

# دراسة طيفية لصبغة البايرونين G

سليم حمزة طرير  
كلية العلوم/جامعة القادسية

عباس حسن رحيم  
كلية العلوم /جامعة الكوفة/قسم الفيزياء

صلاح عبد المهدي عبد الحسين  
كلية الزراعة/جامعة الكوفة

## الخلاصة

في هذا البحث، تمت دراسة أطيف الامتصاص لصبغة الليزر البايرونين G، ودراسة أنماط الاهتزاز الأساسية، وحساب الترددات الاهتزازية، كما تم تشخيص الحزم الأساسية وغير الأساسية ضمن رنين فيرمي في منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى (MID-IR) الذي يتراوح  $(4000-200) \text{ cm}^{-1}$ ، لاسيما للمجاميع الأساسية الداخلة في التركيب الجزيئي لغرض الاستفادة منها كأوساط فعالة لبناء ليزرات بالاطوال الموجية المحددة. أجريت الدراسة نظرياً باستعمال برنامج (PM3)، (Parameterization 3 of MNDO) وعملياً باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء (F.T-IR.spectrometer). ولوحظ تقارب نسبي بين النتائج النظرية والعملية، حيث إن النتائج العملية تأخذ بنظر الاعتبار الجزيئات المتعددة الذرات (Multimer state)، بينما النتائج النظرية تأخذ الجزيئات وهي في الحالة الاحادية (Monomer state) وهي الحالة التي تكون خالية من التآصر الهيدروجيني. وتضمن البحث حساب الأعداد الموجية للأنماط الترددية الاساسيه لجميع الترددات ومن ضمنها الترددات الفوقية.

## Abstract

The research is dealing with the absorption spectra of Pyronine G laser dye. It is about fundamental vibrations modes, calculation of vibrated frequencies, diagnosing the fundamental and overtone beams within Fermi's resonanace in the (MID-IR.) about  $(4000-200) \text{ cm}^{-1}$ , especially for fundamental groups in the molecular structures in order to make use of in manufacturing Laser with wavy lengths in this aspect to be used as an active medium accordingly. Theoreticall study has used PM3 program, and the practically has done by (FT-IR spectrometer). It was noticed an approximated approaching. Moreover, the practical results have take into consideration the molecular multi-atoms. While, theoretical results take into the molecular monomer state. as well as the wavy numbers values for fundamental vibration modes which have been calculated with the existence of Fermys resonance for all frequencies, among them were overtone ones.

## 1-المقدمة Introduction

يتمتع ليزر الصبغة بخاصية فريدة ، في إمكانية الحصول من وسائطه المختلفة ، على مدى طيفي واسع يمتد من المنطقة فوق البنفسجية إلى المنطقة تحت الحمراء القريبة ، وبالتالي يمكن توليفه ( Tuning ) والحصول على أطوال موجية ليزرية عديدة جعلت منه المصدر المثالي للدراسات الطيفية

إن الصبغة العضوية هي أنظمة جزيئية كبيرة ومعقدة ، تحتوي على أوامر مزدوجة مترافقة ( Conjugated Double Bonds ) ، وتمتلك عادة حزم امتصاص قوية في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية من الطيف ، وعندما تثار بضوء ذي طول موجي ملائم ، تظهر أطراف التفلور ضمن نطاق واسع وشديد ، أي إن هذه الصبغة لها إمكانية إظهار الفعل الليزري عند الأطوال الموجية التفلورية<sup>[1]</sup> .

إن الصبغات المستعملة في الوسط الليزري ، تكون بشكل عام في حالة سائله ، وان السيطرة على الوسط الفعال في هذه الحالة صعب جدا ، لذلك فان استبدال الوسط الفعال السائل بوسط فعال صلب ، هو أكثر ملائمة .

فالوسط الفعال في ليزر الصبغة العضوية هو عبارة عن مادة متفلوره عضويه ،ومن المواد المستخدمة كوسط فعال في هذا البحث ، مادة البايرونين (Pyronine G) ، وتشكل هذه المادة ألوانها من انطقه امتصاصية قوية تقع في منطقة الاشعه المرئية ، وتتم إثارة هذه المادة بواسطة الضخ البصري .

أما الإشارة الخارجة من ليزر الصبغة فهي عبارة عن نبضه قصيرة ذات محتويات طيفية واسعة ، وتتم إثارة هذه الليزرات بواسطة المصابيح الوميضية المصممة خاصة لإنتاج قدرة خارجة عالية ، وذات فترة زمنية قصيرة لبناء النبضة . إضافة إلى ذلك ، فان ليزر الصبغة يمتلك كفاءة تحويلية عالية ، لذلك يمكن الحصول منه على نبضات قصيرة ، حيث إن :

$$\text{gain } \gamma = 1/ \tau$$

$\tau$  : زمن النبضة ،  $\gamma$  : الكسب

حيث يمكن أن تصل هذه النبضات إلى النانوثانية (  $10^{-9}$  sec ) والبيكوثانية (  $10^{-12}$  sec ) ، لذا فان ليزر الصبغة سوف يقضي على الكثير من المعوقات التي تقف أمام الدراسات الطيفية التي تحتاج إلى قدرة تحليل عالية ، وبالأخص في مجال تخصيب العناصر ، وفصل النظائر ، وكذلك في مجال التطبيقات الصناعية والطبية<sup>[2]</sup> .

## 2- الجزء النظري Theoretical Part

تم قياس العدد الموجي ( Term  $\text{cm}^{-1}$  ) ، لأنماط الاهتزاز المختلفة من خلال اعتماد نموذج المتذبذب اللاتوافقي ( Anharmonic oscillator ) والذي منه أمكن الحصول على المعادلة التي تصف جهد المتذبذب اللاتوافقي ( potential curve of anharmonic oscillator ) [3,4] ، كما في المعادلة :

$$E(v) = hv_{os}(v + \frac{1}{2}) - hv_{os}x_{os}(v + \frac{1}{2})^2 \dots\dots\dots(1)$$

حيث:

|          |   |                             |
|----------|---|-----------------------------|
| E (v)    | : | طاقة المستوي التذبذبي ( v ) |
| v        | : | العدد الكمي للتذبذب         |
| h        | : | ثابت بلانك                  |
| $v_{os}$ | : | العدد الموجي الأساسي        |
| $X_{os}$ | : | ثابت اللاتوافقية            |

ويمكن الحصول على طاقة طيف الأشعة تحت الحمراء الممتصة من خلال المعادلة :

$$E_{(v)} - E_{(v-1)} = \Delta E = hv_{os}(1 - 2vx_{os}) \dots\dots\dots(2)$$

ومن خلالها أمكن الحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء والذي يظهر شدات الامتصاص الخاصة بأنماط الاهتزاز جميعها ونظريا يمكن إيجاد تشخيص رصين وجيد لكافة الاهتزازات الأساسية وغير الأساسية لجزيئه الصبغة باستخدام برنامج PM3 ( Parameterization 3 of MNDO ) [5,6,7] ، حيث يعد هذا البرنامج احد أساليب المعالجة النظرية وذا خطوات حسابية مختصرة ، ويعتمد بشكل أساسي على مجموعة من المعادلات الجبرية التي تعطى بالصيغة الآتية: [8,9]

$$\sum Li(F_{ij} - \lambda M_{ij}) = 0 \dots\dots\dots(3)$$

والمعادلة (3) تمثل المعادلة التجريدية للحركة الاهتزازية التي وضعها العالم ولسون (Wilson) [10] ، وتمثل  $F_{ij}$  العنصر (i,j) في مصفوفة ثوابت القوى التربيعية .  $(M_{ij})$  هي مصفوفة الكتل الذرية .  $(L_{ij})$  معاملات الجمع التي تستخدم في وصف النمط الاهتزازي الجزيئي .  $(\lambda)$  تمثل دالة القيمة الذاتية لترددات الاهتزاز للجزيئة وهي معرفة بالمعادلة :

$$\lambda = 4(\pi v c)^2 \dots\dots\dots(4)$$

حيث c تمثل سرعة الضوء  
 $v$  تردد الاهتزاز بوحدة  $(\text{cm}^{-1})$

## 3 – الجزء العملي Practical Part

### 1-3 الاجهزه المستخدمة في العمل

#### 1-1-3 الاجهزه الحسابية

حاسوب (كومبيوتر) من نوع (Pentium 4) ، ومواصفاته :

CPU:1.7GHz<RAM:256MB,H.D:40GB,V.Card:64MB.

#### 2-1-3 الأجهزة المختبرية

جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-I.R-Spectrometer)

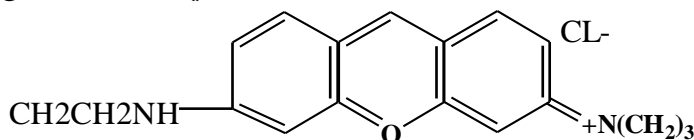
### طريقة تحضير النموذج المستخدم

يُقاس نموذج الصبغة (Sample) في الحالة الصلبة وعدم ذوبانه في أي مذيب عضوي، حيث يتم استخدام خلية بروميد البوتاسيوم وذلك بمزج المادة الصلبة مع (200-50) مرة بقدر وزنها من الهاليد القلوي، ثم يسقط ضغط بحدود (40) طن لكل انج مربع للحصول على القرص المكبوس.

### 2-3 لمواد المستخدمة في البحث

صبغة البايرونين G (Pyronine G)

ذات الصيغة الجزيئية  $C_{17}H_{19}N_2OCl$  والوزن الجزيئي لها (302.81 gm/Mol).



التركيب الجزيئي لصبغة البايرونين G [11]

### 4- النتائج والمناقشة Results and Discussion

من خلال الدراسة النظرية والعملية للصبغة الليزرية (البايرونين G)، لوحظ أن معظم أنماط الاهتزاز الظاهرة في منحنى الامتصاص للصبغة ناتجة من الانتقالات الطاقية للحالة المتهيجة الأولى (First exist state)، مع ظهور انتقالات طاقية تذبذبية فوقية (Overtone state)، والتي تكون ذات شدة امتصاص صغيرة ومن هذه

#### أنماط الاهتزاز الرئيسية لصبغة البايرونين G (Pyronine G) :

يوضح الجدول (1-4)، الأنماط الاهتزازية للأواصر الداخلة في التركيب الجزيئي للصبغة مع مقارنتها بقيم الأعداد الموجية المقاسة نظرياً باستخدام برنامج (PM3)، كما أن الجدول (2-4)، يوضح الحزم الأساسية والحزم الفوقية ومجاميع الحزم لصبغة البايرونين G، ويوضح الشكل (1-4) طيف امتصاص صبغة البايرونين G في مدى الأشعة تحت الحمراء الوسطى، الذي تم الحصول عليه باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء، FT-IR

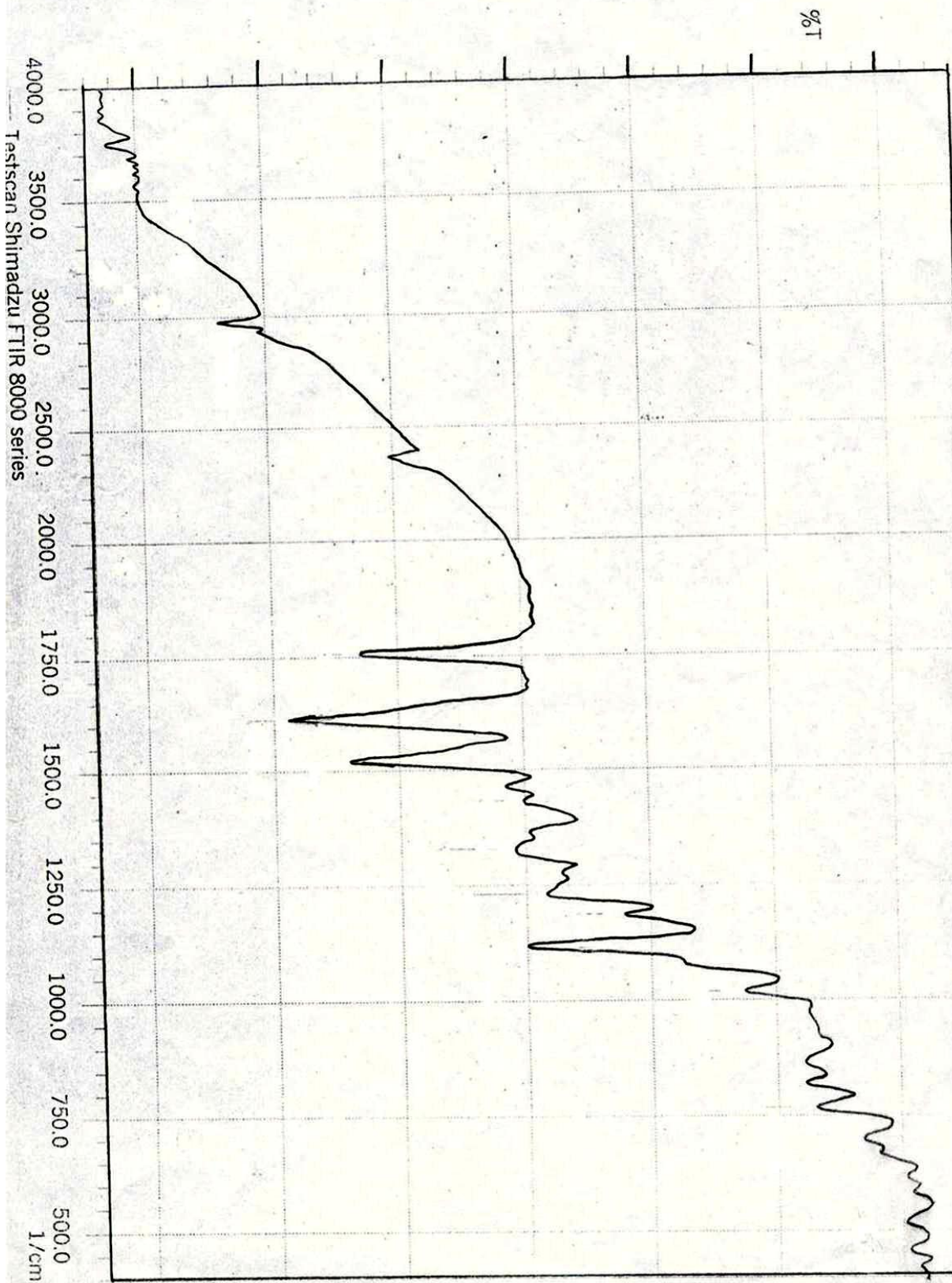
جدول (1-4) الترددات الاهتزازية ( $cm^{-1}$ ) للأنماط المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة البايرونين G

| Mode                  | Wave no. ( $cm^{-1}$ ) cal. | Wave no. ( $cm^{-1}$ ) Exp. |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| C-H <sub>Str</sub>    | 3058.4                      | 2998                        |
| CH <sub>2as.str</sub> | 3008                        | 2931                        |

|                        |         |      |
|------------------------|---------|------|
| C=C <sub>str</sub>     | 1758.6  | 1757 |
| C-H <sub>ben</sub>     | 1452.9  | 1431 |
| CH <sub>3</sub> s. def | 1312.9  | 1328 |
| O-C <sub>Str</sub>     | 1318.6  | 1275 |
| C-N <sub>str</sub>     | 1213.6  | 1230 |
| H-C-C <sub>ben.</sub>  | 1012.48 | 1018 |
| C-C <sub>str</sub>     | 902.19  | 875  |
| C-H <sub>o.o.p</sub>   | 831     | 825  |

جدول (2-4) يبين الحزم الأساسية والحزم الفوقية ومجاميع الحزم لصبغة البايرونين G

| Fundamental Vib. Bands(cm <sup>-1</sup> ) | Overtone,Bands (cm <sup>-1</sup> ) | Comb.,Bands (cm <sup>-1</sup> ) |
|---|------------------------------------|---------------------------------|
| C-H $\nu$                                 | C-H $\delta$ 2                     | $\delta$ C-H C-O $\nu$ +        |
| 2998                                      | 1431=2862 $\times$ 2               | 1431 +1225=2656                 |



شكل (1-4) طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة البايرونين G

## 1- أنماط الاهتزاز للأصرة C-H:

وقد ظهرت ستة أنماط اهتزاز لهذه المجموعة وهي النمط الاهتزازي المطي  $C-H_{Str}$  ويقع عند المدى  $2998cm^{-1}$  والنمطان  $CH_{2as.Str}$  و  $CH_{3S.dof}$  واللذان أظهرتا تطابقاً ملحوظاً مع الدراسة النظرية إذ يحتل النمط الاهتزازي المطي  $CH_{2as.Str}$  المدى  $2931cm^{-1}$  لكنه غير متناظر أما النمط المطي الاهتزازي  $CH_{3S.def}$  يمثل المدى  $1328cm^{-1}$  وهو متناظر وقد سجلا تطابقاً مع الدراسة النظرية. وكذلك ظهرت الأنماط الانحنائية  $C-H_{ben}$  عند المدى  $1431cm^{-1}$  والنمط الاهتزازي  $H-C-C_{ben}$  في المدى  $1018cm^{-1}$  وكذلك النمط  $C-H_{o.op}$  خارج المستوي عند المدى  $825cm^{-1}$ .

## 2- أنماط الاهتزاز للأصرة C=C:

ظهر النمط الاهتزازي المطي للأصرة  $C=C_{Str}$  عند المدى  $1757cm^{-1}$  ويتميز هذا النمط الاهتزازي بكونه يمتلك أصرة مزدوجة التي تؤدي إلى زيادة التردد الاهتزازي المتمثل بالعدد الموجي.

## 3- أنماط الاهتزاز للأواصر C-C, C-N, C-O:

وتتميز هذه الأنماط الاهتزازية بكونها تحتوي على أصرة مفردة التي تؤدي إلى نقصان التردد الاهتزازي المقاس بالعدد الموجي مقارنة مع النمط الاهتزازي الخاص بالأصرة المزدوجة، وقد ظهر النمط الاهتزازي المطي لأصرة C-O عند المدى  $1275cm^{-1}$  وكذلك ظهر النمط الاهتزازي المطي للأصرة  $C-N_{Str}$  عند المدى  $1230cm^{-1}$  في حين ظهر النمط الاهتزازي المطي  $C-C_{Str}$  عند المدى  $875cm^{-1}$  وقد سجلت هذه الأنماط تطابقاً ملحوظاً مع الدراسة النظرية كما في الجدول (4-1) كما إن الحزم الفوقية ومجاميع الحزم الظاهرة نتيجة رنين فيرمي F.R ، تظهر ضعيفة الشدة بالنسبة للحزم الأساسية لذلك فإنها تعاني انحراف نحو الطول الموجي الأصغر أو الأكبر حسب موقعها من الحزم.

## 5- الاستنتاجات Conclusion

- 1- اهتزازات المط تحتاج إلى طاقات عالية، وتحدث عند إعداد موجية عالية ، فالمنطقة الخاصة بتمدد (مط) الاصره C-H يتراوح بين  $(2931-2998) cm^{-1}$
- 2- تم تشخيص رنين فيرمي حيث يمكن حساب وتعين مواقع الحزم المضطربة ، ومنها الحصول على التركيب الجزيئي وثوابت مهمة مثل اللاتوافقية ، وحساب طاقة المركب وثابت القوة ومعامل رنين فيرمي .
- 3- أظهرت نتائج الدراسة النظرية والعملية انه يمكن الاعتماد على البرامج النظرية في الحصول على معلومات مهمة عن التركيب الجزيئي للمواد.
- 4- نتائج الأنماط الاهتزازية للصيغة الليزرية أعطت فكرة عن حصول عملية الانحلال (decay) داخل الوسط الفعال الذي ينتج عنه تغير في الطول الموجي للخروج الليزري .

## References:

- 1- Fuknda, M. And Mito, K. "Solid-state Dye Laser with photo Induced Distributed Feed Back ". J. Appl. phys., Vol. 39, (2000).
- 2- "الليزرات": بيلاينكل-ترجمة فاروق عبودي قيصر، جامعة الموصل (1998)
- 3- Banwell, C.N., "Fundamental of Molecular structure ". First Edition, Van - Nostrand Rein Hold Company, (1945).
- 4- Herzberg, G. "Molecular Spectra and 3- spectroscopy", VII, P. 338, (1983).
- 5- Leach Andrew, R. "Molecular Modeling principles and Applications." scnd Edition, prentice Hall, London, (2001).
- 6- Dewar, M.J.S., "The molecular Orbital theory of Organic chemistry ", Book company, New York, St. Louis, Sanfrancisco, London, (1969).
- 7- Depazy, J.L.G., Ciller. prop. Exprot., p. 33-40, (1993).
- 8- "مدخل إلى كيمياء الكم": مثنى عبد الجبار سنشل، الطبعة الاولى، (1979)
- 9- Khalil, S.M. and Shanshal, M. Theoret. chem. Acta. 46, 23, (1977).
- 10- Wilson, E.B. Decius, J.C. Gross, D.C. "Molecular Vibration." Mc Graw-Hill, New York, (1955).
- 11- Charles, J. Powchert, "The Aldrich library of Infra red spectra", Second Edition. Copyright by Al drich. Chem, (1975)