مطالعه نظری تاثیر توزیع اتمی در فرایند تبدیل بالای فرکانس با یون لانتانیدی از طریق حل رایانه ای معادلات آهنگ

مسعود رضوانی جلال[۱]، مرضیه ایمانی حیدر آباد[۱] و میترا پوری[۲]

[۱] گروه فیزیک دانشگاه ملایر، ملایر

[۲] دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک، گروه فیزیک، اراک

چکیده – در این مقاله فرایند تبدیل بالای فرکانسی بر اساس یون های لانتانیدی و اینکه نحوه توزیع آنها چه تاثیری می تواند در توان خروجی داشته باشد مورد بررسی نظری قرار می گیرد. ابتدا معادلات آهنگ حاکم بر جمعیت ترازهای انرژی هر یون به نحوی که به مکان آن حساس باشند ساخته می شوند. سپس حل عددی تعداد زیادی معادله آهنگ به هم جفت شده (به تعداد یون های موجود در محیط) با استفاده از یک برنامه رایانه ای به دست می آید. محاسبات نشان می دهند که توان خروجی بسته به چگونگی جای گیری یون ها می تواند مقادیر مختلف گسسته ای داشته باشد. تعداد این مقادیر و فاصله آنها با اندازه محیط، به ترتیب، افزایش و کاهش پیدا می کند. در طول های ماکروسکوپی، توان خروجی بر حسب توزیع یون ها یک شکل متقارن و پیوسته به خود می گیرد.

کلید واژه- تبدیل فرکانس بالا، توزیع اتمی، معادلات آهنگ، یون لانتانیدی.

Theoretical Study of the Atomic Distribution Effect in Lanthanide Ion Frequency Up-Conversion through Computational Solving of the Rate Equations

Masoud Rezvani Jalal[1], Marziyeh Imani Heidarabad[1], and Mitra Pouri[2]

[1] Department of Physics, Malayer University, Malayer

[2] Islamic Azad University, Arak Branch, Department of Physics, Arak

Abstract- In this paper the frequency up-conversion process based on the Lanthanide ions and the effect of their distribution on the output power is considered. First, the rate equations governing the energy level populations of each ion are constructed in such a way that it can be sensitive to its location. Then, the numerical solution of many coupled rate equations (with the number of ions existent in the medium) is obtained using a computer program. Computations show that the output power can have different discrete values depending on the ions locations. The number of these discrete values increases and their distance decreases with the medium size, respectively. At the macroscopic lengths, the output power in terms of the ion distributions takes a symmetric and continuous shape.

Keywords: Frequency up-conversion, Atomic distribution, Rate equations, Lanthanide ion.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-06]

مقدمه

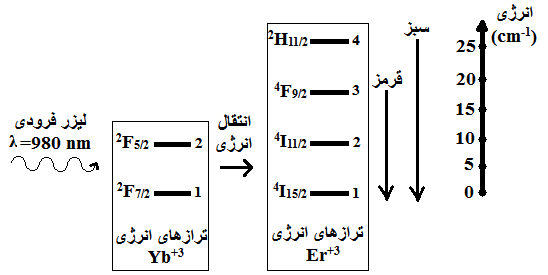
لیزرها منابع نوری کارآمد در علوم و فناوری می باشند. یکی از محدودیت های محیط های فعال لیزری این است که فقط در فرکانس های خاصی قابلیت لیزدهی دارند و کوک پذیری آنها در تولید فرکانس های دیگر نیز بسیار کم است. خوشبختانه با روش های خاصی می توان از لیزرهای موجود استفاده کرده و نور لیزری در نواحی طیفی دیگر ایجاد کرد. از این روش ها می توان به فرایند های اپتیکی غیر خطی مانند تولید هارمونیک، تولید فرکانس جمع و تبدیل بالای فرکانسی اشاره کرد. در فرایند تبدیل بالای فرکانسی با یون های لانتانیدی، دو یا چند فوتون از نور فرودی توسط یون لانتانیدی خاصی (به نام حساسگر) جذب می شوند و انرژی آنها به یون لانتانیدی دیگری (معروف به فعالگر) منتقل شده و در آن ذخیره می گردد. یون فعالگر نیز این انرژی ذخیره شده را به شکل فوتونی با فرکانس بالاتر از فرکانس فوتون های فرودی آزاد می کند. سازوکار تبدیل بالای لانتانیدی در بین سایر فرایند آنتی استوکس به خاطر عدم نیاز به شدت های بالای لیزری و روش های پیچیده تطبیق فازی از سهولت آزمایشگاهی بالایی برخوردار است [۱و۲].

یکی از روش های مطالعه فرایند تبدیل بالای لانتانیدی استفاده از معادلات آهنگ حاکم بر جمعیت ترازهای انرژی حساسگر و فعالگر است. در مقاله حاضر نیز از همین روش برای بررسی تاثیر نحوه توزیع یون های لانتانیدی بر فرایند تبدیل بالا استفاده می گردد. از آنجا که در معادلات آهنگ متداول (که برای محیط های ماکروسکوپی طراحی شده اند) فقط چگالی یون ها حضور دارد و هیچ نشانی از نحوه قرار گیری اتم ها در آنها وجود ندارد ابتدا باید معادلات به گونه ای تغییر یابند که به نحوه توزیع اتم ها وابسته شوند. با حل چنین معادلات حساس به موقعیت اتم ها می توان تاثیر توزیع اتمی در فرایند تبدیل بالا را مطالعه کرد [۳].

ساختار مقاله بدین صورت است که ابتدا معادلات آهنگ مناسب ساخته می شوند. سپس، این معادلات به صورت عددی با استفاده از محاسبات رایانه ای حل می شوند و نتایج به دست آمده مورد بحث و بررسی قرار می گیرد. در نهایت هم جمع بندی و نتیجه گیری ارائه می گردد.

فرمول بندی و حل عددی

محیطی که در آن تبدیل بالای لانتانیدی قابل انجام است از یک ماده بلوری میزبان (مانند $NaYF_4$ با ساختار شش گوشی) که در آن یون لانتانیدی خاصی در نقش حساسگر (مانند یون ایتربیوم Yb^{+3}) و یون لانتانیدی دیگری در نقش فعالگر (مانند یون اربیوم Er^{+3}) آلاییده شده اند تشکیل می شود. این یون های ناخالصی جایگزین بعضی از یون های Y^{+3} بلور میزبان می شوند. در شکل ۱ طرح واره ساده ای از ترازهای انرژی یون ایتربیوم و یون اربیوم نشان داده شده است. مکانیسم فرایند به این صورت است که انرژی نور فرودی (با فرکانس فروسرخ) توسط یون های Yb^{+3} جذب می شود. سپس این انرژی به یون های فعالگر Er^{+3} انتقال می یابد. فعالگر نیز به خاطر داشتن ساختار نردبانی ترازهای انرژی می تواند انرژی های دریافتی را ذخیره کرده و در نهایت آنها را به صورت تک فوتونی با فرکانس بیشتر (قرمز، سبز و ..) گسیل کند. غلظت یون های ناخالصی در مقایسه با یون میزبان کم است و برای داشتن بیشترین انتقال انرژی نیز باید غلظت فعالگر Er^{+3} از غلظت Yb^{+3} کمتر باشد. فرمول نوعی برای یک محیط تبدیل بالای لانتانیدی به صورت $NaY_{80\%}Yb_{18\%}Er_{2\%}F_4$ است [۴].



شکل ۱: طرحواره ساده شده ای از ترازهای انرژی یون حساسگر Yb^{+3} و یون فعالگر Er^{+3} در مکانیسم تبدیل بالای لانتانیدی.

معادلات آهنگی که برای بررسی این فرایند موجود می باشد برای محیط های ماکروسکوپی طراحی شده است به این معنی که در ساخت آنها برهمکنش ها به صورت میانگین لحاظ گردیده و هیچ قابلیتی در آنها برای تغییر توزیع فضایی حساسگرها و فعالگرها وجود ندارد [۴]. این در حالی است که در محیط های میکروسکوپی و نانومقیاس که تعداد اتم ها قابل شمارش است نحوه توزیع اتمی می تواند تاثیر گذار باشد. به همین دلیل بهتر است که برای تک تک یون ها یک معادله آهنگ نوشت و همه

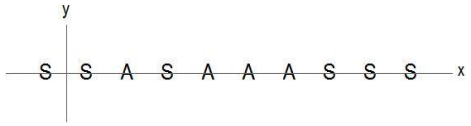
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-06]

آنها را با هم حل کرد. البته انجام چنین کاری برای یک محیط ماکروسکوپی که در آن تعداد 10^{23} یون وجود دارد است با هیچ رایانه ای امکان پذیر نیست ولی برای محیط های نانومقیاس تعداد این معادلات آن قدر کم است که می شود با یک رایانه آنها را حل کرد.

معادلات آهنگ

برای سادگی فرض می شود که توزیع یون ها فقط در یک راستا (مثلاً محور x) مد نظر قرار دارد. هر حساسگر (S) و یا فعالگر (A) در یک توزیع اختیاری بسته به اینکه همسایگان چپ و راستش چه باشند دارای معادلات آهنگ متفاوتی خواهد بود. به عنوان مثال قسمتی از یک توزیع دلخواه در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: قسمتی از یک توزیع اختیاری از حساسگر های S و فعالگر های A روی محور x.

معادلات آهنگ حاکم بر ترازهای انرژی حساسگر و فعالگر با معلوم شدن نوع همسایگان به سادگی قابل ساخت هستند. برای مثال معادله حاکم بر تراز ۲ حساسگر S واقع در جایگاه i محور x که سمت چپش (جایگاه i-1) فعالگر A و سمت راستش (جایگاه i+1) حساسگر S باشد به صورت زیر نوشته می شود [۳]:

$$\begin{aligned}\frac{dN_{S2,i}}{dt} &= \sigma_{S1,S2}\frac{I\lambda}{hc}N_{S1,i} \\ &+T_{A2,S1}N_{A2,i-1}N_{S1,i}-T_{S2,A1}N_{S2,i}N_{A1,i-1} \\ &-T_{S2,A2}N_{S2,i}N_{A2,i-1}-T_{S2,A3}N_{S2,i}N_{A3,i-1} \\ &-W_{S2,S1}N_{S2,i}+M_{S2,S1}(-N_{S2,i}N_{S1,i+1}+N_{S2,i+1}N_{S1,i})\end{aligned} \qquad (۱)$$

که در آن $\sigma_{S1,S2}$ سطح مقطع جذب تراز ۱ به ۲ حساسگر، I و λ، به ترتیب، شدت و طول موج لیزر فرودی، $T_{S2,An}$ ضریب انتقال از تراز ۲ حساسگر به تراز n فعالگر، $W_{S2,S1}$ آهنگ واهلش تراز ۲ به ۱ حساسگر، و $M_{S2,S1}$ ضریب مهاجرت انرژی از تراز ۲ یک حساسگر به تراز ۱ حساسگر دیگر است. مشابه همین کار را می توان برای ترازهای انرژی یک فعالگر A، مثلاً تراز ۳، که در جایگاه j قرار گرفته و، بر فرض مثال، سمت چپ آن یک حساسگر S و سمت راست آن یک فعالگر A باشد انجام داد:

$$\begin{aligned}\frac{dN_{A3,j}}{dt} &= -(W_{A3,A1}+W_{A3,A2})N_{A3,j}+W_{A4,A3}N_{A4,j} \\ &-T_{S2,A3}N_{S2,j-1}N_{A3,j}+T_{S2,A2}N_{S2,j-1}N_{A2,j} \\ &-T_{A3,A1}N_{A3,j}N_{A1,j+1}\end{aligned} \qquad (۲)$$

چنین معادلاتی برای دیگر ترازها با هر ترکیب همسایه ای به سادگی قابل نوشتن هستند. در ساخت این معادلات تمام کانال های ورود و خروج ممکن برای تراز مورد نظر لحاظ شده اند. با انجام چنین کاری برای هر توزیع مد نظر که شامل N_S حساسگر و N_A فعالگر باشد تعداد $3N_A+N_S$ معادله دیفرانسیل غیر خطی به هم جفت شده تشکیل می شود که می تواند به طریق عددی با روش های محاسبات رایانه ای حل شود. یک برنامه رایانه ای حجیم توسط نویسندگان مقاله حاضر در محیط متمتیکا توسعه داده شده است که با داشتن تعداد حساسگرها و فعالگرها و توزیع مورد نظر آنها، معادلات آهنگ را تشکیل داده و آنها را حل می کند. در ادامه به ذکر نتایج محاسبات پرداخته می شود.

نتایج محاسبات و بررسی آنها

برای انجام محاسبات طول های مختلفی از محیط تبدیل بالای $NaY_{80\%}Yb_{18\%}Er_{2\%}F_4$ به اندازه های دلخواه ۴۰ *nm*، ۱۲۰ *nm*، ۲۰۰ *nm* و ۰/۵ μ*m* در نظر گرفته می شود. با توجه به فاصله بین اتمی تقریبی ۰،۴ *nm* در این محیط، تعداد (N_S، N_A) برای این طول ها به ترتیب (۱۸،۲)، (۵۴،۶)، (۹۰،۱۰) و (۲۵،۲۲۵) خواهد بود. داده های تجربی این محیط لانتانیدی بر طبق مراجع در جدول ۱ آورده شده است [۴].

جدول ۱: داده های آزمایشگاهی برای حل عددی معادلات آهنگ.

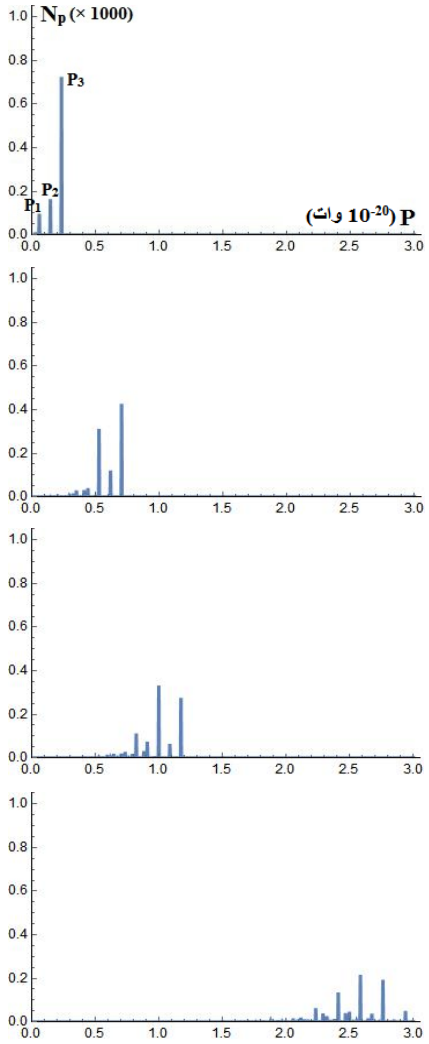
کمیت	مقدار	کمیت	مقدار
σ	0.24×10^{-20} cm^2	$W_{i,j}$	10^4 s^{-1}
$T_{S2,Aj}$	10^{-14} s^{-1} cm^3	I	10^3 J s^{-1} cm^{-2}
$T_{Ai,Aj}$ و $T_{A2,S1}$	10^{-16} s^{-1} cm^3	$M_{S2,S1}$	10^{-16} s^{-1} cm^3

برنامه رایانه ای مذکور برای هر کدام از این طول ها، حساسگرها و فعالگرها را به طور کاملاً تصادفی توزیع می کند و جمعیت وابسته به زمان هر تراز انرژی را به دست می دهد. با داشتن این جمعیت ها به راحتی

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-06]

می توان توان خروجی را حساب کرد. از آنجا که یک توزیع تصادفی با توزیع تصادفی دیگر متفاوت است به نظر می آید که مقدار توان خروجی هم باید وابسته به توزیع باشد. برای پاسخ به این سؤال از برنامه مذکور خواسته شد تا برای هر کدام از طول ها تعداد زیادی (در اینجا ۱۰۰۰) توزیع تصادفی ایجاد کند و توان خروجی را برای هر یک از آنها حساب نماید. برای نور قرمز (که یک فرایند دو فوتونی است و بازدهی بیشتری نسبت به نور آبی سه فوتونی دارد) تعداد توزیع بر حسب توان خروجی در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳: تعداد توزیع (N_P) بر حسب توان خروجی P در طول های ۴۰ *nm*، ۱۲۰ *nm*، ۲۰۰ *nm* و ۰/۵ *μm* به ترتیب از بالا به پایین.

این نمودارها نشان می دهند که از ۱۰۰۰ توزیع تصادفی که، مثلاً، طول ۴۰ *nm* داشته است حدود ۱۰۰ توزیع دارای توان P_1، ۱۵۰ توزیع دارای توان P_2 و حدود ۷۵۰ توزیع نیز دارای توان P_3 بوده اند. به عبارت دیگر، طول ۴۰ *nm* فقط می تواند بسته به توزیع در یکی از سه توان گسسته P_1، P_2 یا P_3 خروجی داشته باشد. شکل ۳ نشان می دهد که با افزایش طول محیط، در حالی که توان گسیلی محیط افزایش می یابد، ۱) تعداد توان های گسسته زیاد می شود، ۲) فاصله بین توان های گسسته کاهش پیدا می کند و ۳) نمودار شکل متقارن تری به خود می گیرد. با برون یابی این نتایج به حد ماکروسکوپی که در آن تعداد بسیار زیادی حساسگر و فعالگر وجود دارد این نکته استنباط می شود که توان خروجی یک محیط ماکروسکوپی باید حساسیت پیوستاری و متقارن نسبت به توزیع یون ها داشته باشد. در عوض، برای محیط های نانومقیاس، گسسته بودن توان خروجی و وابستگی آن به طول محیط و توزیع یونی به شدت احساس می شود.

نتیجه‌گیری

در این مقاله اثر توزیع یونی در توان خروجی یک محیط تبدیل بالای لانتانیدی با استفاده از معادلات آهنگ مختصّ هر یون مورد بررسی عددی قرار گرفت. معلوم شد که توان خروجی بسته به شکل توزیع مقادیر گسسته ای به خود می گیرد. این رفتار باید در محیط نانومقیاس به شدت ملموس باشد ولی در محیط ماکروسکوپی، به خاطر ناچیز شدن فاصله مقادیر گسسته، نباید انتظار مشاهده خروجی گسستاری نسبت به نحوه توزیع را داشت.

محاسبات این مقاله نشان می دهد که حساسیت بالای خواص فیزیکی محیط های نانو نسبت به نحوه چینش اتم ها می تواند به عنوان یکی دیگر از دلایل اهمیت مقیاس نانو در کنار عوامل دیگری مانند بروز اثرات کوانتومی و یا غلبه اثرات سطحی بر حجمی قلمداد شود.

مراجع

[۱] Francois Auzel; "Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids"; *Chemical Reviews*, 1-36, 2003.

[۲] F. Wang et al; "Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals"; *Chemical Society Reviews* 38, 976–989, 2009.

[۳] مسعود رضوانی جلال، میترا پوری، مقاله نامه کنفرانس سالانه فیزیک ایران ۱۳۹۵، دانشگاه شیراز.

[۴] Lu, Dawei et al, "Plasmon Enhancement Mechanism for the Upconversion Processes in $NaYF4:Yb^{+3},Er^{+3}$ nanoparticles: Maxwell versus Forster", American Chemical Society Nano., 8, 7780-7792, 2014.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-06]