

دراسة تأثير الايون المركزي لمعقدات الدايتين 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 الدايتين للبيكاند الدايتول بنزيل وايون مركزي لعناصر Ni, Pd, Pt ثم شخصت المعقدات المحضرة بمطياف FTIR ومطياف uv-Vis-NIR حيث أظهرت حزمة امتصاص بشدة عالية والتي تعود إلى الانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) 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. ونظراً لامتلاك الصبغات المحضرة حزم امتصاص تشبع عند المنطقة القريبة من (1060nm) والتي تمثل حزمة انبعاث لليزر Nd⁺²:YAG وNd⁺²:Glass ضمن الصبغات داخل تجويف منظومة ليزر Nd⁺²:YAG وأجريت قياسات لحساب أمد النبضة للصبغات مذابة بدايوكسان وبتركيز ($2 \times 10^{-3} M$) وتم الحصول على نبضة ليزرية بأمد قصير مقارنة بالتشغيل الحر وبذلك عملت هذه الصبغات كمفتاح عامل نوعية لليزرات القريبة من الحمراء.

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

المقدمة:

الاشعة الساقطة عليها وخصوصاً عند المستويات الطاقة 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 الميكرواوط [3].

نظراً للخصائص الطيفية لمعقدات الدايتين التي تتميز بها عن بقية المعقدات حيث تمتلك حزم امتصاص في المنطقة القريبة من تحت الحمراء والتي تعود الى الانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ للاواصر C=S و C=C للمجموعة الكروموفورية لمعقدات الدايتين مثل معقدات ثنائي ثايول بنزيل المعوضة وثلاثي ثايوبنزيل المعوضة وغيرها من معقدات الدايتين [1]. فالخواص الطيفية لبعض معقدات الدايتين ملائمة جداً لاستخدامها لمجموعة اصباغ ماصة مشبعة تعمل كمفتاح عامل نوعية لاطول 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 جهود الباحثين في تحضير صبغات الدايتين ذات صفة الامتصاص حد التشبع [2].

المواد وطرائق العمل :

مزج (0.1) مول من البنزالدهايد الاروماتي و (0.1) مول من 4-ثنائي ميثيل أمينو الدهايد الاروماتي الثاني مذاب في (35) مل من الكحول الايثيلي 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 التصيدي وسخن المزيج تصعيداً 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 الايثيلي ثم تعاد البلورة بالايثانول فنحصل على بلورات صفراء

تتميز الماصة المشبعة بخاصية امتصاص غير خطي يتناقض مع زيادة شدة الضوء الساقط عليها والذي يؤدي إلى إشباع المستوي المثييج 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

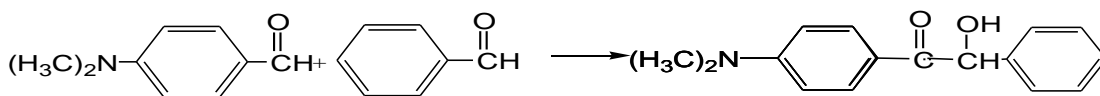
* وزارة العلوم والتكنولوجيا.

** جامعة بغداد - كلية العلوم - قسم الفيزياء

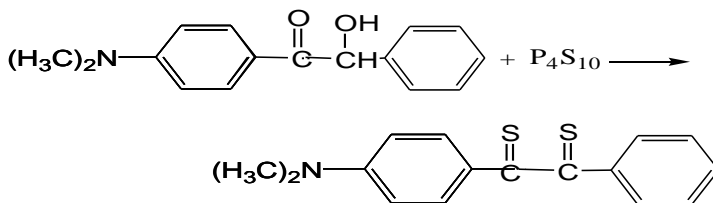
وبتصاعد غاز كبريتيد الهيدروجين بشكل رغوة فوق محلول بني اللون. بعد تبريد المزيج انفصلت مادة لزجة بنية اللون، فصلت المادة اللزجة عن المزيج وغسلت بالماء المقطر عدة مرات. بعد اعادة البلورة نحصل على بلورات خضراء اللون مائلة الى اللون البني. رشحت وجففت في فرن التجفيف عند درجة حرارة (60°C) ولمدة (45min) ، اضيف (10ml) محلول قاعدي لهيدروكسيد الصوديوم وبعياريية (6N) مع مذيب عضوي الى البلورات السابقة وبتسخين المزيج لمدة (20min) وعند درجة حرارة (70°C) انفصلت طبقتين احدهما 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- [خضراء اللون، تعاد البلورة لنحصل على بلورات ذات نقاوة عالية المخطط (1) يوضح خطوات التحضير [6,5].

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

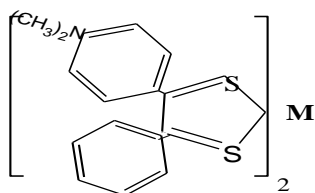
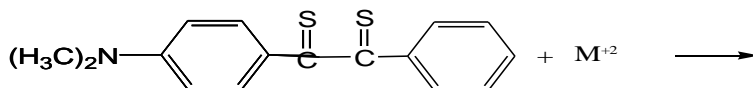
يضاف (0.003mol) من خماسي كبريتيد الفسفور الى محلول مكون من (0.1mol) بنزوين مذاب في (10ml) دايوكسان في دورق دائري سعة (250) مل. ركب مكثف تصعيد ملائم على الدورق وسخن المزيج بخلاط مغناطيسي مجهز بمسخن كهربائي واستمر التسخين لحين تحول لون المزيج الى اللون الاحمر اوقف التفاعل ثم برد المزيج في حمام ثلجي لمدة (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.



4-dimethyl Amino Benzoin



Dimethylamino dithio benzoin



M=Ni, Pd, Pt

Bis(dimethyl amino dithio benzol) M

مخطط (1) يمثل خطوات تحضير المعقدات [2]

Spectro Photometer UV اجريت الفحوصات الطيفية في المنطقة المرئية والقريبة من تحت الحمراء وقد اظهرت عدد من المعقدات حزمة امتصاص التشعب في المنطقة في المنطقة القريبة من تحت الحمراء وتمثل الانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) للمجموعة الكروموفورية 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 قيم الأمتصاص للمعقدات عند المنطقة القريبة من الحمراء.

جدول (2) يمثل قيم 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

المجموعة المهتزة	حزمة الامتصاص (سم ⁻¹)
حزمة الاهتزاز المطي (C-H) الأروماتية	3000
حزمة الاهتزاز المطي (C-H) الأليفاتية	2900
حزمة الاهتزاز المطي (C=C) الأروماتية	1592-1600
حزمة الاهتزاز المطي (C=C) الكيلينية	1472
حزمة الانحناء (C-H) الأروماتية	1210, 1175
حزمة الاهتزاز المطي للأصرة (C-S)	810
حزمة الاهتزاز المطي للأصرة (S - M)	320-360
حزم انحناء (S-M)	220 - 250

تشخيص الليكندات المحضرة والمعقدات بطيف الأشعة تحت الحمراء

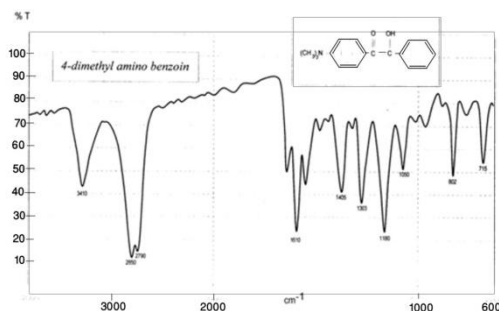
شخصت المواد المحضرة باستخدام جهاز Perkin Elmer FT-IR Spectrophotometer model 1720X

طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب 4 - ثنائي مثيل أمينو بنزوين

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

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

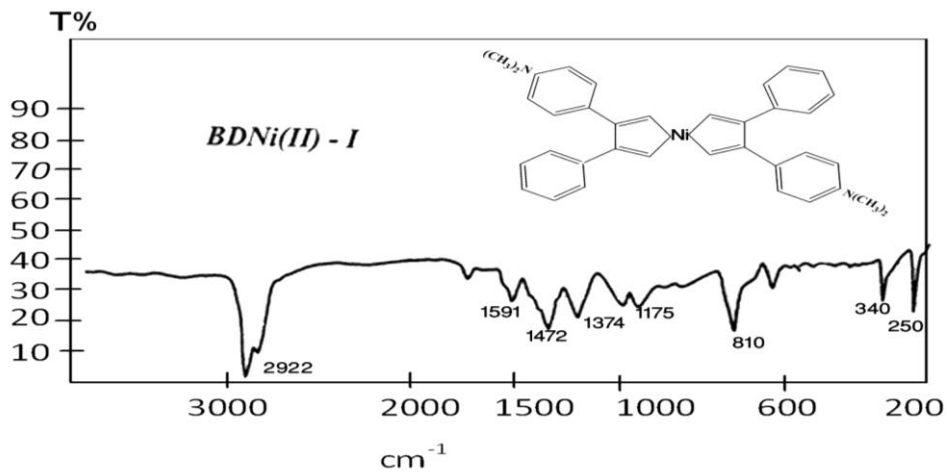
المجموعة المهتزة	حزمة الامتصاص (سم ⁻¹)
حزمة الاهتزاز المطي (O-H)	3410
حزمة اهتزاز مط (C-H) الأروماتية	3030
حزمة اهتزاز مط (C-H) الأليفاتية	2850, 2790
حزمة اهتزاز مط (C=O) لمجموعة الكينون	1680
حزمة اهتزاز مط (C=C) لحلقة البنزين	1610, 1585
حزمة اهتزاز مط (C-C) الأليفاتية	1405
حزمة انحناء (C-H) لحلقة البنزين	1303
انحناء مطي N-ph	1050
حزمة انحناء C-H لحلقة بنزين ثنائية التعويض	802
حزمة انحناء C-H لحلقة بنزين احادية التعويض	715



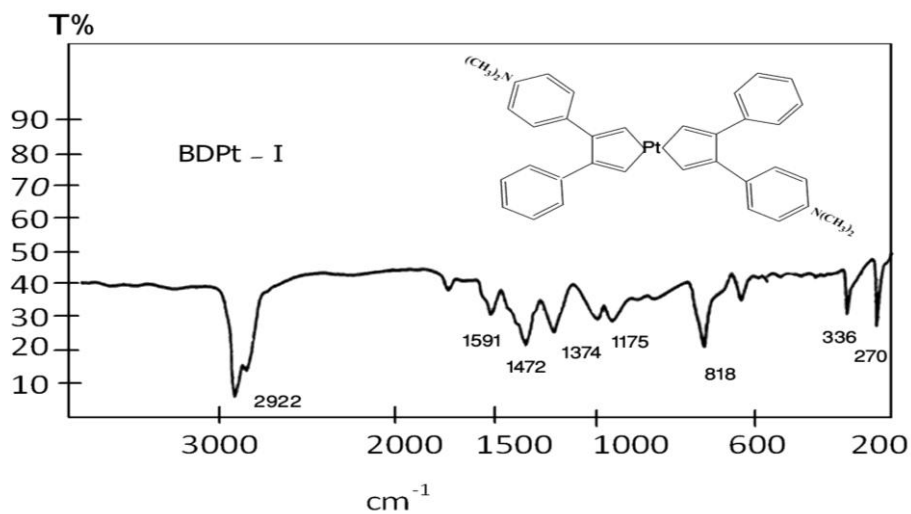
شكل (1) يوضح طيف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء لمركب 4 - ثنائي مثيل أمينو بنزوين.

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

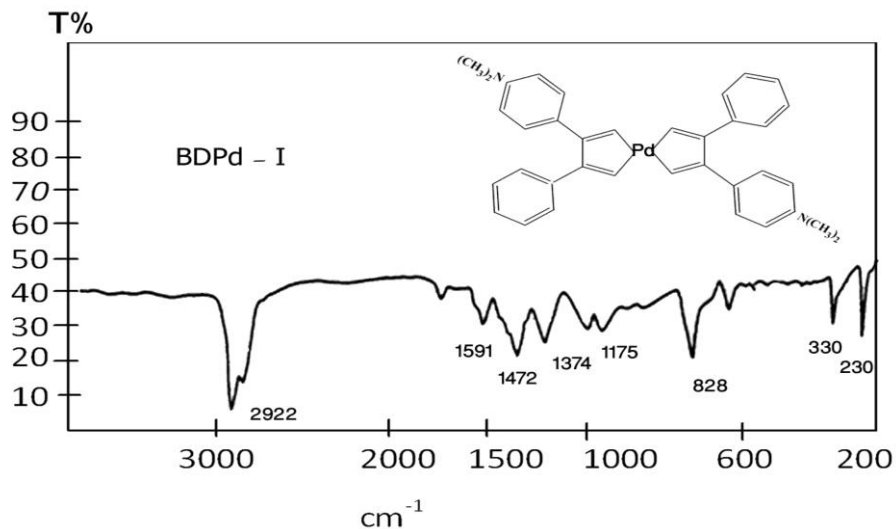
شخصت معقد BDM-I بدراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) واطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية والقريبة من تحت الحمراء Shimadzu UV-Visible Recording 160



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



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



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

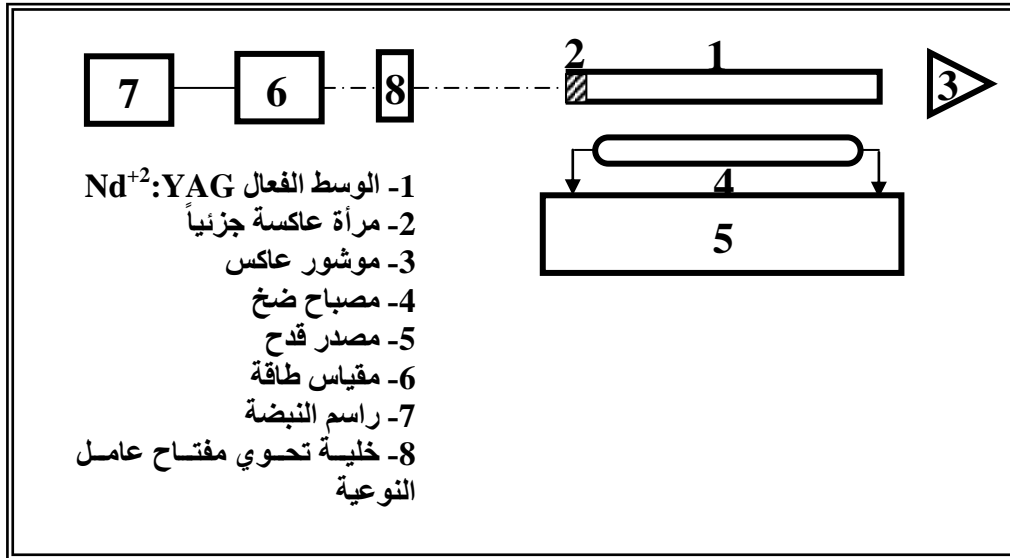
الموجي (1060 nm) ضمنت هذه الصبغات الثلاثة المذابة في مذيبات عضوية بشكل سائل داخل خلية داخل التجويف الليزري حيث تزداد عملية الضخ العكسي للوسط الليزري مما يؤدي إلى توليد نبضات ليزرية بأمد نبضة ليزرية ذات امد قصير جداً بوحدة النانو ثانية (38,44,50nano sec) على التوالي وقدرة عالية نسبة إلى أمد النبضة الليزرية بالتشغيل الحر 35µsec free running.

(3)تضمن 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:Glass و Nd⁺²:YAG الباعث للطول

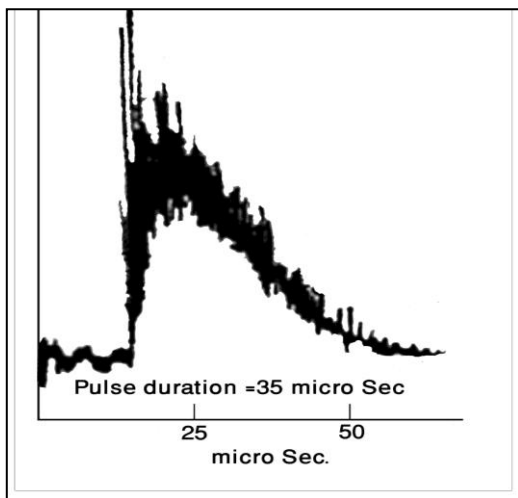
كما موضح بالجدول (4)



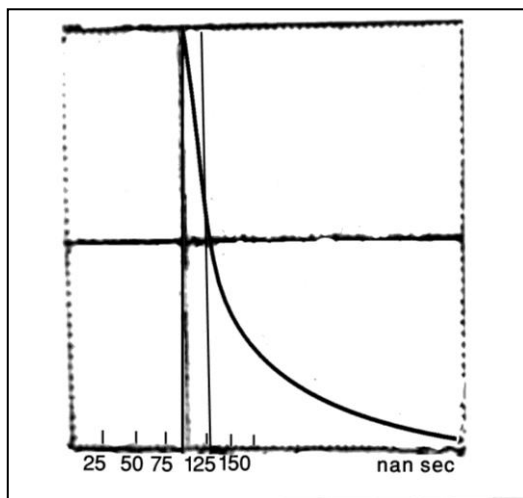
شكل (5) التالي يوضح منظومة ليزر النيوديميوم - ياك

مقارنة بالتشغيل الحر ذات امد النبضة 35 µsec كما بالشكل (6) وبذلك يكون المبدأ قد تحقق مفتاح عامل النوعية.

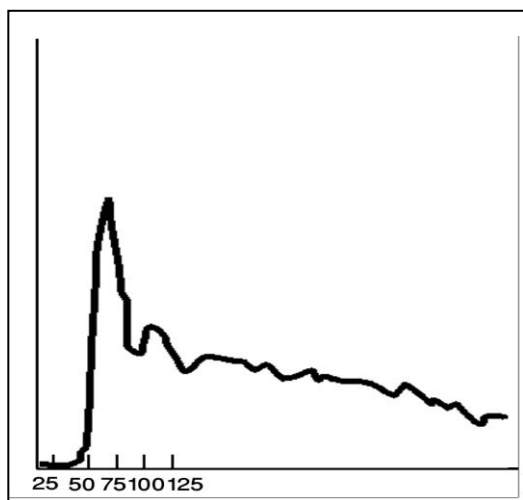
وقد سجلت النبضة الليزرية باستخدام الصبغات (BDNi-I , BDPd-I , BDPt-I) المذابة في الداويكسان نبضات ذات امد قصير جداً بوحدة nanosecond كما بالأشكال (7,8,9)



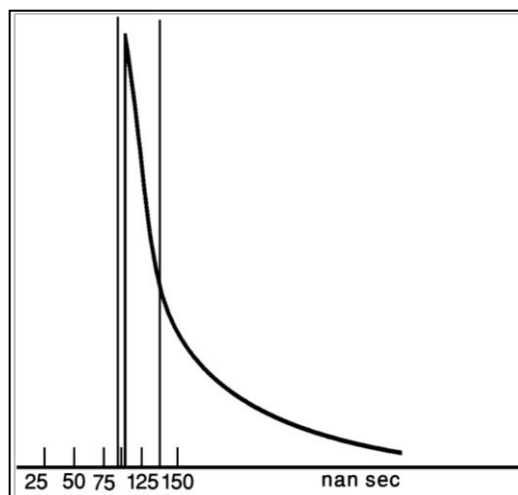
شكل (6) نبضة التشغيل الحر لليزر نيديميوم - ياك



شكل (7) نبضة التشغيل المفتاحي السليبي باستخدام صبغة BDNi-I مذاباً بالداويكسان.



شكل (9) نبضة التشغيل المفتاحي السليبي باستخدام صبغة BDPt-I مذاباً بالدايوكسان.



شكل (8) نبضة التشغيل المفتاحي السليبي باستخدام صبغة BDPd-I مذاباً بالدايوكسان.

أن أمد النبضة باستخدام الصبغتان هو أكثر منها باستخدام الصبغة BDNi-I مذابة في نفس المحلول وفي نفس التركيز لصبغات السابقة^[9]

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

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

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

الأيون العدد الذري المركزي من حيث قوة منح الكثافة الالكترونية حيث لوحظ تأثير الأيون المركزي لمعدلات ذات ليكنادات ذات قوة منح كثافة الكترونية ثابتة، حضرت معدلات باستخدام ايونات لنفس المجموعة هي $Pt+2$, $Pd+2$, $Ni+2$ لنفس الليكنادات، حدثت زحزحة طيفية نحو الأطوال الموجية الأقصر عند الأنتقال عمودياً ضمن الزمرة ويمكن تفسير ذلك باعتبار أيون Pt^{+2} أثقل من Pd^{+2} وهذا أثقل من Ni^{+2} وبذلك تكون الطاقة اللازمة لرفع معد $BDPt-I$ الى المستويات المثيجة أكبر فتظهر حزمة الأمتصاص عند الطول الموجي الأقصر أما معد $BDNi-I$ 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

المناقشة:

نظراً لامتلاك الصبغات (BDNi-I, BDPd-I, BDPt-I) حزم امتصاص تشبع قريبة من (1060 nm) عند الأطوال الموجية (1056, 966nm, 1048) على التوالي ضمن داخل التجويف الليزري لليزر $Nd^{+2}:YAG$ الباعث للطول الموجي (1060 nm). ومقارنة قدرة وأمد النبضة عند التشغيل الحر مع قدرة وأمد 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 BDPd-I, BDPt-I هو أكثر منها باستخدام الصبغة BDNi-I مذابة في نفس المذيب وفي نفس التراكيز^[9].

درس أهم العوامل المؤثرة على الزحزحة الطيفية ومنها:

- 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. I. 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

مفتاح عامل النوعية السليبي ذو عملية تشغيل غير معقدة تتضمن استخدام مواد ماصة مشبعة. تم تطوير العمل في هذا المجال والاعتماد على طريقة تحضير سلسلة من معقدات الدايتين 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 Phiphenylacetylene 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

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 dithene 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 regions show higher intensity represents the π - π^* transition in the chromophore 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 possesses 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.