجوه <i>Polyèdres</i> بعدد تناسقي معين حسب النسبة R_C/R_A | 3.I |
| 10 | مجال شفافية الزجاج السيليكاتي و لفلورو و الكالكوجيني. | 4.I |
| 14 | منحنى تغير لزوجة الزجاج بدلالة درجة الحرارة | 5.I |
| 18 | موقع اللانثانيدات في الجدول الدوري | 1.II |
| 21 | مخطط يوضح رفع التطابق لمستويات الطاقة لأيون الإربيوم Er^{+3} | 2.II |
| 22 | مستويات الطاقة للعناصر الترابية النادرة: Ce^{+3} ، Er^{+3} ، Yb^{+3} | 3.II |
| 23 | يوضح نوعين من التعريضات (تعريضات المتجانسة و تعريضات غير متجانسة) | 4.II |
| 24 | توضيح الآليات الرئيسية للتفاعل الإشعاع مادة | 5.II |
| 28 | الآليات الاشعاعية و الغير لشعاعية بالإربيوم Er عند الانتقال ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ | 6.II |
| 33 | طيف الامتصاص والانبعث لأيون النيوديوم في بلور YAG والزجاج الفوسفات | 1.III |
| 34 | يمثل إمكانية إدماج أيون Er^{+3} في مادة السيليكا دون تعديل الشبكة | 2.III |
| 36 | رسم تخطيطي لمبدأ المضخم ضوئي | 3.III |
| 37 | مبدأ عمل انتاج الليزر | 4.III |
| 40 | نظام ذو ثلاث مستويات طاقة | 5.III |
| 41 | نظام ذو اربع مستويات طاقة | 6.III |
| 50 | عينة من الزجاج الهالوجينو-فوسفاتي المطعم بالإربيوم $(90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3) Er^{+3}$ | 1.IV |
| 51 | طيف الامتصاص للزجاج الهالوجينو-فوسفاتي المطعم بالإربيوم $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$ | 2.IV |

فهرس الجداول

| الصفحة | العنوان | رقم الجدول |
|--------|--|------------|
| 07 | تصنيف "zachariasen" لبعض الأكاسيد | 1.I |
| 18 | التشكيل الالكتروني للإيريوم Er | 1.II |
| 33 | الطاقة القصوى للفونون في بعض أنواع من الزجاج | 1.III |
| 50 | الكتل المولية و النسبة المثوية للزجاج $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$ | 1.IV |
| 51 | الاطوال الموجية و التردد ومعامل الامتصاص و المقاطع الفعال للامتصاص للانتقالات العشرة لأيون الإيريوم في للزجاج $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$ | 2.IV |
| 52 | مقارنة قيم قوى الاهتزاز المحسوبة مع النتائج المتحصل عليها من البرنامج | 3.IV |
| 53 | يوضح مقارنة لقيم وسائط جود-أوفلت $\Omega_{2,4,6} (\times 10^{-20} cm^2)$ للزجاج الهالوجينو-فوسفاتي $(90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3)$ مع انواع اخرى من الزجاج المطعم بأيونات بالإيريوم. | 4.IV |
| 53 | يوضح مقارنة لاحتمالية الانتقال و نسبة التفرع و مدة الحياة الاشعاعية وجودة التعديل للانتقال ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ لأيون الإيريوم في المركب الزجاجي $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$ مع أنواع مختلفة من الزجاج. | 5.IV |

الترميز

| الصفحات | معناه | الرمز |
|-------------------------------|--|---------------------|
| 50،14،12،2،9،5 | درجة حرارة الانتقال الزجاجي. | T_g |
| 43،38،25،12،11 | شدة الإضاءة. | I |
| 51،45،43،25،11 | سمك العينة (CM). | x |
| 51،46،45،43،38،25،11 | معامل الامتصاص (CM^{-1}) | α |
| 11 | قرينة الامتصاص. | $k (\lambda)$ |
| 51،49،48،46،45،43،12،11 | الطول الموجي. | λ |
| 50،49،48،47،46،44،43،28،12،11 | قرينة انكسار. | n |
| 49،48،47،46،45،44،43،28،11 | سرعة الانتشار الضوء في الخلاء. | c |
| 11 | سرعة الانتشار الضوء في الزجاج. | c_v |
| 12 | التشتت. | D_v |
| 12 | معامل انعكاس. | R |
| 12 | معامل انتقال الضوء في الزجاج. | T |
| 12 | الإجهاد. | δ |
| 12 | عامل المرونة. | E |
| 12 | التشوه النسبي. | ξ |
| 13 | معامل التمدد الحراري الخطي. | $\alpha_{\Delta T}$ |
| 13 | الاستطالة النسبية لعينة بطول ابتدائي L_0 . | $\Delta L/L_0$ |
| 13 | معامل التمدد الحراري الحجمي. | β |
| 14 | معامل لزوجته. | η |
| 14 | بإجهادات القص. | T |
| 14 | سرعة التشوه الزاوي. | dy / dt |
| 19 | العدد الكمي الرئيسي . | n |
| 19 | العدد الكمي المغناطيسي. | m |
| 45،44،23،22،21،20،19 | العزم الزاوي اللفي (المغزلي) الكلي. | S |
| 45،44،23،22،21،20،19 | العزم الزاوي المداري الكلي. | L |

| | | |
|----------------------------------|--|--------------|
| 48,47,46,45,44,28,23,22,21,20,19 | مجموع العزم الزاوي. | J |
| 20 | دالة الموجة المرتبطة بالذرة. | ψ |
| 20 | هاملتون التفاعل. | H |
| 20 | الطاقة المستوى. | E |
| 20 | شحنة النواة. | Ze |
| 20 | هاملتون للأيون الحرة. | H_0 |
| 21,20 | هاملتون تشكيل في تقريب "الحقل المركزي". | H_c |
| 49,47,45,44,21 | كتلة الإلكترون. | m_e |
| 49,46,45,21 | شحنة الإلكترون. | E |
| 21,20 | التفاعل كولوم بين للإلكترونات في طبقة. | H_{el} |
| 21,20 | التفاعل بين اللف الذاتي والعزم الزاوي المداري لكل إلكترون. | H_{so} |
| 21 | معامل الدوران في الأزواج سبين-مدار. | λ_i |
| 51,43,25,31 | مقطع الفعال للامتصاص. | σ_a |
| 43,25 | هي الكثافة الطيفية. | DO |
| 50,43,26,25 | تركيز الأيونات الترايبية النادرة (ions. cm^{-3}). | N_0 |
| 50,25 | الكثافة الحجمية للعينة (g.cm^{-3}). | ρ |
| 25 | عدد أفوجادرو. | N_A |
| 25 | الكتلة المولية للمادة (g.mol^{-1}). | M |
| 28,26,25 | احتمال إثارة في وحدة الزمن. | W_{12} |
| 26,25 | تدفق الفوتون في وحدة المساحة. | D |
| 26,27,28,29,44,46,47,49 | ثابت بلانك. | h |
| 27,28,29,51,26 | التردد. | ν |
| 28,26 | معامل أينشتاين لاحتمال الامتصاص لوحدة الزمن. | B_{12} |
| 26 | بمدة الحياة (s) الحالة المثارة. | τ |
| 26 | معامل أينشتاين لاحتمال الانبعاث تلقائي لوحدة الزمن. | A_{12} |
| 26,27,30,31,49,53 | مدة الحياة الإشعاعية. | τ_{rad} |
| 53,49,48,27 | النسبة التفرع للانتقال $m \rightarrow j$. | β |
| 28,27 | احتمال حدوث عملية الانبعاث المحفز. | W_{21} |
| 28,27 | معامل أينشتاين لاحتمال الانبعاث المحفز لوحدة الزمن. | B_{21} |
| 31,27 | المقطع الفعال للانبعاث (cm^2). | σ_e |

| | | |
|-------------------|---|------------------|
| 27 | هي شدة الشعاع الساقط (w/cm^2). | I_p |
| 28 | التوالد في مستوي الطاقة E_i . | g_i |
| 29,38,28 | ثابت بولتزمان. | K_B |
| 38,29,28 | درجة الحرارة. | T |
| 29 | عدد الفونونات | ρ |
| 29 | احتمال إثارة فونونات. | W_{MP} |
| 29 | احتمال الانتقال عند $0^\circ K$. | W |
| 29 | الفرق الطاقة بين مستويات الانتقالية. | ΔE |
| 29 | عدد بوز " Bose ". | $n(\nu)$ |
| 30 | مدة الحياة الغير اشعاعية. | τ_{nr} |
| 30 | المردودية الكمية. | η |
| 35 | مدة حياة الاستشعاع عند تركيز الصفر. | τ_0 |
| 35 | التركز الأشابة او التطعيم. | ρ |
| 35 | تركيز الاطفاء الذاتي. | Q |
| 35 | أس نوعي. | p |
| 37 | كفاءة الليزر. | η_L |
| 38 | معامل الرياح. | $\gamma(\nu)$ |
| 39 | عامل الحجز. | Γ |
| 39 | معامل الخسارة. | α |
| 39 | الرياح بديسبل. | G_{dB} |
| 48,47,46,44 | قوة الانتقال لثنائي القطب الكهربائي. | $S_{ed}(J, J')$ |
| 44 | قوة الانتقال لثنائي القطب المغناطيسي. | $S_{md}(J, J')$ |
| 44,49,52,53 | قوة الاهتزاز. | $f(J, J')$ |
| 44 | الطول الموجي لمتوسط الانتقال. | λ |
| 47,49,53,54,55,45 | وسائط جود- اوفلت. | Ω_k |
| 49,45 | قيم المصفوفة لمكونات المؤثر التنسوري المختزل. | $U^{(k)}$ |
| 47,49,52,53 | جودة التعديل. | RMS |
| 48,49,52,53 | احتمالية الانتقال الإشعاعي. | $A_{rad}(J, J')$ |
| 49,54,48 | المقطع الفعال التكاملي للانبعاث. | Σ |

مقدمة عامة

مقدمة عامة

بدأت صناعة الزجاج بالتطور منذ القرن السابع عشر، حيث أدخلت عدة تعديلات على هذه الصناعة؛ وذلك من أجل الحصول على مواصفات فيزيائية وكيميائية أفضل، هذا والجدير بالذكر أن ما حدث في القرن العشرين من تطور في صناعة المنتجات الزجاجية يطغى على جميع التطورات السابقة، فقد أصبح من الضروري إنتاج زجاج يختلف في مواصفاته عن الزجاج العادي [1].

يهيمن السيليس على صناعة الزجاج منذ نشأتها بفضل قابليته للتزجيج، ووفرتة ورخص كلفته، ومع ذلك، فقد أظهرت التقنيات المعاصرة الحاجة لمطالبات جديدة تفوق خواص الزجاج السيليكاتي التقليدي، ضمن هذا السياق، تنشط الأبحاث لتعميق فهم بنية الزجاج وسلوكه وخواصه بهدف تحسين أدائه، وذلك بتطوير أنواع جديدة من الزجاج، كزجاج العناصر الكالكوجينية وزجاج الفلوريدات [1].

لقد اشتهرت أيونات العناصر الترابية النادرة لإظهارها انبعاثات محفزة في حالة مزجها في مادة زجاجية، على الرغم من انها ليست الأيونات الوحيدة التي يمكن استخدامها في الاوساط الفعالة لليزرات الصلبة الزجاجية، وتعتبر ليزرات الزجاج المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة أوسع شهرة مقارنة بالمنظومات الليزرية الأخرى، وذلك لسهولة ضبطها واستقراريتها العالية في حالة تواجد تغيرات في درجة الحرارة، وبما أن الغرض الاول من المضخمات الليزرية هو إنتاج نبضات بطاقة عالية، فإن تشغيلها يختلف بصورة كبيرة عن تلك المضخمات المستخدمة في علم الالكترونييات التقليدية، ففي حالة هذه الليزرات، نحن لا نتعامل مع تضخيم الإشارة الصغيرة، بل نتعامل مع تضخيم الاشارات المضخمة [2].

تمكن الباحثون من تطعيم الألياف الزجاجية بمادة الإربيوم (Er)، مما أعطى دفعة قوية لاستخدام أنظمة الالياف البصرية عند الطول الموجي 1550nm، أدى ذلك التطعيم للحصول على مضخمات ذات كسب مرتفع، اطلق عليها مضخمات الليف المطعم بالأيروم Er، (Erbium Doped Fiber Amplifiers) "EDFA"، والتي وجدت

استخداما واسعاً في أنظمة الاتصالات السريعة، وبرزت أنظمة نقل تعتمد على استخدام نبضات طبيعية، والتي تمكنها من قطع مسافات طويلة دون توهين [3].

نقدم هذه المذكرة والتي هي تحت عنوان "دراسة طيفية لزجاج هالوجينو-فوسفاتي مطعم بالإربيوم (Er^{+3})" وفيها سنقوم بتحديد الوسائط الطيفية للمركب الزجاج ذي الصيغة $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$ ، ومن أجل هذا، سنتكلم في البداية عن بعض الطرق التحريية لتعيين هذه الوسائط ثم سنركز على نظرية جود-أوفلت "Judd-Ofelt"، التي تمكّننا وبالأستعانة مع معطيات تجريبية، من حساب مختلف الوسائط الطيفية.

قسمت هذه المذكرة الى اربع فصول وخاتمة نلخص فيها اهم نتائج هذه الدراسة:

- الفصل الاول "الزجاج" حاولنا في هذا الفصل التعرف على بنية وتركيبه وأهم خواص العامة للزجاج.
- الفصل الثاني "الخصائص الطيفية للأيونات الترابية النادرة" قمنا بإعطاء المفاهيم الأساسية لمطيفية أيونات العناصر الترابية النادرة، ورأينا أن التشكيل الإلكتروني لهذه العناصر يلعب دوراً مهماً في إكسابها العدد من الخصائص الفريدة، التي تأهلها بأن تكون من أهم العناصر التي يسهل دمجها في الزجاج لتكسبه خواص طيفية جيدة.
- الفصل الثالث "الزجاج المطعم بالأيونات الترابية النادرة" يهتم بشروط عملية التطعيم، والمقادير المناسبة لهذه العملية لتفادي التأثيرات الجانبية على خواص الزجاج المرجوة. من اجل تحقيق ليزرات ومضخمات الضوئية ذات كسب عالي.
- الفصل الرابع "تحديد الوسائط الطيفية للزجاج $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$ " وهو الفصل الذي يلم بجوهر الموضوع عامة. باستعمال برنامج جود-أوفلت "Judd-Ofelt" سنقوم بتحديد الوسائط الطيفية (احتمالية الانتقال الاشعاعي، مدة الحياة، المقطع الفعال للامتصاص ...) للزجاج المدروس في هذه المذكرة و من ثم مقارنتها بدراسات اخرى منشورة.

الفصل الأول

الزجاج

1.1. مقدمة

يعتبر الزجاج من أقدم وأهم المواد التي تم تصنيعها من طرف الإنسان، فقد استعملها في الكثير من احتياجاته اليومية، وهذا لتمييزه ببعض المميزات الهامة، كالشفافية والصلادة (مقامتها للخدش والثقب) و المقاومة الكيميائية الكبيرة، عرفت مادة الزجاج في العصور المتأخرة تطوراً كبيراً مستمراً بعدما أمكن التحكم في خصائصها أكثر من خلال معرفة بنيتها ومكوناتها الأساسية.

2.1. لمحة تاريخية (تاريخ الزجاج)

لقد اكتشف الزجاج منذ القدم، والمرة الأولى كانت في جزر إغريقية، وهي Mélas و Théra. حيث كان يستعمل السبج (حجر زجاجي أسود) لصنع السكاكين وأسهم الحروب.... الخ، لكن الأشياء القديمة التي كان يصنعها الإنسان اكتشفت في مصر، يبدأ تاريخها من حوالي ثلاثة آلاف سنة قبل الميلاد.

في البداية كان الزجاج يستعمل بشكل قطع ليصنع منها اللؤلؤ وأشياء للحلي، وفي حوالي ألف سنة بعد الميلاد ظهر فن إذابة وتشكيل الزجاج في إيطاليا، وأصبحت روما سريعا عاصمة للزجاجيات، تقدمت صناعة الزجاج أكثر بعد تحسن صناعة الأفران خلال القرنين السابع عشر والثامن عشر، حيث تم التعرف على قياس درجات الحرارة (بيرومتر سنة 1872م)، وفي نهاية القرن التاسع عشر، فإن التقدمات التكنولوجية أعطت معلومات فيزيوكيميائية جيدة عن الزجاج، وفي هذه الفترة عرفت قيمة الزجاج البصرية وكذا نوعياته الخاصة.

بعد الحرب العالمية الثانية بدأ فعلا التوفيق والربط بين البحث العلمي والتكنولوجيا الزجاجية، حيث أن التطبيق النظامي للطرق الفيزيوكيميائية المختلفة أدى إلى فهم أحسن لبنية الزجاج وعلاقة هذه الأخيرة بخصائصه، و شهدت الفترة الممتدة بين 1950م و1960م ازدهارا حقيقيا لعلم التزجيج مقارنة بما عرفه علم التعدين (المعادن) قبله بعشرات السنين، خلال العشرينات الأخيرة، صنف الزجاج ضمن المواد ذات التطبيقات الدقيقة، عالية التخصص، في التقنيات الالكترونية أو البصرية (LASER)، وقد شهد حاليا مجالا جديدا واعداد بعد ضبط واستعمال النواقل الفوتونية في مجال الاتصالات، كما عرف سريعا بأن الزجاج يمكن اعتباره كوسط حقيقي لتفاعلات شتى، وهكذا استمر الزجاج في جلب حلول أصيلة لهذه التقنيات الجديدة [4].

3.1. حالات المادة

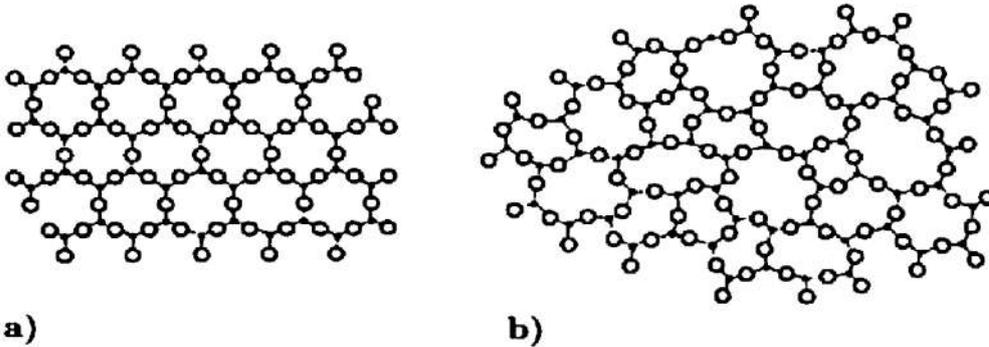
تتكون المادة في حالاتها الأربعة المعروفة (الغازية والسائلة والصلبة وحالة لبلازما) من ذرات أو جزيئات دائمة الحركة ويعزى وجود المادة في إحدى هذه الحالات إلى طبيعة وحدود التأثيرات المتبادلة بين ذراتها وجزيئاتها، ويمكن تمييز كل حالة عن الأخرى فيزيائياً بالنظر في خاصية السريان أو التدفق حيث تكون المادة في حالتها الغازية والسائلة قابلة للانسياب والتشكل بشكل الإناء الذي توضع فيه، بينما تفقد المادة الغازية أو السائلة قدرتها على التدفق عندما تتحول إلى الحالة الصلبة بعد تبريدها، وتتخذ شكلاً وحجماً ثابتين. ويمكن تصنيف المواد الصلبة إلى نوعين رئيسيين هما [5]:

• المواد الصلبة البلورية

وفيها ينتظم ترتيب الذرات في الفراغ، بحيث تشكل نمطاً هندسياً دورياً، وعندما ينتشر هذا النمط ليشغل كل أجزاء المادة، هذا يعني أنه لدينا بلورة وحيدة، أما إذا توقف اطراد دورية النمط الهندسي عندها تسمى بحدود الحبيبات، فالمادة حينئذ تكون متعددة البلورات أي تتكون من مجموعات صغيرة جداً من الحبيبات، أو البلورات الأحادية الصغيرة في اتجاهات مختلفة [5].

• المواد صلبة الغير بلورية

وتتضمن المواد الصلبة التي تتخذ ذراتها أو جزيئاتها توزيعاً عشوائياً، حيثما يتسنى لها، عندما تتحول من الحالة المائعة (الغازية أو السائلة) إلى الحالة الصلبة و توصف هذه المواد بالابلورية، أيضاً بأنها لا شكلية أو أمورفية بمعنى أنها لا تتخذ شكلاً مميزاً، كما توصف بأنها زجاجية نظراً لأنها تتشابه مع الزجاج في عشوائية ترتيب الذرات [5].



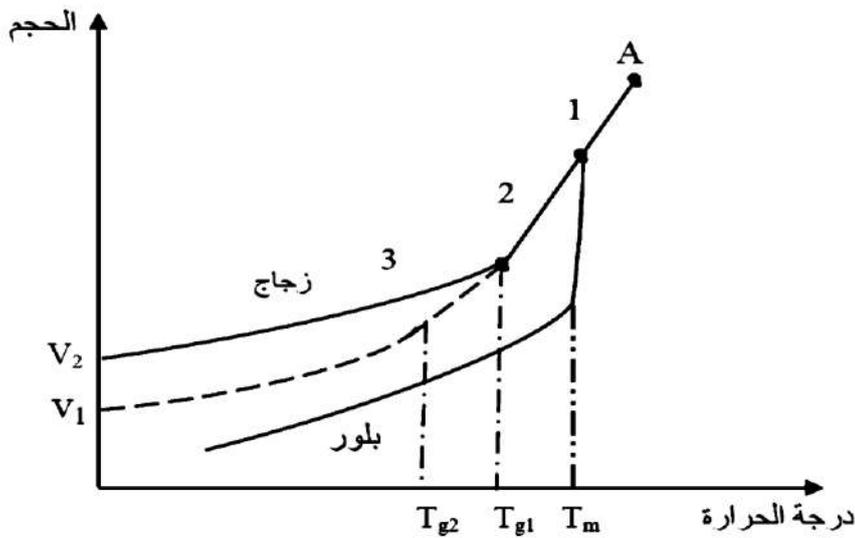
الشكل (1.1): تمثيل مبسط في بعدين: (a) مادة بلورية - (b) مادة لا بلورية [6]

4.1. تعريف الزجاج

ينتمي الزجاج إلى المواد الصلبة اللابلورية، التي لا تمتلك نمطا هندسيا دوريا تميزها ظاهرة الانتقال الزجاجي، وتسمى الحالة الفيزيائية لها بالحالة الزجاجية، ونحصل على هذه الحالة بواسطة التبريد السريع للسائل الزجاجي المذاب [7].

5.1. درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g)

عند البدء بتبريد منصهر زجاجي عشوائي التركيب البلوري، فإن حجمه يتقلص مع انخفاض درجة الحرارة، فإذا كانت النقطة (A) شكل (2.I) تمثل الزجاج بالطور السائل وبدرجة حرارة أعلى من درجة حرارة الانصهار، تبدأ الذرات عند اقل من درجة الحرارة في (A) بفقد طاقتها، حيث يكون خليط صلب-سائل (المنطقة 1)، أما في درجة حرارة اقل من (T_m)، يكون الزجاج بالطور الصلب ولكنه يحمل صفات السائل (المنطقة 2). و في نهاية المنطقة يحدث ثبات نسبي في الحجم. درجة حرارة التحول من الحجم المتغير إلى الحجم الثابت تسمى درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g)، و في نهاية المرحلة (المنطقة 3) يأخذ الزجاج حجمه النهائي. والمنحني المتقطع يعني انه في حالة إطالة فترة التبريد، فيكون معدل فقدانه للحرارة بطيء ولذلك (T_{g2}) تكون اقل من (T_{g1}). هذا يعني أن معدل التبريد له تأثير كبير على خواص الزجاج، أما الخط الثاني فانه يشمل المادة المنصهرة التي تتحول إلى بلور، حيث نلاحظ أن له نقطة حرجة (T_m) ينتقل فيها مباشرة من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة [4][8].



الشكل (2.I): تغيرات الحجم V من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة (الزجاج - البلور) [8].

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 *Porai-Koshitz* و *Valenkov* ، ومبدأها أن الزجاج يتشكل من مجموعة من المجالات الذرية الصغيرة والمرتبطة تدعى بالبلورات، أما النظرية الثانية "نموذج الشبكة العشوائية" التي وضعت من طرف *Zachariazen* سنة 1932م، والتي تحث على عدم وجود مجالات ذرية مرتبة، بل تعتمد بنية الزجاج على طبيعة ونسبة الأكاسيد المكونة له [9] ، وهكذا يمكن ان تنقسم بنية الزجاج الى بنيتين كالتالي:

1.6.1. البنية البسيطة

يتشكل الزجاج البسيط من نوع واحد من الأكاسيد، حيث يكون للجزيئات ترتيب عشوائي ويمثل بالشبكة العشوائية تأخذ هذه الأخيرة أشكال متعددة الأوجه وهي :

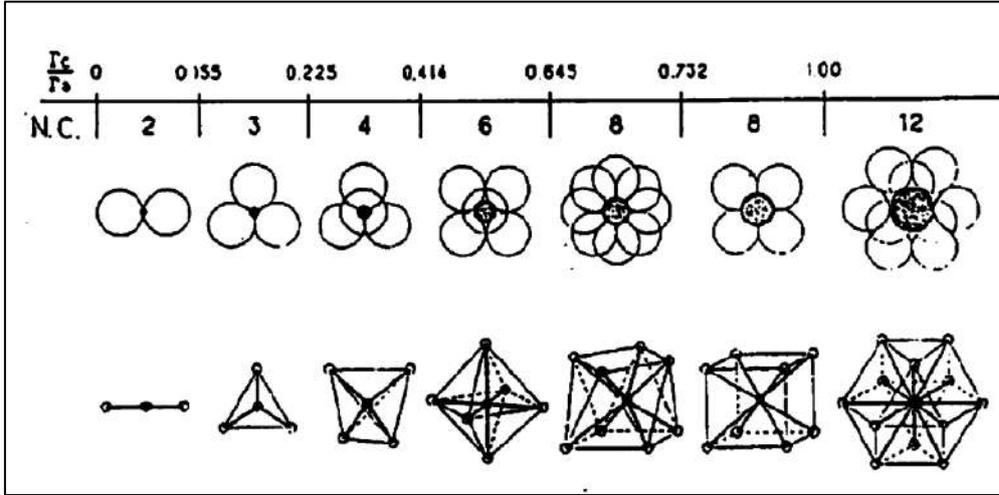
✓ زجاج السيلكا المكون من جزيء SiO_2 .

✓ زجاج الفوسفات P_2O_5 .

✓ زجاج المكون من البورات 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 $R_C=0.155$ ، وتكتب 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، فإن النسبة الموافقة لهذا النسق تكون في حدود 0.225 وهي الحالة الأقرب إلى الاستقرار لهذه البنية، وتوافق الصيغة الكيميائية CA_4 ، وهي عبارة عن شكل رباعي السطوح *tétraèdre*، أما إذا كانت النسبة ذات القيمة $R_C/R_A= 0.414$ ، يكون الشكل عبارة عن ثماني الأوجه *Octaèdre*، يوضح الشكل (3.I) مجالات استقرار متعددات السطوح تبعا لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة والموجبة R_C/R_A [9].



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:

- ✓ تشترك متعددات الأوجه في الرؤوس ولا يمكن لها الاشتراك في الأوجه.
- ✓ كل متعدد وجوه له على الأقل ثلاثة رؤوس مشتركة مع متعددات الوجوه الأخرى.
- ✓ لكل ذرة أكسجين لها أن ترتبط بشاردتين موجبتين على أكثر [9].

2.6.1. 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 حيث وظائفها في الشبكة الزجاجية إلى ثلاثة

أصناف نلخصها في الجدول التالي [10]:

الجدول (1.I): تصنيف "zachariasen" لبعض الأكاسيد [10].

| | |
|--|------------------|
| $V_2O_5, AS_2O_3, AS_2O_5, P_2O_5, B_2O_3, GeO_2, SiO_2$ | الأكاسيد المشكلة |
| $BaO, SrO, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, Li_2O_3$ | الأكاسيد المغيرة |
| $TiO_2, CdO, ZnO, PbO, Al_2O_3$ | الأكاسيد الوسيطة |

• الأكاسيد المشكلة للشبكة الزجاجية

وهي الأكاسيد التي تشكل البنية القاعدية للشبكة الزجاجية للزجاج المركب [10]، و تتراوح نسب دخولها في الزجاج ما بين (55-94) % [1]، و تصنف هذه الأكاسيد من حيث بنيتها الفارغة الى صنفين (أكاسيد ذات هندسة بنيوية مستوية و أكاسيد ذات هندسة بنيوية فضائية)، و تتميز الأكاسيد المشكلة بطاقة ربطها الكبيرة، ودرجة حرارة ذوبان عالية جدا [10].

• الأكاسيد المغيرة لشبكة الزجاجية

هي أكاسيد تضاف إلى التركيبة الأولية للزجاج لإطراء تغيير على بنية شبكته الزجاجية، بغية الحصول على خصائص فيزيوكيميائية معينة، تستعمل عادة أكاسيد المعادن القلوية ذات الصيغة الكيميائية A_2O مثل Na_2O, Li_2O, K_2O أو أكاسيد المعادن القلوية الترابية ذات الصيغة الكيميائية AO مثل CaO, MgO, BaO, \dots الخ، كأكاسيد مغير [10]، تتراوح نسب دخولها في الزجاج ما بين (1.5-22) % [1].

• الأكاسيد الوسيطة

هي أكاسيد يمكنها القيام بالوظيفتين السابقتين، إما كأكاسيد مشكلة أو كأكاسيد مغيرة، وذلك متوقف على نسبها المضافة إلى تركيبة الزجاج، ومن أهمها أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 [10]، تتراوح نسبة دخولها في الزجاج بين (2-30) % [1]، وتنتمي وفق التركيب الكيميائي للزجاج إلى إحدى الفئتين السابقتين مثل PbO, TiO_2, Al_2O_3 ، فتعمل هذه الأكاسيد على استقرار الشبكة الزجاجية، بمنحها خاصية عدم التغير والذوبان [9].

7.1. طبيعة الروابط

في المواد الزجاجية تكون العناصر المشكلة A للشبكة الزجاجية تشترك مع العناصر اللامعدنية (non-métal) O, S, Se, F، برابطة تكافؤية، على عكس الروابط الموجودة بين العناصر المغيرة للشبكة الزجاجية و العناصر اللامعدنية فهي روابط أيونية، في حين عندما يستبدل الفلور او الاكسجين بالكبريت او السيلينيوم تصبح هذه الروابط تدريجيا أكثر تكافؤا [11].

8.1. أنواع الزجاج

هناك ثلاث عائلات كبرى للزجاج، الزجاج الأكسيدي (*oxydes*) و الزجاج الهالوجيني (*halogénures*) و زجاج العناصر الكالكوجينية (*chalcogénures*) [12].

1.8.1. الزجاج الأكسيدي

وله عدة أنواع، زجاج أكسيد الجرمانيوم، زجاج أكسيد السيليسيوم، زجاج أكسيد البور، زجاج أكسيد الفوسفور، يتميز هذا النوع من الزجاج بخصائص ترموميكانيكية ممتازة، وله شفافية للضوء المرئي تصل إلى $3-5 \mu\text{m}$ ، وقرينة انكساره ضعيفة نسبياً تتغير (2-3)، أما درجة الانتقال الزجاجي T_g تفوق 1000°C . علاوة على ذلك، هذا زجاج له استقرار حراري عالي ومقاومة عالية جداً للتآكل. يستعمل هذا النوع من الزجاج لصناعة الألياف الزجاجية البصرية وبعض أنواع زجاج اللحام مع لمعادن و يستعمل أيضاً في تطبيقات زجاج الليزر لأغراض الاندماج النووي [6][7].

تُظهر أنواع الزجاج الغنية بأكسيد الفوسفات؛ مقاومة كيميائية ضعيفة تجاه بخار الماء، لكنها مقاومة جيد لحمض فلور الماء. قد ثبت أن هذا نوع من الزجاج مادة مناسبة لدمج الأيونات الترابية النادرة. وفي الغالب، يكون هذا الزجاج متعدد المكونات للسيطرة على الخواص الضوئية وكذلك الميكانيكية الكيميائية له. ويمكن استخدامه لصنع مركبات بصرية نشطة [13].

2.8.1. الزجاج الهالوجيني

تشكل بعض مركبات الفلوريدات أنواعاً من الزجاج اللاعضوي، فخلائط فلورايدات الزركونيوم والباريوم و اللانثانوم والألمنيوم والصدوديوم تعطي أنواعاً من زجاج الفلورايدات ذات الأهمية التجارية الخاصة، نظراً لنفوذيتها للأشعة تحت الحمراء ولاستخدامها في التضخيم الضوئي في الألياف البصرية للاتصالات. أغلب أنواع الزجاج الهالوجيني غير مستقرة كيميائياً. فقط زجاج الفلورايد له خصائص ميكانيكية وكيميائية جيدة [6].

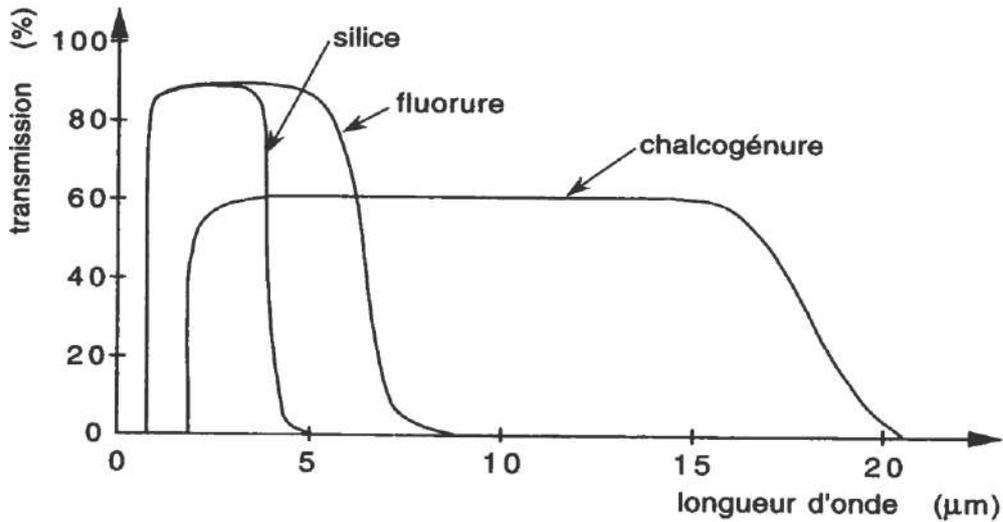
- أيونات الكلوريد تؤدي إلى تغيير في درجات الحرارة الانتقال الزجاجي وزيادة في قرينة الانكسار مقارنة مع زجاج الفلور النقي، هذا النوع من الزجاج لديها مجالات الشفافية عالية للأشعة تحت الحمراء (تصل إلى $9 \mu\text{m}$) وله الطاقة فونونية

منخفضة. يمكن ترشيحه لإجراء تضخيم بصري في حدود $1.3 \mu\text{m}$ ، وهذا فقط في حالة وجود الاستقرار الحراري والكيميائية [6].

- الفلوريد هي فئة جديدة من المواد زجاجية ، له طاقة الفوتونية منخفضة التي تعطيها الخصائص البصرية الجيدة، يمكن للزجاج الفلوريد ان يكون مادة مضيئة لأيونات الترابية النادرة، بفضل خصائصه التي تتعلق بمستويات الطاقة ذلك أن له تحولات إشعاعية مكثفة نسبيا ومدة حياة المستويات المثارة طويلة. الزجاج الفلورايد ذات أهمية كبيرة لتحقيق أنظمة بصرية، فهو أكثر شفافية بكثير من زجاج السيليكا في منتصف الأشعة تحت الحمراء، مجال انتقالاته تمتد حتى $6.7 \mu\text{m}$ و الطاقة الاهتزازية (طاقة الفونون) تصل الى $500-600 \text{ cm}^{-1}$ ، تسمح له أن يكون مرشحا جيدا لإنتاج مضخمات. الحد الأدنى لتوهين نظريا هو أقل بكثير من الزجاج السيليكاتي [6].

3.8.1. زجاج العناصر الكالكوجينية

اكتشاف هذا النوع من زجاج في بداية سنة 1950م، حيث يتشكل هذا النوع الزجاج من عناصر المجموعة VIa (S1, Se1, Te) ممزوجة مع عنصر او عدة عناصر من المجموعة IIIa (Ga, In), IVa (Ge, Si), Va (Sb, As) ou VIIa (F, Cl, Br ou I). ولشفافية كبيرة للأشعة تحت الحمراء بعض التراكيب يصل الى $20 \mu\text{m}$ كما تتميز جزيئاته بروابط كيميائية متكافئة وقرينة انكسار خطية أكبر من 2 [12].



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

9.1. خواص الزجاج

1.9.1. 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 أن له خاصية الاحتفاظ بالأشعة ذات التأثير الحراري، وتعرف الشفافية بقانون بار لمبار "*Beer Lambert*" المعطى بالعلاقة [10] :

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

حيث I_0 و I : هما شدتا الإضاءة النافذة والواردة على التوالي؛ x : سمك العينة ؛ α : معامل الامتصاص المتعلق بطبيعة المادة، وهو مرتبط بقرينة الامتصاص $k(\lambda)$ بالعلاقة التالية:

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

حيث λ يمثل 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، إذا في حالة الزجاج تعطى قرينة الانكسار بالعلاقة :

$$(3.I) \quad n = c/c_v$$

حيث n : قرينة انكسار الزجاج؛ 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، هذا التغير يسمى بالتشتت *dispersion* [7][9]، ويعطى بالعلاقة:

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

عند سقوط حزمة ضوئية عمودياً على عينة زجاجية متجانسة، فإن جزءاً من هذه الحزمة سوف ينعكس على السطح البيني

بمعامل انعكاس R يعطى بالعلاقة:

$$(5.I) \quad R = \frac{(1-n)^2}{(1+n)^2}$$

بينما يلج الجزء الآخر إلى العينة ليعاني جزءاً منه امتصاصاً، وعليه يعرف انتقال الضوء في الزجاج بمعامل T و يعطى بـ [10]:

$$(6.I) \quad T = I/I_0$$

2.9.1. الخواص الكهربائية

الزجاج رديء التوصيل للكهرباء في درجات الحرارة العادية، ويعد في هذه الناحية من المواد العازلة، وتختلف مقاومة

الزجاج للكهرباء باختلاف تراكيبه ولزجاج السيليكاتي خواص كهربائية ممتازة و تقل مقاومة الزجاج للتيار الكهربائي بارتفاع درجة

الحرارة كما أن السطح الخشن لزجاج يقلل من مقاومة التيار.

3.9.1. الخواص الميكانيكية

يسلك الزجاج في درجة الحرارة العادية وبعيداً عن درجة حرارة الانتقال إلى الحالة الزجاجية T_g ، سلوك جسم صلب

مرن مثالي تقريباً. وتحت تأثير إجهاد متزايد، يتناسب تشوه الزجاج خطياً مع الإجهاد حتى الانهيار الذي يحصل دون إنذار. لهذا،

يوصف الزجاج بقصافته وانعدام اللدونة الظاهرية. [10] وتعطى عبارة الاجهاد بالعلاقة:

$$(7.I) \quad \delta = E \xi$$

حيث δ : تمثل الإجهاد؛ E : عامل المرونة؛ ξ : التشوه النسبي. أما عند درجات حرارة قريبة من درجة حرارة الانتقال الزجاجي

T_g ، فإن الزجاج يظهر خاصية المرونة اللزجة، حيث يرتبط التشوه والإجهاد بالزمن، فعامل المرونة خاصة مميزة لزجاج عن آخر.

4.9.1. 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 فإن التوصيل الحراري لن يتغير كثيرا.

• التمدد الحراري *Dilatation thermique*

إن تسخين مادة معينة يؤدي إلى زيادة طاقتها الحرارية؛ وبالتالي زيادة سعة اهتزازاتها الذرية، فإذا 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 [4].

يُتميز 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 β ، إذ يُعرفان في مجال حراري معين، ويعطى الاول بالعلاقة:

$$(8.I) \quad \alpha_{\Delta T} = \frac{L}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right)$$

حيث $\alpha_{\Delta T}$: معامل التمدد الحراري الخطي في مجال حراري ΔT ، $\Delta L/L_0$: الاستطالة النسبية لعينة

بطول ابتدائي L_0 ، ΔT : المجال الحراري المعتبر، وتعطى معامل التمدد الحراري الحجمي بالعلاقة التقريبية $\beta = 3\alpha$ [10]

• اللزوجة *Viscosité*

تُعتبر اللزوجة من أهم خصائص الزجاج، وعامل مهم في تشكيله، تظهر نتيجة التغير المفاجئ في درجة الحرارة، تقيس اللزوجة مقاومة السائل لإجهادات القص، فاللزوجة العالية تعني أن مقاومة إجهادات القص عالية، باعتبار الزجاج سائل نيوتوني (السائل النيوتوني هو سائل الذي تكون فيه الإجهادات المماسية و النازمية دوال خطية بالنسبة للتشوه ϵ_{ij})، يعطى معامل لزوجته [10]:

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

حيث τ بإجهادات القص و dy / dt سرعة التشوه الزاوي.

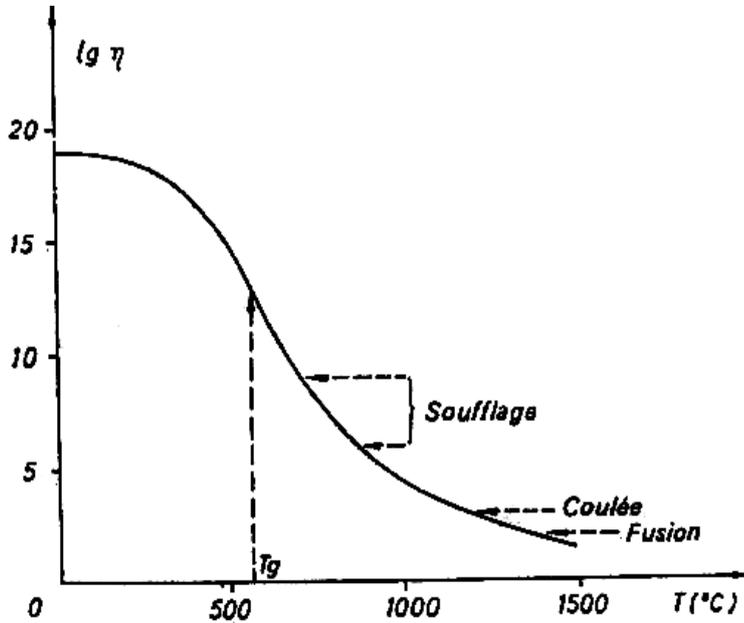
لرسم منحنى تغير اللزوجة بدلالة درجة الحرارة نستعمل العلاقة التجريبية:

$$(10.I) \quad \log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

حيث T_0, B, A : هي وسائط تعين تجريبيا عند نقاط اللزوجة الثابتة للزجاج ، وهي نقاط يظهر فيها الزجاج خصائص بنيوية

معينة، نذكر أهمها في ما يلي :

- نقطة درجة حرارة الانتقال T_g ، وهي تقابل اللزوجة من $10^{13}P$ حتى $10^{13.6}P$ انطلاقا منها تبدأ رخاوة البنية الزجاجية.
- نقطة درجة حرارة، "littleton" وهي تقابل اللزوجة $10^{7.6}P$ ، عندها يصير الزجاج رخوا قابلا للنفخ .
- نقطة درجة حرارة الانصهار T_f ، وهي تقابل اللزوجة 10^2P عندها يبدأ الزجاج في الانصهار [10].



المنحنى (5.I): تغير لزوجة الزجاج بدلالة درجة الحرارة [10]

• الثبات الكيميائي Durabilité chimique

الثبات الكيميائي للزجاج هو مفهوم يعبر عن مدى مقاومة الزجاج للعوامل الجوية [4]، والتي كثيرا ما تؤثر عليها،

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

← تأثير المحاليل الحمضية :

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

التبادل الأيوني بين H^+ أو H_3O^+ المتواجدة بالحمض وأيونات الأكاسيد المغيرة. و يرتبط الهجوم الكيميائي على الزجاج بالطاقة

اللازمة لاقتلاع أيون من فجوته داخل البنية الزجاجية من جهة، وبالطاقة التي تحته على الحركة فيها من جهة أخرى؛ فمثلا تتم

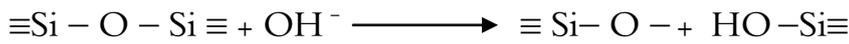
آلية الهجوم الكيميائي بحمض الفلوريدريك HF على الزجاج السيليكاتي بكسر الروابط O-Si حسب التفاعل التالي [4] [9].



← تأثير المحاليل الملحية :

الزجاج حساس أيضا للمحاليل الملحية خاصة محاليل المعادن القلوية، حيث يتم الهجوم الكيميائي على الزجاج السيليكاتي بما

بكسر الروابط Si-O [9] حسب التفاعل البسيط التالي:



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

لمحلول المعدن القلوي [11].

10.1. تنقية و مجانسة الزجاج

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

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

نذكر أهمها في ما يلي [10]:

- **الفقاعات الغازية:** تأتي الفقاعات الغازية من عدّة عوامل، فمن الممكن أن تنشأ من انفصال بعض المكونات الأولية كالكربونات أو الكبريتات، حيث يتم تحرير الغازات SO_2 ، SO_3 و CO_2 ، يمكن أن تُزال هذه الفقاعات بآلية كيميائية عند درجات حرارة تفوق $1200^\circ C$ ، باستعمال بعض المساعدات المنقية، ككبريتات الصوديوم Na_2SO_4 والتي تعمل على تسريع حركة الفقاعات باتجاه السطح بعد التفاعل الكيميائي [12]:



- **عدم التجانس الكيميائي:** قد يلاحظ في نفس العينة الزجاجية تعايش عدة أنماط زجاجية بتراكيب مختلف، وسبب ذلك؛ عجن غير كاف للخليط المعد لصنع الزجاج. او 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 [10].

- **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 بتعريض العينة لمراجعة بعد السقاية، حيث تتم هذه العملية بالتسخين إلى درجة حرارية معينة، تدعى درجة الحرارة القصوى لاسترخاء الإجهادات، تليها عملية تبريد بطيئة بكفاية [10].

11.1. خلاصة

يعتبر الزجاج من ضمن المواد الصلبة اللابلورية تميزه ظاهرة الانتقال الزجاجي، ولقد عرضنا في هذا الفصل بنية الزجاج البسيط ثم المركب، حيث بينا أن هذا الأخير يتكون من ثلاث أصناف: أكاسيد مشكّلة للشبكة الزجاجية وأخرى مغيرة وأكاسيد 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 التربة النادرة، لذا سنعرّج في الفصل القادم لدراسة أهم الخواص الطيفية التي تتمتع بها هذه العناصر.

الفصل الثاني

دراسة طيفية لأيونات العناصر

الترابية النادرة

1.11. مقدمة

العناصر الانتقالية الداخلية توجد ضمن سلسلة العناصر الانتقالية الأساسية، تقع أسفل الجدول الدوري، وتتميز بأن لها الطبقة (f) غير مشبعة بالإضافة إلى الطبقة (d) أيضاً غير مشبعة، وتنقسم إلى مجموعتين: سلسلة اللانثانيدات او العناصر الترابية النادرة؛ وتحتوي على مدار (4f) ممتلئ جزئياً أو كلياً، وسلسلة الاكتينيدات وتحتوي على مدار (5f) ممتلئ جزئياً أو كلياً. في هذا الفصل سوف نتطرق لأهم الخواص الطيفية التي تتميز بها العناصر الترابية النادرة، التي تأهلها بأن تكون من أهم العناصر التي يسهل دمجها في الزجاج لتكسبه خواص طيفية جيدة.

2.11. لمحة تاريخية (اكتشاف اللانثانيدات)

تعود البدايات الأولى لاكتشاف عناصر اللانثانيدات إلى الربع الأخير من القرن 18م، وبالتحديد في سنة 1794م على يد السويدي Gadolin، الذي اكتشف مادتين استخلص منهما خليطاً من الاكسيد وأطلق عليهما ytteria و ceria، ولقد مر قرن كامل لكي تفصل كل العناصر اللانثانية، ويتم التعرف عليهما [7]، وتحليل هذه الاكاسيد وجد ان اكسيد ceria يحتوي على اللانثانيوم La وستة عناصر اخرى هي: Ce، Pr، Nd، Sm، Eu، أما اكسيد ytteria فوجد انه يحتوي على عناصر المجموعة الثالثة IIIB، وتضم السكانديوم Sc واليتريوم Y، بالإضافة لثمانية عناصر لانثانية هي: Dy، Tb، Gd، Er، Ho، Tm، Yb، Lu، ويستثنى من هذه المجموعة عنصر البروميثيوم Pm، الذي لم يتم اكتشافه حتى عام 1947م عندما فصل من النفايات الناتجة عن تفتت اليورانيوم.

3.11. العناصر الترابية النادرة

تتكون العناصر الترابية النادرة من 14 عنصر، بالأرقام الذرية من $Z = 57$ (اللانثانوم) إلى $Z = 71$ (اللوتيتيوم)، ويطلق عليها تسمية اللانثانيدات نسبة إلى العنصر اللانثانوم، وتتكون هذه الاخيرة من سلسلة عناصر متتالية يكون فيها المدار f ممتلئاً جزئياً أو كلياً بالإلكترونات، بينما تكون المدارات الخارجية p و d فارغة، حيث ان المدار f ليس نشيطاً كيميائياً مثل المدارات s و d و p [7][11].

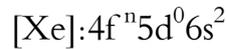
| | | | | |
|----------|----------|----------|----------|--|
| 1 H | | | | |
| 3 Li | 4 Be | | | |
| 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | |
| 55 Cs | 56 Ba | 57 La | 72 Hf | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 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 اللانثانيدات في الجدول الدوري [12].

تكون العناصر الترابية النادرة متشابهة كيميائياً، ويرجع ذلك لوجود الطبقة 4f بمداراته الفرعية السبعة التي تتسع الى 14 إلكترون، وإمكانية انتقال الالكترونات فيها، وهذه الطبقة مسؤولة ايضاً عن الخصائص البصرية لأيونات الترابية النادرة، حيث ان الانتقالات بين مستويات الطاقة لدى التشكيل 4f غير مكتملة، توليد أطوال الموجية بدءاً من الأشعة فوق البنفسجية إلى الأشعة تحت الحمراء [11].

ويكون التوزيع الإلكتروني للعناصر الترابية النادرة من الشكل:



حيث n يتراوح بين 0 لللانثانيوم الى 14 للوتيتيوم.

تكون الايونات العناصر الترابية النادرة ثنائية التكافؤ، عندما تمنح الذرة الكتروناًها البعيدة للطبقة 6s، بينما تكون هذه الايونات ثلاثية التكافؤ، هذا يعني انها بالاضافة الى منح الذرة الكتروني الطبقة 6s، تفقد الكترون من الطبقة 5d، فيما اذا كانت تمتلك واحداً، والا فستفقد واحداً من الالكترونات الطبقة 4f، وتعتبر الحالة الثلاثية التكافؤ لهذه الايونات اكثر استقراراً [2].

الجدول (1.II): التشكيل الإلكتروني للإربيوم Er [7].

| Z | العنصر | التوزيع الذري | ثنائي التكافؤ Er ⁺² | ثلاثي التكافؤ Er ⁺³ |
|----|-------------|--|--------------------------------------|--------------------------------|
| 68 | الإربيوم Er | [Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ² | [Xe]4f ¹² 5d ⁰ | [Xe]4f ¹¹ |

4.11. مطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة

1.4.11. الأعداد الكمية

إن كل حالة للذرة تكون عادة مميزة بأعداد كمية، وتوجد أربعة أعداد كمية مهمة وهي: العدد الكمي الرئيسي (n)؛ يُميز مستوى الطاقة الذي يتواجد فيه الإلكترون، ويأخذ القيم $n=1,2,3,\dots$ ، العدد الكمي لللف (s)؛ كل إلكترون يدور حول نفسه في حركة مغزلية، حيث يأخذ اللف الذاتي (السين) دائما قيمة $1/2$ ، العزم الزاوي المداري (l)؛ ويأخذ القيم: $l=0,1,2,\dots,n-1$ ؛ العدد الكمي المغناطيسي (m)؛ وسمي كذلك لأنه يُحدد تصرف المستويات الطاقية في وجود حقل مغناطيسي، ويأخذ القيم: $m=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm l$ [14].

2.4.11. الرموز الطيفية

الذرات المعقدة التي تحتوي على أكثر من إلكترون لها عدّة مصادر للعزم الزاوي، و تُمثل هذه العزوم للعديد من الإلكترونات بالأحرف J, S, L [15].

ويُعرف الازدواج $L-S$ ، بازدواج راسيل- ساندر "Russell-Saunders"، في هذا الازدواج يتم جمع العزم الزاوي

المداري والعزم اللفي للإلكترون بشكل منفصل لتشكيل العزم الزاوي الكلي [7]:

$$\vec{S} = \sum_i s_i \quad \text{العزم الزاوي اللفي (المغزلي) الكلي } S:$$

$$\vec{L} = \sum_i l_i \quad \text{العزم الزاوي المداري الكلي } L:$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \text{ومنه :}$$

$$|L - S| \leq J \leq |L + S| \quad \text{J: مجموع العزم الزاوي:}$$

من المعروف أن الحالات الذرية توصف باستعمال الترميز الطيفي، وذلك بتحديد مضروب اللف $2s+1$ والعزم الزاوي المداري

الكلي L بالإضافة إلى العزم الزاوي الكلي للإلكترون J ويكتب:

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

كما هو الحال بالنسبة للدوال التي تصف إلكترون واحد. يمكن تحديد قيم L بالحروف بدلا من استخدام الأعداد كالاتي [15]:

$$\begin{array}{cccccc} L = & 0, & 1, & 2, & 3, & 4 \dots \\ & S & P & D & F & G \dots \end{array}$$

من أجل $l \geq 3$ تتبع الترتيب الأبجدي.

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

- أكبر قيمة ل S

- أكبر قيمة ل L

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

$J = J_{\max} = |L + S|$: للطبقة مملوءة أكثر من نصف [7]

3.4.ii. مستويات الطاقة

يتميز كل أيون ترابي نادرة بمخطط طاقة. ولتحديد وضع مستويات الطاقة له، فمن الضروري حل معادلة شرودنغر:

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

حيث، ψ : دالة الموجة المرتبطة الذرة؛ H : هاملتون التفاعل؛ E : طاقة المستوى؛

من اجل ايون الحرة، مع N الإلكترونات، والنواة شحنتها (Ze) و بفرض ان كتلتها لانتهائية، نستطيع كتابة هاملتون للأيون الحرة

H_0 على الشكل التالي:

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

• H_c : هاملتون التشكيل في تقريب "الحقل المركزي"، ويمثل مجموع الطاقة الحركية الممكنة للإلكترونات حول النواة. ويسمح

بالحصول على وضع طاقة تشكيلات الإلكترونية.

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

• H_{el} : يعبر عن التفاعل كولومب بين للإلكترونات في طبقة (التنافر الإلكترونيات فيما بينها)، هذا التفاعل يرفع التطابق في مستويات الإلكترونية $4F$ ، من خلال الرموز الطيفية ^{2S+1}L ، وهي تدل على المسافة بين الإلكترونات i و j :

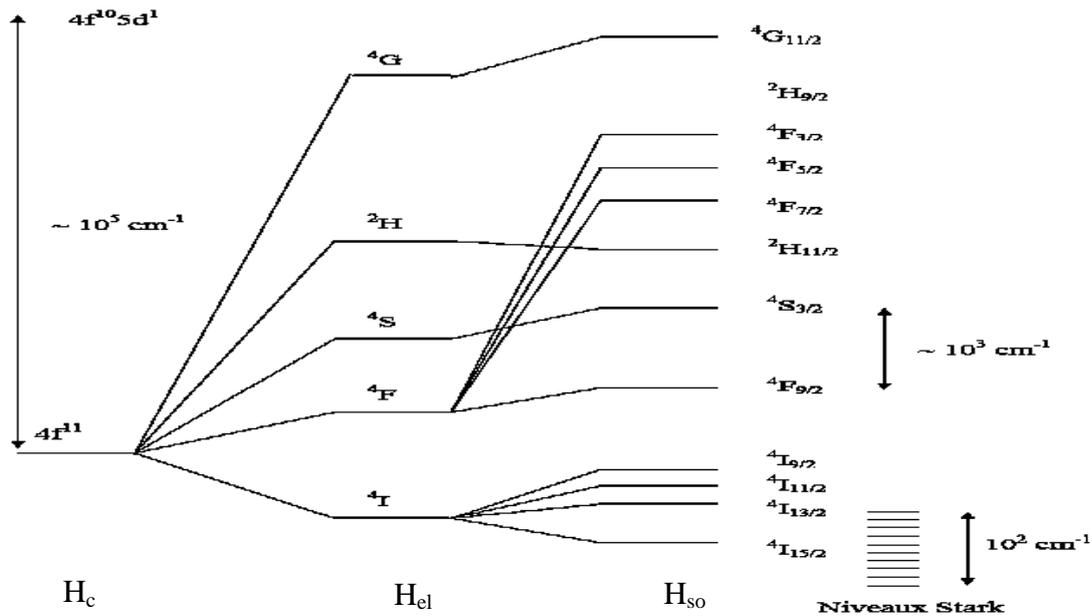
$$(4.II) \quad H_{el} = e^2 \sum_{i>j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

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

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

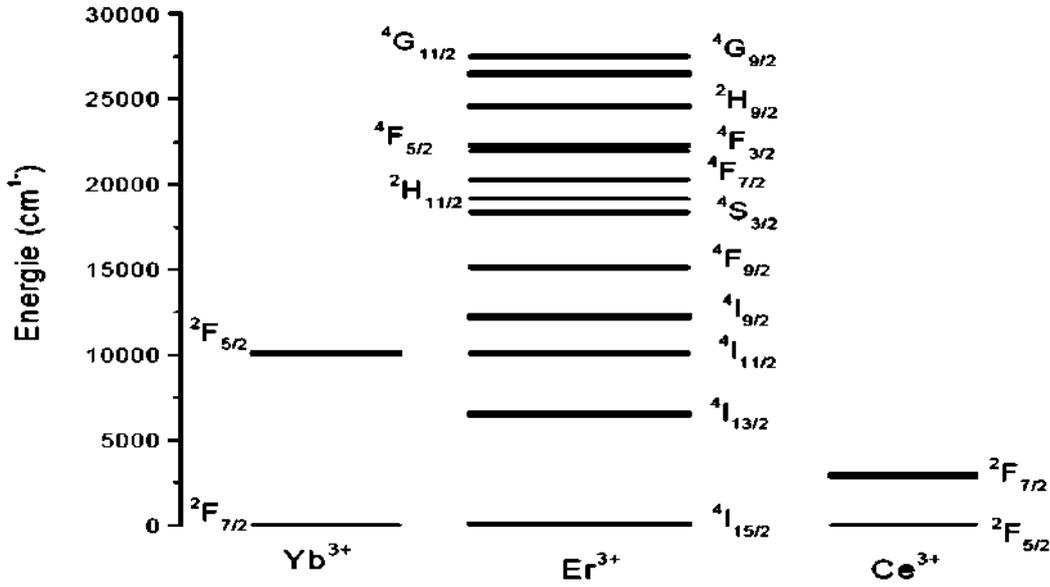
λ_i : معاملات الازدواج سبين- مدار

يتم إدخال هاملتون H_{el} و H_{SO} في نظرية الاضطراب. ويطبق هذا في حالة العناصر الترابية النادرة [12].



الشكل (2.II): مخطط يوضح رفع التطابق لمستويات الطاقة لأيون الإربيوم Er^{+3} [6].

الشكل (3.II): يمثل مستويات الطاقة للعناصر الترابية النادرة: Ce^{+3} ، Er^{+3} و Yb^{+3} [17].



الشكل (3.II): مستويات الطاقة للعناصر الترابية النادرة: Ce^{+3} ، Er^{+3} ، Yb^{+3} [17].

4.4.II. قواعد الانتقاء

تفاعل أيونات الترابية النادرة في المادة المضيفة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي، قد تؤدي إلى الانتقال بين مستويات الطاقة،

تحكم هذه انتقالات قواعد الانتقاء، تفاعل الإلكترونات الترابية النادرة مع الحقل البلوري يؤدي إلى نوعين من انتقالات [15]:

- التفاعلات ثنائي القطب الكهربائي.
- التفاعلات ثنائي القطب المغناطيسي.

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

Laporte »

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

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

انتقالات داخل التشكيلات في الطبقة 4f [17].

الانتقال ثنائي القطب المغناطيسي: هي أقل بكثير من كثافة الانتقالات ثنائي 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 مادة زجاجية، يمكننا أن نلاحظ جميع الانتقالات [17].

5.4.II. تعريفات خطوط الطيف

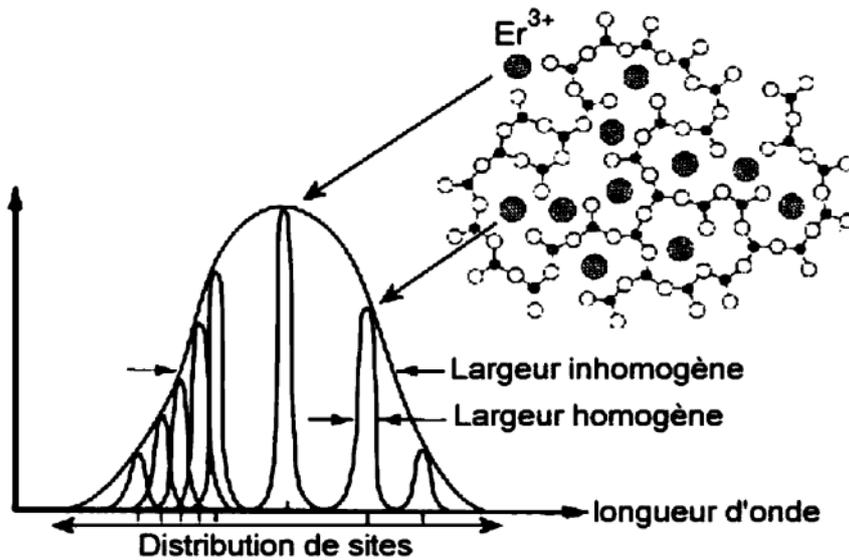
هناك نوعان من تعريفات:

- تعريفات متجانسة :

في العناصر الترابية النادرة، هناك نوعان من الأسباب لهذا التعريف، التعريف الطبيعي للمستويات، حسب مبدأ الارتباب لهاينزبرغ؛ و تعريف ناتج عن الازدواج بين الأيونات العناصر الترابية النادرة والمادة المضيفة لها، وذلك من خلال كفاءة من الطاقة الاهتزازية لشبكة البلورية (الفونونات).

- تعريفات غير متجانسة :

في البلورات تتعلق هذا التعريفات اما بالتغير المحلي التدريجي للوسائط الشبكة، أو يتعلق بوجود الشوائب وايضا تنتج عن تشكيل أزواج أو مجموعات عند التطعيم. اما في الزجاج، هذا التعريف يرجع إلى اضطرابات الذاتية في المادة الزجاجية. وتكون التعريفات الغير متجانس لأيونات الترابية في البنية الزجاجية أعلى من تلك الموجودة في البنية البلورية [18].



الشكل (II.4) يوضح نوعين من التعريفات (تعريفات المتجانسة و تعريفات غير متجانسة) [18].

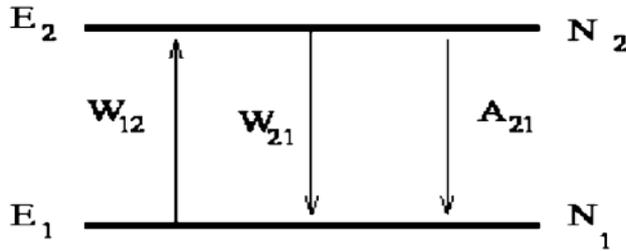
5.11. آليات تفاعل أيونات العناصر الترابية النادرة مع الضوء

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، اعتماداً على ما إذا كان أو لم يكن مصحوباً بتبادل الفوتون (كم من الطاقة الضوئية). 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 المستوى 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].



الشكل (5.11): توضيح الآليات الرئيسية للتفاعل للإشعاع مادة [17].

أ) 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 المستوى E_1 إلى المستوى E_2 . يمكن أن تصاغ هذه العملية بطريقتين مختلفتين، اعتماداً على تغير شدة الشعاع خلال الانتشار، أو تغير عدد الأيونات المثارة في الزمن. في كلتا

الحالتين نحن بحاجة إلى إدخال مقطع الفعال للامتصاص σ_a ، وهو معامل التناسب بين احتمال امتصاص الفوتون لعدد الأيونات في وحدة حجم [17]. وتعطى عبارته كالتالي [19]:

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

حيث DO هي الكثافة الضوئية و تعطى :

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

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

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

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 ايونات العناصر الترابية النادرة ($TR(ions. cm^{-3})$) [17] ويعطى:

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

ρ : الكثافة الحجمية للعينة ($g.cm^{-3}$)، N_A : عدد أفوجادرو، M : الكتلة المولية للمادة ($g.mol^{-1}$) [19]. إذا ما أخذنا

بالاعتبار نظام فيزيائي بسيط لتصادم مرن بين الأيونات والفوتونات، 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 الاسكان في مستوى الأثرارة E_2 ضئيل جدا مقارنة مع التركيز الكلي

للأيونات اي $N_1 \approx N_0$. تغير الاسكان 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 ν التردد. احتمال انتقال يمكن أن يعرف أيضا باستخدام معامل أينشتاين $(J.s^{-2}.m^3): B_{12}$:

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

حيث: $\rho(\nu)$ هي كثافة الطاقة لكل وحدة مساحة للشعاع الساقط $(J.s.m^{-3})$ [17].

ب) الانبعاث التلقائي

لا تبقى الأيونات في حالة إثارة. بل تعود بصورة تلقائية الى حالتها الطاقية الدنيا (الحالة الأساسية)، مما يؤدي الى 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 الذي تبقى فيه الأيونات في الحالة المثارة بمدة الحياة (بالثانية S) الحالة المثارة، وهي عبارة عن كمية الإحصائية التي يتم تعريفها كالتالي [17]:

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

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

ويعرف احتمال الانبعاث تلقائي لوحدة الزمن بمعامل أينشتاين A_{12} ، ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية:

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

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

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 الأثرارة 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:

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

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

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

يمكن حساب النسب التفرع ومدة الحياة الإشعاعية للمستويات باستخدام نظرية جود-أوفلت "Judd-Ofelt" [17].

ج) الانبعاث المحفز

يحدث هذا الانبعاث بواسطة مصدر طاقة خارجية، وذلك عن طريق تحفيز الايونات المثارة للانتقال من مستوي طاقة عالٍ الى مستوي طاقة ادنى، بواسطة فوتون يمتلك طاقة مساوية الى الفرق الطاقة بين المستويات، وينتج عن هذا الانتقال انبعاث فوتون آخر يمتلك نفس التردد وطور الفوتون الاول (المحفز) [20]، وهذه العملية هي اساس عمل شعاع الليزر، ويمكن التعبير عن احتمال حدوث عملية الانبعاث المحفز باستخدام معامل أينشتاين B_{21} [17]:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

من هذه العلاقة، يمكن التعبير عن $\rho(\nu)$ 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:

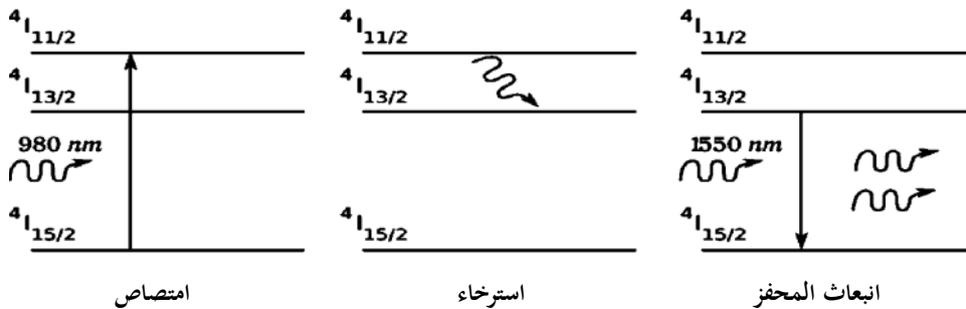
$$(29.II) \quad \rho(\nu) = \frac{8\pi n^3 \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

بالمطابقة بين طرفي المعادلتين نجد:

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

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

و آليات تفاعل أيون الإربيون Er^{+3} مع الإشعاع الكهرومغناطيسي يوضحها الشكل (5.II)



الشكل (6.II): آليات تفاعل أيون الإربيون Er^{+3} مع الإشعاع الكهرومغناطيسي عند الانتقال $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$

2.5.11. آليات غير اشعاعية

يمكن للذرة ان تنتقل من مستوي المثار E_2 الى مستوي الاساسي E_1 دون ان تشع موجات كهرومغناطيسية، هذا الانتقال يمكن أن تسبب استرخاء غير مشع للذرة [11]، يذهب هذا الفرق في الطاقة للانتقال بين المستويين على شكل اهتزازات (فونونات) [21]، وتكون طاقة ذبذبات الشبكة مكتمة، وعادة ما يمثل انتقال إزاحة موجية في مادة بانتقال فونون واحد أو أكثر، يحمل طاقة قدرها $h\omega = hv$ وكمية حركة $\hbar k$ ، وتقدر طاقة الفونون الواحد بالقيمة 0.1 eV [5]، 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 فإن الاسترخاء الغير الاشعاعي بواسطة الفونونات هو اذا عملية متعددة الفونونات (multiphonon)، احتمال حدوث الاسترخاء متعدد الفونونات يتعلق بالفرق الطاقوي بين مستويات للانتقال وذلك [11] بـ:

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

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

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

ΔE : هو الفرق الطاقة بين مستويات الانتقالية، $a(\text{cm})$ و $B(\text{s}^{-1})$ ثوابت موجبة مميزة للشبكة. ولا تتعلق بأيونات العناصر

الترابية النادرة، أو مستويات الطاقة المعتبرة، 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 اشعاعي تدخل في تنافس مع العمليات الاشعاعية، اذ

ان احتمالية الانتقال الغير اشعاعي تزداد مع زيادة درجة الحرارة وبالتالي يؤدي إلى انخفاض في مدة الحياة [11]، احتمالية

الانتقال تتناقص بسرعة عندما يتزايد عدد الفونونات الازم $p = \Delta E/h\nu$ ، وهي بالتالي تختلف من مادة الى اخرى ذلك ان

انماط الاهتزاز هي الاخرى تختلف من مادة الى اخرى، بشكل عام تأثير هذه التفاعلات تؤدي الى تغيير الاسكان في المستويات،

اذ يمكن كتابة هذا التغير بسبب الانتقالات الغير مشعة بالصيغة التالية [21]:

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

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

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

وفي الاخير يمكننا تعريف مدة الحياة الاجمالية للانتقالات المشعة و الغير مشعة كالتالي [21]:

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

6.II. المردودية الكمية

مع الأخذ بعين الاعتبار الآليات الإشعاعية وغير الإشعاعية، التغيرات في مستوى الأتارة لنظام ذو مستويين يمكن أن يكتب:

$$(38.II) \quad \frac{dN_2}{dt} = -\frac{1}{\tau_{mes}} N_2 = -\left(\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}}\right) N_2$$

يكون تغير $N_2(t)$ بدلالة الزمن تغير أسي كالتالي:

$$(39.II) \quad N_2(t) = N_2(0) \exp(-t / \tau_{mes})$$

تعرف المردودية الكمية على انها النسبة بين عدد الفوتونات المنبعثة إلى عدد ذرات المثارة في المستوى المثار. ويمكن كتابتها [11]:

$$(40.II) \quad \eta = \frac{\tau_{mes}}{\tau_{rad}}$$

7.II. الخلاصة

في هذا الفصل قمنا بإعطاء المفاهيم الأساسية لمطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة، ورأينا أن التركيب الإلكتروني

لذرات العناصر الترابية النادرة يلعب دوراً مهماً في إبراز بعض الصفات الكيميائية والفيزيائية لها، إذ إن التوزيع الإلكتروني لمعظمها

يكون ضمن مدار (4f) والذي له دور مهم في إكسابها لعدد من الخصائص الفريدة.

رأينا أيضا أنه عند التفاعل مع إشعاع كهرومغناطيسي، فإن الظواهر ممكنة الحدوث هي الامتصاص والانبعاث التلقائي والانبعاث المحفز للفوتونات والتي تتميز على التوالي بواسطة المقطع الفعال للامتصاص σ_a وفترة الحياة الإشعاعية τ_{rad} والمقطع الفعال للانبعاث σ_e ، وهناك آليات أخرى غير إشعاعية ممكنة الحدوث أيضا ومن شأن أن تُنقص من فترة حياة المستويات الطاقوية.

المردودية الكمية هي النسبة بين فترة الحياة المقاسة تجريبيا وفترة الحياة الإشعاعية، لذا يجب اختيار المادة المضيفة بحيث تكون فترة حياة المستوى المثار لأيون النشط كبيرة.

تعد أيونات العناصر الترابية النادرة عناصر منشطة عند إضافتها لمواد زجاجية؛ وذلك من أجل تطبيقات الليزر والمضخمات الضوئية، لذلك سندرس في الفصل اللاحق الزجاج المطعم بهذه الأيونات.

الفصل الثالث

الزجاج المطهر بأيونات الفلورايد

الترايبية النافذة

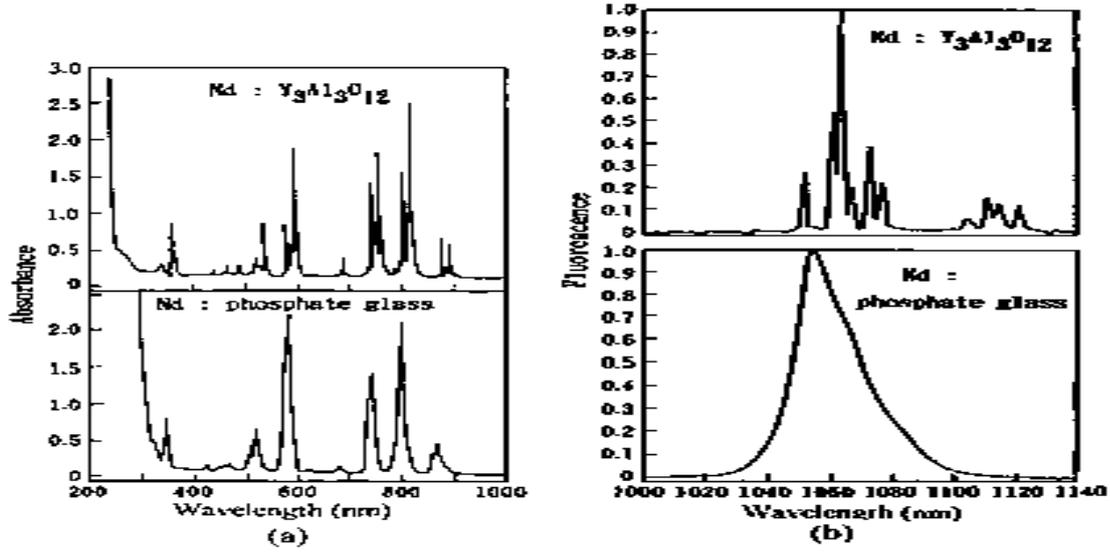
1.1.1. مقدمة

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 توضع فيها الأيونات النشطة، يمكن أن تغير الكثير من خصائص تلك الأيونات، لذلك فهناك عدد محدود من المواد المفيدة التي يصلح تطعيمها بـ (TR)، كما سنرى خلال هذا الفصل العوامل والشروط التي تتحكم في عملية التطعيم.

1.1.2. المادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة

المواد المضيفة للعناصر الترابية النادرة يمكن تجميعها في مجموعتين رئيسيتين: زجاجية ومواد صلبة بلورية، هذه المواد يجب أن تكون لها خصائص بصرية جيدة، وكذلك خصائص ميكانيكية وحرارية مناسبة، لمقاومة ظروف عملية التطعيم، وايضا علينا 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)، ان اضافة الايونات النشطة بكميات كبيرة قد تؤثر على خصائص المادة المضيفة، لذا فإن اضافتها للمواد الصلبة البلورية، أو زجاجية، تكون بكميات صغيرة جدا لتفادي تلك التأثيرات الجانبية [11].

يعتبر الزجاج مضيف جيد للأيونات العناصر الترابية النادرة، وذلك لقابليته على التكييف من ناحية الحجم و الشكل و الخصائص البصرية الممتازة، بالاضافة الى وجود مرونة في تغيير بعض خواصه الفيزيائية، وخاصة قرينة الانكساره التي يمكن تغييرها من حوالي 1.5 الى 2.0، كما يمكن ضبط معامل التغير الحراري، لكي نحصل على فجوة بصرية مستقرة حراريا [2]، ويتميز ايضا بمعامل ربح ثابت في أطوال موجية مختلفة، بسبب التعرض الغير متجانس لشريط الانبعاث الشكل (1.III)، وله قدرة تخزين كبيرة للطاقة مقارنة مع المواد الصلبة البلورية، زجاج الفوسفات و الجرمانيوم، والسليكا والفلوورايد يمكن ترشيحهم لإعطاء انبعاث ليزر في منتصف الأشعة تحت الحمراء [11].



الشكل (1.111): طيف الامتصاص والانبعث لأيون نيوديم Nd^{3+} في بلور YAG والزجاج الفوسفات [11].

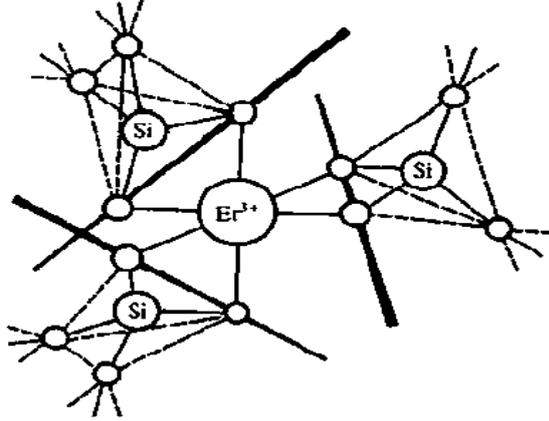
3.111. ذوبانية أيونات العناصر الترابية النادرة

أيونات العناصر الترابية النادرة تميل إلى تشكيل رواسب في أغلب المواد الصلبة [21]، لذا، فإنه لا يمكن إدراجها في المادة المضيفة بطريقة عشوائية، بل يجب أن تكون قابلة للذوبان في الطور الصلب، بنية الزجاج تسهل إدراج التعديلات فيها، تفاعلات أيون-أيون والتفاعلات أيون-المادة، تحدث تأثيرات على الخصائص الطيفية للأيونات الترابية النادرة مثل المقطع الفعال، شكل خطوط الامتصاص والانبعث، مدة حياة، عند درجة الحرارة الانتقال الزجاجي؛ تنتج الاهتزازات في الشبكة الزجاجية، فمن المهم معرفة طاقة الفونون للمواد المضيفة لهذه الأيونات [13].

الجدول (1.111): الطاقة القصوى للفونون في بعض أنواع من الزجاج [21]

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

في المادة المضيفة، أيونات العناصر الترابية النادرة تتطلب ربط العديد من الذرات، تكون نوع الرابطة هنا الرابطة الأيونية. في الزجاج سيليكاتي على سبيل المثال في الشكل (2.III)، أيون الأوكسجين O^{2-} يوفر اثنين من الشحنات السالبة، وبالتالي ثلاث ذرات أكسجين اللازمة لربط اثنين من أيونات الترابية النادرة ثلاثية التكافؤ. وتكون لها رابطة لا جسرية مع الأكسجين في مادة زجاجية، وترتبط مع لتشكيل رواسب. لذا فإن هناك حدود للتطعيم [11][13].



الشكل (2.III): يمثل إمكانية إدماج أيون Er^{3+} في مادة السيليكا دون تعديل الشبكة [13].

4.III. التأثيرات على خصائص الاستضاءة

عند تطعيم مادة زجاجية بأيونات العناصر الترابية النادرة تظهر عدة تأثيرات جانبية، ناتجة عن تفاعل أيون-أيون، أو تفاعل أيون-مادة مضيئة...، فمثلاً، نظرياً مدة الحياة الاستضاءة للأيونات الترابية النادرة تكون في ما بين 10^{-3} - 10^{-6} ms، أما تجريبياً تكون القيم أقل من ذلك بكثير، إضافة إلى ذلك، عدة مستويات لأيونات الترابية النادرة لا تتسبب في انبعاث فوتون بعد الإثارة (انظر الفصل الثاني)، فقد تبين أن هناك الانتقالات غير مشعة تكون حساسة للمادة المضيفة، كل ذلك يؤدي إلى تقليل الاستضاءة، [11] نلخص هذه التأثيرات في ما يلي:

1.4.III. تركيز الإطفاء الذاتي (تركيز Quenching)

تركيز الإطفاء الذاتي (تركيز Quenching)، هو التأثير الذي تقلل من كفاءة الاستضاءة، يحدث ذلك عند تركيز عالٍ للأيونات النشطة؛ فيؤدي إلى انخفاض في مدة حياة الحالة المثارة، نظراً لتفاعل أيون-أيون، هذا التفاعل يعتمد كثيراً على نوع المادة المضيفة، مدة حياة الاستضاءة يمكن التعبير عنها بدلالة التركيز باستخدام المعادلة التالية [11] [13]:

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

حيث: τ_0 هي مدة حياة الاستضاءة عند انعدام تركيز، ρ هو تركيز الاشابة او التطعيم، Q هو تركيز الاطفاء الذاتي، P هو أس نوعي، (في حالة النيوديوم يساوي 2) [13].

2.4.III. التفاعل مع الفونونات

ان نقل الطاقة لا يكون فقط للأيونات المجاورة، ولكن جزء منها يعطى للفونونات، الأمر الذي يؤدي إلى فقدان الطاقة، كما رأينا سابقا في الفصل الثاني فإن الاسترخاء الغير اشعاعي بواسطة الفونونات هي عملية متعددة الفونونات (multiphonons)، وهذا النوع من العمليات يظهر عندما يكون عدد محدود من الفونونات اللازمة من اجل عبور الفرق الطاقى بين حالة الاساسية وحالة المثارة لأيونات الترابية النادرة [11][21].

من اجل طاقات فونون محصورة بين 0.1-0.25 من طاقة الانتقال فإن مدة حياة الاستضاءة تتعلق بدرجة الحرارة، ومن اجل طاقات الفونونات الاقل فإن الاسترخاء متعدد الفونونات يصبح مهملا [21]

3.4.III. تفاعلات أيون-أيون

عند زيادة تركيز أيونات العناصر الترابية النادرة، إما من اجل نفس نوع أو أكثر، تحدث تفاعلات أيون-أيون [21]، مما يؤدي الى انخفاض مدة الحياة للمستويات الطاقية مقارنة مع مدة الحياة هذه المستويات عندما يكون الأيون معزول [11].

4.4.III. تأثير OH

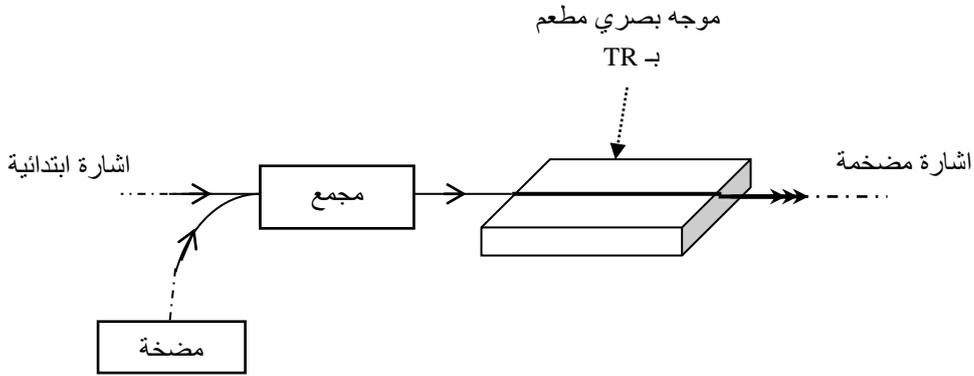
هناك عملية اخرى تؤدي الى انخفاض اسكان المستويات في الحالة المثارة، وبالتالي تتسبب في انطفاء للاستضاءة، يحدث ذلك عن تواجد مجموعات OH^- ، داخل المادة، هذه المجموعات معروفة بتأثيرها على الانبعاث ما تحت الاحمر، اذ ان انماطها الاهتزازية تقع في عصابة طاقة عريضة عند حوالى 3300 cm^{-1} .

في حالة انبعاث الإربيوم، الذي يكون في حدود 6450 cm^{-1} ($1.55 \mu\text{m}$)، لذا فإن مجموعتي من OH^- كافيان لامتصاص هذا الانبعاث، اما في حالة النيوديوم، والذي يكون له الانبعاثات في حدود $1.06 \mu\text{m}$ (9430 cm^{-1})، وبالتالي فإن ثلاثة مجموعات من OH^- كافية لامتصاص هذا الانبعاث، وهي ونفسها من أجل الإيتريوم؛ الذي تكون له الانبعاثات في مجال $1.03 \mu\text{m}$ (10000 cm^{-1})، اذا النيوديوم و الإيتريوم حساسين لمجموعة OH^- لكنهما اقل حساسية من الإربيوم [11].

5.III. التضخيم الضوئي و الليزر

1.5.III. 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 ادخلت اليه، الشكل(3.III)، لهذا فإنه من الضروري أن تكون بنية مستويات الطاقة تسمح بحدوث انعكاس سكاني [22].

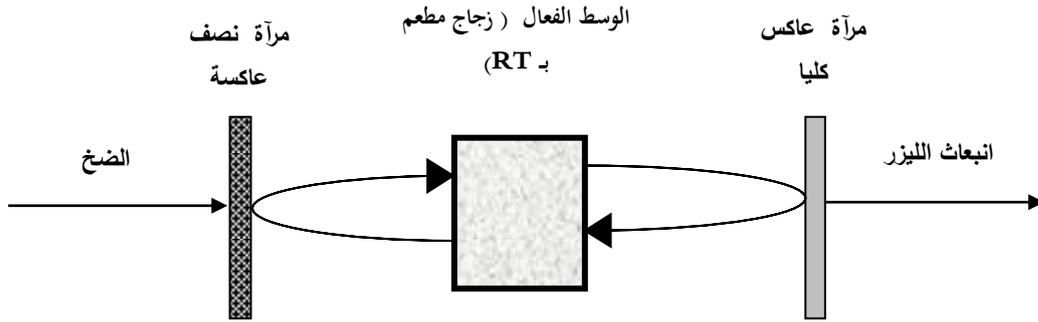


الشكل (3.III): رسم تخطيطي لمبدأ المضخم ضوئي [7].

2.5.III. الليزر

المصطلح الإنجليزي لليزر هو "*light amplification by stimulated emission of radiation*" وتعريبه "تضخيم الضوء بواسطة الانبعاث المحفز للإشعاع"، وهو مصدر لتوليد الضوء المرئي وغير المرئي، له خصائص مميزة لا توجد في الضوء الذي تصدره بقية مصادر الضوئية الأخرى (ترابط الأشعة، الاتجاهية، أحادية اللون، شدة الإضاءة العالية)، قدم أول جهاز من هذا النوع في عام 1960م من قبل العالم الأمريكي تيودور ميمان T.Maiman [11][20]، يتكون جهاز الليزر في الحالة الصلبة من ثلاثة عناصر أساسية:

- **وسط التضخيم:** يحوي هذا الوسط على المادة التي تحوي الذرات أو الجزيئات التي يكون لها مخطط سويات طاقة مناسب، بحيث توجد حالة شبه مستقرة توافق انتقالاً مسموحاً بين سويتين طاقتين، ولكنه بطيء مقارنة مع الانتقالات الأخرى، وهذا يُتيح تجميع عدد كبير من الذرات المثارة في تلك الحالة محققة توزيعاً معكوساً في الإسكان مناسباً للإصدار المحفز.
- **مصدر الضوء:** يتم تحقيق إثارة ذرات الوسط الفعال بتقدم طاقة يمكن أن تكون ضوئية، مثل ضخ الليزر الصلبة بوميض مصباح غازي [23]، يسمح ضخ البصري لوسط نشط بخلق انعكاس في اسكان الذرات بين مستوى الاثارة ومستوى الاستقرار [11].
- **التجويف البصري (المرنان):** يتكون من مرأتان متوازيتين تكون إحداهما عاكسة كلياً للفوتونات والأخرى عاكسة جزئياً، تسمح بالنفاذ الجزئي للفوتونات، كي يتسنى لشعاع الليزر الخروج من المرنان [24].



الشكل (4.III): مبدأ عمل انتاج الليزر [11].

و للحصول على الليزر يجب تحقيق توزيع معكوس في الاسكان الذرات، غالباً ما توصف أنظمة الليزر عن طريق نموذج مثالي يتكون من ثلاث أو اربع مستويات، وترتبط كفاءة هذا الليزر بالنسبة بين معامل الامتصاص في الطول الموجي عند الضخ وعند إصدار أشعة الليزر بواسطة المعادلة [25]:

$$(2.III) \quad \eta_L = \frac{\alpha_p}{\alpha_l} = \frac{\sigma_p}{\sigma_l} \approx 1$$

حيث: α_l, α_p هما معاملي الامتصاص عند الضخ وعند الاصدار على الترتيب، σ_l و σ_p هي المقاطع الفعالة الموافقة لها،

هذه النسبة تكون ثابتة من اجل المادة المعطاة.

1.2.5.III. التوزيع المعكوس في اسكان الذرات

في الحالة الطبيعية للمادة، يكون عدد الذرات في الحالة الاساسية أكبر منه في أي مستوى أعلى، وذلك حسب قانون بولتزمان الذي يحدد توزيع الذرات في مستويات الطاقة للوسط في حالة توازن حراري، وتبعاً له يكون عدد الذرات في مستويات الطاقة الدنيا أكبر من عدد الذرات في مستويات الطاقة الاعلى أي أن $N_1 > N_2$ ، ويحدد القانون النسبة بين العددين كالتالي:

$$(3.III) \quad \frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{K_B T}\right)$$

ولكي يحدث التوزيع المعكوس في اسكان الذرات في مستوي الطاقة فإن ذلك يتطلب اثاراً الذرات عن طريق توفير طاقة

تصب في الوسط، بهدف تقليل عدد الذرات في المستوي الادنى N_1 ، وزيادة عددها في المستوي الاعلى N_2 [23].

2.2.5.III. الريح

في ذرة ذات مستويين 1 و 2، لهما الإسكان على التوالي N_1 و N_2 ، وفي وجود موجة كهرومغناطيسية، توزيعها الطيفي

مركز على الانتقال من 2 نحو 1، فإن التغير شدة الضوئية I بدلالة اتجاه الانتشار (واليكين Oz)، تعطى بالمعادلة التالية [11]:

$$(4.III) \quad \frac{dI}{dz} = (\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1 - \alpha)I$$

استعملنا هنا التقريب الذي يعتبر أن كثافة التوزيع المعكوس للإسكان $(\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1)$ تكون ثابت في وسط التضخيم.

بمكاملة المعادلة (4.III) نحصل [11]:

$$(5.III) \quad I_\nu(z) = I_\nu(0) \exp\left[(\gamma(\nu) - \alpha)z\right]$$

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

$$(6.III) \quad \gamma(\nu) = \sigma_0 \Delta N$$

ولدينا ان : $\Delta N = N_2 - N_1$

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

$$(7.III) \quad G = \frac{I_v(l)}{I_v(0)}$$

حيث: l هو طول العينة التي يجتازها الضوء.

بما ان الضوء الواقع في الوسط الفعال ليست موزعة بالتساوي، و كذلك توزيع الأيونات النشطة في المادة ليست منتظما ايضا، يمكننا إدخال عامل الحجز Γ [11]، ويتم التعبير عن الرياح بواسطة المعادلة التالية:

$$(8.III) \quad G = \exp\left[(\Gamma\gamma(v) - \alpha)L\right]$$

وبالتالي، من اجل زيادة الرياح، لابد من زيادة معامل الرياح γ ، والتقليل من الضياعات (معامل الخسارة) α ، وهناك ملاحظة اخرى وهي انه يمكن الحصول على نفس الرياح عن طريق تركيز مرتفع او عن طريق طول كبير للمضخم.

ويعطى الرياح بديسيبل "décibels" بالعلاقة [16]:

$$(9.III) \quad G_{dB} = 10 \log (G)$$

ومنه فإن الرياح هو:

$$(10.III) \quad G_{dB} = 4.34\left[(\Gamma\gamma(v) - \alpha)L\right]$$

3.2.5.III. آليات الضخ

يقوم عمل الليزر على ثلاث ظواهر اساسية تحدث عندما تتفاعل موجة كهرومغناطيسية مع المادة، وهي عمليات انبعاث

التلقائي و انبعاث المحفز وعملية الامتصاص (موضحة في الفصل الثاني).

الانتقالات التي تحصل في العمل اليزري تشمل حالات تعود الى الطبقات الداخلية الغير ممتلئة، لذلك فإن هذه الانتقالات لا

تتأثر بقوة بالحقل البلوري. وهذا بدوره يعني ان هذه الانتقالات تكون الى حد بعيد حادة (أي ان σ نوعا ما كبير). وتكون

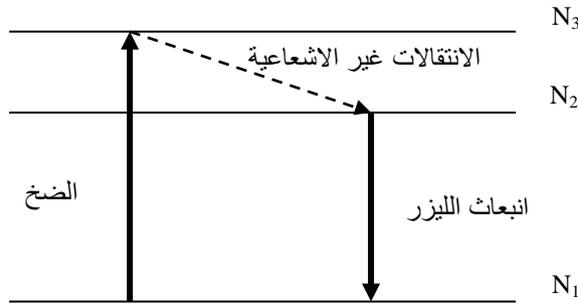
الانتقالات الغير المشعة الى حد ما ضيقة (أي ان τ_{rad} نوعا ما طويلة) [2].

ان ليزرات الحالة الصلبة غالبا ما تكون اوساطها الفعالة مطعممة بعناصر نشطة، وهذه العناصر عادة ما تكون احد

المركبات من سلسلة العناصر الانتقالية في الجدول الدوري كالعناصر الترابية النادرة [23].

أ- نظام المستويات الثلاثية:

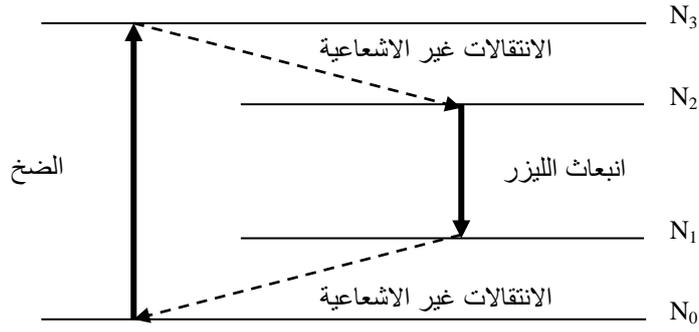
يتكون من ثلاث مستويات طاقة، المستوى الأرضي الذي يمثل المستوى الليزري السفلي والمستوي الاثارة الذي يمثل المستوى الليزري العلوي والمستوي شبه المستقر. تثار الذرات من المستوى الارضي الى المستوى الثالث، بواسطة مصدر ضوئي، بعد ذلك تعاني الذرات انتقال سريع الى المستوى الثاني(المستوي الشبه مستقر)، وتبقى فترة زمنية اطول في هذا المستوى، مما يسهل حدوث عملية التوزيع العكسي، أي يكون عدد الذرات في المستوى 2 اكبر منه في المستوى 1، من هنا تكون الذرات مهيأة لحدوث الانبعاثات المحرزة، وبالتالي حدوث عملية انبعاث الليزر بين المستوى 2 و 1، فنحصل على شعاع الليزر [20].



الشكل (III.5): نظام ذو ثلاث مستويات طاقة [11].

ب- نظام المستويات الرباعية:

يتكون من أربع مستويات طاقة، المستوى الأرضي، والمستوي الليزري السفلي والمستوي الاثارة والمستوي الليزري العلوي. تبدأ الدورة الفلورية من مستوى الاساسي، ومنه ترتفع الذرات عن طريق الضخ البصري الى المستوى 4، وهنا يجب ان يكون هذا المستوى عريضاً، كما هو الحال في الليزر ذات ثلاث مستويات. ويحدث انتقال سريع من المستوى 4، ويكون عموماً بدون اشعاع، فيحمل الذرات الى المستوى 3، الذي يعتبر المستوى البادئ لانتقال الليزري. والى حد الان، تشبه الدورة الليزرية بأربعة مستويات تلك الدورة الليزرية لثلاثة مستويات. اما الخطوة التالية، فستختلف على كل حال، وذلك لأن الانتقال الليزري المخفز في الليزر بأربعة مستويات، لا يأخذ الذرات مباشرة الى مستوى الاساسي، بل الى المستوى الوسطي (المستوي 2). يكون هذا المستوى فارغاً، ولهذا السبب يمكن للفعالية الليزرية ان تبدأ مع وجود عدد جدا بسيط من الذرات في المستوى 3 [20].



الشكل (6.III): نظام ذو اربع مستويات طاقة [11].

6.III. خلاصة

يعتبر الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة، من افضل المواد الليزرية، و ذلك لقابليته على التكييف من ناحية الحجم و الشكل والتكافؤ الذرات و الخصائص البصرية الممتازة بطريقة مثالية، وايضا سهولة اجراء التعديلات عليه، ومع ذلك يجب ان تكون نسبة التطعيم بـTR محدودة، لتجنب التأثيرات الجانبية، التي تؤدي الى انخفاض في مدة الحياة الاشعاعية ومعامل الريح ... إلخ. يمكننا الحصول على افضل المواد الزجاجية المطعم بـTR، عن طريق دراسة الوسائط الطيفية للشوائب المضيئة-ايون التطعيم، عن طريق نظرية جود-أوفلت (Judd-Ofelt)، موضوع الفصل القادم.

الفصل الرابع:

تحضير الوسائط الحافية

للزجاج



1.IV. مقدمة

ان 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 بالإضافة إلى كلفته المنخفضة، ومن بين أنواع الزجاج نجد أن الزجاج الهالوجينو-فوسفاتي المطعم بالعناصر الترابية النادرة كان ولا يزال محورا للعديد من البحوث والدراسات الطيفية [26]، نظرا لتطبيقاته المهمة كمادة ليزرية ومضخمات ضوئية في الألياف البصرية وغيرها، كما أن تحديد الوسائط الطيفية (المقطع فعال للامتصاص والاصدار، مدة الحياة الإشعاعية ... إلخ) لأيونات العناصر الترابية النادرة مهم للغاية في اختيار نوع الزجاج من أجل هذه التطبيقات.

إن اختيار الأيونات الترابية النادرة كعناصر نشطة من أجل تطعيم المواد الليزرية يفرضه كون هذه الأيونات تتمتع بانتقالات عديدة في المجال المرئي وما تحت الأحمر من الطيف، كما أنها لا تُبدي تأثيراً بالمادة التي تُدخل فيها.

وتبعاً للتطبيق المراد إنجازه وطول الموجة المطلوب يتم اختيار الأيون النشط، وهناك الكثير من الدراسات والبحوث في السنين الأخيرة تناولت العديد من أيونات العناصر الترابية النادرة، والكثير من الأجهزة التي تدخل في تركيبها أصبح الآن يسوق تجاريا كليزرات ومضخمات الألياف البصرية، ولعل أشهرها مضخمات الليف البصري المطعم بالإربيوم (Er، Erbium Doped Fiber Amplifiers) عند الطول الموجي 1550nm، والتي تستخدم بشكل واسع في أنظمة الاتصالات [3].

إن للإربيوم أهمية خاصة في مجال تطبيقات التضخيم البصري، إذ أنه يمتلك الانتقال $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ المسؤول عن الانبعاث عند طول الموجة $1.53\mu\text{m}$ ، هذا الانتقال مهم جدا على وجه الخصوص من أجل الاتصالات الضوئية لأن الألياف البصرية الحالية تُظهر ضياعا أدنى عند طول الموجة هذا، كما ان للإربيوم الكثير من التطبيقات في المجال الطبي وغيره.

في هذا الفصل سنقوم بتحديد الوسائط الطيفية لزجاج هالوجينو-فوسفاتي مطعم بالإربيوم ذي الصيغة $90\text{NaPO}_3 - 8\text{PbCl}_2 - 2\text{ErF}_3$ ، ومن أجل هذا الهدف، سنتكلم في البداية عن بعض الطرق التجريبية لتعيين هذه الوسائط ثم سنركز على نظرية جود. أفلت التي تمكّنا، بالاستعانة مع معطيات تجريبية، من حساب مختلف الوسائط الطيفية.

2.IV. طيف الامتصاص

من الممكن حساب المقطع الفعال للامتصاص عند أطوال موجية مختلفة انطلاقاً من طيف الامتصاص. هذا طيف يتم قياسها باستخدام مطياف مزدوج الحزمة. وذلك بإرسال شعاع من الضوء الأبيض الى موحد اللون (spectrophotomètre à doubles faisceaux)، فيتم فصلها إلى شعاعين بشدة متساوية: حزمة واردة شدتها $I_0(\lambda)$ ، وحزمة تمر من خلال عينة شدتها $I(\lambda)$ ، الكثافة الضوئية DO تعطى [11]:

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

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

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

معامل الامتصاص α بـ 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.

3.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 اجل تحديد قوى الاهتزاز لثنائي القطب الكهربائية (DE)، أو ثنائي القطب المغناطيسي (MD)، للانتقال بين المستويين، هذه القوى يتم تحديدها تجريبياً من طيف الامتصاص، وتعتمد هذه النظرية على قواعد الانتقاء:

في حالة انتقالات ثنائي القطب الكهربائي، الانتقالات المسموحة هي [27]:

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

في حين انتقالات ثنائي القطب المغناطيسي تحدد:

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

1.3.IV. 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):

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

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

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

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

القوى الاهتزاز تعرف [17]:

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

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

c هي سرعة الضوء في الفراغ، و n هي قرينة الانكسار في الوسط، h ثابت بلانك و λ الطول الموجي لمتوسط الانتقال.

2.3.IV. حساب قوى الانتقال

قيم قوى الانتقال S_{md} وقوى الاهتزاز f_{md} في انتقالات ثنائي القطب المغناطيسي، لا تعتمد على مادة المضيفة، بل تعتمد

فقط على أيون الترايب النادر. و تعرف قوة الانتقال التجريبية S_{md} بالعلاقة التالية [11]:

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

: مؤثر عنصر المصفوفة، و يتعلق فقط بأيونات الترابية النادرة والانتقال $|J\rangle \rightarrow |J'\rangle$ و لدينا [11]:

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

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

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

وفقا لنظرية جود-أوفلت، قوى الانتقال لثنائي القطب الكهربائي بين مستويين $|J'\rangle$ و $|J\rangle$ تعطى عن طريق المعادلة [11]:

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

Ω_k هي معاملات تعكس تأثير المادة المضيفة على احتمالية الانتقالات الإشعاعية، وهي معروفة تحت اسم وسائط جود-أوفلت "

"Judd-Ofelt"، $U^{(k)}$ تمثل قيم المصفوفة لمكونات المؤثر التنسوري المختزل (l'opérateur tensoriel réduit)، وهي

قيم ثابتة مستقلة عن المادة المضيفة، تتعلق بعنصر التطعيم [28].

يمكن التعبير عن f_{mes} اعتمادا على معامل الامتصاص $\alpha(\lambda)$ في الطول الموجي λ عن طريق المعادلة [11]:

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

حيث:

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

وايضا:

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

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، استعملنا برنامج كمبيوتر يستند الى نظرية جود-افلت، المسمى برنامج "JO"، والمكتوب بلغة FORTRAN [29]، الذي يحسب قيم Ω_k ، ومختلف المعايير الطيفية التي تميز المادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة، الاحتمالية انتقال الإشعاعي، مدة حياة الإشعاعية، والمقاطع الفعال...، تم تقارن النتائج التي نحصل عليها مع اعمال اخرى منشورة.

4.IV. مراحل مختلفة من الحساب

نضع:

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

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

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

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

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

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

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

قيم الوسائط Ω تعطى بمعادلة المصفوفة التالية:

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

و مع:

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

$$A' = C \times A \text{ و:}$$

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

يمكن تقييم الارتياح بين تعديلين باستخدام الصيغ التالية:

$$\Omega_S - \Omega_f = M_S [S_{ed}^{calc} - S_{ed}^{mes}]$$

$$\Omega_S - \Omega_f = \xi^{-1} M_f [f_{ed}^{calc} - f_{ed}^{mes}]$$

M_S و M_f هما مصفوفتي المرور و تعريف:

$$M_S = (A^T C^2 A)^{-1} A^T C^2$$

$$M_f = (A^T A)^{-1} A^T C'^{-1}$$

للحصول على قيم Ω_k ، نقوم بحساب القوة الاهتزاز باستخدام المعادلة (8.IV).

• جودة التعديل

تقييم مدى صحة هذه الوسائط ، والتي تعطى عبارتها بواسطة:

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

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

• احتمالية الانتقالات الإشعاعية

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

الحالتين J و J' نستخدم المعادلة (13.IV). و احتمالية الانتقال الإشعاعي تعطى بالمعادلة:

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

حيث : $\frac{n(n^2+2)^2}{9}$ هو التصحيح الحقل المحلي في الحالة الاساسية J و المثارة J' ، n هي قرينة الانكسار عند الطول الموجي

للانتقال و S_{ed} هي القوة الانتقالية لثنائي القطب الكهربائي التي يعبر عنها بالمعادلة (13.IV).

• نسبة التفرع

ويمكن الحصول على نسبة التفرع من احتمالية الانتقالات الإشعاعية A_{rad} وفق المعادلة التالية (موضحة في الفصل الثاني):

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

• مدة الحياة الإشعاعية

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

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

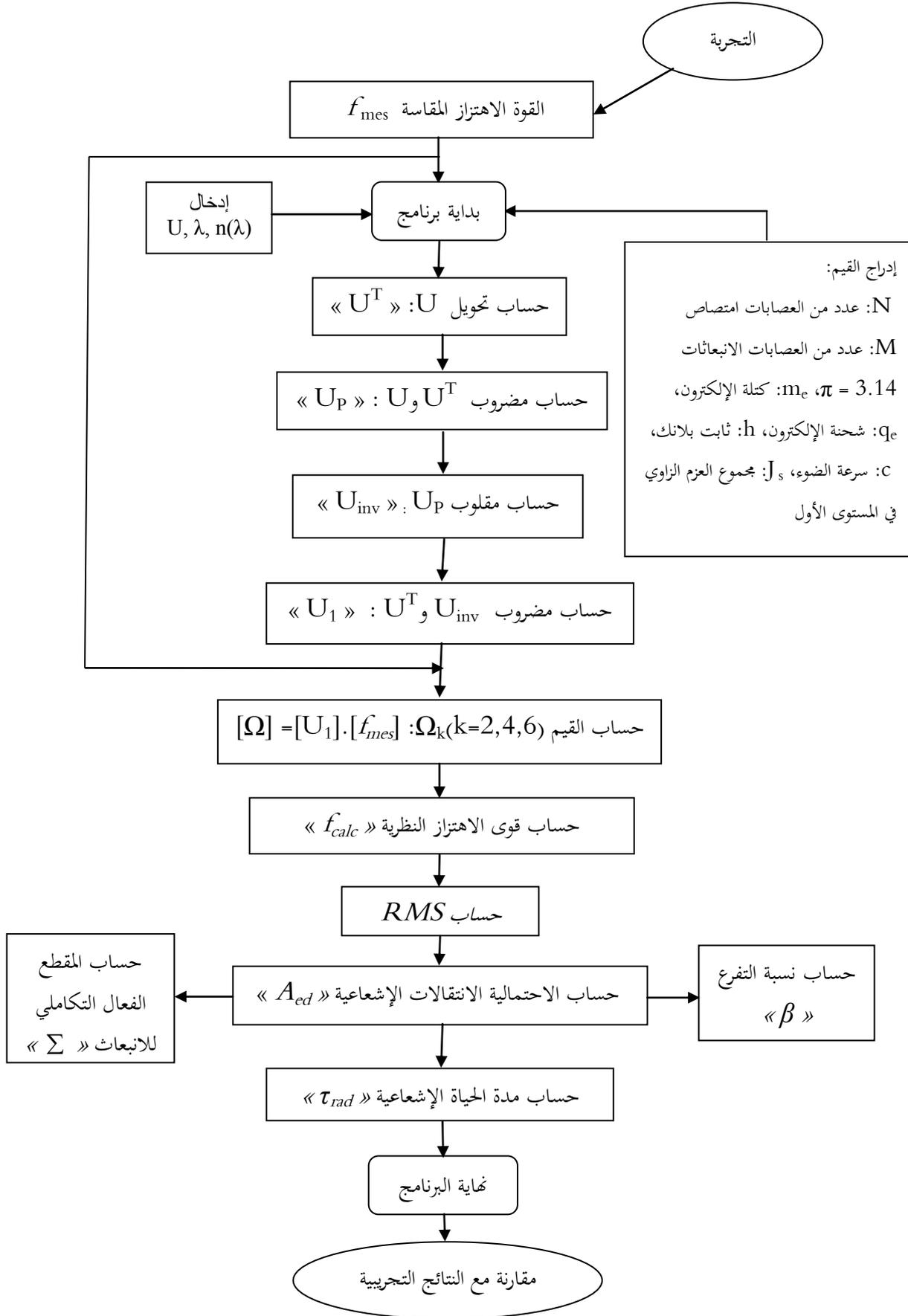
• المقطع الفعال التكاملي للانبعاث

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

$$\Sigma = \frac{\lambda^2}{8\pi cn^2} A_{red}(J, J')$$

عندما تكون قيمة المقطع الفعال التكاملي للانبعاث قريبة او اكبر من 10^{-20} m هذا يعني امكانية حدوث فعل الليزر [30].

مختلف خطوات الحساب يوضحها المخطط الانسيابي التالي:



5.IV. النتائج والمناقشة

• تركيبة الزجاج المدروس

الزجاج المدروس في هذه المذكرة، هو زجاج هالوجينو-فوسفاتي مطعم بأيون الإربيوم (Er^{+3}) بنسبة قدرها 2% اي بتركيز قيمته $N_0 = 2.91 \times 10^{20} atom / cm^3$ (حسبت N_0 من العلاقة (II-11) في الفصل الثاني)، وقرينة انكساره $n=1.523$ ، وكثافته حجمية $2.8653g.cm^{-3}$ ، ودرجة حرارة انتقاله الزجاجي $T_g \sim 295 C$ ، اما سمك العينة المدروسة من هذا الزجاج في حدود 0.5cm، الجدول (1.IV) يوضح الكتل المولية و النسب المئوية للمركب الزجاج المدروس.

الجدول (1.IV): الكتل المولية و النسبة المئوية للزجاج $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$.

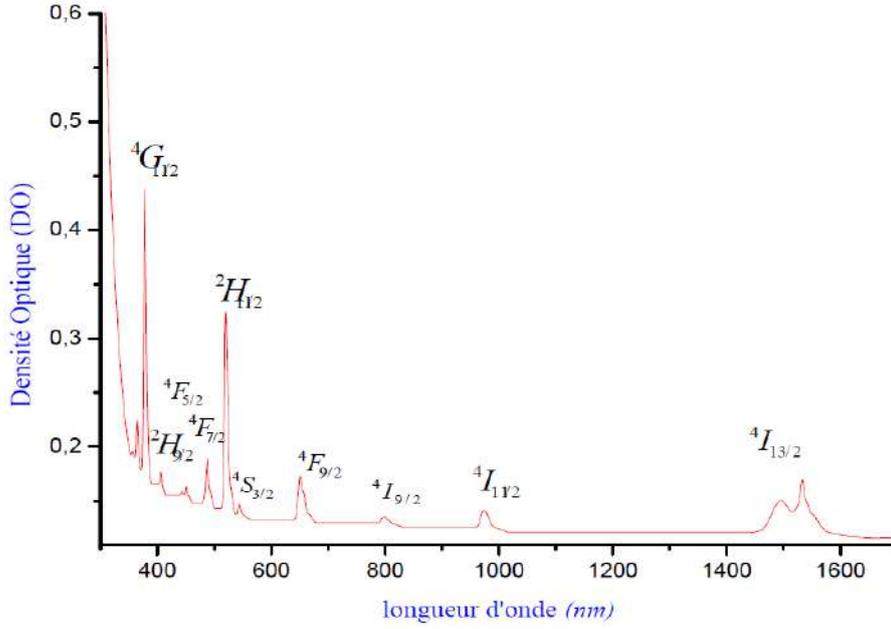
| المركب | $NaPO_3$ | $PbCl_2$ | ErF_3 | $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$ |
|-----------------------------|----------|----------|---------|-------------------------------|
| الكتلة المولية (g/cm^3) | 101.94 | 278.1 | 224.22 | 122.0018 |
| المعامل المولي (100%) | 90 | 8 | 2 | 100 |



الشكل (1.IV): عينة من الزجاج الهالوجينو-فوسفاتي المطعم بالإربيوم (Er^{+3}) $(90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3)$

• طيف الامتصاص

طيف الامتصاص سجل عند درجة حرارة الغرفة بواسطة مطياف مزدوج الخزمة (-UV Spectrophotomètre) (Vis Near IR CARY 5G brand)، الذي يشغل ما بين 200nm-3000، المنحنى المسجل يعطي تغير الكثافة الضوئية (DO) بدلالة الطول الموجي في مجال طيفي واسع انطلاقا من UV (200nm) وصولا الى ما تحت الحمراء القريبة IR-proche (3000nm)، و بدقة طيفية قدرها 2nm.



الشكل (2.IV): طيف الامتصاص للزجاج الهالوجينو-فوسفاتي المطعم بالإيريوم ($90\text{NaPO}_3-8\text{PbCl}_2-2\text{ErF}_3$).

من خلال الشكل (3.IV)، الذي يوضح طيف الامتصاص Er^{+3} ، نميز عشرة عصابات امتصاص، انطلاقاً من هذا الطيف

يمكننا حساب معاملات الامتصاص و المقاطع الفعالة للامتصاص لكل انتقال، والموضحة في الجدول التالي :

الجدول (2.IV): الأطوال الموجية و التردد ومعامل الامتصاص و المقاطع الفعال للامتصاص للانتقالات العشرة لأيون الإيريوم

في للزجاج $90\text{NaPO}_3-8\text{PbCl}_2-2\text{ErF}_3$

| المقطع الفعال للامتصاص σ_α ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$) | معامل الامتصاص α (cm^{-1}) | التردد ν ($\times 10^{14} \text{s}^{-1}$) | الطول الموجي λ (nm) | الانتقال |
|---|---|--|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1.7815 | 5.1902 | 1,9569 | 1533 | $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ |
| 1.3582 | 3.9568 | 3,0779 | 975 | $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ |
| 1.2649 | 3.6849 | 3,7474 | 801 | $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ |
| 1.8586 | 5.4146 | 4,6051 | 651 | $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ |
| 1.5128 | 4.4071 | 5,5108 | 544 | $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ |
| 4.2203 | 12.295 | 5,7652 | 520 | $^4I_{15/2} \rightarrow ^3H_{11/2}$ |
| 1.9955 | 5.8134 | 6,1432 | 488 | $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ |
| 1.5975 | 4.6539 | 6,6472 | 451 | $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ |
| 1.7946 | 5.2283 | 7,3840 | 406 | $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$ |
| 5.1900 | 15.120 | 7,9310 | 378 | $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ |

• قوى الاهتزاز

من أجل الحصول على الخصائص الطيفية لأيونات Er^{+3} في الزجاج $90NaPO_3-8PbCl_2-2ErF_3$ نطبق نظرية جود-أوفلت، إن عصابات الامتصاص المقاسة تكون مسيطرة عليها الانتقالات ثنائي القطب الكهربائي، في حين تكون مساهمة ثنائي القطب المغناطيسي ضعيفة، لذا لا تؤخذ بعين الاعتبار [31]، 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 التحريبية و القيم المحسوبة لقوى الاهتزاز.

الجدول (3.IV): يوضح مقارنة لقيم قوى الاهتزاز المحسوبة مع النتائج المتحصل عليها من البرنامج ($\times 10^{-6}$)

| f_{exp} | f_{cal} | الانتقال |
|------------------------------|-----------|---|
| 1.392 | 1.912 | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ |
| 0.674 | 0.632 | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ |
| 0.340 | 0.233 | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ |
| 2.157 | 2.227 | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ |
| 0.530 | 0.444 | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ |
| 8.209 | 8.598 | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^3H_{11/2}$ |
| 2.127 | 1.897 | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ |
| 0.646 | 0.377 | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ |
| 0.795 | 0.703 | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$ |
| 14.52 | 14.305 | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ |
| RMS= 0.3002×10^{-6} | | |

• وسائط جود-أوفلت $\Omega_{2,4,6}$

من الجدول (4.IV) نلاحظ أن قيم $\Omega_{2,4,6}$ لا تتغير فقط مع تغير تركيب وبنية الزجاج المضيف؛ وإنما تتغير أيضا مع تركيز أيونات الإربيوم Er^{+3} ، مما يؤدي إلى عدم التوافق عند المقارنة بين مختلف الدراسات.

الجدول (4.IV): يوضح مقارنة لقيم وسائط جود-اوفلت $\Omega_{2,4,6} (\times 10^{-20} cm^2)$ للزجاج الهالوجينو-فوسفاتي

(مع أنواع اخرى من الزجاج المطعم بأيونات الإربيوم. $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$)

| المرجع | Ω_4 / Ω_6 | Ω_6 | Ω_4 | Ω_2 | الزجاج المطعم بـ TR |
|--------------|-----------------------|------------|------------|------------|-------------------------------|
| العمل الحالي | 1.145 | 1.409 | 1.614 | 5.345 | $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$ |
| [32] | 0.863 | 1.69 | 1.46 | 3.08 | ZBLAY |
| [33] | 0.210 | 1.47 | 0.31 | 5.69 | PTBEr10 |
| [34] | 1.717 | 0.78 | 1.34 | 4.35 | فلوروفوسفات |
| [35] | 0.182 | 1.86 | 0.34 | 3.66 | كلوروفوسفات NPP20 |
| [36] | 4.057 | 0.35 | 1.42 | 4.11 | $PbO - Ga_2O_3 - GeO_2$ |
| [37] | 1.697 | 0.76 | 1.29 | 5.48 | $99Ba_2PO_3 - 1Er_3PO_3$ |

• الوسائط الطيفية

الجدول (5.IV): يوضح مقارنة لاحتمالية الانتقال و نسبة التفرع و مدة الحياة الاشعاعية وجودة التعديل للانتقال $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$

لأيون الاربيوم في المركب الزجاجي " $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$ " مع أنواع مختلفة من الزجاج.

| المرجع | RMS $\times 10^{-6}$ | $\tau_{rad} (J)$ (ms) | β % | $A_{rad} (J, J')$ (s^{-1}) | نوع الزجاج |
|--------------|---------------------------|--------------------------|-----------|-----------------------------------|-------------------------------|
| العمل الحالي | 0.3002 | 9.551 | 100 | 104.695 | $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$ |
| [32] | 0.32 | 14.6 | 100 | 155.77 | ZBLAY |
| [33] | 0.61 | 7.31 | 99.92 | 136.74 | PTBEr10 |
| [34] | - | 8.260 | 100 | 77.750 | فلوروفوسفات |
| [35] | 0.33 | 2.44 | - | 416.67 | كلوروفوسفات NPP20 |
| [36] | - | 4.72 | 100 | 93.19 | $PbO - Ga_2O_3 - GeO_2$ |
| [37] | 0.233 | 8.492 | 100 | 117.8 | $99Ba_2PO_3 - 1Er_3PO_3$ |

الخصائص الطيفية للزجاج $90NaPO_3-8PbCl_2-2ErF_3$ حددت اعتمادا على نظرية جود-اوفلت، استعمال هذه النظرية ضروري جدا لتحديد الخصائص الفيزيائية.

وسائط جود-اوفلت تكون مرتبطة بالتركيب البنوية للزجاج المضيف الى حد بعيد، ويمكنها اعطاء عدة معلومات تخص الايون المضاف للزجاج، هناك الكثير من الدراسات حاولت الربط بين وسائط جود-اوفلت مع البنية المحلية للزجاج، عموما الوسيط Ω_2 مؤشر لمدى تكافؤية الربط بين الايون و الجوار الاقرب، لقد تبين ان طبيعة الرابط بين الايونات العناصر الترابية النادرة تصبح تكافيه اكثر كلما انتقلنا من الزجاج الفليوري (ايوني $\Omega_2 \approx 2 \times 10^{-20} cm^2$) الى الزجاج الفوسفاتي (تكافؤي $\Omega_2 \approx 5 \times 10^{-20} cm^2$). بالنسبة لعملنا الحالي، $\Omega_2 = 5.345 \times 10^{-20} cm^2$ ، هذا يعني ان الرابطة تكافؤية، من جهة اخرى Ω_4 و Ω_6 تتعلقان بصلابة المادة المضيفة، مثل اللزوجة و ثابت العزل الكهربائي. وتعلقان ايضا بتأثير الانتقالات الاهتزازية للروابط بين أيونات العناصر الترابية النادرة و الذرات المجاورة في المادة المضيفة، ايضا من نتائج الجدولين (4.IV) (5.IV) تبين ان احتمالية الانتقال $A_{rad}(J, J')$ متناسبة مع Ω_6 وهذا يتوافق مع المرجع [38].

اعتمادا على نظرية [39] Jacobs-Weber، فإن شدة الانبعاث لأيونات العناصر الترابية النادرة تتميز بالوسيطين Ω_4 و Ω_6 ، وتسمى النسبة (Ω_4/Ω_6) بمعامل الجودة الطيفية، هذا المعامل مهم جدا للنتيئة بمدى فعالية مختلف الانتقالات الليزرية في المادة المعطاة، قيمة النسبة (Ω_4/Ω_6) معطاة في الجدول (4.IV)، بالاعتماد على هذا المعامل يمكن ان يكون هذا الزجاج وسطا ليزريا جيدا.

المقطع الفعال التكاملي للانبعاث في الزجاج المدروس $(90NaPO_3-8PbCl_2-2ErF_3)$ ، قيمته تساوي $\Sigma = 1.346 \times 10^{-20} m$ ، وهو مؤشر على مدى حدوث مفعول الليزر، لكن لا يمكن التحقق من هذا إلا تجريبيا.

IV. 6. خلاصة

الوسائط الطيفية (احتمالية الانتقال، مدة الحياة،... الخ)، تم الحصول عليها بالقياس التجريبي، المقطع الفعال للامتصاص يمكن استخلاصه مباشرة من طيف الامتصاص، وضع نموذج جود-افلت لحساب احتمالية الانتقال بين المستويات الطاقة للطبقة 4f لأيونات العناصر الترابية النادرة ثلاثية التأين المضافة للمواد الزجاجية. الوسائط الثلاثة Ω_2 ، Ω_4 ، Ω_6 تميز الثنائية (المادة المضيفة-ايون التطعيم)، هذه الوسائط حسبت انطلاقا من طيف الامتصاص بواسطة برنامج حساب يستند الى نظرية جود-افلت، المسمى برنامج "JO"، نتائج الحساب بينت ان الوسائط الطيفية للزجاج محل الدراسة قد تجعل منه مرشحا جيدا من اجل التطبيقات الضوئية الفعالة مثل الليزر و المضخمات الضوئية.

ملائمة عامة

خاتمة عامة

يتمحور هذا العمل على الدراسة الطيفية لزجاج هالوجينو-فوسفاتي المطعم بالإيريوم (Er^{+3})، من اجل ذلك قمنا في البداية بدراسة الزجاج بشكل عام ، اذ يُعرف على أنه مادة صلبة لابلورية تميزها ظاهرة الانتقال الزجاجي، ومكوناته تأثير على خصائصه المختلفة، و قمنا ثانيا بدراسة الخصائص الطيفية للأيونات العناصر الترابية النادرة، ذلك أن لهذه الأيونات العديد من الانتقالات الضوئية على مجال واسع من الأطوال الموجية، من الأشعة فوق البنفسجية إلى ما تحت الحمراء.

تطرقنا ايضا لدراسة الزجاج المنشط بالعناصر التربة النادرة، وكذلك لشروط عملية التطعيم، وتبين أن الزجاج مضيعف جيد لهذه الايونات، وبالاستعانة بنموذج جود-أوفلت "Judd-Ofelt" لحساب احتمالية الانتقال الاشعاعي و مدة الحياة و المقطع الفعال للامتصاص للمستويات الطاقية للطبقة 4f لأيونات العناصر الترابية النادرة ثلاثية التأين المضافة للمواد الزجاجية، تم تحديد تلك الوسائط الطيفية للمركب الزجاجي $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$ ، وذلك من خلال تحليل طيف امتصاصه وباستخدام برنامج مكتوب بلغة الفورتران، المسمى برنامج "JO"، كما تم أيضا تحديد وسائط جود-أفلت Ω_2 ، Ω_4 ، Ω_6 ، التي تميز الثنائية (مادة ضيفة-ايون التطعيم)، و من خلال تحليل النتائج المتحصل عليها وجدنا أن الوسيط Ω_2 ، الذي يمكننا من معرفة نوع الرابطة ، يأخذ القيمة $5.345 \times 10^{-20} cm^2$ ، مما يبيّن أن أيون الإيريوم Er^{+3} يشكل رابطة تكافؤية مع ذرات الجوار الاقرب، أما النسبة $(\Omega_4/\Omega_6 = 1.145)$ فتعبر عن شدة الانبعاث لأيونات العناصر الترابية النادرة وتسمى بمعامل الجودة الطيفية، هذا المعامل مهم جدا للتنبؤ بمدى فعالية مختلف الانتقالات الليزرية في المادة المعطاة، أيضا تمكنا من حساب المقطع الفعال التكامل للانبعاث في الزجاج محل الدراسة، وكانت قيمته تساوي $\Sigma = 1.346 \times 10^{-20} m$ ، وهو مؤشر على مدى حدوث مفعول الليزر، لكن لا يمكن التحقق من هذا إلا تجريبيا. وطرحنا أيضا مقارنة لنتائجنا مع نتائج اخرى منشورة، فكانت القيم المتحصل عليها مرضية، ومن خلال نتائج الحساب التي تحصلنا عليها تبين أن الوسائط الطيفية للزجاج محل الدراسة قد تجعل منه مرشحا جيدا من اجل التطبيقات الضوئية الفعالة مثل الليزرات و المضخمات الضوئية.

قائمة المراجع

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
- [2]- بيلا آ لينكيل، "الليزارات"، جامعة سان فرناندو، جامعة كاليفورنيا، ترجمة فاروق عبودي قصي، كلية العلوم جامعة الموصل 1403هـ-1984م.
- [3]- K. Pradeesh, C.J. Oton, V.K. Agotiya, M. Raghavendra, G. Vijaya Prakash, Optical properties of Er⁺³ doped alkali chlorophosphate glasses for optical amplifiers, Optical Materials, vol. **31**, p,p155–160, (2008).
- [4]- Azzedine Ayadi, "Technologie du verre", office des publication-Universitaires, Alger, 2004.
- [5]- أ. غوقالي مبروك و أ. بن حميدة سفيان، "مدخل الى فيزياء الحالة الصلبة" الجزء الاول، مطبعة مزوار الجزائر،
- [6]- M. Hamzaou, "Verres d'oxydes lourds a base de Sb2O3, exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique ", Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra 2013.
- [7]- A.Beggas, "Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares (Application Amplificateur Optique)", mémoire de magister, Centre Universitaire d' El- Oued 2010.
- [8]- أ.د. شهاب احمد زيدان الجبوري "علم السيراميك و الزجاج "Ceramic Glass Science" قسم العلوم التطبيقية الجامعة التكنولوجية. -3/thrid_class/material/Lecture_material/seramic.pdf
- [9]- F.Rehouma, "Etude de l'échange d'ions à l'argent dans un verre aluminoborosilicate: Application a un procède d'enterrage sélectif des guide", Thèse de doctorat, Institut National de Grenoble 1994.
- [10]- غوقالي مبروك، "نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي تطبيق: تعيين بيان قرينة الانكسار لموجه بصري مستو سطحي"، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة 2005.

- [11]- O.Bentouila, "Etude de l'effet des terres rares dans les verres applications: lasers et amplificateurs optiques", mémoire de magister, Université de Ouargla, (2005).
- [12]- V. Moizan, "Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures", thèse de doctorat, Université de Rennes I, (2008).
- [13]-T.Wächtler, Conception of an integrated optical waveguide amplifier, Project report, Technische Universität Chemnitz, (2002).
- [14]- E. Guedda, "Contribution à l'étude des structures atomiques et processus élémentaires dans les plasmas : Applications aux hydrogénéoïdes et aux héliumoïdes", thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, 2006, Annaba.
- [15]- J. Tennyson, "Astronomical Spectroscopy", Imperial College Press ,2005, London.
- [16]- Y.Jestin, "Verres fluorés à base de fluoroindates et fluorogallates pour l'implification optique : fibre à forte ouverture numérique, guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare", thèse doctorat, Université du Maine, (2002).
- [17]- I. Vasilief, "Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopées erbium: spectroscopie et amplification optique", Thèse Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2003).
- [18]- M .Ghoumazi, "Optimisation des performances d'une fibre optique dopée a l'erbium", mémoire de magister , Constantine, Algérie, (2009).
- [19]- O. Peron, "Guides d'ondes planaires en verre et vitrocéramique fluorés ", thèse de doctorat, Université du Maine, (2007).
- [20]- صالح مصطفى الاتروشي و رياض وديع يوسف، "الليزر اسس و استخدامات"، الطبعة الاولى 1426هـ- 2008م، دار دجلة عمان
- [21]-V. Balan, "Verres chalcogénures pour l'optique intégrée ", thèse de doctorat, université Sciences et Techniques du Languedoc-Montpellier II, (2003).
- [22]- H. Haquin, "Verres et guides d'onde de fluorozirconates dopés Er^{+3} ou Tm^{+3} - Application a l'amplification optique-", thèse de doctorat, Université de Rennes I, (2003).
- [23]- د. محمد كوسا، "فيزياء الليزر و تطبيقاته"، كلية العلوم، جامعة دمشق، 1426هـ - 2006م.

[24]- د.سعود بن حميد اللحياني، " الليزر و تطبيقاته"، كلية العلوم، جامعة ام القرى، كلية العلوم التطبيقية شعبة الفيزياء الطبية. <http://uqu.edu.sa/page/ar/110330>.

[25]- E. Tanguy, "Développement d'un laser verre codopé erbium et ytterbium compact à sécurité oculaire pour des applications de télémétrie", Thèse Doctorat, Université Paris XI Orsay, (1996).

[26]- O. Bentouila, K. Eddine Aiadi, F. Rehouma, M. Poulain, Spectroscopic studies of rare earth-doped halogeno-phosphate glasses, Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials, Vol. **15**, pp 1204 – 1208, (2013)

[27]- 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).

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

[29]- O. Bentouila, F. Rehouma and K.E. Aiadi, Determination of spectroscopic parameters of neodymium doped fluorophosphate glass, Proceedings of the 5th National Seminar on Laser and its Applications (SENALAP'09) – Poster B3, Pages 219-225, Ouargla-Algeria, 16-17 December (2009).

[30]- 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)

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

[32]- Y. Tian, R. Xu, L. Hu, J. Zhang : " Spectroscopic properties and energy transfer process in Er⁺³ doped ZrF₄-based fluoride glass for 2.7 lm laser materials", Optical Materials, vol. **34**, pp 308-312, (2011)

- [33]- M.V.V.Kumar, K.R.Gopal, R.R.Reddy, G.V.L.Reddy, B.C . Jamalaiah : " Luminescence and gain characteristics of 1.53 mm broadband of Er^{+3} in lead telluroborate glasses", Journal of Luminescence, vol. **142**, pp 128-134, (2013).
- [34]- Z.Tao, Q. Jie-Ming, J.Da-Yong, L. Jing-Wen and X. Sheng-Chun : "Spectroscopic properties in $\text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$ Co-doped fluorophosphate glass" , Chin. Phys. B, Vol. **21**, pp 043302 1-6, (2012).
- [35]- K. Pradeesh, C.J. Oton, V.K. Agotiya, M. Raghavendra, G. Vijaya Prakash: "Optical properties of Er^{+3} doped alkali chlorophosphate glasses for optical amplifiers", Optical Materials, vol. **31**, pp155–160, (2008).
- [36]- H. Yamauchi, Y. Ohishi: "Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glass for optical amplifiers", Optical Materials, vol. **27**, pp 679–690 (2005).
- [37]- A. Speghini, R. Francini, A. Martinez, M. Tavernese, M. Bettinelli: " Spectroscopic properties of Er^{+3} , Yb^{+3} and $\text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$ doped metaphosphate glasses ,"Spectrochimica Acta Part A, vol. **57**, pp 2001–2008, (2001).
- [38]- W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . J. Chem. Phys, vol. **49**, pp 4424-4442 (1968).
- [39]- R. R. Jacobs, M. J. Weber, Dependence of the ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ Induced-Emission Cross Section for Nd^{3+} on Glass Composition, IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. **12**, pp. 2, (1976).

ماتق

ملحق

قيم الثوابت المستعملة

| الوحدة | القيمة | الرمز | الثابت |
|--------|-------------------------|----------------------|----------------------|
| m/s | 2.998×10^8 | <i>C</i> | سرعة الضوء في الفراغ |
| Cb | 1.602×10^{-19} | <i>E</i> | شحنة الإلكترون |
| Kg | 9.109×10^{-31} | <i>m_e</i> | كتلة الإلكترون |
| j.s | 6.626×10^{-34} | <i>H</i> | ثابت بلانك |
| j/k | 1.381×10^{-23} | <i>K_B</i> | ثابت بولتزمان |

التوزيع الالكتروني و الايوني للعناصر الترابية النادرة و الرموزها الطيفية لمستوياتها الاساسية ممثلة في الجدول التالي [7]:

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

قيم المصفوفة لمختلف المستويات الطاقية للأيون الإريوم $[6] \text{Er}^{+3}$.TABLE XI. Energy-level assignments and matrix elements of $U^{(k)}$ for Er^{+3} (aq).

| $S^L J^P$ | E_{expt}^a (cm^{-1}) | E_{calc}^b (cm^{-1}) | ΔE (cm^{-1}) | $U(2)^b$ | $U(4)^b$ | $U(6)^b$ |
|-------------------------|---|---|------------------------------------|----------|----------|----------|
| $^4I_{3/2}$ | 108* | 109 | -1 | ... | ... | ... |
| $^4I_{5/2}$ | 6 600 | 6 610 | -10 | 0.0195 | 0.1173 | 1.4316 |
| $^4I_{7/2}$ | 10 280 | 10 219 | 31 | 0.0282 | 0.0003 | 0.3953 |
| $^4I_{9/2}$ | 12 400 | 12 378 | 22 | 0 | 0.1733 | 0.0099 |
| $^4F_{3/2}$ | 15 250 | 15 245 | 5 | 0 | 0.5354 | 0.4618 |
| $^4G_{3/2}$ | 18 350 | 18 462 | -112 | 0 | 0 | 0.2211 |
| $^4F_{5/2}$ | 19 150 | 19 256 | -106 | 0.7125 | 0.4125 | 0.0925 |
| $^4F_{7/2}$ | 20 450 | 20 422 | 28 | 0 | 0.1469 | 0.6266 |
| $^4F_{9/2}$ | 22 100 | 22 074 | 26 | 0 | 0 | 0.2232 |
| $^4F_{5/2}$ | 22 500 | 22 422 | 78 | 0 | 0 | 0.1272 |
| $(^6G, ^6F, ^6D)_{3/2}$ | 24 550 | 24 505 | 45 | 0 | 0.0189 | 0.2256 |
| $^4G_{5/2}$ | 25 400 | 25 496 | -96 | 0.9183 | 0.5262 | 0.1172 |
| $^4G_{7/2}$ | 27 400 | 27 478 | -78 | 0 | 0.2416 | 0.1235 |
| $^4K_{15/2}$ | ... | 27 801 | ... | 0.0219 | 0.0041 | 0.0758 |
| $^4G_{9/2}$ | 28 000 | 27 979 | 21 | 0 | 0.0174 | 0.1163 |
| $(^8P, ^8D, ^8F)_{3/2}$ | 31 600 | 31 653 | -53 | 0 | 0 | 0.0172 |
| $^4K_{13/2}$ | 33 200 | 33 085 | 115 | 0.0032 | 0.0029 | 0.0152 |
| $^4G_{7/2}$ | 33 400 | 33 389 | 11 | 0 | 0 | 0.6026 |
| $^2P_{1/2}$ | ... | 33 453 | ... | 0 | 0 | 0 |
| $^4G_{9/2}$ | 34 050 | 34 022 | 28 | 0 | 0.0334 | 0.0029 |
| $^2D_{3/2}$ | 34 880 | 34 800 | 50 | 0 | 0 | 0.0228 |
| $(^8F, ^8G)_{3/2}$ | 36 550 | 36 566 | -16 | 0 | 0.0501 | 0.0001 |
| $^2D_{5/2}$ | 38 600 | 38 576 | 24 | 0 | 0 | 0.0267 |
| $^4D_{7/2}$ | 39 200 | 39 158 | 42 | 0 | 0.8921 | 0.0291 |
| $^4I_{13/2}$ | 41 150 | 41 009 | 141 | 0.0002 | 0.0284 | 0.0034 |
| $^2L_{7/2}$ | 41 650 | 41 686 | -36 | 0.0047 | 0.0664 | 0.0327 |
| $^2D_{5/2}$ | 42 300 | 42 257 | 43 | 0 | 0 | 0.0126 |
| $(^8D, ^8P)_{3/2}$ | ... | 42 966 | ... | 0 | 0 | 0.0002 |
| $^4I_{15/2}$ | 43 550 | 43 717 | 167 | 0.0050 | 0.0170 | 0.0050 |
| $^4D_{5/2}$ | ... | 47 040 | ... | 0 | 0 | 0 |
| $^4H_{15/2}$ | ... | 47 822 | ... | 0 | 0.0038 | 0.0001 |
| $^2L_{5/2}$ | ... | 47 916 | ... | 0.0002 | 0.0026 | 0.0021 |
| $(^8D, ^8D)_{3/2}$ | 49 000 | 49 033 | -33 | 0 | 0 | 0.0096 |
| $^4H_{13/2}$ | ... | 51 000 | ... | 0.0001 | 0.0082 | ~0 |
| rms Deviation | | | 81 | | | |

* The summelets used to generate this set of energies are given in Table II.

 $^b U^{(k)} = \langle \psi^L J^P || U^{(k)} || \psi^L J^P \rangle$

* Assumed energy based on data in Ref. 3A.

ملخص

هدف هذا العمل هو تعيين الوسائط الطيفية لزجاج هالوجينو-فوسفاتي مطعم بأيون الإربيوم ذي التركيبة $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$ ، من أجل هذا فإن دراسة طيفية مرتكزة على نظرية جود-أوفلت قد أُجرت لتعيين هذه الوسائط، وأظهرت النتائج أن هذا الزجاج يمتلك خصائص طيفية تُضاهي خصائص أنظمة زجاجية أخرى مدروسة سابقا، وعلى ضوء هذه النتائج فإن هذا الزجاج يمكن أن يُستعمل في التطبيقات الضوئية الفعالة مثل الليزر والمضخمات الضوئية

كلمات مفتاحية: زجاج مطعم، العناصر الترابية النادرة، هالوجينوفوسفات، الإربيوم، نظرية جود-أوفلت، المقطع الفعال، معاملات جود-

أوفلت

Abstract

The aim of this work is the determination of spectroscopic parameters of a halogeno-phosphate glass doped erbium with composition $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$. For this subject, a spectroscopic study based on the theory of Judd-Ofelt was realized in order to determine these parameters. The results show that this glass has a spectroscopic properties comparable to those of the other glass systems studied previously. On the base of these results, this glass can used in the optical active applications such as lasers and optical amplifier.

Key words: Doped glass, Rare earth, Halogeno-phosphate, Erbium, Theory of Judd-Ofelt, Cross section, The Judd-Ofelt parameters.

Résumé

Le but de ce travail est la détermination des paramètres spectroscopiques d'un verre halogeno-phosphate dopé avec l'ion de l'erbium dont la composition est $90NaPO_3 - 8PbCl_2 - 2ErF_3$. Pour cela, une étude spectroscopique basée sur la théorie de Judd-Ofelt a été réalisée afin de déterminer ces paramètres. Les résultats de cette étude montrent que ce verre possède des propriétés spectroscopiques comparables avec celles autres verres. A la base de ces résultats, ce verre peut être utilisé dans les applications optiques actives telles que les lasers et les amplificateurs optiques.

Mots clés: Verre dopé, Terre rare, Halogéno-phosphate, Erbium, Théorie de Judd-Ofelt, Section efficace, Paramètres de Judd-Ofelt