مجلة القادسية للعلوم الصرفة المجلد (12) العدد (1) لسنة 2007

دراسة طيفية لصبغة الفينولفثالين

عباس حسن رحيم
كلية العلوم /جامعة الكوفة/قسم الفيزياء

الخلاصة

في هذا البحث, تمت دراسة أطياف الامتصاص لصبغة الليزر الفينولفثالين,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 cm^{-1} (4000-200),لاسيما للمجاميع الأساسية الداخلة في التركيب الجزيئي مثل(O-H,C-H,C=O,C-O,.....) ,لغرض الاستفادة منها كأوساط فعالة لبناء ليزرات بالاطوال الموجية المحددة.

أجريت الدراسة نظريا باستعمال برنامج(PM3),(Parameterization 3 of MNDO) وعمليا 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 الاحاديه (Monomer state) وهي الحالة التي تكون خالية من التآصر الهيدروجيني.وتظمن البحث حساب الأعداد الموجيه للأنماط الترددية الاساسيه لجميع الترددات ومن ضمنها الترددات الفوقية.

Abstract

The research is dealing with the absorption spectra of phenolphthalein laser dye.It is about fundamental vibrations modes, calculation of vibrated frequencies, diagnosing the fundamental and overtone beams within Fermy's resonanace in the (MID-IR.) about (4000-200)cm^{-1},especially for fundamental groups in the molecular structures as (O-H,C-H,C=O,C-O,…..) 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.Morever, 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 أمكانية 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 المصد المثالي للدراسات الطيفية .

إن الصبغة العضوية هي أنظمة جزيئية كبيره ومعقده ,تحتوي على أواصر 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 أطياف التفلور ضمن نطاق واسع وشديد , أي إن هذه الصبغة لها إمكانية إظهار الفعل الليزري عند الأطوال الموجبة التفلورية[1] .

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

فالوسط الفعال في ليزر الصبغة العضوية هو عبارة عن ماده متفلوره عضويه ,ومن المواد المستخدمة كوسط فعال في هذا البحث , مادة الفينولفثالين (phenolphthalein) , 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 أثارة هذه الليزرات بواسطة المصابيح الوميضية المصممة خاصة لإنتاج قدرة خارجة عاليه ,وذات فتره زمنيه قصيرة لبناء النبضة . إضافة إلى ذالك ,فان ليزر الصبغة يمتلك كفاءة تحويلية عالية ,لذالك يمكن الحصول منه على نبضات قصيرة ,حيث إن :

$$\gamma_{gain} = 1/\tau$$

τ : زمن النبضة , γ : 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, وكذالك في مجال التطبيقات الصناعية والطبية[2].

2 – الجزء النظري Theoretical Part

تم قياس العدد الموجي (Term cm^{-1}) , لأنماط الاهتزاز المختلفة من خلال اعتماد نموذج المتذبذب اللاتوافقي (Anhormonic oscillator) والذي منه أمكن الحصول على المعادلة التي تصف جهد المتذبذب اللاتوافقي

(potential curve of anhormonic oscillator) [3,4] , كما في المعادلة :

$$E(\nu) = h\nu_{os}(\nu+\frac{1}{2}) - h\nu_{os}\chi_{os}(\nu+\frac{1}{2})^2 .....(1)$$

حيث:

طاقة المستوي التذبذبي (v)	:	E (v)
العدد الكمي التذبذب	:	v
ثابت بلانك	:	h
العدد الموجي الأساسي	:	ν_{os}
ثابت اللاتوافقية	:	X_{OS}

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

$$E_{(v)} - E_{(v-1)} = \Delta E = h\nu_{os}(1-2\nu\chi_{os}).....(2)$$

ومن خلالها أمكن الحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء والذي يظهر شدات الامتصاص الخاصة بأنماط ا لاهتزاز 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 الاتيه: [8,9]

$$\sum Li(Fij - \lambda Mij) = 0 \quad ....(3)$$

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 . (λ)تمثل دالة القيمة الذاتية لترددات الاهتزاز للجزيئة وهي معرفة بالمعادلة :

$$\lambda = 4(\pi \nu c)^2 \quad \text{.....(4)}$$

حيث c تمثل سرعة الضوء
ν تردد الاهتزاز بوحدة (cm^{-1})

3 – الجزء العملي Practical Part

3-1 الاجهزه المستخدمة في العمل

3-1-1 الاجهزه الحسابية

حاسوب (كومبيوتر) من نوع (Pentium 4) , ومواصفاته :
CPU:1.7GHz<RAM:256MB,H.D:40GB,V.Card:64MB.

3-1-2 الأجهزة المختبرية

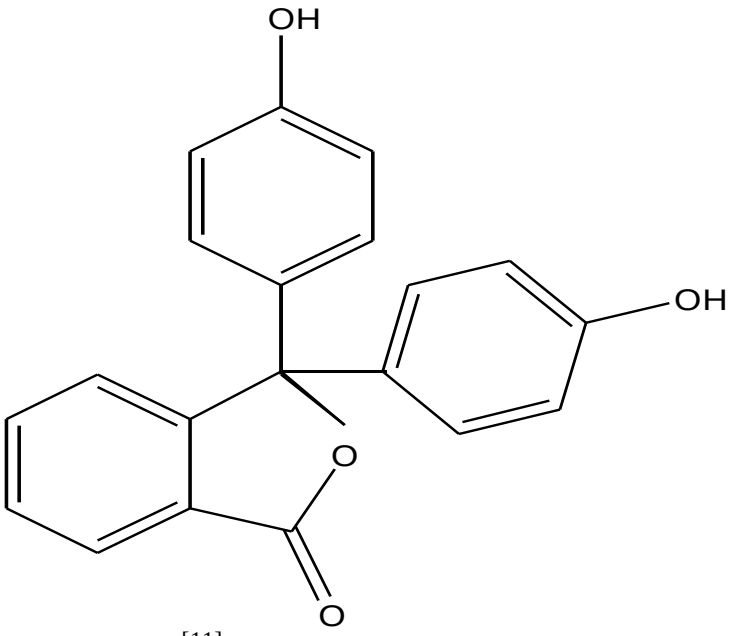
جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء(FT-I.R-Spectrometer)

طريقة تحضير النموذج المستخدم

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

3-2 المواد المستخدمة في البحث

صبغة الفينولفثالين (phenolphthalein)
ذات الصيغه الجزيئية C20 H14 O4 والوزن الجزيئي لها (318.3 gm/Mol) .



التركيب الجزيئي لصبغة الفينولفثالين[11]

4 –النتائج والمناقشة Results and Discussion

من خلال الدراسة النظرية والعملية للصبغة الليزرية (الفينولفثالين) , لوحظ أن معظم أنماط الاهتزاز الظاهرة في منحني 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 الأنماط :

أنماط الاهتزاز الرئيسية لصبغة الفينولفثالين (phenolphthalein) :

يوضح الجدول (4-1) , الأنماط الاهتزازية للأواصر الداخلة في التركيب الجزيئي للصبغة مع مقارنتها بقيم الأعداد الوجيه المقاسه نظريا باستخدام برنامج (PM3) , كما أن الجدول (4-2) ,يوضح الحزم الأساسية والحزم الفوقية ومجاميع الحزم لصبغة الفينولفثالين

ويوضح الشكل (4-1) طيف امتصاص صبغة الفينولفثالين في مدى الأشعة تحت الحمراء الوسطى , الذي تم الحصول عليه باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء , FT-IR

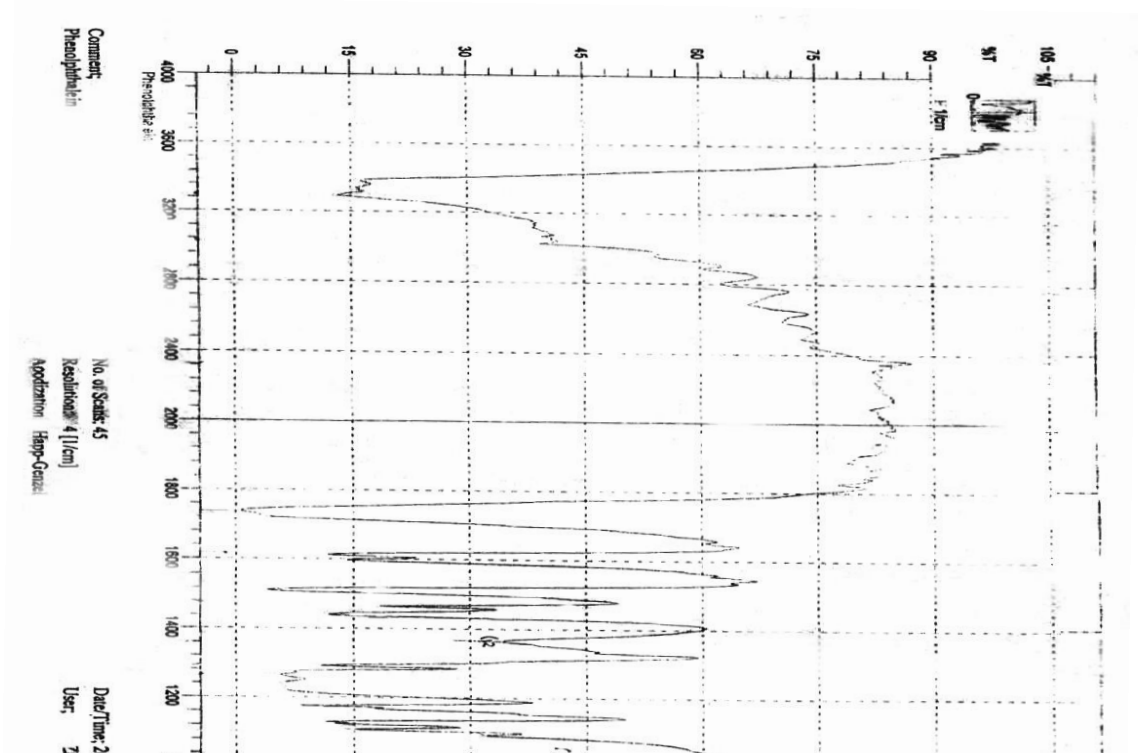
جدول(4-1) يبين أنماط اهتزاز صبغة الفينولفثالين

Mode	**Wave No . (cm^{-1}) Calc.**	**Wave No .(cm^{-1}) Exp.**
$O\text{-}H_{str.}$	3887.12	3295
$C\text{-}H_{str.}$	3034.39	3234
$C{=}O_{str.}$	1778.84	1778

C=C str.	1560.94	1512
O-H i.o.p def	1382.14	1363
C-H ben	1216	1275
C-O str.	1117.49	1152
C-C str.	790.52	750
O-H o.o.p def	693.46	695

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

Fundamental Vib. Bands(cm^{-1})	Overtone,Bands (cm^{-1})	Comb.,Bands (cm^{-1})
O-H ν	O-H $\delta 2$	δ O-H C-O $\nu +$
3295	1363.6=2727.2 × 2	1363 +1152=2515



تتميز هذه الصبغة بظهور الآصرة الأساسية O-H ,والتي في الغالب تؤدي إلى ظهور أنماط اهتزاز مختلفة تتاثربالاصرة O-H , من خلال الاحتمالية الكبيرة للتا صر الهيدروجيني .

1 – أنماط الاهتزاز للآصرة O-H .

* ($O\text{-}H_{str}$) النمط الاهتزازي الامتطاطي
* ($O\text{-}H_{i.o.p.def}$) النمط الاهتزازي داخل السطح
* ($O\text{-}H_{o.o.p.def}$) النمط الاهتزازي خارج السطح

ولوحظ اختلاف نسبي بين القيم النظرية والعملية ناتج عن تأثير التاصر الهيدروجيني

2 –أنماط الاهتزاز للاصرتين C=O و C=O :

لوحظ أن مايميز هذين النمطين هو وجود أواصر مزدوجة (Double Bonds) , والتي تؤدي إلى زيادة العدد ألموجي وكذالك لوحظ تأثيرها بالتاصرالهيدروجيني لذالك نلاحظ الانحراف (Shift) الحاصل بين النتائج النظرية والعملية .

3 –أنماط الاهتزاز للآصرة C-H .

* ($C\text{-}H_{str}$) , النمط الاهتزازي الامتطاطي .
* ($C\text{-}H_{ben}$) , النمط الاهتزازي الانحنائي .

مع ملاحظة منحني الطيف للاصره C-H يكون عريضا نسبيا , بسبب زيادة شدة الآصرة ,وتأثرها بالتركيب الجزيئي المحيط بها .

كما إن الحزم الفوقية ومجاميع الحزم الظاهرة نتيجة رنين فيرمي F.R , تظهر ضعيفة الشدة بالنسبة للحزم الأساسية لذالك 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 O-H يتراوح بين cm^{-1} (3900-3800) . في هذا التردد يحصل تغير إلى العدد ألموجي الأصغر بسبب التاصر الهيدروجيني , وهذا الزحف (Shift) يكون بدلالة قوة القابل ألبروتوني بسبب تغير طول الآصرة O-H .

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.

المصادر References:

1- Fuknda,M.And Mito,K. "Solid-state Dye Laser with photo Induced Distributed Feed Back ".J.Appl.phys.,Vol.39,(2000).

2- (1998) بيلالينكل-ترجمة فاروق عبودي قيصر, جامعة الموصل :"الليزرات"
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."scond Edition, prentice Hall,London,(2001).

6-Dewar, M.J.S.,"The molecular Orbital theory of Organic chemistry

7-Depazy,J.L.G.,Ciller.prop.Exprot.,p.33-40,(1993).

8- (1979) ,"مدخل إلى كيمياء الكم ": مثنى عبد الجبار سنشل ,الطبعة الاولى
9- Khalil,S.M.andShanshal,M.Theoret.chem.Acta.46,23,(1977).

10- Wilson,E.B.Decius,J.C.Gross,D.C."Molecular Vibration."Mc Graw-Hill,NewYork,(1955).

11- Charles,J.Powchert,"The Aldrich library of Infra red spectra",Second Edition. Copyright by Al drich.Chem,(1975)