دراسة تأثير الايون المركزي لمعقدات الدايثين على الزحزحة الطيفية لحزمة أمتصاص التشبع

أشواق عبدالحسين جبر افراح عبدالحسين جبر** مروج علي عبود**
الهام هاني ناصر احمد عبد الزهرة**

استلام البحث 3، كانون الثاني، 2011
قبول النشر 7، حزيران ، 2011

الخلاصة:

حضرت معقدات الدايثين لليكاند الدايثول بنزيل وايون مركزي لعناصر Ni,Pd,Pt ثم شخصت المعقدات المحضرة بمطياف FTIR ومطياف uv-Vis-NIR حيث أ ظهرت حزمة امتصاص بشدة عالية والتي تعود إلى الأنتقال الالكتروني ($\pi\rightarrow\pi^*$)للمجموعة الكروموفورية والتي تمثل حزمة امتصاص تشبع حيث ظهرت عند المنطقة الطيفية المرئية والقريبة من الحمراء .عند مقارنة الزحزحة الطيفية لحزمة امتصاص التشبع للمعقدات وجد أنها تتجه نحو الأطوال الموجية الأقصر مع زيادة العدد الذري للايون المركزي . ونظرا لامتلاك الصبغات المحضرة حزم امتصاص تشبع عند المنطقة القريبة من (1060nm) والتي تمثل حزمة انبعاث لليزر Nd^{+2}:YAGوNd^{+2}:Glass ضمنت الصبغات داخل تجويف منظومة ليزر Nd^{+2}:YAG وأجريت قياسات لحساب أمد النبضة للصبغات مذابة بدايوكسان وبتركيز($2*10^{-3}$ M) وتم الحصول على نبضة ليزرية بأمد قصير مقارنة بألتشغيل الحر وبذالك عملت هذه الصبغات كمفتاح عامل نوعية لليزرات القريبة من الحمراء.

الكلمات المفتاحية: saturable absorber,passive Q-switch NIR lasers,dithine complexes

المقدمة:

نظراً للخصائص الطيفية لمعقدات الدايثين التي تتميز بها عن بقية المعقدات حيث تمتلك حزم امتصاص في المنطقة القريبة من تحت الحمراء والتي تعود الى الانتقالات الالكترونية $\pi\rightarrow\pi^*$ للاواصر C=C و C=S للمجموعة الكروموفورية لمعقدات الدايثين مثل معقدات ثنائي ثايول بنزيل المعوضة وثلاثي ثايوبنزيل المعوضة وغيرها من معقدات الدايثين [1] . فالخواص الطيفية لبعض معقدات الدايثين ملائمة جداً لاستخدامها لمجموعة اصباغ ماصة مشبعة تعمل كمفتاح عامل نوعية لاطوال موجية مختلفة تخدم انواع متعددة لليزرات القريبة من الحمراء ولأهمية النبضة الليزرية العملاقة ذات القدرة العالية والتي تم الحصول عليها من خلال تقنية تحويل مفتاح عامل النوعية سلبياً حيث تدخل المواد الماصة المشبعة في تحضيرها، لذا أنصب جهودالباحثين في تحضير صبغات الدايثين ذات صفة الامتصاص حد التشبع[2].

تتميز الماصة المشبعة بخاصية امتصاص غير خطي يتناقص مع زيادة شدة الضوء الساقط عليها والذي يؤدي إلى إشباع المستوي المتهيج العلوي لها والوصول إلى حالة القصر (Bleaching)

حيث أعتمدت عملية التشغيل المفتاحي على صفة القصر (bleaching) للاصباغ الماصة المشبعة، تعمل الصبغات الماصة المشبعة على امتصاص الاشعة الساقطة عليها وخصوصاً عند المستويات الطاقية الرنينية الى حد اشباع هذه المستويات. عند الوصول الى حد الاشباع فانها تعمل على امرار اشعة الليزر تحدث حالة القصر ولهذا الانخفاض المفاجئ للامتصاص له تأثير في توليد نبضة عملاقة او سلسلة من النبضات العملاقة. طبقت هذه العملية لرفع المستوى الاقصى للقدرة البصرية من منطقة الكيلو واط الى منطقة الميكاواط [3].

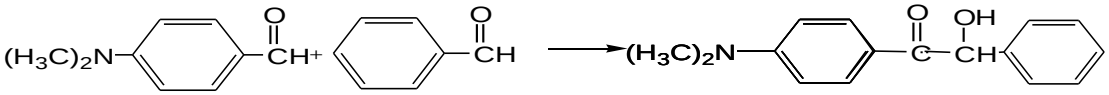
المواد وطرائق العمل :

مزج (0.1) مول من البنزالدهايد الاروماتي و (0.1) مول من4-ثناثي ميثل أمينو الدهايد الاروماتي الثاني مذاب في (35) مل من الكحول الاثيلي اضيف الى هذا المزيج (0.037) مول من سيانيد البوتاسيوم مذاب في (18) مل من الماء المقطر في دورق (250) مل ذو فوهة واحدة ووضع المكثف التصعيدي وسخن المزيج تصعيدياً عند درجة 70c˚ولمدة تتراوح بين (4- 1 ساعة اعتماداً على نوع البنزوين المحضر. وبعدها يبرد المزيج في حمام ثلجي ولمدة نصف ساعة فتظهر بلورات يمرر بخار الماء خلال المحلول للتخلص من الالدهايد الغير متفاعل. بعدها تغسل البلورات بالكحول الاثيلي ثم تعاد البلورة بالايثانول فنحصل على بلورات صفراء

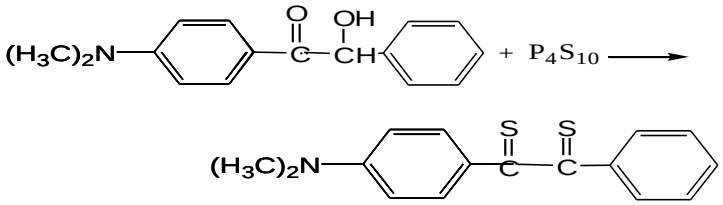
* وزارة العلوم والتكنولوجيا.
** جامعة بغداد – كليةالعلوم – قسم الفيزياء

اللون او بيضاء اللون مائلة الى اللون الاصفرتمثل مادة 4-داي ميثل أمينو بنزوين تم تحضير معقدات BDM-I كما مبين في المخطط (1) اعتماداً على طريقة التحضير الاتية[4].:-

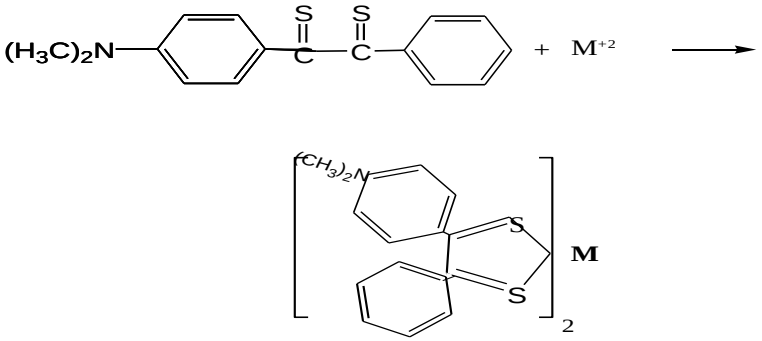
يضاف (0.003mol) من خماسي كبريتيد الفسفور الى محلول مكون من (0.1mol) بنزوين مذاب في (10ml) دايوكسان في دورق دائري سعة (250) مل. ركب مكثف تصعيد ملائم على الدورق وسخن المزيج بخلاط مغناطيسي مجهز بمسخن كهربائي واستمر التسخين لحين تحول لون المزيج الى اللون الاحمر اوقف التفاعل ثم برد المزيج في حمام ثلجي لمدة (15min) انفصلت مادة لزجة ذات لون احمر وفصل المحلول عن المادة اللزجة ثم غسلت المادة اللزجة بالماء المقطر عدة مرات. أضيف الى المادة اللزجة ملح الايون المركزي للمعقد وبكمية (3gm) مذاب في (5ml) من الماء المقطر ثم اضيف (4ml) حامض الهيدروكلوريك المركز وسخن المزيج على حمام مائي مع التحريك لمدة تتراوح بين (30-40) دقيقة. وبتصاعد غاز كبريتيد الهيدروجين بشكل رغوة فوق محلول بني اللون. بعد تبريد المزيج انفصلت مادة لزجة بنية اللون، فصلت المادة اللزجة عن المزيج وغسلت بالماء المقطر عدة مرات. بعد اعادة البلورة نحصل على بلورات خضراء اللون مائلة الى اللون البني. رشحت وجففت في فرن التجفيف عند درجة حرارة (60C°) ولمدة (45min) ، اضيف (10ml) محلول قاعدي لهيدروكسيد الصوديوم وبعيارية (6N) مع مذيب عضوي الى البلورات السابقة وبتسخين المزيج لمدة (20min) وعند درجة حرارة (70 C°) انفصلت طبقتين احداهما عضوية تحتوي على المعقد واخرى مائية فصلت الطبقة العضوية عن المائية وجففت في فرن تجفيف ولمدة زمنية تتراوح (1-1.5) ساعة وكان الناتج عبارة عن بلورات (BDM-I)خضراء اللون, تعاد البلورة لنحصل على بلورات ذات نقاوة عالية المخطط (1) يوضح خطوات التحضير[6,5].



4-dimethyl Amino Bnzoin



Dimethylamino ditho benzoin



Bis(dimethyl amino dithio benzel) M

M=Ni,Pd,Pt

مخطط (1) يمثل خطوات تحضير المعقدات[2]

تشخيص الليكندات المحضرة والمعقدات بطيف الأشعة تحت الحمراء

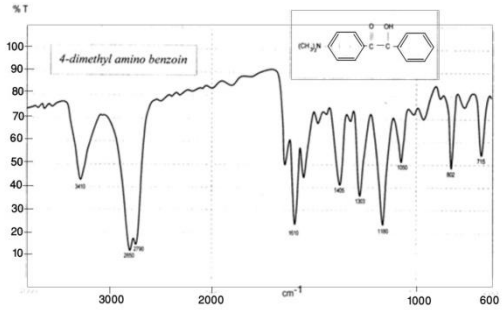
شخصت المواد المحضرة باستخدام جهاز Perkin Elmer FT-IR Spectrophotometer model 1720X

طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب 4 – ثنائي مثيل أمينو بنزوين

اظهرت القياسات الطيفية للاشعة تحت الحمراء للمركب 4-ثنائي مثيل امينو بنزوين حزم الامتصاص الموضحة في الجدول (1). الشكل (1) يوضح طيف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء.

جدول (1) اهم حزم الامتصاص للمركب 4-ثنائي مثيل امينو بنزوين

حزمة الامتصاص (سم)$^{-1}$	المجموعة المهتزة
3410	حزمة الاهتزاز المطي(O-H)
3030	حزمة اهتزاز مط (C-H) الاروماتية
2850 , 2790	حزمة اهتزاز مط (C – H) الاليفاتية
1680	حزمة اهتزاز مط (C=O) لمجموعة الكيتون
1610 , 1585	حزمة اهتزاز مط (C=C) لحلقة البنزين
1405	حزمة اهتزاز مط (C – C) الاليفاتية
1303	حزمة انحناء (C-H) لحلقة البنزين
1050	انحناء مطي N-ph
802	حزمة انحناء C-H لحلقة بنزين ثنائية التعويض
715	حزمة انحناء C-H لحلقة بنزين احادية التعويض



شكل (1) يوضح طيف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء لمركب4 – ثنائي مثيل أمينو بنزوين.

تشخيص المعقد Bis (4-dimethyl amino dithio benzil) (BDM-I)

شخصت معقدBDM-I بدراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) واطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية والقريبة من تحت الحمراء Shimadzu UV-Visible Recording 160 Spectro Photometer UVاجريت الفحوصات الطيفية في المنطقة المرئية والقريبة من تحت الحمراء وقد اظهرت عدد من المعقدات حزمة امتصاص التشبع في المنطقة في المنطقة القريبة من تحت الحمراء وتمثل الانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) للمجموعة الكرموفورية الخاصة بالمعقدات المحضرة وكما موضحة في الجدول (2) التالي لوحظ ان بزيادة العدد الذري للايون المركزي نحصل ازاحة نحو الاطوال الموجية الاقل.

والجدول (2) يعطي أعلى قمم الأمتصاص للمعقدات عند المنطقة القريبة من الحمراء.

جدول (2) يمثل قمم الأمتصاص للصبغات (BDNi-I , BDPd-I , BDPt-I)عند المنطقة القريبة من الحمراء

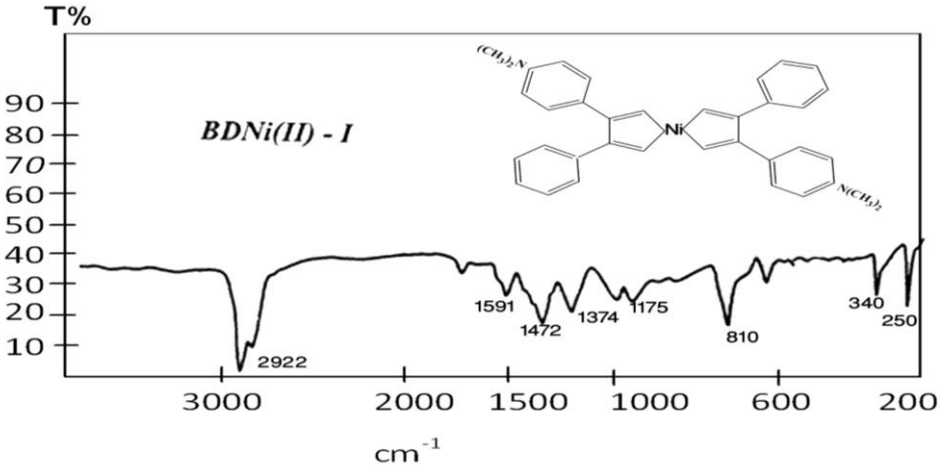
R′, R	λ_{max} BDNi-I (nm)	λ_{max} BDPd-I (nm)	λ_{max} BDPt-I (nm)
R′ = H , R = $N(CH_3)_2$	1056	1048	966

نتائج التحليل الطيفي للاشعة تحت الحمراء لهذه المعقدات وكما مبين في الجدول (3).

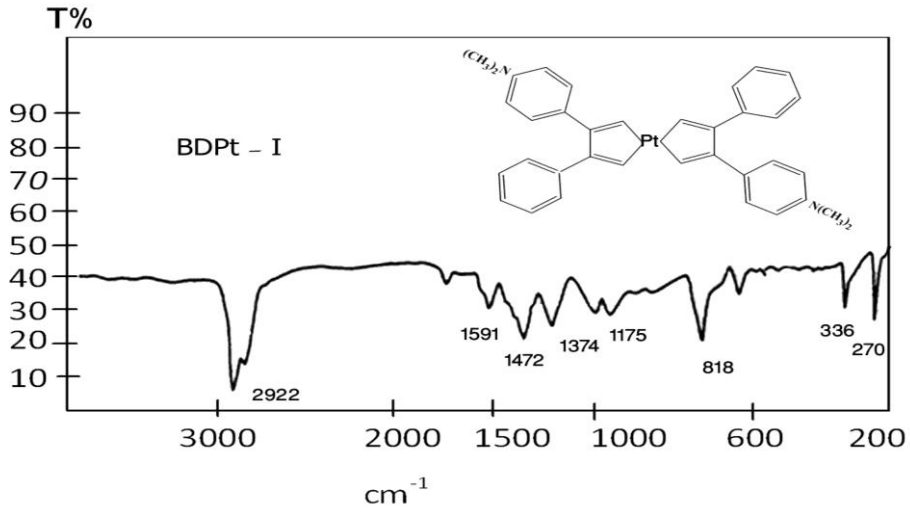
والأشكال(2) ,(3), (4) تمثل طيف الأمتصاص للمعقدات عند المنطقة FTIR

جدول (3) حزم الامتصاص لمعقد BDM-I

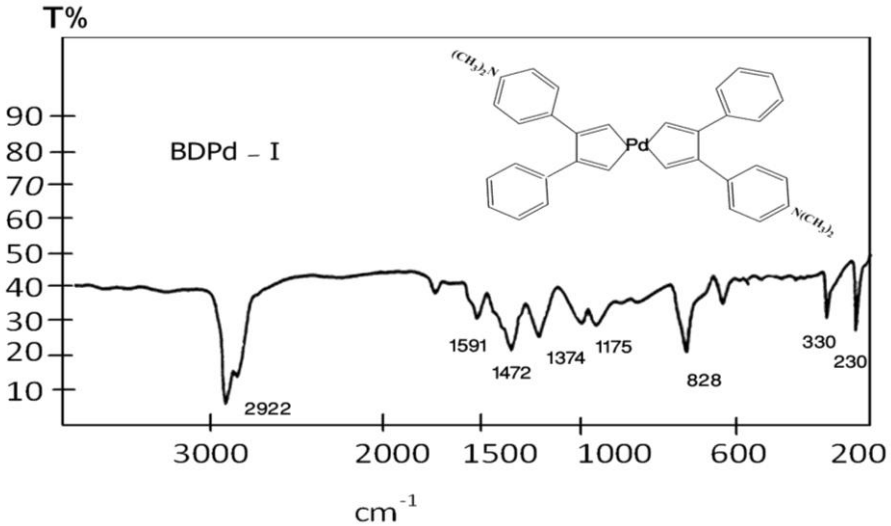
حزمة الامتصاص (سم)$^{-1}$	المجموعة المهتزة
3000	حزمة الاهتزاز ألمطي (C-H) ألاروماتية
2900	حزمة الاهتزاز ألمطي (C-H) الاليفاتية
1592-1600	حزمة الاهتزاز ألمطي (C=C) ألاروماتية
1472	حزمة الاهتزاز ألمطي (C=C) الكيليتية
1210, 1175	حزمة الانحناء (C-H) ألاروماتية
810	حزمة الاهتزاز ألمطي للآصرة (C-S)
320-360	حزمة الاهتزاز ألمطي للآصرة (S – M)
220 – 250	حزم انحناء(S –M)



شكل (2) يوضح طيف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء لمركبBDNi-I



شكل (3) يوضح طيف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء لمركبBDPt-I



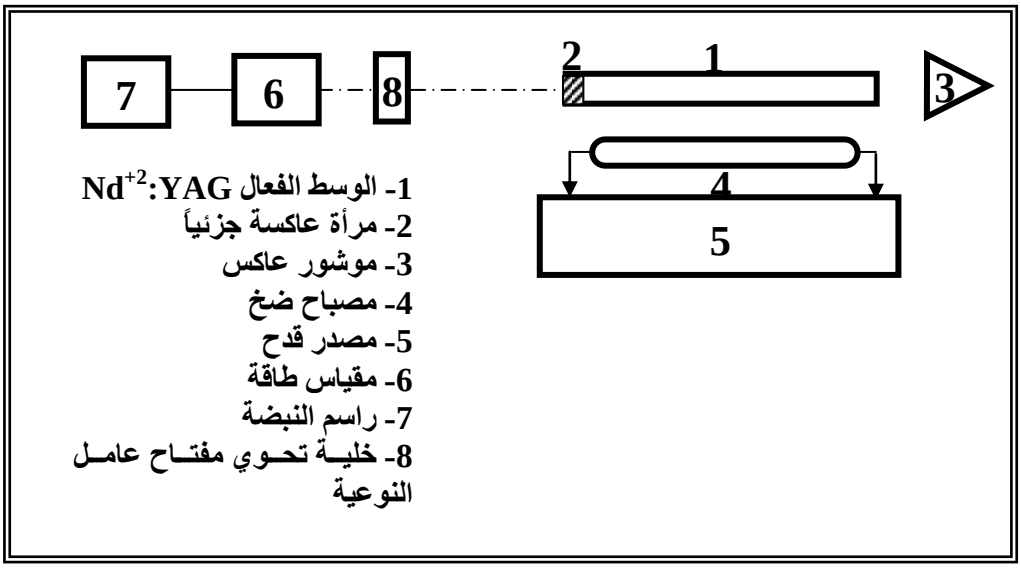
شكل (4) يوضح طيف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء لمركبBDPd-I

(3)تضمين الصبغات داخل التجويف الليزري[8,7]

نظراً لامتلاك الصبغات (BDNi-I , BDPd-I , BDPt-I) حزم امتصاص تشبع عند المناطق التالية

(1056 , 1048 , 966 nm) على التوالي القريبة من الطول الموجي لليزر Nd^{+2}:YAG و Nd^{+2}:Glass الباعث للطول كما موضح بالجدول (4)

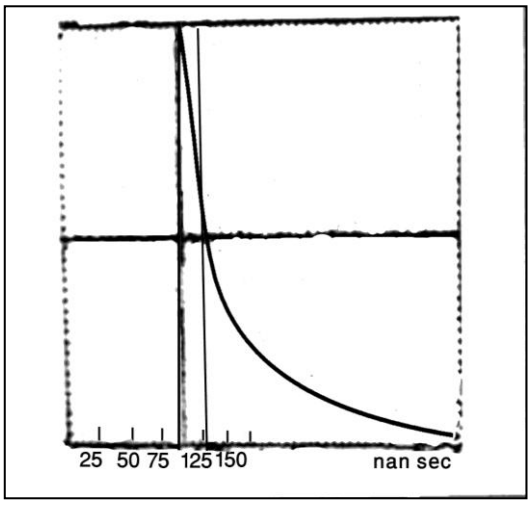
المـوجي (1060 nm) ضـمنت هـذه الصـبغات الثلاثة المذابة في مذيبات عضوية بشكل سائل داخل خليـة داخـل التجويـف الليـزري حيـث تـزداد عمليـة الضخ العكسي للوسط الليزري مما يؤدي إلـى توليد نبضات ليزرية بأمد نبضـة ليزريـة ذات امد قصـير جداً بوحـدة النـانو ثانيـة (38,44,50nano sec) علـى التـوالي وقـدرة عاليـة نسـبة إلـى أمـد النبضـة الليزرية بالتشغيل الحر 35µsec free running.



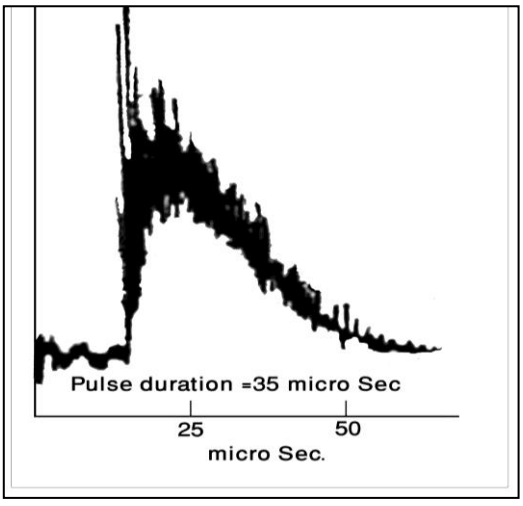
شكل(5) التالي يوضح منظومة ليزر النيوديميوم – ياك

وقـد سـجلت النبضـة الليزريـة بأسـتخدام الصبغات (BDNi-I , BDPd-I , BDPt-I) المذابة في الدايوكسان نبضات ذات امد قصير جداً بوحـدة nanosecond كمـا بالأشـكال(7,8,9)

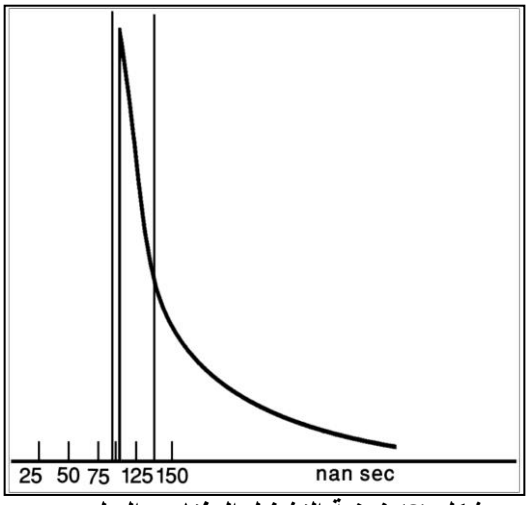
مقارنـة بالتشـغيل الحـر ذات امـد النبضـة 35 µsec كما بالشكل(6) وبذلك يكون المبدأ قد تحقق مفتـاح عامل النوعية.



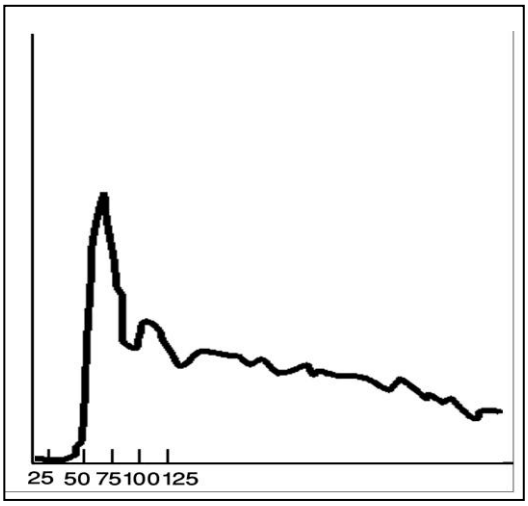
شكل (7) نبضة التشغيل المفتاحي السلبي باستخدام صبغة BDNi-I مذابتاً بالدايوكسان.



شكل (6) نبضة التشغيل الحر لليزر نيديميوم - ياك



شكل (8) نبضة التشغيل المفتاحي السلبي باستخدام صبغة BDPd-I مذابتاً بالدايوكسان.



شكل (9) نبضة التشغيل المفتاحي السلبي باستخدام صبغة BDPt-I مذابتاً بالدايوكسان.

كما موضح في الجدول (4) لوحظ ان قدرة النبضة في التشغيل الحر اقل بكثير من قدرة النبضات الناتجة عن تضمين الصبغات وبذلك تحقق مبدأ مقتاح عامل النوعية لهذه الصبغات، ويلاحظ أيضاً أن أمد النبضة باستخدام الصبغتان هو أكثر منها باستخدام الصبغة BDNi-I مذابة في نفس المحلول وفي نفس التركيز لصبغات السابقة [9]

جدول (4) يمثل قيم طاقة وآمد وقدرة النبضة في حالة المسار الحر وبتضمين الصبغات

Free Running			BDNi-I			BDPd-I			BDPt-I			Conc. 2×10^{-3} (M)
E (mJ)	**τ (μsec)**	P=E/τ (mJ/μsec)	E (mJ)	τ (nsec)	P=E/τ (mJ/μsec)	E (mJ)	τ (nsec)	P=E/τ (mJ/μsec)	E (mJ)	τ (nsec)	P=E/τ (mJ/μsec)	
125	**37**	3.378	59	38	1552.6	48.8	44	1090	51.3	50	1026	Dioxan

المناقشة:

نظراً لامتلاك الصبغات (BDNi-I , BDPd-I , BDPt-I) حزم امتصاص تشبع قريبة من (1060 nm) عند الاطوال الموجية (1056 , 966nm , 1048) على التوالي ضمنت داخل التجويف الليزري لليزر Nd^{+2}:YAG الباعث للطول الموجي (1060 nm). ومقارنة قدرة وآمد النبضة عند التشغيل الحر مع قدرة وآمد النبضات عند تضمين الصبغات كما موضح في الجدول (4) لوحظ ان قدرة النبضة في التشغيل الحر اقل بكثير من قدرة النبضات الناتجة عن تضمين الصبغات وبذلك تحقق مبدأ مقتاح عامل النوعية لهذه الصبغات، ويلاحظ أيضاً أن أمد النبضة باستخدام الصبغتان BDPt-I , BDPd-I هو أكثر منها باستخدام الصبغة BDNi-I مذابة في نفس المذيب وفي نفس التراكيز [9] .

درس أهم العوامل المؤثرة على الزحزحة الطيفية ومنها:

الأيون العدد الذري المركزي من حيث قوة منح الكثافة الالكترونية حيث لوحظ تأثير الأيون المركزي لمعقدات ذات ليكندات ذات قوة منح كثافة الكترونية ثابتة ,حضرت معقدات بأستخدام ايونات لنفس المجموعة هي2+Ni ,2+Pd ,2+Pt لنفس الليكندات ,حدثت زحزحة طيفية نحو الأطوال الموجية الأقصرعند الأنتقال عموديا ضمن الزمرة ويمكن تفسير ذلك بأعتبار أيون Pt^{+2} أثقل من Pd^{+2}وهذا أثقل من Ni^{+2} وبذلك تكون الطاقة الازمة لرفع معقد BDPt-I الى المستويات المتهيجة أكبر فتظهر حزمة الأمتصاص عند الطول الموجي الأقصر أما معقدBDNi-I فيظهر عند الطول الموجي الأطول.

الاستنتاج:

نظراً لاهمية النبضات الليزرية ذات القدرة العالية في المجالات العلمية لازالت هذه العملية في طريقها الى التطور ونخص هنا طريقة

مفتاح عامل النوعية السلبي ذو عملية تشغيل غير معقدة تتضمن استخدام مواد ماصة مشبعة. تم تطوير العمل في هذا المجال والاعتماد على طريقة تحضير سلسلة من معقدات الدايثين تعمل كمفتاح عامل نوعية لليزرات الحالة الصلبة في متن هذا البحث لكونها معقدات ذات حزم امتصاص رنينية قريبة من الاطوال الموجيه المنبعثة من هذه الليزرات. كذلك يمكن اعتماد هذه الطريقة لتحضير صبغات ماصة مشبعة عند اطوال موجية محددة اعتماداً على نوع الايون المركزي والمجاميع المعوضة على حلقة البنزين لليكاند. ولموائمة مواقع حزم الامتصاص الرنينية مع الاطوال الموجيه لليزرات اعتماداً على اختيار المذيب المناسب وبتراكيز محددة.

المصادر:

1.Ishchenko. A. A. 1998. "Progress in Inorganic Chemistry, Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications" Theor. Exp. Chem.N. 34,pp 191-195

2.Kulinich] A. V., Derevyanko N. . Ishchenko. A., A. A 2007. "Reaction of Piphenylacetylene with Ni Sulfides". J. Photochem. Photobiol., A,V. 188,pp 207-212. Ishchenko.] A. A1994." Structure and Spectral, Luminescent Properties of Polymethine Dyes" (in Russian), Naukova Dumka

4., Kiev.Davidenko] N. A. Ishchenko, A. A.. 2002. "Metal 1,2-Dithiolene and Related Complexes". Theor. Exp. Chem.N. 38, pp 88-92.

5.Strohrieg] P. l. Grasuleviciu. J. Vs, 2002. "1,2-Dithiolene Ligands and Related Selenium and Tellurium Compounds".. Adv. Mater. N.14, pp1439-1442

6.Studzinsky, S., Syromyatnikov. V., Ishchenko. A., . Derevyanko, Ya. N., Vertsimakha. A. 2005"Metal Complexes Derived from cis-1,2-Dicyano-1,2-Ethylenedithiolate and Bis(trifluoromethyl)-1,2-Dithiete"".. Nonlinear Opt., Quant. Opt,V. 33,pp 151-157.

7.Bezrodnyi. V2009 "Highly efficient passive Q switches for a neodymium laser based on thiopyrylotricarbocyanine dyes" Quantum Electron.N. 39 pp,79-83

8. Fenenko. L. I, Ishchenko. A. A., Verbitsky,A, Vertsimakha B. Ya. I. 2005"Syntheses, and Crystal Structures of Indium Complexes" _ Mol. Cryst. Liq. Cryst.v. 42, pp157-164.

9.Bezrodnyi. V. I., Ishchenk. A. A. 2002. "Structure and Spectral, Luminescent Properties of Polymethine Dyes". Opt. Laser Technol. N.34, pp7-14

Study The effect of central ion to the dithene complexes on spectral shifting of saturable absorber band

*Ashwaq .A.jabor** *Afrah.A.jaber*** *Morooj.A.Abood**
*Ahmed A.Ali ** *Elham.H.Nassir**

*Ministry of Science and Technology
**Department of physics , University of Baghdad

Abstract:

In this work dithine complexes prepared from dithiol benzil ligand and central ion to the Ni,Pd,Pt, element the ligand and complexes have been investigated using FTIR spectrophotometer and uv-vis-NIR spectral reigns show higher intensity represents the π-π* transition in the chromopher cycle .These absorption which appear in visible and near IR spectral regions ,According to the complexes of one group ,the spectral shifting due to the change of central ion has been found to be related to atomic number of central ion .This shifting is increased while decreasing the central ion atom number These complexes have been implemented in Nd^{+2}:YAG cavity because each posses resonant absorption band near Nd^{+2}:YAG, Nd^{+2}:Glass emitting at (1060nm). pulse duration measured to complexes dissolved in dioxin ($2*10^{-3}$M) is very short compared with free running pulse duration ,therefore the complexes work as Q-switch to the NIR lasers.