

*Study of Vibrational Levels of  
(Rhodamine 7 G, Rhodamine B,  
Pyronine G, Flurescein) Dyes by  
Using (FT-IR) Spectrum*

*A Thesis Submitted by  
ABBAS HASSAN RAHEEM A. N.  
B.Sc. Physics – University of Babylon*

To  
The Council of the College of Science at the  
University of Babylon in Partial Fulfillment of  
the Requirements of the Degree of Master  
Science in Physics

*May ٢٠٠٥*

*Moharm ١٤٢٦*

دراسة المستويات التذبذبية للصبغات  
(رودامين G<sup>6</sup> و رودامين B وبايرونين G  
وفلورسين) باستخدام طيف الأشعة تحت  
الحمراء (FT.IR)

رسالة تقدم بها  
عباس حسن رحيم  
بكالوريوس علوم فيزياء

إلى  
مجلس كلية العلوم - جامعة بابل  
وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء

بإشراف

الدكتور  
لازم حسن عبود

الدكتور  
ياسين حسن كاظم

محرم ١٤٢٦

آذار ٢٠٠٥ م

# الفصل الأول

## مقدمة عامة

الفصل الثاني

الجزء النظري

# الفصل الثالث

## طرائق الحسابات

## الفصل الرابع

### النتائج والمناقشة

## بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اللَّهُ لَا إِلَهَ إِلَّا هُوَ الْحَيُّ الْقَيُّومُ لَا تَأْخُذُهُ سِنَّةٌ وَلَا  
نَوْمٌ لَهُ مَا فِي السَّمَوَاتِ وَمَا فِي الْأَرْضِ مَنْ ذَا  
الَّذِي يَشْفَعُ عِنْدَهُ إِلَّا بِإِذْنِهِ يَعْلَمُ مَا بَيْنَ أَيْدِيهِمْ  
وَمَا خَلْفَهُمْ وَلَا يُحِيطُونَ بِشَيْءٍ مِنْ عِلْمِهِ إِلَّا بِمَا  
شَاءَ وَسِعَ كُرْسِيُّهُ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ وَلَا يَئُودُهُ  
حِفْظُهُمَا وَهُوَ الْعَلِيُّ الْعَظِيمُ (٢٥٥)

صدق الله العلي العظيم

البقرة: ٢٥٥

## الإهداء

إلى من بدد الظلام بنور رسالته وأنار جوانب الرحمة لكل شيء حي

### النبي محمد (ص)

إلى من رعاني بحب ووفاء وعلمي الحقيقة لمواجهة الحياة

والدي العزيز ... إحساناً

إلى من جعل الجنة تحت أقدامها ... والنبع الذي لا ينضب

والدتي الحنون ... إكراماً

إلى القلب الذي أفاض على قلبي كل الحب ... وشاركني عناء الدرب

زوجتي ... إخلاصاً

إلى الشموع التي أضاءت لنا طريق الحياة

أساتذتي ... وفاءً

إلى القلب النقي الذي حمل الحب والوفاء

أخي فلاح ... اعتزازاً

إلى كل نبضة من نبضات قلبي

أبنائي وبق ... موسى ... حباً

أهدي لهم ثمرة جهدي المتواضع هذا

## شكر وتقدير

بعد الحمد والشكر لله الذي أعانني على إعداد هذه الرسالة، يسعدني وأنا أنتهي من وضع اللمسات الأخيرة في هذه الرسالة أن أقدم فائق شكري وتقديري وجل احترامي وعظيم امتناني إلى أساتذتي الفاضلين الدكتور لازم حسن عبود والدكتور ياسين حسن لافتراحهما موضوع البحث وما بذلا من جهد وما قدما لي من عون وتوجيهات علمية قيمة أنارت لي الطريق وسهلت لي كل عسير بعد تسهيل الله عزَّ وجل وعونه ورحمته.

وأقدم فائق شكري وتقديري وجل احترامي إلى الأستاذ الفاضل الدكتور مثنى عبد الجبار شنشل الذي كان مثلاً للأستاذ المقتر. وأسجل شكري وتقديري إلى عمادة كلية العلوم/ جامعة بابل ورئاسة قسم الفيزياء، وأتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ القدير الدكتور طالب هادي قدوري رئيس قسم الفيزياء.

وأرى من الوفاء أن أقدم شكري الجزيل إلى أساتذتي الأعزاء لما بذلوه من جهود وأخص بالذكر الدكتور أحمد محمود عبد اللطيف معاون عميد كلية العلوم للشؤون العلمية لتوجيهاته القيمة ولتسهيله جميع الأمور الإدارية. وأتوجه بالشكر الجزيل إلى جميع أساتذة وموظفي كلية العلوم للبنات/ جامعة بابل.

وأشكر طلبة الدراسات العليا/دكتوراه جامعة بغداد قسم الكيمياء وأخص الدكتور حسن هادي الذي كان لنفاذ بصيرته وسداد آراءه أبلغ الأثر في تذليل العقبات وتسهيل مهمة البحث.

وأقدم بوافر الشكر والتقدير إلى الأخوات العاملات في المكتبة المركزية في جامعة بابل. ولا يفوتني أن أتقدم بخالص امتناني إلى الست سهى والست سهير أسأل الله أن يجعل كل عسرهم يسرا وأن يوفقهم لما يحبه ويرضاه.

وأخيراً أتمنى كل الخير والسعادة والموفقية إلى كل طلبة الدراسات العليا/ ماجستير قسم الفيزياء وإلى كل من مد لي يد العون والمساعدة. ونسأل الله تعالى أن يأخذ بأيدينا إلى تحقيق الخير إلى أمتنا الإسلامية ...

عباس

## الإهداء

إلى من بدد الظلام بنور رسالته وأنار جوانب الرحمة لكل شيء حي

### النبي محمد (ص)

إلى من رعاني بحب ووفاء وعلمني الحقيقة لمواجهة الحياة

والذي العزيز ... إحصاناً

إلى من جعل الجنة تحت أقدامها ... والنبع الذي لا ينضب

والدتي الحنون ... إكراماً

إلى القلب الذي أفاض على قلبي كل الحب ... وشاركني عناء الدرب

زوجتي ... إخلاصاً

إلى الشموع التي أضاءت لنا طريق الحياة

أساتذتي ... وفاءاً

إلى القلب النقي الذي حمل الحب والوفاء

أخي فلاح ... اعتزازاً

إلى كل نبضة من نبضات قلبي

أبنائي وبق ... موسى ... حباً

أهدي لهم ثمرة جهدي المتواضع هذا

## شكر وتقدير

بعد الحمد والشكر لله الذي أعانني على إعداد هذه الرسالة، يسعدني وأنا أنتهي من وضع اللمسات الأخيرة في هذه الرسالة أن أقدم فائق شكري وتقديري وجل احترامي وعظيم امتناني إلى أساتذتي الفاضلين الدكتور لازم حسن عبود والدكتور ياسين حسن لاقتراحهما موضوع البحث وما بذلا من جهد وما قدما لي من عون وتوجيهات علمية قيمة أنارت لي الطريق وسهلت لي كل عسير بعد تسهيل الله عز وجل وعونه ورحمته.

كما أقدم فائق شكري وتقديري وجل احترامي إلى الأستاذ الفاضل الدكتور مثنى عبد الجبار شنشل الذي كان مثلاً للأستاذ المقتدر. كما أسجل شكري وتقديري إلى عمادة كلية العلوم/ جامعة بابل ورئاسة قسم الفيزياء وأتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ القدير الدكتور طالب هادي قدوري رئيس قسم الفيزياء.

وأرى من الوفاء أن أقدم شكري الجزيل إلى أساتذتي الأعزاء لما بذلوه من جهود وأخص بالذكر الدكتور أحمد محمود عبد اللطيف معاون عميد كلية العلوم للشؤون العلمية لتوجيهاته القيمة ولتسهيله جميع الأمور الإدارية. كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى جميع أساتذة وموظفي كلية العلوم للبنات/ جامعة بابل.

كما أشكر طلبة الدراسات العليا/دكتوراه جامعة بغداد قسم الكيمياء وأخص الدكتور حسن هادي والذي كان لنفاذ بصيرته وسداد آراءه أبلغ الأثر في تذليل العقبات وتسهيل مهمة البحث.

كما أتقدم بوافر الشكر والتقدير إلى الأخوات العاملات في المكتبة المركزية في جامعة بابل. ولا يفوتني أن أتقدم بخالص امتناني إلى الست سهى والست سهير أسأل الله أن يجعل كل عسرهم يسرا وأن يوفقهم لما يحبه ويرضاه.

وأخيراً أتمنى كل الخير والسعادة والموفقية إلى كل طلبة الدراسات العليا/ ماجستير قسم الفيزياء وإلى كل من مد لي يد العون والمساعدة. ونسأل الله تعالى أن يأخذ بأيدينا إلى تحقيق الخير إلى أمتنا الإسلامية ...

عباس

# a

## قرار المشرفين على الرسالة

نشهد أن إعداد هذه الرسالة الموسومة بـ " دراسة المستويات التذبذبية للصبغات (رودامين ٦G ورودامين B وبايرونين G وفلورسين) باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء (FT.IR)" قد جرى بإشرافنا في قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ جامعة بابل، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع  
المشرف: د. لازم حسن عبود  
المرتبة العلمية: مدرس  
العنوان: كلية علوم البنات/ جامعة بابل  
التاريخ: ٢٠٠٥/ /

التوقيع:  
المشرف: د. ياسين حسن كاظم  
المرتبة العلمية: مدرس  
العنوان: كلية العلوم/ جامعة بابل  
التاريخ: ٢٠٠٥/ /

## توصية رئيس قسم الفيزياء

إشارة إلى التوصية أعلاه المقدمة من قبل الأستاذين المشرفين، أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراساتها أو بيان الرأي فيها.

التوقيع:  
الاسم: د. طالب هادي قدوري  
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: ٢٠٠٥/ /

# ج

## إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة نشهد أن الرسالة الموسومة بـ " دراسة المستويات التذبذبية للصبغات (رودامين 6G و رودامين B و بايرونين G و فلورسين) باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء (FT.IR)" وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها ووجدنا أنها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء/ليزر.

### رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. طالب هادي قدوري

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: ٢٠٠٥/ /

### عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. حمد رحيم العزاوي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: ٢٠٠٥/ /

### عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. صاحب نعمة

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: ٢٠٠٥/ /

### عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

المشرف: د. لازم حسن عبود

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ: ٢٠٠٥/ /

### عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

المشرف: د. ياسين حسن كاظم

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ: ٢٠٠٥/ /

## مصادقة عميد كلية العلوم

التوقيع:

الاسم: أ. د. عوده مزعل ياسر

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: ٢٠٠٥/ /

## **Abstract:**

### **Firstly:**

The study of molecular structure of dyes laser (Rhodamin 6G), (Rhodamine B), (Pyronin G) and (Fluorescein) is finished, theoretical, by using Mindo/3-force program, which presents the active media of dye laser, that the study the vibrational levels it. We obtained.

1. Sixteen vibrational model for all bounds which is part of molecular structure of rhodamin 6G dye, and intensity of absorption infrared and force constants it.
2. Fifteen vibrational mode for all bonds which is part of molecular structure of rhodamine B dye and intensity of absorption infrared and force constantse it.
3. Ten vibrational mode for all bonds which is part of molecular structure of pyronine G, dye and intensity of absorption infrared and force constants it.
4. Twelve vibrational mode for all bond which is part of molecular structure of fluoresecein, dye and intensity of absorption infrared.

### **Secondly:**

The study of molecular structure of dyes laser (Rhodamin 6G), (Rhodamine B), (Pyronin G) and (Fluorescein) is finished, experimental, by using FT-IR spectrometer, we obtained vibrational mode and intensity for all bonds which is part of molecular structure of dyes, and hydrogen bound energy.

These vibrational modes had recorded according to what have been obtained of vibrational modes by using mindo/3-forces programme with out for getting some differences in product from the programme is studying the molecular vibrational energy levels in monomer state, the case which has no hydrogen bound lastly, the effect of hydrogen bound energy on vibrational for all bounds including moleculars.

## قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
I	قائمة المحتويات	
V	قائمة الأشكال	
VI	قائمة الجداول	
VII	قائمة المختصرات والرموز	
XI	الخلاصة باللغة العربية	
<b>الفصل الأول: مقدمة عامة</b>		
١	المقدمة	١-١
٣	الدراسات السابقة	٢-١
٧	هدف البحث	٢-١
<b>الفصل الثاني: الجزء النظري</b>		
٨	مقدمة	١-٢
٨	طيف الأشعة تحت الحمراء	٢-٢
٩	الصبغات الليزرية	٣-٢
١٠	مستويات الطاقة للصبغات	٤-٢
١١	امتصاص الصبغات للضوء	٥-٢
١٢	الحزم الاهتزازية	٦-٢
١٣	الحزم الاهتزازية الأساسية	١-٦-٢
١٤	الحزم الاهتزازية غير الأساسية	٢-٦-٢
١٥	التمائل الجزيئي	٧-٢
١٦	المهتز التوافقي البسيط	٨-٢
١٩	منحنى طاقة الجهد للمهتز التوافقي البسيط	١-٨-٢
٢٠	مستويات الطاقة للمهتز التوافقي البسيط	٢-٨-٢

الصفحة	الموضوع	التسلسل
٢١	طيف المهتز التوافقي البسيط	٣-٨-٢
٢٢	المهتز اللاتوافقي	٩-٢
٢٣	مستويات طاقة المهتز اللاتوافقي	١-٩-٢
٢٦	شدة الأطياف وعلاقتها بمستوى الطاقة الاهتزازي	١٠-٢
٢٨	ثابت القوة	١١-٢
الفصل الثالث: طرائق الحسابات		
٢٩	مقدمة	١-٣
٢٩	البرنامج المستخدم في حساب القيم النظرية	٢-٣
٣١	حساب الترددات الاهتزازية للجزيئات	٣-٣
٣١	الطاقة الكامنة	٤-٣
٣٢	الطاقة الحركية	٥-٣
٣٣	الإحداثيات الإزاحية الكتلية الديكارتية المعدلة	٦-٣
٣٥	ثوابت القوى	٧-٣
٣٨	حساب شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء	٨-٣
٤١	الأجهزة المستعملة في العمل	٩-٣
٤١	الأجهزة الحاسوبية	١-٩-٣
٤٢	الأجهزة المختبرية	٢-٩-٣
٤٥	تفسير الأطياف	٣-٩-٣
٤٥	المواد المستعملة في البحث	١٠-٣
٤٥	الصبغات العضوية المستعملة	١-١٠-٣
الفصل الرابع: والنتائج والمناقشة		
٤٨	مقدمة	١-٤
٤٩	طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة الرودامين ٦G	٢-٤

الصفحة	الموضوع	التسلسل
٥٢	أنماط الاهتزاز الرئيسية لصبغة الرودامين G٦	١-٢-٤
٥٣	طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة الرودامين B	٣-٤
٥٦	أنماط الاهتزاز الرئيسية في صبغة الرودامين B	١-٣-٤
٥٧	طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة البايرونين G	٤-٤
٥٩	أنماط الاهتزاز الرئيسية لصبغة البايرونين G	١-٤-٤
٦٠	طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة الفلورسين F	٥-٤
٦٣	أنماط الاهتزاز الرئيسية لصبغة الفلورسين F	١-٥-٤
٦٤	شدة الامتصاص	٦-٤
٧٠	ثابت القوة	٧-٤
٧٥	الاستنتاجات	
٧٦	المقترحات المستقبلية	
٧٧	المصادر	
A	الخلاصة باللغة الإنكليزية	

## قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
١١	مخطط مستويات الطاقة لجزيئة الصبغة الليزرية	شكل (١-٢)
١٨	يوضح الكتلتين $m_1$ , $m_2$ المفصولتين بمسافة $r_e$ عند الاهتزاز (قبل الاهتزاز) و $r$ الطول الجديد بعد الاهتزاز	شكل (٢-٢)
١٩	منحني القطع الزائد للطاقة عند تمدد أو تقلص الأصرة التي تطيع قانون هوك	شكل (٣-٢)
٢٠	الانتقالات المسموحة بين مستويات الطاقة الاهتزازية للجزيئة ذات الذرتين	شكل (٤-٢)
٢٣	منحني طاقة الجهد للاهتزاز التوافقي والاهتزاز اللاتوافقي لجزيئة ذات ذرتين	شكل (٥-٢)
٢٦	مستويات طاقة الاهتزاز والانتقالات المسموح بها للمهتز اللاتوافقي وطيف الامتصاص	شكل (٦-٢)
٤٤	شكل تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء غير بصري ثنائي الحزمة ذي قدرة تحليل عالية	شكل (١-٣)
٤٧	الأشكال الجزيئية للصبغات	شكل (٢-٣)
٥٠	طيف الأشعة تحت الحمراء الخاص بصبغة الرودامين ٦G	شكل (١-٤)
٥٤	طيف الأشعة تحت الحمراء الخاص بصبغة الرودامين B	شكل (٢-٤)
٥٨	طيف الأشعة تحت الحمراء الخاص بصبغة البايرونيين G	شكل (٣-٤)
٦١	طيف الأشعة تحت الحمراء الخاص بصبغة الفلورسين	شكل (٤-٤)

## قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
٥١	الترددات الاهتزازية للأنماط المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة رودامين $G$	جدول (١-٤)
٥٥	الترددات الاهتزازية للأنماط المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة رودامين B	جدول (٢-٤)
٥٩	الترددات الاهتزازية للأنماط المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة البايرونين G	جدول (٣-٤)
٦٢	الترددات الاهتزازية للأنماط المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة فلورسين	جدول (٤-٤)
٦٦	الشدات للأنماط الاهتزازية المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة رودامين $G$	جدول (٥-٤)
٦٧	الشدات للأنماط الاهتزازية المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة رودامين B	جدول (٦-٤)
٦٨	الشدات للأنماط الاهتزازية المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة البايرونين G	جدول (٧-٤)
٦٩	الشدات للأنماط الاهتزازية المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة فلورسين	جدول (٨-٤)
٧٠	طاقة القوة للأصرة الهيدروجينية (O-H...O)، $(\Delta E)$ بوحدة k.cal/mole	جدول (٩-٤)
٧١	ثابت القوة للأنماط الاهتزازية المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة رودامين $G$	جدول (١٠-٤)
٧٢	ثابت القوة للأنماط الاهتزازية المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة رودامين B	جدول (١١-٤)
٧٣	ثابت القوة للأنماط الاهتزازية المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة البايرونين G	جدول (١٢-٤)
٧٤	ثابت القوة للأنماط الاهتزازية المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة فلورسين	جدول (١٣-٤)

## المختصرات والرموز

$\Delta H_{f^{\circ}}$	Standard Heat of Formation	حرارة التكوين القياسية
$\Gamma_i$	IR-integrated absorption intensity	شدة الامتصاص التكاملية لأشعة تحت الحمراء
$\mu$	Dipole Moment	عزم ثنائي القطب
a.u	atomic unit	وحدة ذرية
$A_i$	IR-absolute absorption Intensity	الامتصاصية المطلقة للأشعة تحت الحمراء
asym.	Asymmetric	غير متماثل
b	beinding	انحناء
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap	الإهمال الكمي للتداخلات التفاضلية
$F_{ij}$	Force Constant	العنصر (i, j) في مصفوفة الثوابت
FT-IR	Frustrated Total Internal Reflection	إبطال الانعكاس الكلي الداخلي
GF	G F Constant	مصفوفة ثوابت القوة
GVFF	General Valance Force filed	مجال القوى التكافؤي العام
HF	Hartree-Fock	هارتري-موك
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap	الإهمال المتوسط للتداخلات التفاضلية
ip	In-plane	عند مستوى السطح
IR	Infrared	الأشعة تحت الحمراء
LCAO	Linear combination of atomic orbital	الاتحاد الخطي للمدارات الذرية
MINDO/3-Forces	Modified intermediate of differential overlap	الإهمال المتوسط المعدل على التداخلات التفاضلية/ 3- باستعمال طريقة القوى

## VII

MNDO	Modified neglect of differential overlap	الاهمال المعدل للتداخل ثنائي الذرة
MO	Molecular orbital	المدار الجزيئي
op	Out-of-plane	خارج مستوى السطح
RH	Roothan-Hall	رونهان-هال
SCF	Self Consistent Atomic field	المجال المنسجم لذاته
Str.	Stretching	المط الانبساطي
Sym	Symmetric	متماثل
TBE	Total Bonding Energy	طاقة التآصر الكلية
TBE	Total Bonding Energy	طاقة التآصر الكلية

## الخلاصة:

أولاً: تمت دراسة التركيب الجزيئي للصبغات الليزرية (رودامين ٦G) (Rhodamine ٦G) و(رودامين B) (Rhodamine B) و(بايرونين G) (Pyronine G) و(فلورسين (Flurescein) نظرياً باستعمال برنامج Mindo/٣-Forces، والتي تمثل الأوساط الفعالة لليزر الصبغة. إذا تمت دراسة المستويات التذبذبية لها. وتم الحصول على مايلي:

١. ستة عشر نمطاً اهتزازياً لجميع الأواصر الداخلة في التركيب الجزيئي لصبغة الرودامين (٦G) (Rhodamine ٦G) وشدة امتصاصها للأشعة تحت الحمراء وثوابت القوى لها.

٢. خمسة عشر نمطاً اهتزازياً لجميع الأواصر الداخلة في التركيب الجزيئي لصبغة الرودامين B، (Rhodamine B) وشدة امتصاصها للأشعة تحت الحمراء وثوابت القوى لها.

٣. عشرة أنماط اهتزازية لجميع الأواصر الداخلة في بناء التركيب الجزيئي لصبغة البايرونين G (Pyronine G) وشدة امتصاصها وثوابت القوى لها.

٤. اثني عشر نمطاً اهتزازياً لجميع الأواصر الداخلة في التركيب الجزيئي لصبغة الفلورسين (Flurescein) وشدة امتصاصها وثوابت القوى لها.

ثانياً: تمت دراسة التركيب الجزيئي للصبغات الليزرية (رودامين ٦G) و(رودامين B) و(بايرونين G) و(فلورسين). عملياً باستعمال مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR وتم الحصول على الانماط الاهتزازية وشدة امتصاصها لجميع الأواصر الداخلة في بناء التركيب الجزيئي للصبغات. وكذلك تم الحصول على جهد الأصرة الهيدروجينية.

وقد سجلت هذه الانماط تطابقاً مع ما تم الحصول عليه من أنماط اهتزاز باستعمال برنامج Mindo/٣- Forces مع ملاحظة بعض التفاوت الناتج من كون البرنامج يقوم بدراسة المستويات الطاقية التذبذبية للجزيئات وهي في حالتها البخارية أي في الحالة الأحادية (Monomer state) وهي الحالة التي تكون خالية من التأصر الهيدروجيني الذاتي ومن ثم لا يتم الأخذ بنظر الاعتبار تأثير جهد الأصرة الهيدروجيني على الطاقة الاهتزازية لجميع الأواصر الداخلة في بناء الجزيئات.

# الفصل الأول

## المقدمة

## Introduction

### General

### ١-١ مقدمة عامة

### Introduction

إن الخاصية الفريدة التي يتمتع بها ليزر الصبغة، في إمكانية الحصول من وسائطه المختلفة، على مدى طيفي واسع يمتد من المنطقة فوق البنفسجية إلى المنطقة تحت الحمراء القريبة، ومن ثم يمكن توليفه (Tuning) والحصول على أطوال موجية ليزرية كثيرة جعلت منه المصدر المثالي للدراسات الطيفية.

إن الصبغات 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 أطيف التفلور ضمن نطاق واسع وشديد، أي إن هذه المواد لها إمكانية اظهار الفعل الليزري عن الاطوال الموجية التفلورية.

إن الصبغات المستعملة في الوسط الليزري، تكون بشكل عام في حالة سائلة، وإن السيطرة على الوسط الفعال في هذه الحالة صعب جداً، لذلك فإن استبدال الوسط الفعال السائل بوسط فعال صلب، هو أكثر ملائمة.

فالوسط الفعال في ليزر الصبغات العضوية هو عبارة عن مادة متفلورة عضوية، ومن المواد النموذجية المستعملة كوسط فعال، مادة الرودامين (Rhodamine) التي تنتمي إلى عائلة الزانثين (Xanthene)، وتتشكل هذه المواد ألوانها من أنطقة امتصاصية قوية تقع في منطقة الأشعة المرئية، وتتم إثارة هذه المواد بواسطة الضخ البصري.

أما الإشارة الخارجة من ليزر الصبغة فهي عبارة عن نبضة قصيرة ذات محتويات طيفية واسعة، وتتم إثارة هذه الليزرات بواسطة المصابيح الوميضية المصممة بصورة خاصة لإنتاج قدرة خارجة عالية، وذات فترة زمنية قصيرة لبناء النبضة.

فضلاً عن ذلك، فإن ليزر الصبغة يمتلك كفاءة تحويلية عالية، لذلك يمكن الحصول منه على نبضات قصيرة، حيث أن:

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

τ : زمن النبضة، γ : الكسب.

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

أما تقنيات النبضة العملاقة تنتج نبضات ليزرية أمدها يتراوح بين (10-200) ns ولكن من الممكن إنتاج نبضات أمدها أقصر، وذلك بكسر النبضة العملاقة إلى متسلسلة من النبضات الحادة والمفصولة عن بعضها البعض بمسافات متساوية، وتسمى هذه التقنية بمثبت النمط (Mode locking). تستبد هذه التقنية إلى حقيقة تقول بأنه عند إثارة الليزر إلى مستوى أعلى بكثير من حد العتبة، فإنها لا تتذبذب بصيغة مفردة، بل بسلسلة متتالية من الصيغ وإنتاج سلسلة متوالية من النبضات الحادة، يمكن انجازه باثارة عدد ضخم من الصيغ بأطوار مناسبة وبعلاقة سعة متبادلة.

## ٢-١ الدراسات السابقة

وأهم الدراسات العملية الخاصة لليزر الصبغة استعمل العالم Brock وجماعته في عام ١٩٦١ [٢] الاقتراحات الأولى في إمكانية استعمال المواد العضوية بوصفها أوساط فعالة (Active Media).

وفي عام ١٩٦٤ وصف Stockman وجماعته [٣]، ليزر الصبغة الذي يستعمل فلورة الحالة الأحادية لصبغة البيريلين (Perylene) المهيجة بوساطة المصباح الوميضي (Flash lamp) ذي القدرة العالية.

أما في عام ١٩٦٦ فقد بين كل من Rubinov and Stepanov [٤,٥]، إن العمليات الليزرية تبنى على الانتقالات الإلكترونية. وفي العام نفسه تم إنتاج أول انبعاث محفز (Stimulated Emission) من المركبات العضوية من قبل [٦] Sorokin Lankard.

وفي عام ١٩٦٧ درس Stepanov وجماعته [٧,٨] الانبعاث المحفز من المركبات الآتية (Blue-Cryptocyanine-Phthaiocyanine Methylene) وسجل الانبعاث الليزري من الصبغات التي تمتلك كفاءة كمية عالية. وفي العام ذاته قام Schafer وجماعته [٩] بضخ عدد كبير من الصبغات من بينها صبغات الزانثين بليزر الياقوت وليزر نياديوميوم ياك.

وفي عام ١٩٧٠ استعملت الهيدروكاربونات غير المشبعة ككوابت ثلاثية من قبل Marling وجماعته [١٠,١١] وفي العام ذاته استعمل ليزر ايون الاركون لتهديج محلول صبغة الرودامين ٦G المذابة في الماء مع إضافة بعض المطهرات (Detergent) من قبل، Peterson، وأن سبب اختيار الماء بوصفه مذيباً وذلك لأنه لا يمتلك القدرة العالية على اختزال الحرارة المتولدة في محلول الصبغة، أما إضافة المطهرات فإنها تعمل ككوابت ثلاثية وتمنع تشكيل الدايمرات غير المتفلورة من جزيئات الصبغة.

وفي عام ١٩٧٢ عد Drexhage [١٢] أن التطور الأكثر أهمية في مجال البحث يتعلق بالهيئة الكيمياءوية لليزر الصبغة، بمعنى آخر التركيب الخاص للصبغات.

وفي عام ١٩٨٢ استعملت تقنية العدسات الحرارية من قبل Lesiecki وجماعته [١٣] لقياس الناتج الكمي التالي للصبغات في المحاليل السائلة والصلدة، إذ استعملت أنظمة الصبغة - بوليمر كمكثفات شمسية متألفة. كذلك تناول باحثون كثيرون Gromov وجماعته [١٤] Rodchenkova وجماعته [١٥]. دراسة القوالب البوليمرية وخواصها الطيفية الليزرية وكذلك أطياف الامتصاص والفلورة لها.

اهتم الباحثان Aleksecv وجماعته [١٦] في عام ١٩٨٨ Bezrodnyi وجماعته [١٧] في عام ١٩٨٩ بدراسة القوالب البوليمرية وتأثيرها على المحاليل السائلة للصبغات الليزرية.

وفي عام ١٩٩٧ قام Lopez Arbeloa وجماعته [١٨] بدراسة العلاقة بين الخواص الفيزيائية والليزرية للرودامينات في قوالب البوليمر الصلدة، إذ استنتج أن كروموفورم الرادومينات في تلك الأوساط الصلدة يظهر سلوكية فيزيائية ضوئية مشابهة لتلك في المحاليل السائلة.

لدراسة التراكيب الجزيئية للمركبات الكيميائية نظرياً استعمل العالمان اوفرنيدي وشيرر في عام ١٩٦٠ (Overend and Scherer) [١٩] طريقة غير معتمدة على ميكانيك الكم لحساب ثوابت القوى التي يمكن من خلالها حساب الترددات الاهتزازية لأي مركب كيميائي التي وصفا فيها المعادلة التجريدية (Secular Equation) بحدود الإحداثيات الداخلية.

وفي عام ١٩٦٥ اقترح سادوني وفادني زبالين (Sawodny, Fadini, Ballein) [٢٠] طريقة لحساب ثوابت القوى من الترددات الاهتزازية نظرياً لأي مركب كيميائي سواء أكان مركب هيدروكربوني أم صبغة ليزرية على افتراض أن الاهتزازات الاعتيادية غير متداخلة.

وفي عام ١٩٦٧ قام بيشر وماتس (Becher, Mattes)، [٢١] بتحويل طريقة سادوني وفادوني وبالين النظرية بحساب مجموعة تقريبية لثوابت القوى من الترددات الاهتزازية. وفي هذه الطريقة يتم حساب المتجهات الذاتية من القيم المحسوبة للمصفوفة (GF) إذ تشمل المصفوفة F مجموعة تقريبية للخطوات القادمة من أجل الحصول على ثوابت قوى جديدة من الترددات الاهتزازية المضبوطة إلى حين الوصول إلى حلول مضبوطة للمعادلة التجريبية إذ تكون فيها الترددات المحسوبة مطابقة لترددات العملية.

وفي عام ١٩٦٨ طبق فريمان (Freeman) [٢٢] ثوابت القوى المحورية للاهتزازات الجزيئية الاعتيادية نسبة إلى مجال قوى التكافؤ العام للحصول على عدد مقداره  $1/2n(n+1)$  من ثوابت القوى المتناظرة، إذ تساوي عدد الإحداثيات الداخلية والمساوية إلى  $(3N-6)$  من الترددات الاهتزازية.

وفي عام ١٩٧٧ قام سالم محمد خليل ومثنى شنشل [٢٣] باستعمال طريقة ديوار [٢٤] (Dewar) المقترنة بطريقة القوى في برنامج (Mindo/٣,٢-forces) لحساب الأشكال الهندسية المتوازنة كذلك القوى المؤثرة على الإحداثيات الديكارتية بعد تطوير برنامج خاص لها ومن هذه القوى الديكارتية يمكن حساب ثوابت القوى بعد تحويلها إلى قوى داخلية.

وفي عام ١٩٧٩ قامت قسمت حاجم إبراهيم النعيمي وعبد اللطيف الجبوري ومثنى شنشل [٢٥] بحساب ثوابت القوى والترددات وشدة الامتصاص الاهتزازية لجزيئات الماء والكربين والفورمالديهايد باستعمال طريقة القوى التي تتطلب إيجاد المصفوفة (B) لتحويل القوى المحسوبة بالإحداثيات الديكارتية إلى قوى تحسب بالإحداثيات الداخلية.

وفي عام ١٩٨١ قام نشمور-كاتو-موردكوما [٢٦] Nishimura-Tsuboi-Kato and Morokuma باستعمال طريقة (abintio-calculation) لحساب ثوابت القوى بصورة مضبوطة.

أما في عام ١٩٨٣ قام طارق سهيل نجم ومثنى شنشل [٢٧] بحساب ثوابت القوى للجزيئات باستعمال طريقة القوى.

وفي عام ١٩٨٤ قام نديم البلداوي ومثنى شنشل [٢٨] بطريقة جديدة في الحساب تمكنا فيها حساب ثوابت القوى نظرياً ولأي مركب سواء أكان صبغة ليزيرية أم مركب هيدروكاربوني وذلك بالاستغناء عن حساب المصفوفة (B)، حسبت القوى في هذه الطريقة على جميع الإحداثيات وبأبعاد إزاحية معينة للحصول على ثوابت القوى مع الأخذ بنظر الاعتبار تغيير الدالة الموجبة في هذه العمليات الحسابية.

وفي عام ٢٠٠٢ قام إحسان الشمري وسلوان كمال جميل [٢٩] بدراسة الصفات الضوئية لصبغتي رودامين B ورودامين ٦G في مذيبات مختلفة مثل الكلوروفورم، الميثانول وثنائي مثيل أوكسيد الكبريت لتراكيز مختلفة.

وفي عام ٢٠٠٣ قامت نادية الموسوي ومثنى شنشل [٣٠] بدراسة أطياف الاهتزاز لكل من جذري البنزو (ج) فينانثرين الموجب والسالب وجذري الزاي فنيلين الموجب والسالب وذلك باستعمال برنامج Mindo/٣-forces إذ عين الشكل الهندسي المتوازن وعزم ثنائي القطب والطاقة الكلية للإلكترونات التكافؤية بعد ذلك عينت ترددات الاهتزاز وأمكن تعيين شدة الامتصاص للأشعة تحت الحمراء.

## ٧-١ هدف البحث

### Aim of Research

**أولاً:** يتناول هذا البحث دراسة طيفية للأوساط الفعالة الليزرية، لليزر الصبغة ... للحصول على معلومات مختلفة عن طبيعة الانتقالات الطاقية التي تحصل خلال عملية التهيج داخل الوسط الفعال ... ومن خلال هذه المعلومات يمكن التوصل إلى طرق زيادة كفاءة عمل الليزر ... وكذلك اقتراح عملية توليف الليزر. (تغير الطول الموجي له بحدود الانتقالات التذبذبية).

**ثانياً:** تعزيز العمل بالبرامج النظرية المتمثلة ببرنامج Mindo<sup>3</sup>/forces في دراسة التركيب الجزيئي للأوساط الفعالة الليزرية.

**ثالثاً:** تعزيز استخدام الطرق الطيفية المتمثلة بمطياف FTIR للحصول على معلومات عملية عن التركيب الجزيئي للصبغات الليزرية.

## الفصل الثاني

### الجزء النظري

## Theoretical Part

### ١-٢ مقدمة

يتناول هذا الفصل، تعريف طيف الأشعة تحت الحمراء، صورة مبسط عن الصبغات الليزرية، ومستويات الطاقة للصبغات، امتصاص الصبغات للضوء، الحزم الاهتزازية، التماثل الجزيئي، المهتز التوافقي البسيط، منحنى طاقة الجهد المهتز التوافقي البسيط، ومستويات الطاقة للمهتز التوافقي البسيط، طيف المهتز التوافقي البسيط المهتز اللاتوافقي، مستويات الطاقة للمهتز اللاتوافقي وثابت القوة.

### ٢-٢ طيف الأشعة تحت الحمراء [٣١]

هي الأشعة الكهرومغناطيسية في المدى  $(2000-4000) \text{cm}^{-1}$ ، أي المدى الممتد من الطيف المرئي وحتى تداخله مع تأثير الموجات المايكروية ومصدرها الإشعاع الحراري. والوحدة المستعملة مقياساً طيفياً هي العدد الموجي (wave number) معكوس الطول الموجي ( $\text{cm}^{-1}$ ) ويرمز لها  $(\bar{\nu})$ .

إن الطيف الجزيئي للأشعة تحت الحمراء تظهر كحزم عريضة، وعند تحليلها بدقة تظهر كمجموعة من الخطوط الطيفية الناتجة عن عدد من الانتقالات، لذا فإن الخط الطيفي ينشأ عن انتقال واحد. في حين تكون الحزمة الطيفية ناتجة عن عدد كبير من الانتقالات وتقسم منطقة الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق رئيسية هي:

١. الأشعة تحت الحمراء القريبة (Near IR) وتتراوح بين  $(4000-12000) \text{cm}^{-1}$ .

٢. الأشعة تحت الحمراء الوسطى (Mid IR) ويتراوح بين  $(200-400) \text{cm}^{-1}$ .

٣. الأشعة تحت الحمراء البعيدة (Far IR) وتتراوح بين  $(10-200) \text{cm}^{-1}$ .

### Laser Dyes

### ٣-٢ الصبغات الليزرية

صبغات الليزر هي مواد عضوية ذات تركيب معقد نوعاً ما، وذات وزن جزيئي كبير وذلك لاحتواء تراكيبها على سلسلة من ذرات الكربون ترتبط بأواصر منفردة أو مزدوجة بشكل متعاقب. تمتاز اغلب الصبغات بقابليتها على امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية المرئية وبكفاءة عالية، ونتيجة لذلك فإنها تبعث أشعة في مدى واسع من الترددات المرئية ولكن باطوال موجية أكبر من الأطوال التي امتصتها [٣١].

تقسم المركبات العضوية إلى: مركبات عضوية مشبعة Saturated Organic Compounds) ومركبات عضوية غير مشبعة (Unsaturated Organic Compounds).  
تمتاز المركبات العضوية المشبعة بانها لا تمتلك أو اصر مزدوجة أو ثلاثية وعادة تمتص الأطوال الموجية الأقل من ١٦٠ nm والمقابلة للطاقة الفوتونية (٧.٧٩ eV). وان هذه الطاقة هي أعلى بكثير من طاقة الربط لمعظم الأواصر الكيميائية، لذلك فان الانحلال الكيميائي الضوئي من الممكن ان يحدث لمثل تلك المركبات ومن ثم فانها تكون غير مناسبة تماما بوصفها أوساطاً فعالة في الليزر [١٠].

أما المركبات العضوية غير المشبعة فانها تمتاز باحتوائها على اصرة مزدوجة (Double Bond) او ثلاثية (Triple Bond) واحدة على الاقل وهي تحتوي على اواصر من نوع سيكما ( $\sigma$ ) (The Sigma Bond) وكذلك على اواصر من نوع باي ( $\pi$ ) (The Bai Bond) التي تؤثر على الخصائص الطيفية للمركب [٣٢].

اذن فالصبغة الليزرية : هي مركب هيدروكاربوني غير مشبع، يحتوي على سلسلة متبادلة من ذرات الكربون، مع أواصر مفردة ومزدوجة متناوبة، التي يطلق عليها نظام الكروموفور (Chromophore) [٣٣].

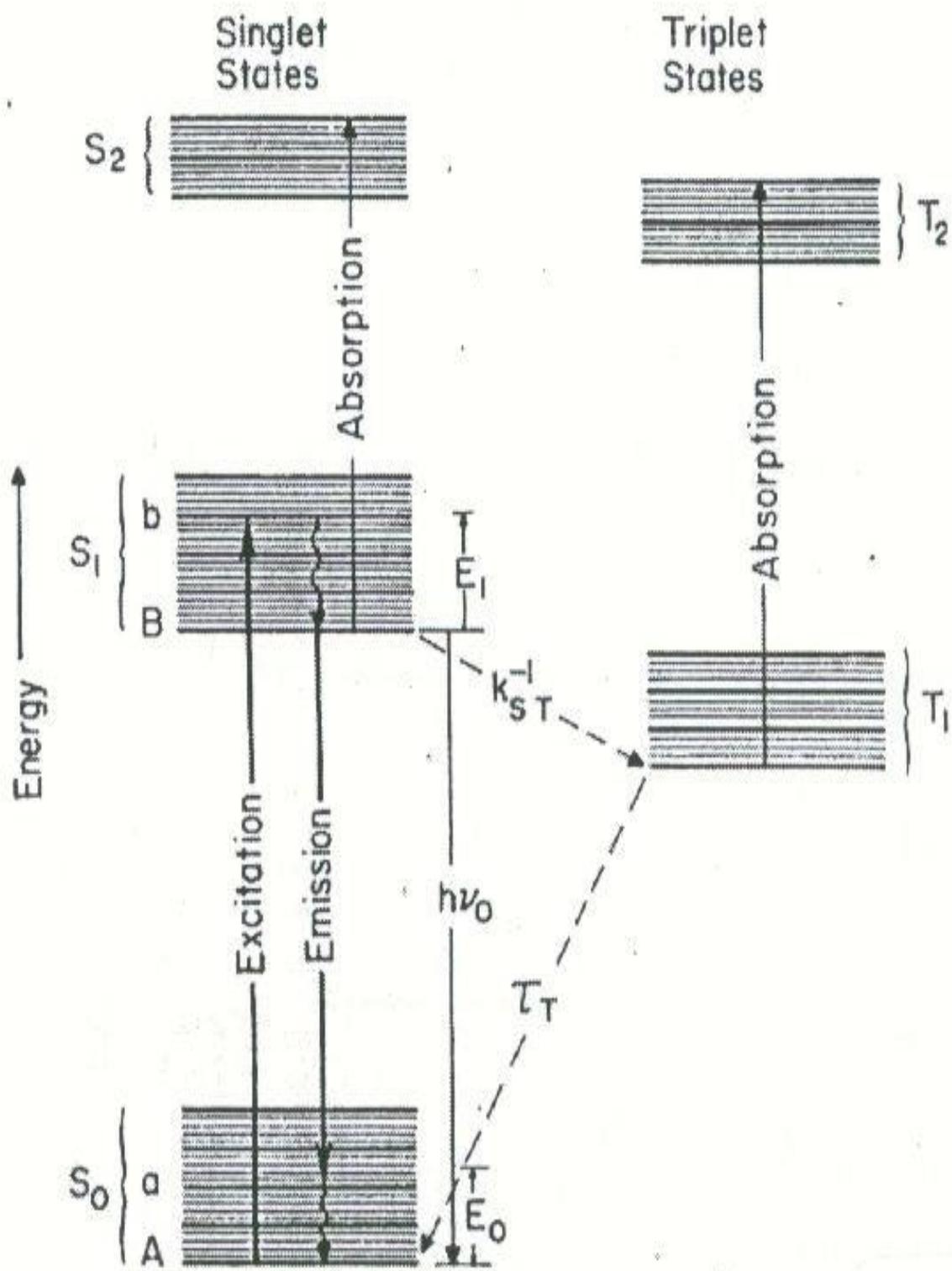
## ٤-٢ مستويات الطاقة للصبغات Energy Levels of Dyes

يوضح الشكل (١-٢) المستويات المختلفة لليزر الصبغة الذي يتميز بنوعين من المستويات، هي الحالات المفردة (s)، (Singlet) والثلاثية (T)، (Triplet). ان البرم المغناطيسي للالكترون المتتهيج في حزمة المستويات المفردة (s) لا يوازي برم بقية الجزيئات وعلى العكس من خلال ذلك في حزمة المستويات الثلاثية (T) إذ يكون البرم متوازيا معها. تحدد حالة الانتقال بوساطة هاتين الحزمتين؛ ويكون البرم الكلي للجزيئة صفرا بالنسبة لحزمة المستويات المفردة وواحد بالنسبة لحزمة المستويات الثلاثية. ولهذا السبب فان الانتقال الالكتروني بين الحزمة المفردة والحزمة الثلاثية سوف يتطلب برما باتجاه معاكس مما يقلل من احتمالية حدوثه بالمقارنة مع الانتقال بين حزمة مفردة واخرى مفردة ايضا او بين حزمتين ثلاثيتين، كما ان الحالات الثلاثية تقع في طاقة اوطا قليلا من الحالات المقابلة لها كما يوضحه الشكل (١-٢) [٣١].

وتقسم الحالات الاحادية والثلاثية إلى مستويات طاقة اهتزازية (Vibrational) ودورانية (Rotational) إذ نجد فرق الطاقة بين الحالات الالكترونية بحدود  $(30000) \text{cm}^{-1}$  في حين يصل إلى حدود  $(1000) \text{cm}^{-1}$  [٣٤, ٣٢] بالنسبة للمستويات الاهتزازية، أما المستويات الدورانية فيكون بحدود  $10 \text{cm}^{-1}$ .

لذلك سوف نتناول في هذا البحث دراسة المستويات التذبذبية ومن خلالها يمكن التعرف على الخواص الفيزيائية المهمة الداخلة في عمل الليزر.





## ٥-٢ امتصاص الصبغات للضوء Light Absorption for Dyes

عند مرور شعاع من الضوء خلال وسط معين، فإن شدة الضوء الساقط (I.) Incident Light تكون أكبر من شدة الضوء النافذ Transmitted light (I) من الجهة الأخرى للوسط (النموذج) ويعزى ذلك إلى امتصاص الضوء من قبل جزيئات الوسط المار خلاله، فالطاقة التي تمتصها الصبغة تعمل على تهيج الجزيئات من المستوي الأرضي (وهو أوطأ مستوي في النطاق S.) إلى مستويات قريبة من قمة الحالة المثيجة كما موضح في الشكل (١-١) ويخضع الامتصاص لقانون لامبرت-بير (Lambert-Beer law) الذي ينص على أن مقدار الضوء الممتص يتناسب مع عدد الجزيئات الماصة له الموجودة ضمن التركيز (C) ويمكن التعبير عنه بالصيغة الرياضية الآتية:

$$I = I_0 e^{-CX\varepsilon_{(\lambda)}} \quad \dots\dots\dots (١-٢)$$

إذ يتضح من هذه العلاقة، أنه كلما زاد تركيز المادة (C) وسمك الوسط (X)، ازدادت شدة الامتصاص للشعاع الساقط عليها، وإن  $\varepsilon_{(\lambda)}$  يمثل معامل الامتصاص (Absorption coefficient) وهو بدلالة الطول الموجي.

إن الامتصاصية (Absorbance) هي ما يعبر عنها بكثافة الضوء (O.D) (Optical density) الممتص من قبل المادة، حيث يمكن التعبير عنها بالعلاقة الآتية:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -CX\varepsilon_{(\lambda)} = A. = O.D \quad \dots\dots\dots (٢-٢)$$

كما أن للامتصاصية علاقة بالنفاذية النسبية (%T) من خلال المعادلة الآتية:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -CX\varepsilon_{(\lambda)} = A. = O.D \quad \dots\dots\dots (٣-٢)$$

## Vibration Bands ٦-٢ الحزم الاهتزازية [٣٦]

يمكن تقسيم الحزم الاهتزازية إلى قسمين، هما:

### ١-٦-٢ الحزم الاهتزازية الأساسية

## Fundamental Vibration Bands

### ١. اهتزازات الامتطاط (Stretching Vibration)

هي حركة الذرات على طول محور الأصرة بشكل دوري يؤدي إلى تمدد وانكماش الأواصر.

## ٢. اهتزازات الانحناء (Bending Vibration)

هو التغير في زاوية الأواصر من خلال الذرة المشتركة بين الذرتين. وهذه الحزم يتبعها أكبر تغير في عزم ثنائي القطب، بسعة أو شدة كبيرة، وتكون فيها احتمالية الانتقاء (selection rules).

$$\Delta v = \pm 1$$

$$E_v = (v + 1/2)h\nu \quad \dots\dots\dots (٤-٢)$$

حيث أن:

$E_v$ : الطاقة الاهتزازية للجزيئة بوحدة الجول.

$v$ : عدد الكم الاهتزازي  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$

$h$ : ثابت بلانك.

$\nu$ : تردد الاهتزاز.

ففي الجزيئات غير المتماثلة، تكون كل الاهتزازات الاعتيادية فعّالة تحت الحمراء (R-active)، فيوجد فرق كبير في قمة التغير، وبالشدة عند الامتصاص للجزيئات المتماثلة، والاهتزازات غير فعّالة (R-active) تحت الحمراء، والتغير بعزم ثنائي القطب صغير نسبياً.

## ٢-٦-٢ الحزم الاهتزازية غير الأساسية

### Unfundamental Vibration Bands

هناك حزم امتصاص ضعيفة، تكون قريبة من تردد الامتصاص الأساسي، ناتجة من انخفاض المسافة بين مستويات الطاقة الاهتزازية تدريجياً كلما تقدمنا نحو المستويات العليا، لذا فإن احتمالية الانتقال لا تقتصر على التردد الأساسي، بل تتعداه إلى انتقالات إضافية، يمكن تصنيفها إلى:

#### ١. الحزم فوق الأساسي Overtone Bands

وهي حزم ضعيفة الشدة، لخضوعها إلى قواعد انتقاء  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$  بالمقارنة مع الترددات الأساسية التي قواعد انتقائها  $\Delta v = \pm 1$ .

إن الطاقة التي نحتاجها للحزمة فوق الأساسية الأولى ( $v = 0 \leftarrow 2$ ) أكبر مرتين من الطاقة التي نحصل عليها من تردد الانتقال الأساسي ( $v = 0 \leftarrow 1$ ) وهكذا.

#### ٢. الحزم الاندماجية (المتجمعة) Combination Bands

تنشأ هذه الحزم من امتصاص جزيئة لاثنتين أو أكثر من الترددات الأساسية أو الفوقية، وفي الوقت نفسه تظهر لنا حزمة ذات تردد.

$$v_1 + v_2, 2v_1 + v_2, v_1 + v_2 + v_3$$

وتظهر في الأطياف المعقدة، بعد رفع التحديد عن الحركة التوافقية البسيطة، التي اقتصر على التردد الأساسي، وقواعد الانتقاء حتمت الانتقال إلى مستويات اهتزازية أعلى بسبب اللاتوافقية الكهربائية، التي سببت الترددات الفوقية والاندماجية.

#### ٣. حزم الفروق Difference Bands

يعبر عن هذه الحزم بدلالة الفرق بين اثنتين أو أكثر من الترددات الأساسية أو الفوقية.

$$v_1 - v_2, 2v_1 - v_2, v_1 - v_2 - v_3$$

وتظهر في الأطياف المعقدة، كما في تردد الأنظمة المتأصرة (المرتبطة) هيدروجينياً.

#### ٤. حزم فيرمي والحزم الساخنة Fermi Bands and Hot Bands

تظهر الحزم الساخنة عندما يسجل الطيف درجة حرارة أعلى من درجة حرارة الغرفة. وهذه الحزم تعود إلى الانتقالات ( $v = 1 \leftarrow 2, 3 \leftarrow \dots$ )، وبما أن عدد الجزيئات في المستويات العليا يزداد بزيادة درجات الحرارة العالية، فإن رفع درجة حرارة العينة (النموذج) sample يؤدي إلى زيادة في شدة الحزم الحرارية.

## ٧-٢ التماثل الجزيئي [٣٦, ٣٧]

تمتلك الجزيئة عنصر تماثل، إذا لم يحصل تغير في الترتيب الهندسي لنوياتها في الفراغ من جرّاء عمليات التماثل التالية:

### • مركز التماثل أو الانقلاب Center of Symmetry or inversion

إذا كان هناك انعكاس في المركز "أي انقلاب" ونتج عنه ترتيب غير مميز عن الترتيب الأصلي، فإن المركز يسمى مركز التماثل (i) الذي ينصف الخط الواصل بين الذرات المتماثلة. فإذا كان لدينا (X, Y, Z) إحداثيات لإحدى الذرات بالنسبة إلى المركز عند نقطة الأصل، فإن (-X, -Y, -Z) هي إحداثيات للذرة الأخرى ذات المسافة المتساوية للذرة الأولى.

في الجزيئات متعددة الذرات التي تمتلك مركز تماثل، تكون التذبذبات المتماثلة بالنسبة على مركز التماثل (تذبذبات g<sup>(\*)</sup>) من النوع رامن نشطة، في حين لا تكون نشطة في مجال تحت الحمراء. ولكن التذبذبات المضادة التماثل بالنسبة على مركز التماثل (تذبذبات u<sup>(\*)</sup>) تكون نشطة في مجال تحت الحمراء، وليست نشطة في طيف رامن، وتسمى هذه القاعدة بقاعدة الاستثناء المتبادل (Mutual exclusion rules).

### • محور التماثل P-مرة (CP) AP-Fold Axis of Symmetry

إذا ادركنا الجزيئة حول محور التماثل بزاوية  $\alpha$  حيث:  $\alpha = 2\pi/P$ ، عدد صحيح لا يساوي 1. بأخذ القيم (P = 1, 2, 3, 4, 6) باستثناء المحور الخامس، الذي يجعل قيمة جيب تمام زاوية الدوران ( $\cos\alpha$ ) غير معروفة ضمن المدى  $-1 \leq \cos\alpha \leq +1$ ، ونتج من ذلك ترتيب غير مميز عن الترتيب الأصلي، عندئذ يقال إن للجزيئة محوراً متماثلاً.

### • مستوى التماثل ( $\sigma$ ) A plane of Symmetry

إذا نتج انعكاس لجزيئة بالنسبة إلى مستوى معين، وظهر ترتيبها غير مميز عن الترتيب الأصلي، سمي بمستوي التماثل ( $\sigma+$ )، أما إذا تغير، فإن الجزيئة غير متماثلة بالنسبة إلى المستوي ( $\sigma-$ ).

### • محور دوران-انعكاس (Sp) Axis of Rotation-Reflection

إذا حصل الجزيء على الترتيب الأصلي غير المميز من دوران الجزيء بزاوية  $360/P$  وانعكاسه من خلال مرآة عمودية على مستوي الجزيئة، فإنها تمتلك هذا التماثل.

### • عنصر تماثل المتطابقة (I) Identity Symmetry Element

فضلاً عن العمليات السابقة، يوجد لكل جزيئة عنصر تماثل يعرف بالمتطابقة، وهي ترك الجزيئة على حالها بدون تماثل بأي موضع، فإن نتج ترتيب غير مميز عن الترتيب

<sup>(\*)</sup> يعني الرمزان g و u زوجي وفردى على التوالي، وهي مأخوذة من الاصطلاحين gerade، ungerade في اللغة الألمانية.

الأصلي، كان للجزيئة عنصر تطابق. وهذه العملية قليلة الظهور، لأنها تحتاج إلى محور تماثل أحادي  $C_1$  "دوران بزواوية 360" لغرض الحصول على التطابق.

## ٨-٢ المهتز التوافقي البسيط The Harmonic Oscillator

يمكن معرفة سلوك المهتز التوافقي من خلال مناقشة النظام الجزيئي (جزيئة ذات ذرتين) إن الذرات في الجزيئة المعينة لا يمكن أن تكون ثابتة مهما بلغت درجة الحرارة وفي الحقيقة فأن ذرات المواد حتى في الحالة الصلبة وعند درجة حرارة الصفر المطلق تكون في حالة اهتزاز ثابت حول موضع الاتزان. وتبلغ سعة اهتزاز الذرات بحدود  $10^{-11}$  -  $10^{-12}$  متر بينما تكون ترددات الاهتزازات بحدود تردد الأشعة تحت الحمراء [٣٦].

عند مناقشة النظام الجزيئي (جزيئة ذات ذرتين) فانه من الملائم تبسيط هذا النظام بنظام مشابه له، وأن أبسط هذه الأنظمة هو النظام المكون من كتلتين مربوطتين بسلك (عديم الوزن له ثابت قوة  $k$ ) مجبرتين على الحركة في اتجاه واحد. فعند سحب الكتلتين عن موضع الاتزان فأن القوة الارجاعية المسلطة من قبل الكتلتين تتناسب مع التغير في المسافة البينية  $(r - r_e)$  إذ  $r_e$  المسافة في حالة الاتزان،  $r$  المسافة البينية. وإذا ما انتقلنا إلى النظام الجزيئي المكون من ذرتين مفصولتين بأصرة تساهمية مثل جزيئة  $HCl$  فعند سحب الذرتين عن بعضهما تباديان مقاومة نتيجة لقوى التجاذب بين نواة إحدى الذرتين وإلكترونات الذرة الأخرى. ولو أننا حاولنا أن نقرب الذرات من بعضها فان قوى التنافر تظهر بين السحابتين السالبتين. لذلك فإننا في أي من الحالتين نحتاج إلى طاقة لتشويه الأصرة.

ويمكننا ربط تقلص الأصرة وتمدها بسلوك السلك الحلزوني وأن نفترض بأن الأصرة الكيميائية يمكنها أيضاً أن تطيع قانون هوك لذا فإن القوة الارجاعية للأصرة تعطى بـ [٣٧]:

$$f = -k(r - r_e) \quad \dots\dots\dots (٥-٢)$$

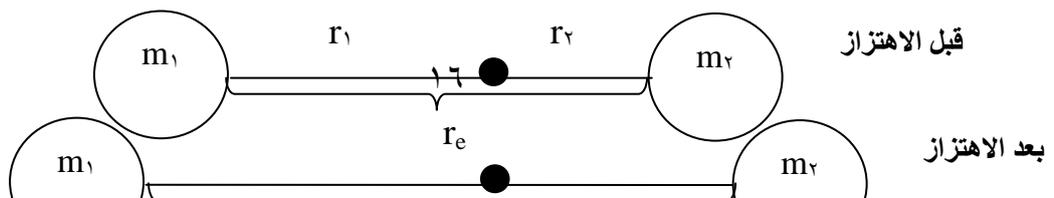
إذ أن  $r_e$  تمثل طول الأصرة عند الاتزان،  $r$  الطول الجديد،  $(r - r_e)$  مقدار الإزاحة شكل (٢-٢) ولو أننا افترضنا أن لدينا كتلتين  $m_1$  و  $m_2$  تبعد كل منهما بمسافة مقدارها  $r_1$  و  $r_2$  على التوالي عن مركز الثقل لذا فأن

$$r = r_1 + r_2 \quad \dots\dots\dots (٦-٢)$$

ويمكن تعريف مركز الثقل ومركز الجاذبية لهذه الكتل والمسافات بالمعادلة التوازنية الآتية

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad \dots\dots\dots (٧-٢)$$

مقدار الإزاحة  $(r - r_e)$



شكل (٢-٢) يوضح الكتلتين  $m_1$  و  $m_2$  المفصولتين بمسافة  $r_e$  عند الاهتزاز (قبل الاهتزاز) و  $r$  الطول الجديد بعد الاهتزاز

ومن المعادلتين (٦-٢) و (٧-٢) نحصل على

$$r_1 = \frac{m_2 r}{m_1 + m_2}, r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2} \quad \dots\dots\dots (٨-٢)$$

باستعمال قانون نيوتن الثاني

$$m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = -k(r - r_e), m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -k(r - r_e) \quad \dots\dots\dots (٩-٢)$$

وبالتعويض عن  $r_1$  و  $r_2$  من المعادلة (٨-٢) في المعادلة (٩-٢) فإننا نحصل على

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 r}{dt^2} = -k(r - r_e)$$

$$\mu \frac{d^2 r}{dt^2} + k(r - r_e) = 0 \quad \dots\dots\dots (١٠-٢)$$

إذ  $\mu$  تمثل الكتلة المختزلة Reduce Mass

إن حل المعادلة السابقة التي تمثل الحركة التوافقية البسيطة يكون بالشكل الآتي:

$$(r - r_e) = A \cos(2\pi\omega t) \quad \dots\dots\dots (١١-٢)$$

لذا فإن تردد الاهتزاز لنظام جزيئي ذي ذرتين يعطى بالمعادلة الآتية:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \dots\dots\dots (١٢-٢)$$

إن هذه المعادلة تشابه معادلة التردد للكتلة المختزلة  $\mu$ ,  $k$  تمثل ثابت قوة مط الأصرة.

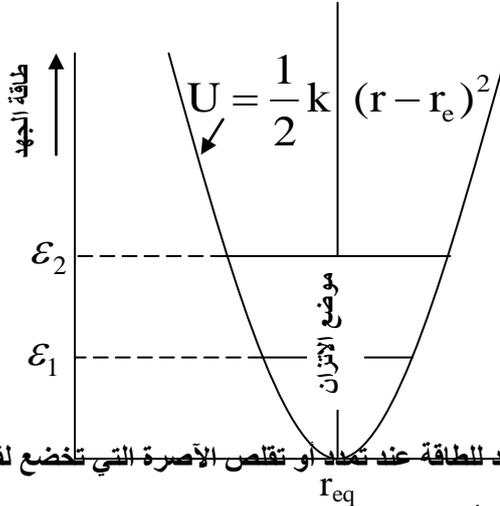
### ١-٨-٢ منحنى طاقة الجهد للمهتز التوافقي البسيط

يعد نموذج المهتز التوافقي نموذجاً تقريبياً وأنه يُعدّ البداية في مناقشتنا لأطياف الاهتزاز ويمكن رسم العلاقة بين طاقة الجهد للاهتزاز وبين المسافة البينية شكل (٣-٢) حسب المعادلة التقليدية للطاقة:

$$U = \frac{1}{2} kx^2 \quad \dots\dots\dots (١٣-٢)$$

إذ  $x$  تمثل الإزاحة  $(r-r_e)$

$$U = \frac{1}{2} k(r - r_e)^2 \quad \dots\dots\dots (١٤-٢)$$



شكل (٣-٢) منحنى القطع الزائد للطاقة عند تعادل أو تقلص الأصرة التي تخضع لقانون هوك [٣٧] ويظهر من الشكل (٣-٢) أن منحنى الطاقة هو منحنى القطع الزائد وأن نقطة الصفر في المنحنى هي  $r = r_e$ . أن الزيادة في الطاقة إلى  $\epsilon_1$  أو  $\epsilon_2$  تسبب زيادة الاهتزاز أكثر أو بمعنى آخر زيادة المطاطية أو درجة التقلص والتمدد إلا أن الزيادة في الإزاحة أو في سعة الاهتزاز (A) يتغير وذلك لكون الأصرة (مثل السلك الحلزوني) لها خاصية مطاطية ولها تردد يعتمد على كتلة النظام وثابت القوة ولكنه لا يعتمد على مقدار التشويه في الأصرة.

### ٢-٨-٢ مستويات الطاقة للمهتز التوافقي البسيط [٣٨]

## Energy Levels of Simple Harmonic Oscillator

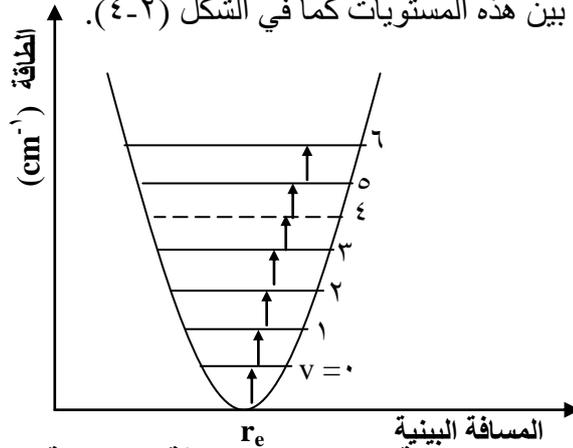
إن الأصرة الكيميائية في الحقيقة تختلف عن نموذج الكرة والسلك الحلزوني وذلك أن الجزيئات يمكنها أن تأخذ مستويات اهتزازية مكممة من الطاقة. ويمكن حساب طاقة الاهتزاز للنظام المعين بتعويض المعادلة (١٤-٢) في معادلة شرودنكر ثم حلها كميًا لينتج:

$$E_v = (v + \frac{1}{2})hv \text{ joule} \quad \dots\dots\dots (١٥-٢)$$

إذ  $v=٠, ١, ٢, \dots\dots\dots$  تمثل رقم الكم للاهتزاز  $v$ , تردد الاهتزاز،  $E_v$  الطاقة بوحدة الجول وبتحويل المعادلة (١٥-١) بدلالة وحدات  $\text{cm}^{-1}$  ينتج (تحويل الطاقة إلى  $\text{cm}^{-1}$ ):

$$\epsilon_v = \frac{E_v}{h c} = (v + \frac{1}{2})\omega \text{ cm}^{-1} \quad \dots\dots\dots (١٦-٢)$$

وتتكون طاقات الاهتزاز للجزيئة ذات الذرتين من مجموعة من المستويات، ويمكن توضيح الانتقالات المسموحة بين هذه المستويات كما في الشكل (٤-٢).



شكل (٤-٢) الانتقالات المسموحة بين مستويات الطاقة الاهتزازية للجزيئة ذات الذرتين [٣٧] الطيف

من المعادلة (١٦-٢) يتضح أن المهتر التوافقي لا يمتلك طاقة مقدارها صفر وأن أقل قيمة للطاقة يمتلكها هي  $\frac{1}{2} \omega$  عندما تكون  $v=0$  وتدعى هذه الطاقة بطاقة نقطة الصفر  $\epsilon_0$

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} \omega \text{ cm}^{-1} \quad \dots\dots\dots (١٧-٢)$$

ويتطلب هذا بالنسبة للجزيئة ذات الذرتين (حتى المتعددة) لا تكون ذراتها في سكون تام حتى لو كانت في أوطأ مستوى اهتزازي. أن هذا الكلام ينطبق مع قاعدة اللادقة لهايزنبرك إذ لو كان المهتر التوافقي يمتلك طاقة مقدارها صفر فإن الزخم سيكون صفراً وهذا يعني أننا نتمكن من تحديد المكان المضبوط في منحنى الطاقة. أن اللادقة في تعيين الزخم والمكان لجسيم في آن واحد أكدت فكرة أن الطاقة لا تساوي صفراً عند نقطة الصفر.

### ٢-٨-٣ طيف المهتر التوافقي البسيط [٣٩]

## Spectrum of Simple Harmonic

إن أطيف الاهتزاز تنتج من تغيرات في مستويات الطاقة الاهتزازية ومع ذلك فإنه يمكن الحصول على أطيف الامتصاص أو الانبعاث للأشعة تحت الحمراء فقط عندما يصاحب حركة الاهتزاز تغير في عزم ثنائي القطبين. إذ أن عزم ثنائي القطب للمتذبذب يمكن أن يتأثر عند التفاعل بين الجزيئات والأشعة الكهرومغناطيسي لذلك فإن الجزيئات المتماثلة ذات الذرتين مثل  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  التي تمتلك عزماً ثنائياً القطبين يساوي صفراً عند أي طول من أطوال الأصرة لا يمكنها أن تتأثر عند التفاعل مع الإشعاع الكهرومغناطيسي. ومن الناحية الأخرى فإن الجزيئات الهجينة ذات الذرتين التي تمتلك عزماً ثنائياً القطبين متذبذب يعتمد على المسافة البينية يمكنها أن تنتج طيف اهتزاز.

وبصورة عامة فان قاعدة الاختيار الأولى لامتناص وانبعث الضوء بوساطة الجزيئة كنتيجة للتغير في حالتها الاهتزازية يمكن إعطاؤها بالنص الآتي:

(إن الضوء يمكن أن يمتص أو ينبعث فيما لو كان هنالك تغير في حالة الاهتزاز مصحوباً بتغير في عزم ثنائي القطب للجزيئة).

أما القاعدة الثانية التي تحدد الانتقالات المسموحة والناجمة عن امتصاص وانبعث كم من الإشعاع فهي:

$$\Delta v = \pm 1 \quad \dots\dots\dots (١٨-٢)$$

وبتطبيق هذه القاعدة على طيف الامتناص ( $\Delta V = +1$ ) نحصل على:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{(v \rightarrow v+1)} = (v + 1 + \frac{1}{2})\omega - (v + \frac{1}{2})\omega$$

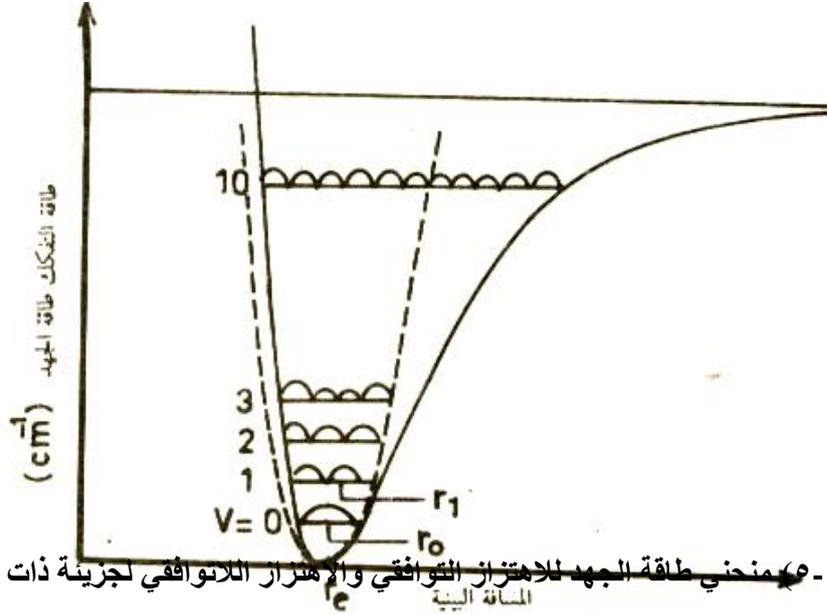
$$\Delta \varepsilon = \omega \text{ cm}^{-1} \quad \dots\dots\dots (١٩-٢)$$

إن طاقة الاهتزاز للجزيئة ذات الذرتين تتكون من مجموعة من المستويات المفصولة عن بعضها بمسافة ثابتة مقدارها ( $\omega$ ) إذا كانت الجزيئة تهتز وفق حركة توافقية بسيطة. وهذا يعني أن كل مستويين متجاورين من مستويات الطاقة يعطيان التغير في الطاقة نفسها وبالنتيجة يظهر خط واحد في الطيف الناتج يمثل الانتقال الاهتزازي الأساسي  $\omega$  كما هو واضح في الشكل (٢-٤).

## ٩-٢ المهتز اللاتوافقي Anharmonic Oscillation

لقد لاحظنا أن المهتز التوافقي يتبع المعادلة التوافقية التي تتميز بمنحني طاقة الجهد ذي القطع المكافئ كما يظهر في الشكل (٢-٤) إذ تزداد طاقة الجهد وكذلك القوة الارجاعية من دون وجود زيادة بالمسافة من موضع الاتزان. إلا أن اهتزاز الجزيئات في الحقيقة ليس توافقياً بسيطاً وذلك لأن الأواصر الحقيقية ليست مرنة أي أنها ليست متجانسة جداً لدرجة تجعلها تخضع لقانون هوك. فعند تقلص الأصرة فان الذرات تقترب من بعضها وتزداد الطاقة وذلك لكي تتمكن الذرات من القيام بشغل مقابل قوى التنافر القوية والقصيرة المدى كما أنه عند مط الأصرة تبعد الذرات عن بعضها مما يتطلب طاقة أيضاً (إلا أنها أقل من طاقة تقلص الأصرة) إلى أن تصل إلى نقطة تفقد عندها الأواصر مرونتها فينهار التركيب الجزيئي، إذ تصبح الطاقة غير مكتمة لذلك. فبالرغم من أن التمددات أو التقلصات الصغيرة للأصرة يمكن عدها مطاطية إلا أنه في حالة السعات الكبيرة من التمدد أو التقلص (التي تزيد عن ١٠% من طول الأصرة) يفترض أن يكون هناك سلوك أكثر تعقيداً.

ويظهر في الشكل (٢-٥) منحنى طاقة الجهد للمهتز التوافقي والمهتز اللاتوافقي إذ يلاحظ الاقتراب من السلوك التوافقي في مستويات الاهتزاز الواطئة ويظهر تأثير مط الأصرة والابتعاد عن السلوك التوافقي في مستويات الاهتزاز العليا أو كلما ازدادت قيم  $v$ .



الشكل (٢-٥) منحنى طاقة الجهد للاهتزاز التوافقي والاهتزاز اللاتوافقي لجزيئة ذات ذرتين [٣٩]

## ١-٩-٢ مستويات طاقة المهتر اللاتوافقي

### Energy Levels of Anharmonic Oscillator

لو أننا أردنا دراسة طيف المهتر اللاتوافقي حسب نظرية الكم فيجب تحديد طاقة المستويات وقواعد الاختيار الملائمة للانتقال بين هذه المستويات.

وبالرغم من عدم وجود تعبير رياضي مضبوط يمكن من خلاله وصف منحنيات طاقة الجهد لجميع الجزيئات إلى أن هناك معادلة، من بين العديد من المعادلات التي اقترحت، أعطت منحنيات تطابق إلى حد ما منحنى المهتر اللاتوافقي بتقريب جيد. وقد اشتقت هذه المعادلة من قبل العالم مورس (Morse) وتدعى بدالة مورس: [٣٩]

$$U = D_{eq} [1 - \exp \{ a (r_{eq} - r) \}]^2 \quad \dots\dots\dots (٢٠-٢)$$

إذ أن  $a$  ثابت للجزيئة الواحدة،  $D_{eq}$  طاقة التفكك الطيفية التي تمثل الفرق في طاقة الجزيئة بين حالة الاتزان الافتراضية وبين طاقة الذرات المنفصلة عن بعضها.

وعند استعمال المعادلة (٢٠-٢) ووضعها في معادلة شرودنكر بوصفها طاقة كافية بدلاً من المعادلة (١٤-٢) فإن معادلة مستويات الطاقة المسموحة تكون كالآتي:

$$\epsilon_v = (v + \frac{1}{2})\omega_e - (v + \frac{1}{2})^2 \omega_e \chi_e \quad \text{cm}^{-1} \quad \dots\dots\dots (٢١-٢)$$

$$(v = 0, 1, 2, 3, \dots\dots)$$

إذ إن  $\omega_e$  تردد الاهتزاز معبراً عنه بالأعداد الموجية،  $\chi_e$  ثابت اللا توافقية (ويكون صغيراً وذا قيمة موجبة).

ويجب الإشارة هنا إلى أن المعادلة الأخيرة تُعدّ تقريبية ولغرض حساب الطاقة بدقة أكثر فإنه يجب إدخال بعض الحدود التي تحتوي على مكعب ورباعي الحد  $(\nu + 1/2)$  كما في المعادلة الآتية: [٣٧]

$$\varepsilon_\nu = (\nu + \frac{1}{2})\omega_e - (\nu + \frac{1}{2})^2\omega_e\chi_e - (\nu + \frac{1}{2})^3\omega_e y_e - (\nu + \frac{1}{2})^4\omega_e z_e \text{ cm}^{-1} \quad (٢٢-١)$$

إن هذه الحدود المضافة تُعدّ مهمة فقط عند القيم العالية لـ  $\nu$  ويمكن إهمالها عند القيم الصغيرة، لذلك سوف تهمل حالياً. وعند إعادة ترتيب حدود المعادلة (٢١-٢) نحصل على:

$$\varepsilon_\nu = \omega_e \left\{ 1 - \chi_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right\} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \dots \dots \dots (٢٣-٢)$$

وتمثل هذه المعادلة طاقة المهتز اللا توافقي في المستوى الاهتزازي  $\nu$ ، وعند التعويض عن  $\nu=0$  فإننا نحصل على المعادلة:

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \omega_e \left( 1 - \frac{1}{2} \chi_e \right) \text{cm}^{-1} \dots \dots \dots (٢٤-٢)$$

وتمثل هذه المعادلة طاقة نقطة الصفر للمهتز اللا توافقي. ويظهر في المعادلة إن هذه القيمة تختلف قليلاً عن طاقة نقطة الصفر للمهتز التوافقي المعطاة بالمعادلة (١٧-٢). وعند مقارنة المعادلة (٢٣-٢) مع معادلة طاقة المهتز التوافقي (١٦-٢) فإننا نحصل على المعادلة الآتية:

$$\omega = \omega_e \left\{ 1 - \chi_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right\} \dots \dots \dots (٢٥-٢)$$

وتمثل هذه المعادلة تردد الاهتزاز للمستوى  $\nu$ ، وعند التعويض عن  $\nu=0$  نحصل على تردد الاهتزاز للمستوى صفر كما يأتي:

$$\omega_0 = \omega_e \left( 1 - \frac{1}{2} \chi_e \right) \text{cm}^{-1} \dots \dots \dots (٢٦-٢)$$

وتمثل هذه المعادلة تردد نقطة الصفر للمهتز اللا توافقي

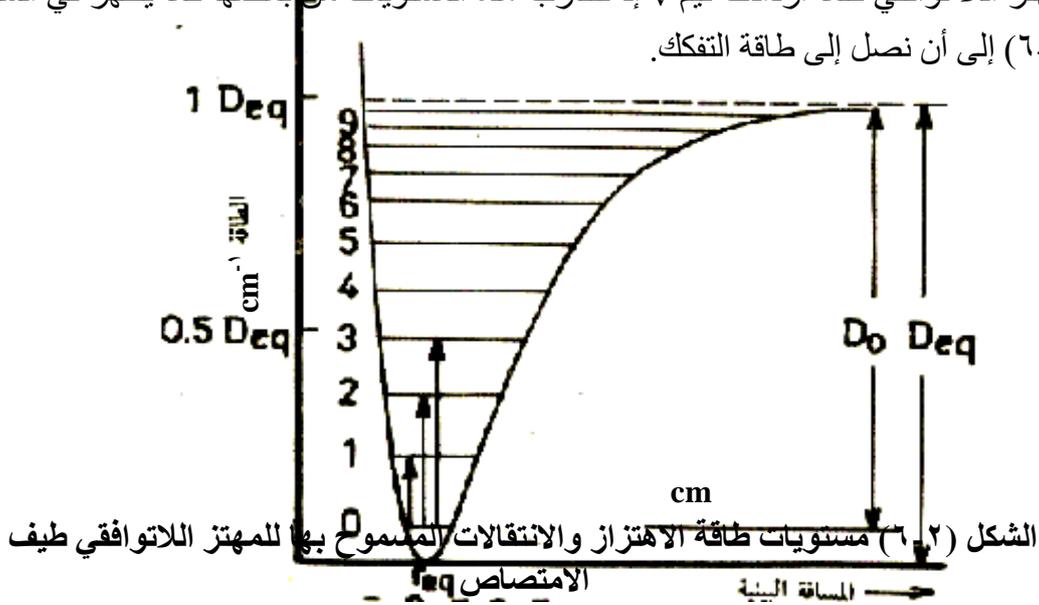
إن قواعد الاختيار للمهتز اللا توافقي هي:

$$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \dots \dots (٢٧-٢)$$

وهذه القاعدة تشبه قاعدة الاختيار للمهتز التوافقي إلا أن هناك إمكانية حصول ترددات إضافية وتكون هذه الترددات ضعيفة وتتناقص شدتها بسرعة كلما ارتفعنا في مستويات الاهتزاز وتدعى هذه الترددات أو الانتقالات بالترددات فوق الأساس وتعزى للانتقالات

$v = 0 \rightarrow 2,0 \rightarrow 3,0 \rightarrow 4$  لذا يلاحظ أن طيف المهتز اللاتوافقي يحتوي على عدد من الخطوط المختلفة الشدة بينما يعطي المهتز التوافقي خطأ واحداً وهو الاهتزاز الأساس ويمثل هذا أحد الفروقات بين المهتز التوافقي واللاتوافقي.

وهناك اختلاف آخر تجدر ملاحظته بين المهتز التوافقي واللاتوافقي وهو أن الفرق بين مستويات الطاقة في حالة المهتز التوافقي يكون متساوياً بينما يقل الفرق بين مستويات الطاقة للمهتز اللاتوافقي كلما ازدادت قيم  $v$  إذ تتقارب هذه المستويات من بعضها كما يظهر في الشكل (٦-٢) إلى أن نصل إلى طاقة التفكك.



## ١٠-٢ شدة الأطياف وعلاقتها بمستوى الطاقة الاهتزازي

للتعرف على شدة الامتصاص يجب التعرف أولاً على كيفية توزيع عدد الجزيئات على مستويات الطاقة. يمكن حساب عدد الجزيئات في المستوى  $v=1$  نسبة إلى عدد الجزيئات في المستوى  $v=0$  من قانون بولتزمان للتوزيع كالاتي:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = e^{-\Delta E/KT} = e^{-\Delta \epsilon hc/KT} \dots\dots\dots (٢٨-٢)$$

وتعدّ القيمة التقريبية للفرق في الطاقة بين مستويات الاهتزاز بحدود  $2 \times 10^{-13}$  Erg/molcubr أو  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  أو  $3000 \text{ cal/mole}$  ، وعند التعويض عن هذه القيمة في قانون بولتزمان عند درجة حرارة ٢٩٨ نحصل على:

$$\begin{aligned} \frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} &= e^{-2 \times 10^{-13} / 298 \times 1.38 \times 10^{-16}} \\ &= e^{-(6.63 \times 10^{-27})(3 \times 10^{10})(10^3) / 298 \times 1.38 \times 10^{-16}} \\ &= e^{-4.8} = 0.008 \end{aligned}$$

إن هذه النتيجة تدل على أن عدد الجزيئات في المستوى  $v=1$  يساوي تقريباً  $0.1$  أو  $1\%$  من العدد الكلي الموجود في المستوى الواطئ. وإذا قارنا هذا العدد بالعدد الموجود في المستوى المثار الأول فإن عدد الجزيئات في المستويات المثارة العليا يُعدُّ أقل بكثير ويمكن إهماله وبصورة عامة يمكننا إهمال جميع الانتقالات التي تحدث من المستوى  $v=1$  فما فوق وتركيز الاهتمام حول الانتقالات التي تبدأ من  $v=0$  وسوف نهتم بالانتقالات الثلاثة الأولى التي تبدأ من  $v=0$ .

أ. الانتقال الأساس:  $v=0 \rightarrow 1$

إذا أخذنا بنظر الاعتبار الامتصاص  $\Delta v = +1$ ، فإن الفرق في الطاقة لهذا الانتقال يمكن حسابه كما يأتي:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{v=1} - \varepsilon_{v=0}$$

وبالتعويض عن قيم  $v$  في معادلة الطاقة (المعادلة ٢-٢١) نحصل على:

$$\Delta \varepsilon = (1 + \frac{1}{2})\omega_e - (1 + \frac{1}{2})^2 \omega_e \chi_e - [\frac{1}{2}\omega_e - (\frac{1}{2})^2 \omega_e \chi_e]$$

$$\Delta \varepsilon = \omega_e (1 - 2\chi_e) \text{ cm}^{-1} \quad \text{طاقة الاهتزاز الأساس (٢-٢٩)}$$

ب. الانتقال  $v=0 \rightarrow 2$  أو  $\Delta v = +2$ . وتكون شدة هذا الانتقال أقل من شدة الانتقال الأساس ويعطى الفرق في الطاقة كما يأتي:

$$\Delta \varepsilon = (2 + \frac{1}{2})\omega_e - (2 + \frac{1}{2})^2 \omega_e \chi_e - [\frac{1}{2}\omega_e - (\frac{1}{2})^2 \omega_e \chi_e]$$

$$= 2\omega_e (1 - 3\chi_e) \text{ cm}^{-1} \quad \text{طاقة التردد الفوقي الأول (٢-٣٠)}$$

ج. الانتقال  $v=0 \rightarrow 3$  أو  $\Delta v = +3$ ، وتكون شدة هذا الانتقال أقل بكثير من السابق ويكون الفرق في الطاقة كما يأتي:

$$\Delta \varepsilon = (3 + \frac{1}{2})\omega_e - (3 + \frac{1}{2})^2 \omega_e \chi_e - [\frac{1}{2}\omega_e - (\frac{1}{2})^2 \omega_e \chi_e]$$

$$= 3\omega_e (1 - 4\chi_e) \text{ cm}^{-1} \quad \text{طاقة التردد الفوقي الثاني (٢-٣١)}$$

وتظهر هذه الانتقالات في الشكل (٢-٦) كما تظهر مواقع الخطوط ممثلة بالفرق في الطاقة لكل انتقال في الطيف أسفل الشكل. إذ يظهر خطأً قوياً يعود للانتقال الأساسي ثم يعقبه خطوط أخرى أقل شدة تمثل التردد فوق الأساسي الأول والثاني إلى آخره.

## Force Constant

## ١١-٢ ثابت القوة

من معرفة التردد الأساس  $\omega_e$  يمكن استخراج ثابت القوة للمتذبذب اللاتوافقي باستعمال

المعادلة الآتية: [٣٧]

$$K = 4\pi^2 \mu C^2 \omega_e^2 \quad \dots\dots\dots (٣٢-٢)$$

وبتعويض الثوابت يكون مساوياً إلى:

$$K_e = 5.8883 \times 10^{-2} \mu_A \omega_e^2 \quad \dots\dots\dots (٣٣-٢)$$

إذ أن

$$\text{إذ } \mu_A = \mu \times N, \quad N = \text{عدد أفوكادرو.}$$

$$\mu_A = \text{كتلة الاختزال بوحدة الوزن الذري.}$$

باستعمال معادلة الجهد وعند إهمال المراتب العليا للإزاحة  $(r-r_e)$  يمكن استخراج

معادلة الجهد من خلال معادلة رقم (٢-٥) والمعادلة (٢-١٣) يكون الجهد ممثل

$$V_{r \rightarrow r_e} = f(r-r_e)^2 = \frac{1}{2} K_e (r-r_e)^2 \quad \dots\dots\dots (٣٤-٢)$$

ثابت القوة أعلاه ( $K_e$ ) يمثل منحنى الجهد المناسب للمتذبذب اللاتوافقي والموضح في

الشكل (٢-٦).

## الفصل الثالث

### طرائق الحسابات

## Methods of Calculation

### ١-٣ مقدمة

يتناول هذا الفصل شرح البرنامج المستخدم في الحساب، كذلك حساب الترددات الاهتزازية للجزيئات، ووصف الطاقة الكامنة والحركية، وشرح الاحداثيات الازاحية الكتلية الديكارتية، وثابت القوى وحساب شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء ويتضمن هذا الفصل عرضاً للأجهزة التي تم استخدامها لقياس اطياف الامتصاص كذلك يتضمن وصف لبعض خواص الصبغات المستخدمة في هذا البحث.

### ٢-٣ البرنامج المستخدم في حساب القيم النظرية [٤١-٤٠]

١. تم استعمال برنامج Mindo/٣-Forces إذ يعتبر هذا البرنامج من أحد أساليب المعالجة النظرية وذا خطوات حسابية مختصرة. ويمكن من خلاله إيجاد تشخيص رصين وجيد لكل الاهتزازيات الأساسية لأطياف اهتزاز الصبغة المستخدمة في هذا البحث إضافة إلى تصنيفها بصورة دقيقة.

٢. في هذا البرنامج يتم ادخال قيم ابعاد الأواصر وزوايا التآصر والاستدارة التي تأخذ من الادبيات إن وجدت أو اعتبار قيم أولية لابعاد الاواصر والزوايا كما في حالة الجزيئات المستعملة في هذا البحث تم اعتبار القيم الأولية لطول الأصرتين C-C و C-H هي  $1.397\text{Å}$  و  $1.083\text{Å}$  على التوالي.

٣. يقوم البرنامج برسم الجزيئات بشكل أولي مع تثبيت طبيعة الأواصر بين كل ذرتين من ذرات الجزيئة، وحساب شكلها الهندسي المتوازي الأولي. وذلك من خلال تصحيح الشكل الهندسي الفراغي للجزيئة إلى أقرب شكل طافي مستقر.

٤. يستعمل هذا البرنامج دوال تحليلية بسيطة، تمثل الاحداثيات الداخلية مثل أطوال الأواصر، وانحاء الزوايا، الطاقات التآصرية، إضافة إلى القوى الإلكترونية ستاتيكية.

٥. نحصل من هذا البرنامج على ملف يحوي الاحداثيات الداخلية للوضعية التي بموجبها تتشكل الجزيئة هندسياً، فهذا الملف يحوي على صورة مصفوفة من خلالها تعرف أطوال الأواصر وقيم الزوايا وغيرها.

٦. يقوم هذا البرنامج بحساب الشكل الهندسي المتوازن والمحتوى الطافي الكلي للجزيئة ومن ثم تحسب ترددات الاهتزاز Vibration frequency بوحدة  $(\text{cm}^{-1})$  وشدة امتصاص (Absorbance Intensities) حزم الأشعة تحت الحمراء عند هذه الترددات بوحدة  $(\text{cm}^2/\text{mole})$ .

٧. عندما يحسب البرنامج الشكل الهندسي المتوازن يقوم بإزاحة كل إحداثي من احداثيات الذرات ازاحة موجبة مقدارها  $(0.01 \text{ \AA})$  ثم يحسب طاقة الجزيئة والقوى الديكارتية وعزم ثنائي القطبين عند تلك الإزاحة ثم يعيد الكرة بإزاحة سالبة مقدارها  $(-0.01 \text{ \AA})$  ثم يقوم بعد ذلك باستخدام القوى الديكارتية المحسوبة في حساب مصفوفة ثوابت القوى الديكارتية باشتقاق كل عنصر من عناصرها عددياً.

٨. يتم عمل تقييس لترددات الاهتزاز التي نتجت من حسابات Mindo/3-Forces شأنها في ذلك شأن الطرق النظرية الأخرى، والغرض من هذه العملية هو تقريب القيم النظرية من القيم التجريبية.

### ٣-٣ حساب الترددات الاهتزازية للجزيئات

لمناقشة حساب الترددات الاهتزازية للجزيئات لابد أولاً من تعريف كل من الطاقة الكامنة والطاقة الحركية، إذ أن أول خطوة باتجاه حل المعادلة الحركية لأي نظام سواء أكان ذلك باستعمال الميكانيك التقليدي أم ميكانيك الكم يجب أن تكون حاوية على تعابير اشتقاقية للطاقة الحركية والكامنة متكونة من مجموعة متجانسة من الإحداثيات لوصف النظام [٤٣-٤٢].

### ٤-٣ الطاقة الكامنة Potential Energy

الطاقة الكامنة (V) هي دالة للاحداثيات الإزاحية، وأن تلك الإزاحات صغيرة جداً، ولغرض وصف الطاقة الكامنة فمن الأفضل استعمال متسلسلة تايلور (Taylor series) وفق المعادلة الآتية:

$$V = V_e + \sum_i^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial R_i} \right) R_i + \frac{1}{2!} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right) R_i R_j + \frac{1}{3!} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \sum_k^{3N} \left( \frac{\partial^3 V}{\partial R_i \partial R_j \partial R_k} \right) R_i R_j R_k + \frac{1}{4!} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \sum_k^{3N} \sum_l^{3N} \left( \frac{\partial^4 V}{\partial R_i \partial R_j \partial R_k \partial R_l} \right) R_i R_j R_k R_l + \text{higher term} \dots\dots\dots(1-3)$$

إذ تمثل R إحدائي داخلي أو ديكارتي أو غيره ويعبر عن التغير في الطاقة بالإحدائي الإزاحي، لذلك يمكن عدّ الـ (Ve) التي تمثل طاقة الجزيئة عند الشكل الهندسي المتوازن (equilibrium configuration) ثابتاً ويُعدّ مجازاً مساوياً للصفر وهذا بالنسبة للحد الأول.

أما الحد الثاني فيعدّصغراً أيضاً عند الشكل الهندسي المتوازن (equilibrium geometry) والمعبر عنه بـ  $f_i$  :-

$$f_i = \left( \frac{\partial V}{\partial R_i} \right) = 0 \dots\dots\dots (2-3)$$

أما الحدود العليا (من الحد الرابع فما فوق) فنظراً لصغر الإزاحات التي تحتويها أولاً ولاحتوائها على ثوابت القوى للحركات غير التوافقية (enharmonic force constant) ثانياً، يمكن إهمالها، وعليه فإن الحد الثالث فقط هو الذي يؤخذ بنظر الاعتبار لذا تتحول المعادلة (2-3) إلى الشكل الآتي:

$$V = \frac{1}{2!} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right) R_i R_j \dots\dots\dots (3-3)$$

وبما أن:

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \dots\dots\dots (4-3)$$

إذن تتحول المعادلة (3-3) إلى الشكل الآتي:

$$2V = \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} F_{ij} R_i R_j \dots\dots\dots (5-3)$$

إذ أن  $F_{ij}$  يمثل ثابت القوة (force constant) للإزاحات الصغيرة للإحدائيات (i, j).

### ٥-٣ الطاقة الحركية (kinetic energy)

الطاقة الحركية T هي دالة للسرع أو مشتقات الإحدائيات تساوي:

$$T = \frac{1}{2} mc^2 \quad \dots\dots\dots (٦-٣)$$

إذ تمثل  $m$  كتلة الجزيئة عند الشكل الهندسي المتوازن، و  $c$  تمثل سرعة (velocity) الذرات في حركتها الاهتزازية.

تمتلك الطاقة الحركية تعبيراً مشابهاً للطاقة الكامنة يتضمن السرعة أو مشتقات الإحداثيات، كما في المعادلة الآتية:

$$2T = \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} m_{ij} \dot{R}_i \dot{R}_j \quad \dots\dots\dots (٧-٣)$$

ولأن السرعة ( $c$ ) تساوي المشتقة الأولى للإحداثي  $R$  على الزمن أي:

$$c = \frac{\partial R}{\partial t} = \dot{R} \quad \dots\dots\dots (٨-٣)$$

لذلك فعند التعويض عن قيمة ( $c$ ) في المعادلة (٦-٣) وأخذ جميع الذرات في الجزيئة بنظر الاعتبار نحصل على المعادلة (٧-٣).

### ٦-٣ الإحداثيات الإزاحية الكتلية الديكارتية المعدلة

#### Mass adjusted Cartesian displacement coordinates

لأجل الوصول إلى المعادلة التجريدية للحركة الاهتزازية (معادلة (١٧-٣)) افترض ولسون منظومة إحداثيات ( $Q$ ) لكل جزيئة أسماها الاحداثيات المتعامدة (غير المتأثرة) يصف كل منها نمطاً من أنماط الاهتزاز الجزيئي بعدد ( $٣N-٦$ ) للجزيئة غير الخطية وفقاً للمعادلة الآتية:

$$R_i = \sum_j^{3N} L_{ij} Q_j \quad \dots\dots\dots (٩-٣)$$

إذ تصف المعادلة (٩-٢)  $N^2$  من معاملات الجمع  $L_{ij}$  وأن:

$$L_{ij} = \frac{\partial R_i}{\partial Q_j} \quad \dots\dots\dots (١٠-٣)$$

وعندئذ تأخذ  $T$  و  $V$  الشكل الآتي:

$$2V = \sum_k^{3N} (\lambda_k Q_k^2) \quad \dots\dots\dots (١١-٣)$$

إذ تمثل  $\lambda_k$  دالة القيمة الذاتية (eigen value) لترددات الاهتزاز وتعرف بموجب العلاقة الآتية:

$$\lambda = 4\pi^2 v^2 C^2 \quad \dots\dots\dots (12-3)$$

$$2T = \sum_k^{3N} Q_k^2 \quad \dots\dots\dots (13-3)$$

إذ تمثل C سرعة الضوء و v تمثل تردد الاهتزاز بوحدة الـ (cm<sup>-1</sup>).

تعطي المعادلتان (11-2) و(13-2) تعريفاً كاملاً لمجموعة من الإحداثيات المتعامدة (3N-6) من ترددات الاهتزاز التوافقية للجزيئات غير الخطية و (3N-5) من درجات الحرية الاهتزازية للجزيئات الخطية. وأن ترددات الاهتزاز ترتبط بصفتين مهمتين الأولى هي الكتل الذرية والتوزيع الهندسي للقوى المهتزة والثانية هي مجال القوى (force field) الذي يميل لإرجاع الجزيئة إلى التوزيع الهندسي المتوازن وبعد الحصول على الطاقة الكامنة والطاقة الحركية تعوض في معادلات نيوتن للحركة (قانون نيوتن الثاني) المكتوبة بصيغة لاكرانش، إذ تسمح هذه الصيغة بوصف حركة الأجسام في الأنواع المختلفة من المجالات الهندسية ديكراتية أو قطبية أو كروية أو اسطوانية [٤٤] وهي:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_j} \right) + \left( \frac{\partial V}{\partial R_j} \right) = 0 \quad \dots\dots\dots (14-3)$$

وبتعويض كلٍّ من V و T بالتعبير في المعادلات (11-2) و (13-2) في المعادلة (14-2) سوف تنتج المعادلة الآتية:

$$R_j'' + \sum_{i=1}^{3N} F_{ij} R_i = 0 \quad \dots\dots\dots (15-3)$$

إذ تعطي المعادلة (15-3) مجموعة من المعادلات التفاضلية من الدرجة الثانية عددها 3N (بعدد درجات الحرية الكلية) يعطى حلاً لهذه المعادلات بالصيغة الآتية:-

$$R_j = L_i \text{Cos} \left( \lambda^{\frac{1}{2}} t + \epsilon \right) \quad \dots\dots\dots (16-3)$$

إذ دالة القيمة الذاتية لترددات الاهتزاز المعرفة في المعادلة (12-3) السالفة الذكر و  $\epsilon$  عامل الطور (phase factor) و  $L_i$  معامل الجمع للذرة i وعند تعويض المعادلة (16-3) في المعادلة (15-3) سوف نحصل على مجموعة أخرى من المعادلات الجبرية التي تعطى بالصيغة الآتية:

$$\sum_i L_i (F_{ij} - \lambda M_{ij}) = 0 \quad \dots\dots\dots (17-3)$$

والمعادلة (17-3) تمثل المعادلة التجريدية (Secular Equation) للحركة الاهتزازية التي وضعها العالم الأمريكي ولسون (Wilson) [٤١].

وتمثل  $F_{ij}$  العنصر  $(i,j)$  في مصفوفة ثوابت القوى التربيعية  $F_{ij}$  و  $M_{ij}$  هي مصفوفة الكتل الذرية و  $L_i$  معاملات الجمع التي تستعمل في وصف نمط الاهتزاز الجزيئي وتمثل  $\lambda$  دالة القيمة الذاتية (eigen value) لترددات الاهتزاز للجزيئة وعددها  $(3N-6)$  تردد وهي معرفة في المعادلة (١٢-٣) وعند حل معادلة ولسون التجريدية سوف نحصل على  $3N$  قيمة لـ  $\lambda$  وتساوي ست قيم منها صفرأ تعود إلى ثلاث حركات انتقالية (Translation movements) وثلاث حركات دورانية (Rotation movements) للجزيئة ككل.

## Force Constants

## ٧-٣ ثوابت القوى

عند التعبير عن الطاقة الكامنة والطاقة الحركية بدلالة الإحداثيات الداخلية كما هو موضح في المعادلتين (٧-٣) و (٥-٣)، فإن ثوابت القوى ستشكل مصفوفة تدعى مصفوفة مجال القوى التكافوي العام (General Valance Force Field matrix) (GVFF) [٤٥,٤٦] التي تحوي  $\left(\frac{(3N-6)(3N-5)}{2}\right)$  من ثوابت القوى التي تصف التوزيع الهندسي. وأن ثوابت القوى تعطي معلومات خاصة حول طبيعة الأواصر التي تربط الذرات في جزيئة ما، وتفيد في حساب الكثير من الخواص الفيزيائية (physical properties) لجزيئة مثل حرارة التكوين القياسية  $\Delta H_f^\circ$  والطاقة التأصيرية الكلية TBE وغيرها وبما أن عدد عناصر مصفوفة ثوابت القوى كبير جداً  $(3N-6)$  مقارنة مع عدد القيم التجريبية التي يمكن الحصول عليها، لذلك كان لابد من اللجوء إلى الطرق النظرية لحل تلك المشكلة، وقد اتخذت تلك الطرق اتجاهين الأول لا يعتمد على طرق ميكانيك الكم [٤٧-٥٤] أما الاتجاه الثاني فقد اعتمد في حساب ثوابت القوى على طرق ميكانيك الكم ومن أهم تلك الطرق هي طريقة المجال المنسجم لذاته (SCF) وفقاً لحسابات الـ (ab-inito ab-inito) (SCF Method) التي استعملت من قبل بيشوب و راندك (Bishop & Randic) [٥٥] أما بيزوب ومجموعته (Bezzub *et al.*) [٥٦] فقد استعملوا نظرية الاوربيتال الجزيئي (Molecular Orbital Theory). ومن الطرق الأخرى المستعملة هي طريقة القوى (Force Method) لبولاي (Pulay) [٥٧] إذ قام بولاي بحساب طاقة الجزيئة باستعمال حسابات الـ (ab-inito) وحصل على القوى بأخذ المشتقة نسبة للإحداثيات الديكارتية وباستعمال المصفوفة التحويلية B ومنعكسها  $B^{-1}$  لغرض الحصول على القوى بدلالة الإحداثيات الداخلية ثم اشتق تلك القوى عددياً لغرض الحصول على ثوابت القوى بدلالة الإحداثيات الداخلية. أما الدوال الموجية الملائمة فيتم الحصول عليها باستعمال طريقة هارترى-فوك (Hartree-Fock) [٥٨] في حل معادلة القيمة الذاتية وبصيغة روتهان (Roothan) [٥٩] ولأن الطاقة تمثل القيمة المؤملة فإن اشتقاق الطاقة مرتين يعطي ثوابت القوى كما في المعادلة الآتية:

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 \langle \psi | \underline{H}_e | \psi \rangle}{\partial R_i \partial R_j} + Z_i Z_j \frac{\partial^2 R_{ij}^{-1}}{\partial R_i \partial R_j} \dots\dots\dots (١٨-٣)$$

إذ يمثل الحد الأول مشتقة القيمة المؤملة للطاقة الإلكترونية ويمثل الحد الثاني مشتقة الطاقة التآثرية للنوى، أما  $\underline{H}_e$  فهو عامل هاملتون للطاقة الكلية ويعبر عنه لجزيئة ذات N من النوى بالصيغة الآتية:

$$\underline{H}_e = \sum_i^{3N} \underline{T}_i + \sum_A^N \sum_i^{3N} V_{i,A} + \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \frac{e^2}{r_{ij}} \dots\dots\dots (١٩-٣)$$

إذ يمثل  $\frac{e^2}{r_{ij}}$  عامل التأثير المتبادل للإلكترونات مع بعضها البعض.

وهناك ثلاث طرق لاشتقاق الطاقة الكلية للحصول على ثوابت القوى وهي:

١. اشتقاق الطاقة نسبة للإحداثيات عددياً مرتين [٦٠] وقد بين بيشوب و راندك (Bishop & Randic [٥٥] وبولاي (Pulay) [٥٧] احتياج هذه الطريقة إلى عدد كبير من حسابات الدوال الموجية كما أن نتائجها غير دقيقة لاحتمالية تكرار الخطأ نتيجة الاشتقاق المتتالي.

٢. اشتقاق الطاقة تحليلياً مرتين [٥٥]: إذ يتم اشتقاق الطاقة نسبة للإحداثي  $R_i^x$  للحصول على القوى كما في المعادلة:

$$-f_i = \frac{\partial E}{\partial R_i^x} = \left\langle \psi_e \left| \frac{\partial \underline{H}_e}{\partial R_i^x} \right| \psi_e \right\rangle + \left[ \left\langle \frac{\partial \psi_e}{\partial R_i^x} \left| \underline{H}_e \right| \psi_e \right\rangle + \left\langle \psi_e \left| \underline{H}_e \right| \frac{\partial \psi_e}{\partial R_i^x} \right\rangle + Z_i Z_j \frac{\partial R_{ij}^{-1}}{\partial R_i^x} \right] \dots (٢٠-٣)$$

يقرب المشتق الأول بأخذ الحد الأول مع الحد الأخير الخاص باشتقاق طاقة التآثر النووية ويسمى بمشتق هلمان-فاينمان (Hellman-Feynman differentiation) [٦١]، إذ يُعدّ الحد الثاني والثالث مساوياً للصفر ثم تؤخذ المشتقة الثانية لمشتقة هلمان-فاينمان نسبة إلى الإحداثي  $R_j^y$ :

$$-F_{ij} = \frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i^x \partial R_j^y} = \left\langle \psi \left| \frac{\partial^2 \underline{H}}{\partial R_i^x \partial R_j^y} \right| \psi \right\rangle + \left[ \left\langle \frac{\partial \psi_e}{\partial R_j^y} \left| \frac{\partial \underline{H}_e}{\partial R_i^x} \right| \psi_e \right\rangle + \left\langle \psi_e \left| \frac{\partial \underline{H}_e}{\partial R_i^x} \right| \frac{\partial \psi_e}{\partial R_j^y} \right\rangle + Z_i Z_j \frac{\partial^2 R_{ij}}{\partial R_i^x \partial R_j^y} \right] (٢١-٣)$$

وإن الحد الأول هو حد هلمان-فايمان، أما الحد الثاني والثالث فيسمى كل منهما بحد الاسترخاء (Relaxation Term) للدالة الموجية أما الحد الرابع فهو الحد النووي (The nuclear Term) وإن هذه الطريقة تُعدّ طريقة جيدة فقط في حالة كون الدوال الموجية صحيحة تماماً أي تلك التي تنتج من دوال هارترلي-فوك وتلك الحقيقية بينها ستانتون (Stanton) [٦٢].

٣. الاشتقاق الأول تحليلياً والثاني عددياً: إذ يتم هنا الحصول على القوى من اشتقاق الطاقة تحليلياً ثم عددياً للحصول على ثوابت القوى الديكارتية، وقد أعطت هذه الطريقة نتائج جيدة في حساب ثوابت القوى وترددات الاهتزاز، وقد طور شنشل ومجموعته (Shanshal *et al.*) في الاتجاه نفسه طريقة ٣- FORCES / MINDO [١٧] ثم استعملت في حساب ثوابت القوى والترددات الاهتزازية إذ تجنبت هذه الطريقة استعمال المصفوفة B ومنعكسها  $B^{-1}$  التي استعملها بولاي في طريقته، مما سهل وقلص زمن الحساب، إذ يتم حساب المشتقة الأولى تحليلياً ولمرتين لغرض الحصول على القوى الديكارتية مع إزاحات مختلفة لكل إحداثي ثم يتم حساب ثوابت القوى عددياً وحسب العلاقة:

$$\Delta F_i = f_{i+ve} - f_{i-ve}$$

$$F_{ij} = \frac{(f_i)_{+ve} - (f_i)_{-ve}}{R_j - R_{j-1}} = \frac{\Delta f_i}{2 \times 10^{-2}} \dots\dots\dots (٢٢-٣)$$

إذ تمثل  $(f_i + ve)$  و  $(f_i - ve)$  قيمة القوى نسبة للإحداثي  $R_j$  و  $R_{j-1}$ ، وقد ثبتت في هذه الطريقة قيمة الإزاحة بالمقدار  $\pm 0.01 \text{ \AA}$ .

### ٨-٣ حساب شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء

عند امتصاص الأشعة تحت الحمراء (Infrared radiation) من قبل جزيئة ما، فإن شدة الامتصاص (Intensity of absorption) تعتمد على الطريقة التي تتحرك بها الشحنة الإلكترونية أثناء اهتزاز تلك الجزيئة، إذ أنه أثناء حصول الحركة الاهتزازية فإن الجزيئة تنتشوه (Deformed) وقتياً والترتيب الإلكتروني يتغير وقتياً أيضاً، لذلك فإن قياس شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء أثناء حصول تلك الترددات سوف تزودنا بمعلومات مهمة عن توزيع الشحنة الإلكترونية في الجزيئات، ولغرض الحصول على تلك المعلومات من الأفضل قياس شدة الحزم في الطور الغازي لضمان غياب التداخلات الجزيئية (Intermolecular action).

لذلك تم حساب شدة الامتصاص التكاملية التي يتم حسابها باستعمال العلاقات الرياضية المقدمة من قبل ويلسون وويلز (Wilson & Wells) [٦٤، ٦٣] وكراوفورد (Crawford) [٦٥] كما موضح أدناه:

$$\Gamma_i = \int_{\text{bound}} \alpha_v dv = \frac{1}{cl} \int_{\text{bound}} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) dv \dots\dots\dots (٢٣-٣)$$

$$\Gamma_i = \int_{\text{bound}} \left( \frac{\alpha_v}{v} \right) dv = \frac{1}{cl} \int_{\text{bound}} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) d \ln v \dots\dots\dots (٢٤-٣)$$

إذ أن  $\alpha_\nu$  هي معامل امتصاص المولاري (Molar absorption coefficient) و (c) التركيز المولاري و (l) المسار البصري (Optical length) و  $I_0, I$  هي شدة الضوء الساقط (Incident) والنافذ (Transmitted) على التوالي و  $\nu$  هي تردد الضوء (light frequency). ولغرض التخلص من تلك المشكلة عبر اوفريند (Overend) [٤٩] عن حساب شدة الامتصاص التكاملية بأسلوب مختلف وكما يأتي:-

$$\Gamma_{n'',n'} = \frac{1}{cl} \int \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) d \ln \nu = \frac{8\pi^3 N}{3hc} \langle 0 | \underline{P} | 1 \rangle^2 \quad \dots\dots\dots (٢٥-٣)$$

إذ أن  $n'$  يعود إلى اهتزاز الحالة الأساس ( $\nu = 0$ ) أما  $n''$  يعود إلى الاهتزاز ذي رقم الكم ( $\nu = 1$ )،  $N$  عدد افكادرو و  $h$  ثابت بلانك و  $c$  سرعة الضوء، أما  $p$  فهو عامل عزم ثنائي القطب ويساوي:

$$\underline{P} = \sum e_i r_i$$

ويصبح الانتقال محظوراً (forbidden) عندما يساوي التكامل في المعادلة (٢٦-٢) أدناه مساوياً للصفر.

$$\langle 0 | \underline{P}^x | 1 \rangle = \frac{\partial P^x}{\partial Q} \int \psi_0^*(Q_i) \psi_1(Q_i) dQ_i \quad \dots\dots\dots (٢٦-٣)$$

إذ تمثل المعادلة (٢٦-٢) تكامل عزم الانتقال واحتمالية حصول الانتقال.

إن عناصر مصفوفة عزم ثنائي القطبين يمكن تبسيطها بتوزيع مكونات  $p$  في متسلسلة تايلور (Taylor series) باستعمال الإحداثيات الاعتيادية ( $Q_i$  normal coordinate) وكما يأتي:

$$\underline{P}^x(Q) = \underline{P}^{0x} + \sum \left( \frac{\partial P^x}{\partial Q_i} \right) Q_i + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 P^x}{\partial Q_i \partial Q_j} \right) Q_i Q_j + \text{high order terms} \quad \dots\dots\dots (٢٧-٣)$$

إذ يشير الحرف  $x$  إلى الإحداثيات الديكارثية ( $x$  أو  $y$  أو  $z$ ) وفي حالة الحركة الاهتزازية التوافقية، فإن عزم الانتقال من الحالة الأرضية أو الأساسية (ground state) إلى الحالة المهيجة الأولى (first excited state) يمكن أن يعطى بالعلاقة أدناه:

$$\langle 0 | \underline{P}^x | 1 \rangle = \frac{\partial P^x}{\partial Q} \int \psi_0^*(Q_i) \psi_1(Q_i) dQ_i$$

$$= \left( \frac{h}{8\pi^2 C W_i} \right)^{1/2} \frac{\partial P^x}{\partial Q_i} \quad \dots\dots\dots (٢٨-٣)$$

إذ يشير الحرف w إلى تردد الاهتزاز التوافقي للنموذج (i) وعند التعويض في المعادلة (٢-٢٥) عن قيمة  $\langle 0 | \underline{P}^x | 1 \rangle$  سوف تنتج العلاقة الآتية:

$$\Gamma_i = \frac{N\pi}{3C^2\omega_i(2.303)} \left( \frac{\partial P}{\partial Q_i} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (٢٩-٣)$$

ويمكن أن يعطى الحد  $(\partial P / \partial Q_i)$  بالمعادلة الآتية:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial Q_i} \right)^2 = \left( \frac{\partial P^x}{\partial Q_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial P^y}{\partial Q_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial P^z}{\partial Q_i} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (٣٠-٣)$$

إن العديد من العلاقات التي تربط شدد الحزم مع المقدار  $(\partial P / \partial Q_i)$  قد اشتقت للجزيئات المعزولة في الحالة الغازية [٦٦-٦٧] ولكن العلاقة العامة التي يتم تطبيقها على الجزيئات في أي حالة كانت، قد وضعت من قبل راتازاك (Ratajczak) واورفيل توماس (Orville – Thomas) [٦٨].

إن المقدار  $\Gamma_i$  له الوحدة  $(\text{cm}^2/\text{mol})$ ، أما المقدار  $A_i$  (الامتصاص الخطي) فيمكن التعبير عنه بوحدة  $(\text{km}/\text{mol})$  ويمكن اشتقاق العلاقة بين  $\Gamma_i$  و  $A_i$  كما يأتي:

$$\therefore \Gamma_i = \frac{N\pi}{3C^2(2.303)} \left( \frac{\partial P}{\partial Q_i} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (٣١-٣)$$

$$\therefore A_i = \Gamma_i \nu \quad \dots\dots\dots (٣٢-٣)$$

إذ أن  $\nu$  هو التردد بوحدة الـ  $(\text{cm}^{-1})$ .

إن أول معالجة استعملت ميكانيك الكم للحصول على شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء كانت من قبل كولسن (Coulson) وستيفان (Stephan) [٦٩] ولكن نتائجهم كانت غير مشجعة بسبب الخطأ في الدوال الموجية المستعملة، أما سيكال ومجموعته (Segal *et al.*) [٧٠,٧١] فقد استعمل الـ (CNDO/٢) لحساب مشتقات عزم ثنائي القطبين باستعمال إحداثيات التماثل (Symmetry coordinate)  $(\partial \mu / \partial s)$  واستعمال أغلب الباحثين طريقة الـ (CNDO) المطورة من قبل بوبل ومجموعته (Pople *et al.*) [٧٢]. أما شنشل ومجموعته (Shanshal *et al.*) [٧٣,٧٤] فقد استعملوا أسلوب MINDO/٣ – FORCES لحساب شدة الامتصاص التكاملية لعدة مركبات عضوية واستعمال بولاي (Pulay) [٧٥] والعديد من مجاميع البحث العلمية [٧٦,٧٧] طريقة الـ (ab-initio) لحساب كل من ترددات الاهتزاز وشدة الامتصاص الأشعة تحت الحمراء.

### ٩-٣ الأجهزة المستعملة في العمل

### ٣-٩-١ الأجهزة الحاسوبية Utilized Computers

\* حاسوب (كومبيوتر) نوع (٤ Pentium) ومواصفاتها:

CPU: ١.٧GHz, RAM: ٢٥٦MB, H.D: ٤٠GB, V.Card: ٦٤ MB

### ٣-٩-٢ الأجهزة المختبرية

#### جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR Spectrometer)

استخدم في هذا البحث مطياف الأشعة تحت الحمراء (SP-١٠٠٠FT-IR) والمجهز من شركة (Pye-Unican) الإنكليزية والمكون من:

#### ١- مصدر مشع :- Radiation

أن هذا المصدر يوفر الشعاع ما تحت الأحمر الذي يفترض أن يسלט على النموذج الذي هو تحت الملاحظة، ويتركب هذا المصدر من سلك نيرنست مغلف بمزيج من اوكسيد الزركونيوم والثريوم والسريوم أو القضيب المثير الذي يتركب من كاريبيد السليكون ومسخن إلى درجة (١٠٠٠) C° أن الأشعة التي تصدر من أي من المصدرين تقسم على حزمتين احدهما حزمة المرجع والأخرى الحزمة التي ستسلط على النموذج Double beam

#### ٢- موضع النموذج Sample Area

تدخل الحزمتان هذه المنطقة لتمر احدهما خلال خلية المرجع والأخرى خلال خلية النموذج.

#### ٣- محلل الحزمة Monochrometer:

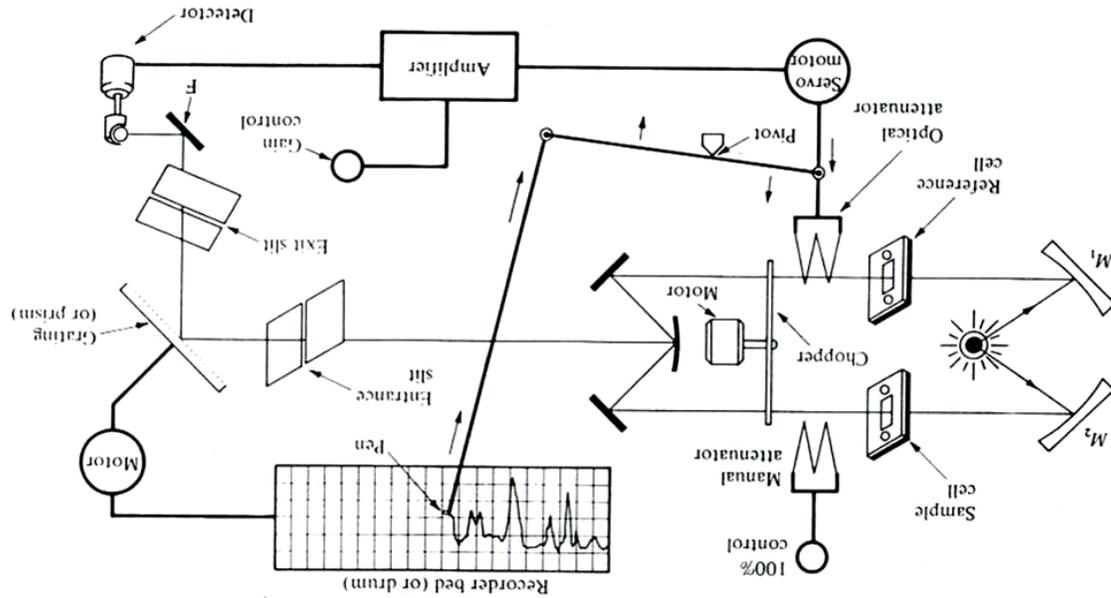
تدخل الحزمة النابضة pulsed beam إلى محلل الحزمة الشعاعية عبر شق الدخول ثم تنتشتت بمحزز grating أو بموشور من نوع ليترو-ماونت ويترتب هذا الموشور من مرآة مستوية توضع وراء موشور من كلوريد الصوديوم أو بروميد السنيريوم ذي زاوية رأسية تتراوح بين ٥٥°-٧٥° حيث تمر الحزمة عبر الموشور الثابت لترطم بالمرآة البطيئة الدوران ثم تنعكس وتمر خلال الموشور ثانية وبذلك يتغير الطول الموجي للأشعة الواصلة إلى الكاشف تدريجياً بواسطة الدوران البطيء للمرآة. وفي الأجهزة ذات المحزز وعالية القدرة للتحليل فيستعمل المرشح F للتخلص من الأطوال الموجية غير المرغوب فيها كما في الشكل (٣-١).

وعندئذ تكون الحزمة النابضة المتبعة من خلال شق الخروج ضيقة ومكونة من ترددات قليلة جداً وهذه الحزمة ترتبط بالكاشف.

#### ٤- الكاشف Detector :

وحدة لقياس الطاقة المشعة عن طريق تأثيرها الحراري. ويطلق عليه بالمزدوج الحراري (thermocouple) ويتصل بمكبر له القدرة على تكبير التيار المتناوب فقط الذي له التردد نفسه للحممتين المتناوبتين. فعند امتصاص العينة، بصورة منفصلة، للأشعة التي لها هذا التردد فإن الفرق في شدة الحزمة يظهر في نظام الكشف كإشارات متناوبة تتناسب قيمها مع هذا الفرق فإذا كانت شدة حزمتي المقارنة والعينة متساوية في كل منها. أي إذا لم تمتص أية أشعة، فعندئذ لا يمكن ملاحظة أي إشارة.

إن الإشارة المكبرة تحت المحرك المؤازر (servomotor) الذي يدفع الوتد (الخافض البصري optical attenuator) إلى حزمة المقارنة لتقليل فرق الإشارة إلى الصفر، أي لإرجاع الجهاز إلى الحالة غير البصرية ويقترن قلم المسجل ميكانيكياً مع الخافض بحيث يسجل موقع الصفر للوتد بيانياً على الورقة. ويعد الكارت الناتج دليلاً مباشراً على نفاذية العينة. وبذلك يمكن الحصول على منحنى بين النسبة المئوية للنفاذية مقابل العدد الموجي عند مسح الطيف بوساطة المحرز الدوار المرتبط بطبلة التسجيل.



الشكل (٣-١) شكل تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء غير بصري ثنائي الحزمة ذي قدرة تحليل عالية [٧٨]

### طريقة تحضير النموذج المستخدم

إن تهيئة النموذج تعتمد على حالته والنماذج المستعملة قيد البحث هي الأصباغ الليزرية وهي مواد صلبة فإنها يجب أن تسخن ثم تخلط بسائل هيدروكاربوني كثيف كسائل النيوجل (Nujol) والهدف من ذلك لعمل مستحلب يكون فلم رقيق بين قرص الخلية المستخدم. والخلايا المستخدمة لهذا الغرض تتركب اما من كلوريد البوتاسيوم أو بروميد البوتاسيوم (KBr). وتحت ضغط معين يمكن صنع قرص شفاف منها.

## ٣-٩-٣ تفسير الأطياف Interpretation of Spectra

هناك متطلبات يجب توفرها عند قراءة وتفسير طيف IR منها

١- يجب التأكد من معايرة الجهاز بشكل مضبوط ويتم ذلك باستعمال مواد قياسية مناسبة كالبولي ستايرين Polystyrene وذلك بوضع طبقة من البولي ستايرين في طريق حزمة العينة. ثم يضبط الجهاز وذلك عند قمة الامتصاص في  $2850\text{ cm}^{-1}$  ثم مسح الطيف الكامل وبعدئذ يسجل خط المعايرة (فمثلا تكون قمة الامتصاص لبولي ستايرين عند  $1580\text{ cm}^{-1}$ . وأخيرا يصحح طيف المركب المدروس طبقا لهذا الخط. أن هذه الطريقة ليست لمعايرة الطول الموجي فحسب؛ وإنما تضبط قوة تحليل الجهاز واستجابة القلم أيضا ولاجل زيادة الدقة يجب استعمال ترددات تعبير مختلفة على طول المدى  $(600-4000)\text{ cm}^{-1}$ .

٢- التأكد من أن صورة الطيف لمركب تام النقاوة لأن وجود الشوائب يعطي فرصة لظهور امتصاصات تتداخل هي والامتصاصات الأساس للمركب ثم تؤدي إلى استنتاجات خاطئة من تركيب المادة.

٣- صورة الطيف يجب أن تكون واضحة أي أن تكون القمم واضحة وحادة وذات شدة مناسبة.

## ٣-١٠ المواد المستعملة في البحث

### ٣-١٠-١ الصبغات العضوية المستعملة

١. صبغة الرودامين ٦G (Rhodamine ٦G) واسمها العلمي هو

O-(٦-Ethylamino-٣ethylimino-٢,٧-dimethyl-٣H-Xanthene-٩-YL)

Benzoic Acidethyl Lester, Rhodamine ٥٩٠, Pilot ٥٥٩

وصيغتها الكيميائية هي  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$  أما وزنها الجزيئي فهو  $479.02\text{ gm/mole}$  والمجهزة من شركة (KODAK) الأمريكية.

٢. صبغة الرودامين B (Rhodamine B) واسمها العلمي هو

O-(٦-Diethylamino-٣diethyl Limiue-٣H-Xanthene-٩-YL)

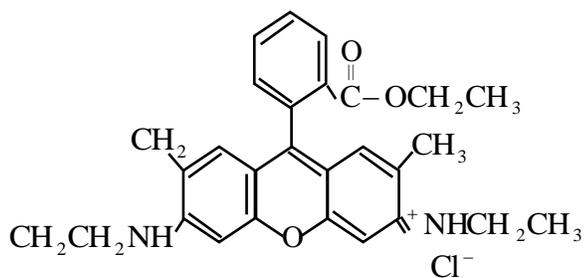
Benzoic Acid, Rhodamine ٦١٠, Pilot ٥٧٨ or, Tetraethyl rhodamine

وصيغتها الكيميائية هي  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ ، أما وزنها الجزيئي فهو  $479.02\text{ gm/mole}$  والمجهزة من شركة (KODAK) الأمريكية.

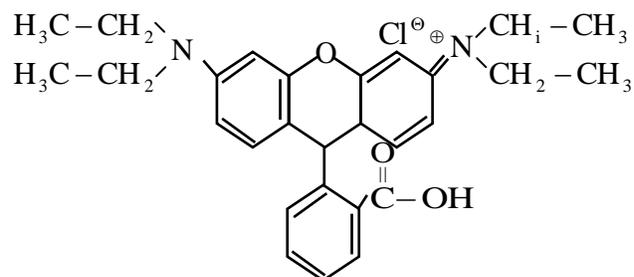
٣. صبغة البايرونين (Pyronine G) وصيغتها الكيميائية هي  $C_{17}H_{19}N_2OCl$  ووزنها الجزيئي  $302.81 \text{ gm/mole}$  والمجهزة من شركة (KODAK) الأمريكية.

٤. صبغة الفلورسين (Fluorescein) وصيغتها الكيميائية هي  $C_{20}H_{12}O_5$  ووزنها الجزيئي  $389.39 \text{ gm/mole}$ .

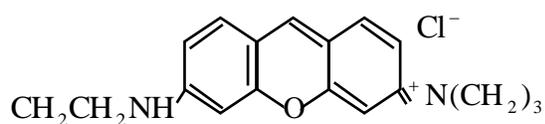
علماء أن نقاوة جميع المواد المستعملة في تفسير النماذج كانت بحوالي ٩٩٪.



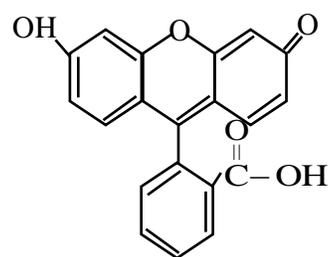
**Rhodamine ٦G**



**Rhodamine B**



**Pyronine G**



**Flurescein**

شكل (٢-٣) الأشكال الجزيئية للصبغات [٨٠]

## الفصل الرابع النتائج والمناقشة

# Results and Discussion

### ١-٤ مقدمة

يتناول هذا الفصل دراسة التركيب الجزيئي للصبغات الآتية:

١. الرودامين (Rhodamine ٦G).
٢. الرودامين (Rhodamine B).
٣. البايرونين (Pyronine G).
٤. الفلورسسين (Fluorescin).

إن أساس دراستنا الطيفية النظرية والعملية لهذه الصبغات، استخدام برنامج (MindO/٣-forces)، ويتم الحصول على الأعداد الموجية  $\text{cm}^{-1}$  (Wave Number) لجميع أنماط الاهتزاز الداخلة في التركيب الجزيئي لجميع الصبغات الخاضعة للدراسة، وبالمدى الطيفي للأشعة تحت الحمراء الوسطى (Mid-IR-Spectroscopy)، الذي يتراوح بين (٢٠٠-٤٠٠٠)  $\text{cm}^{-1}$ .

أما عملياً، فقد أمكن الحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء الوسطى، باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR-Spectrometer)، فقد لوحظ تقارب ملحوظ بين أنماط الاهتزاز المقاسة نظرياً وعملياً، وخاصة بالنسبة للمجاميع الأساسية الداخلة في التركيب الجزيئي مثل (....., C=O, C-H, O-H).

كما تم قياس الشدة (Relative Intensity) لهذه الأنماط الاهتزازية النظرية، باستخدام برنامج (MindO/٣-forces)، فالانتقال الذي يشمل تغيراً كبيراً في قطبية الجزيئة، يعطي امتصاصاً ذا شدة عالية، والعكس صحيح. ويعزى الاختلاف الناتج، إلى أن هذا البرنامج يأخذ بنظر الاعتبار، الحالة الأحادية (Monomer)، فيما تكون القياسات العملية للحالات المتعددة للجزيئات، ومن ثم يتجاوز البرنامج تأثير الجزيئات الأخرى على الجزيئة الخاضعة للدراسة.

فملاحظ المنطقة  $\text{cm}^{-1}$  (٣٩٠٠-٣٨٠٠) هي المنطقة الخاصة بتمدد مط (Stretch) الأصرة، ويلاحظ لحد ما، إن موضع الامتصاص الخاص بهذه المجموعة O-H غالباً ما يكون ثابتاً من مركب إلى آخر، لأن الازدواج بين حركتها الاهتزازية وبقية الجزيئة يكون ضعيفاً.

والتمدد (المط) بصورة عامة، يحتاج على طاقة أعلى، ولهذا تحدث اهتزازات المط عند أعداد موجية أعلى (طول موجي أقصر) من اهتزازات الانحناء للمجموعة O-H نفسها، ويعتمد

تردد اهتزازات المط والانحناء بصورة كبيرة على كتل الذرات المهتزة، فكلما كانت الذرات أخف وزناً، كان تردد اهتزازها أعلى، وذلك حسب العلاقة

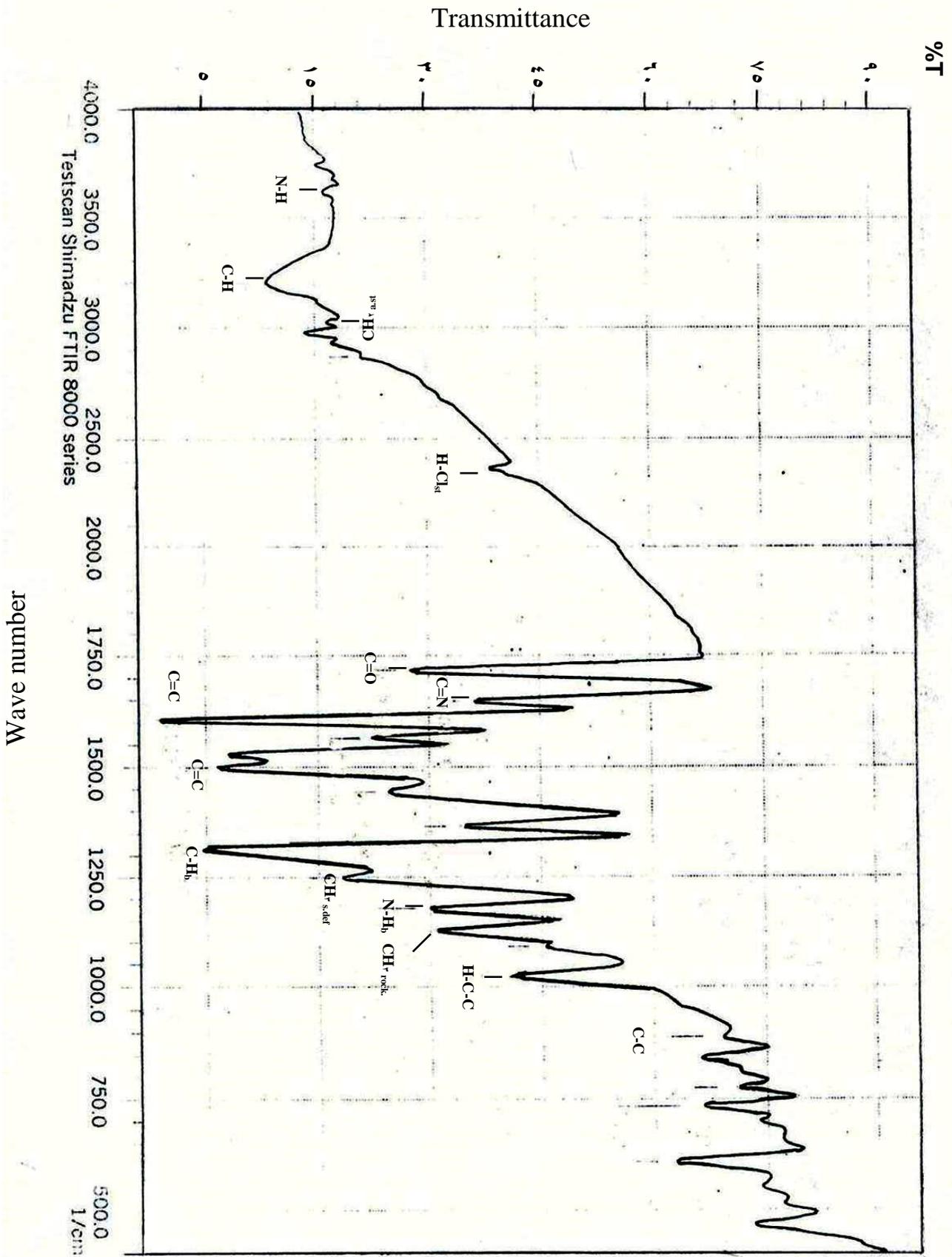
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

## ٢-٤ طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة الرودامين ٦G

### Infrared Spectra of Rhodamine ٦G

إن طيف الأشعة تحت الحمراء في المدى المتوسط (Mid IR-Spectrum) يعطي دراسة كاملة عن المستويات التذبذبية إذ يحدد العدد الموجي ( $\text{Term cm}^{-1}$ ) للانتقالات الطاقية التذبذبية للأوصار الداخلة في الجزيئة الخاضعة للدراسة. وكذلك يحدد شملت الامتصاص لهذه الانتقالات الطاقية التذبذبية.

نلاحظ في الجدول (١-٤) الأعداد الموجية ( $\text{tera cm}^{-1}$ ) للأنماط الاهتزازية للأوصار الداخلة في التركيب الجزيئي لصبغة Rhodamin ٦G مع مقارنتها مع قيم الأعداد الموجية المحسوبة نظرياً باستخدام برنامج Mindo/٣-Force. أما الشكل (١-٤) فيوضح طيف الامتصاص لصبغة الرودامين ٦G في مدى الأشعة تحت الحمراء المتوسطة الذي تم الحصول عليه باستخدام الأشعة تحت الحمراء.



شكل (٤-١) طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة الرودامين ٦G

جدول (١-٤) الترددات الاهتزازية ( $\text{cm}^{-1}$ ) للأنماط المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة رودامين

٦G

Mode	Wave no. ( $\text{cm}^{-1}$ ) cal.	Wave no. ( $\text{cm}^{-1}$ ) Exp.
N-H <sub>Str</sub>	٣٣٦٠.٤	٣٦٤٠
C-H <sub>Str</sub>	٣١٣١.٩٥	٣١٩٩
CH <sub>r</sub> as.str	٣٠٥٢.٨	٣٠٥٠
H-Cl <sub>str</sub>	٢٢٣٩.٩	٢٤٠٠
C=O <sub>str</sub>	١٩٧٣.١	١٧١٦
C=N <sub>str</sub>	١٩٣١.٦	١٦٤٧
C=C <sub>str</sub>	١٧٩٣.٦	١٦٠٦
C=C <sub>str</sub>	١٤٣٧.٣	١٤٩٨
H-C-H <sub>ben</sub>	١٤٢١.١	١٣٦٥
N-H <sub>ben</sub>	١٢٨٨.٣	١١٧٨
CH <sub>r</sub> S. def	١٣٨٨.٧	١٢٤٧
C-H <sub>ben.</sub>	١٣١٠.٩	١٣١٣
CH <sub>r</sub> rock.	١١٧٨.٣	١١٢٦
H-C-C <sub>ben.</sub>	١٠٢٣.٣	١٠٢٤
C-C <sub>str</sub>	٨٧٨	٨٨٩
CH <sub>r</sub> -C <sub>ben</sub>	٦١١.٤٤	٦٠٧

## ٤-٢-١ أنماط الاهتزاز الرئيسية لصبغة الرودامين ٦G:

ظهرت من خلال الدراسة النظرية والعملية لطيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة الرودامين ٦G أنماط اهتزاز مختلفة لأغلب المجاميع الأساس الداخلة في التركيب الجزيئي لها:

### ١- أنماط الاهتزاز N-H:-

ظهر نمطان اهتزازيان للأصرة (N-H) هما: N-H<sub>Str</sub> و N-H<sub>bed</sub> وهما في المديان ( $3640 \text{ cm}^{-1}$ ) ( $1178 \text{ cm}^{-1}$ ) مع ملاحظة تأثر هذان النمطان بالتأصر الهيدروجيني الذي يمكن حصوله بين الذرات، وهو من النوع (N.....H) والضيق نسبياً لذلك لا تحدث زحزحة (shift) كبير في العدد الموجي كما هو عليه بالحالة الأحادية أو البخارية المقاسة باستخدام برنامج Mindo<sup>3</sup>-force.

### ٢- أنماط الاهتزاز للأصرة C-H

تعد الأصرة C-H من المجاميع الأساس في التركيب الجزيئي وقد لوحظ أن أهم أنماط الاهتزاز مما هو Str وهو نمط الاهتزاز الخطي الذي يقع في المدى ( $3199 \text{ cm}^{-1}$ ) ويكون هذا النمط ذو شدة عالية. وقد طبقت هذه النتيجة مع ما حصلنا عليه باستخدام برنامج Mindo<sup>3</sup>/forces إذ سجلت شدة مقدارها ٩٠% كما موضح في الجدول (٤-١) الذي يوضح الشدات المختلفة نظرياً وعملياً.

فيما نلاحظ ظهور أنماط اهتزازية أخرى دخلت بها الأصرة C-H وهي CH<sub>as str</sub> والواقع في المدى ( $3050 \text{ cm}^{-1}$ ) وكذلك H-C-H<sub>ben</sub> والواقع في المدى ( $1365 \text{ cm}^{-1}$ )، وكذلك (C-H)<sub>S.def</sub> في المدى  $1247 \text{ cm}^{-1}$  و (H-C-C<sub>ben</sub>) في المدى ( $1024 \text{ cm}^{-1}$ ) ونلاحظ CH<sub>r rocky</sub> في المدى ( $1126 \text{ cm}^{-1}$ ) وكذلك (CH<sub>r</sub>-C<sub>ben</sub>) في المدى ( $607 \text{ cm}^{-1}$ )، أن هذه الأنماط ذات شدة مختلفة نسبياً قياساً بالنمط الأساسي C-H<sub>Str</sub> وذلك لانخفاض احتمالية حصولها.

### ٣- أنماط الاهتزاز للأصرة C=N, C=C, C=O

النمط الاهتزازي الرئيسي لهذه الأصرة هو C=O<sub>Str</sub> عند العدد الموجي ( $1716 \text{ cm}^{-1}$ ) فيما يظهر نمط اهتزازي آخر للأصرة C=N ويقع عند المدى ( $1647 \text{ cm}^{-1}$ ) مع اختلاف ملحوظ بالشدة لهذين النمطين كما موضح في الجدول (٤-١) وهناك نمط اهتزاز للأصرة C=C ويقع في المدى ( $1606 \text{ cm}^{-1}$ ).

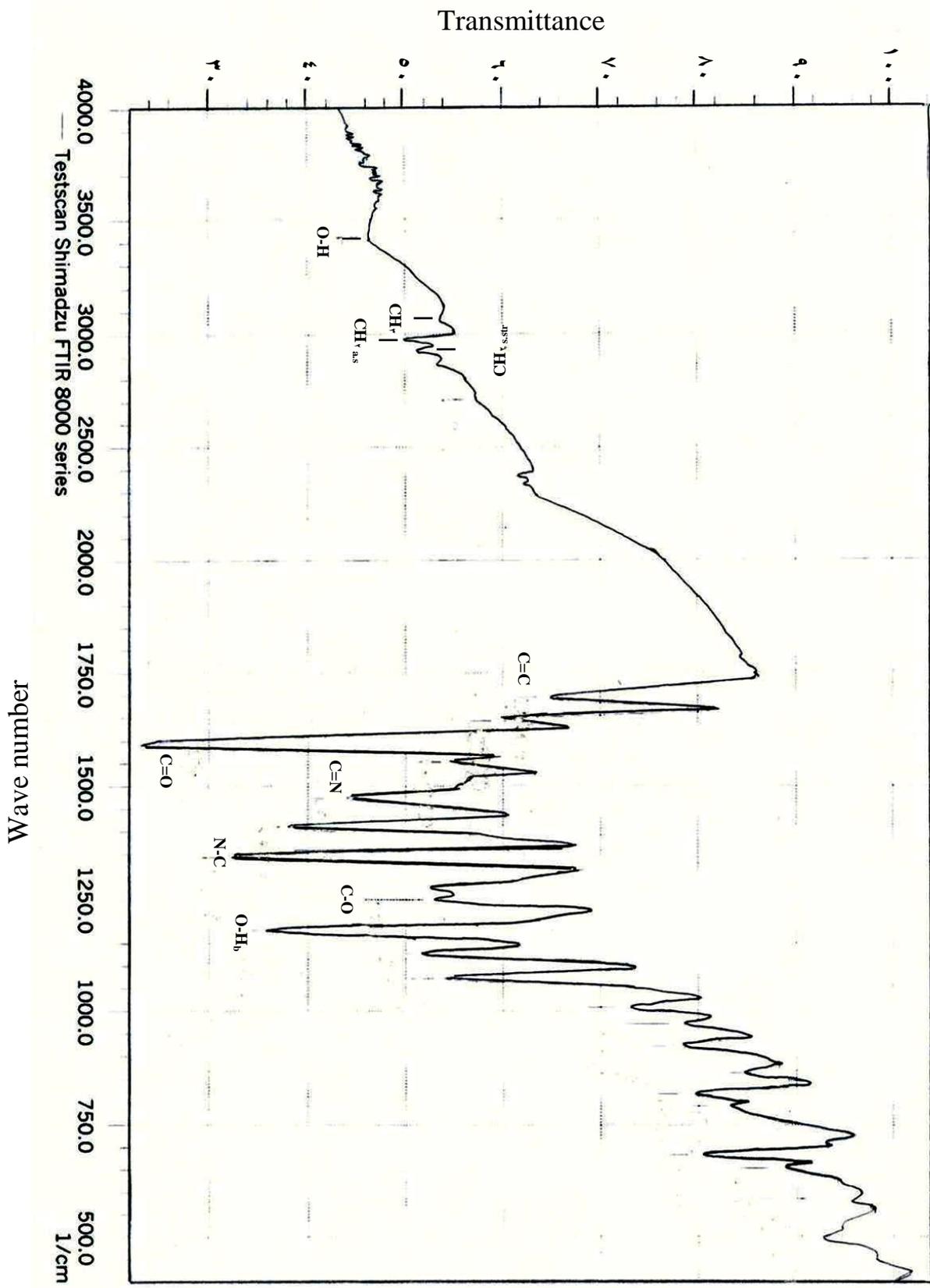
### ٤- أنماط الاهتزاز للأصرة C-C

ظهر نمط اهتزازي C-C<sub>Str</sub> عند المدى ( $889 \text{ cm}^{-1}$ ) ذو شدة مقدارها ( $52 \text{ cm}^{-1}$ ) كما موضح في الجدول (٤-١) وذلك لأنها أصرة مزدوجة (Double Bond).

## ٣-٤ طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة الرودامين B

### Infrared Spectra of Rhodamine B

أظهرت النتائج العملية ظهور ما يقارب خمسة عشر نمطاً اهتزازياً لهذه الصبغة الشكل (٢-٤) بينما أظهرت النتائج النظرية باستخدام برنامج Mindo/٣-Forces أكثر من ذلك كما في الجدول (٢-٤) ويعزى ذلك إلى أن البرنامج النظري يقيس الاهتزاز لجميع الأواصر وأن تشابهت وإجراء مقارنة بين الدراستين نلاحظ تطابق ملحوظ في قيم العدد الموجي لمعظم أنماط الاهتزاز مع بعض التفاوت الذي سوف تتم مناقشته:



شكل (٢-٤) طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة الرودامين B

جدول (٢-٤) الترددات الاهتزازية ( $\text{cm}^{-1}$ ) للأنماط المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة رودامين B

Mode	Wave no. ( $\text{cm}^{-1}$ ) cal.	Wave no. ( $\text{cm}^{-1}$ ) Exp.
O-H <sub>Str</sub>	٣٨٥٠	٣٤٢٣
C-H <sub>Str</sub>	٣١٨٠.٨	٣٢٠٠
CH <sub>γ</sub> as.str	٣٠٨٦	٢٩٥٠
CH <sub>γ</sub> s.str	٢٩٦٧.٢	٢٨٠٠
C=O <sub>str</sub>	١٩٨٧	١٥٩١
C=C <sub>str</sub>	١٥٧٦.٣	١٦٩٥
C=N <sub>str</sub>	١٤٦٢.٥	١٤٧٣
N-C <sub>str</sub>	١٣٢٣.٨	١٣٤٢
C-O <sub>str</sub>	١٣١٢.٤	١٣٠٠
O-H <sub>i-o-p.</sub>	١٢٤٥.٣	١١٨٠
CH <sub>γ</sub> rock.	١٠٧٩.١	١٠٠٨
H-C-C <sub>ben.</sub>	١٠١٢.٨	٩٧٢
C-H <sub>o.o.p</sub>	٨٣٧.١	٨١٧
C-C <sub>str</sub>	٧٩٥.٨	٧٩٠
O-H <sub>o.o.p</sub>	٥١٥.٤	٥٨٤

#### ٤-٣-١ أنماط الاهتزاز الرئيسية في صبغة الرودامين B:

##### ١. أنماط الاهتزاز للأصرة O-H:

من طيف الأشعة تحت الحمراء تظهر المجموعة O-H ذات النمط الاهتزازي المطي عند القيمة ( $3423 \text{ cm}^{-1}$ ) وتكون ذات تعريض كبير (broadening) موضح بالشكل وهذا التعريض ناتج عن التآصر الهيدروجيني الذاتي وهنالك نمط اهتزازي آخر يقع في المدى ( $1180 \text{ cm}^{-1}$ ) وهو النمط ( $\text{O-H}_{i-op}$ ) داخل المستوي وهذا النمط يتأثر بالتآصر الهيدروجيني.

##### ٢. أنماط الاهتزاز للأصرة C-H:

تتشترك هذه الأصرة بأنماط اهتزاز متعددة فضلاً عن نمطها الرئيس وهو النمط المطي  $\text{C-H}_{Str}$  الذي يقع في المدى ( $3200 \text{ cm}^{-1}$ ). وقد ظهر خمسة أنماط اهتزاز أخرى وهي  $\text{CH}_2$  في المدى ( $2950 \text{ cm}^{-1}$ ) و  $\text{CH}_2_{s Str}$  في المدى ( $2800 \text{ cm}^{-1}$ ) والأصرة  $\text{CH}_2_{rock}$  في المدى ( $1008 \text{ cm}^{-1}$ ) والأصرة  $\text{H-C-C}_{ben}$  في المدى ( $972 \text{ cm}^{-1}$ ) والأصرة  $\text{C-H}_{o.o.p}$  في المدى ( $817 \text{ cm}^{-1}$ ) مع ملاحظة اختلاف الشدات الواضحة وذلك لاختلاف احتمالية حصول النمط الاهتزازي كما موضح في الجدول (٤-٢).

##### ٣. أنماط الاهتزاز لأصرة C=O:

تتميز هذه الأصرة بأهميتها لكونها تكوّن في الغالب تآصر هايدروجيني ذاتي، لذلك فإنها تتأثر تأثراً كبيراً بقوة الأصرة الهيدروجينية، وقد ظهر النمط المطي  $\text{C=O}_{Str}$  في المدى ( $1591 \text{ cm}^{-1}$ ) ونلاحظ أن منحنى النمط الاهتزازي المطي يكون حاداً نسبياً.

#### ٤ - أنماط الاهتزاز C=N

ظهر النمط المطي لأصرة C=N<sub>Str</sub> في المدى  $1473. \text{ cm}^{-1}$  ويتميز هذا الاهتزاز لكونه يمتلك أواصر مزدوجة التي تؤدي إلى زيادة التردد الاهتزازي.

#### ٥ - أنماط الاهتزاز للمجموعة C-N و C-C

ظهرت أنماط الاهتزاز للأصرة المفردة C-N<sub>Str</sub> (المطي) عند المدى  $1342 \text{ cm}^{-1}$  وهي تختلف عن أنماط الاهتزاز للأصرة المزدوجة C=N لكون التردد الاهتزازي لها أقل، فيما ظهر النمط الاهتزازي لأصرة C-C<sub>Str</sub> (المطي) عند التردد  $790. \text{ cm}^{-1}$ .

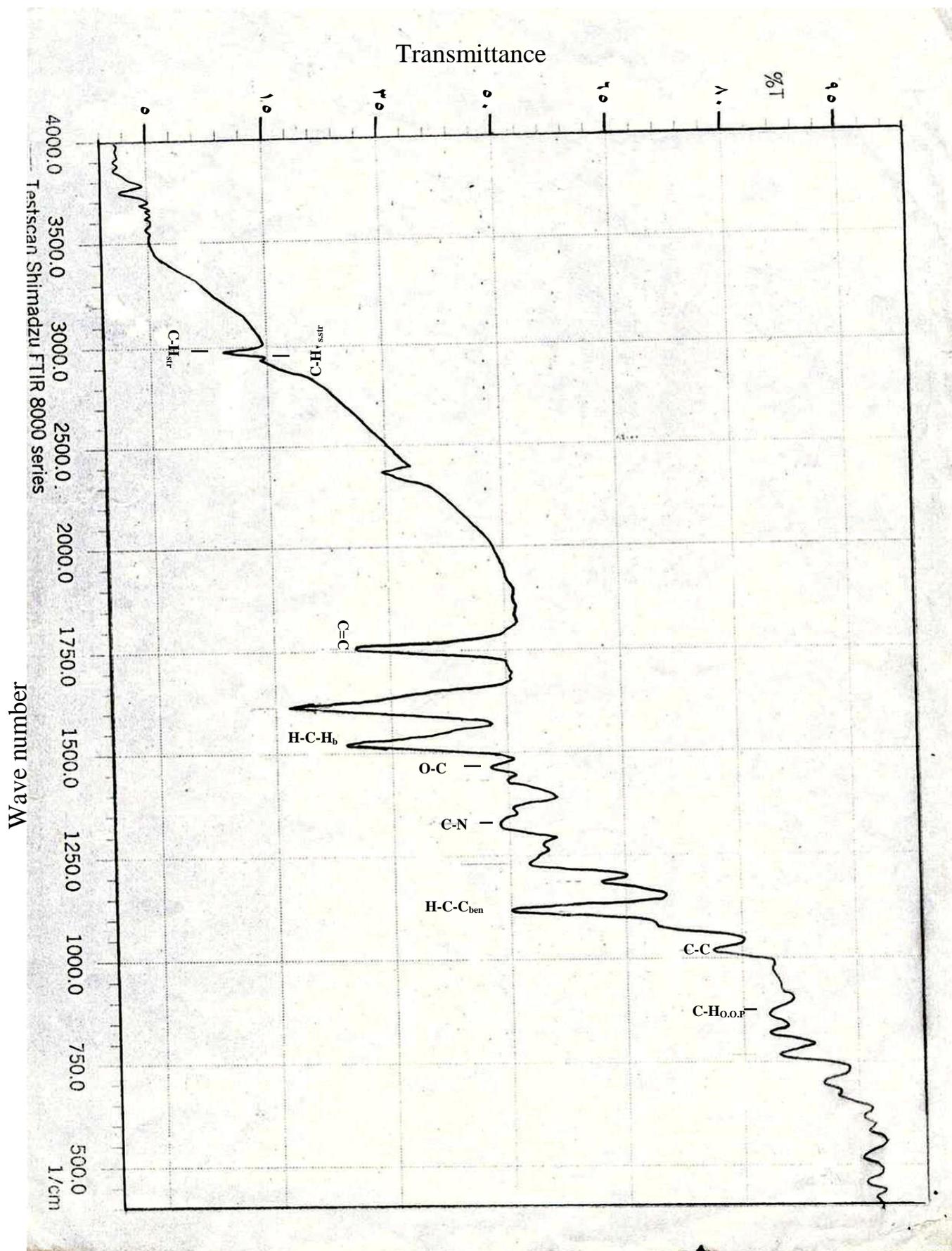
#### ٦ - أنماط الاهتزاز لأصرة C-O:

تدخل هذه الأصرة بنمط اهتزازي واحد C-O<sub>Str</sub> عند المدى  $(1300 \text{ cm}^{-1})$  وتتأثر هذه الأصرة نسبياً بالتأصر الهيدروجيني.

### ٤-٤ طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة البايرونين G

#### Infrared Spectra of Pyronine G

يظهر الشكل (٣-٤) طيف هذه الصبغة والجدول (٣-٤) يوضح الترددات الاهتزازية لجميع أنماطها.



شكل (٣-٤) طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة البايرونين G

جدول (٣-٤) الترددات الاهتزازية ( $\text{cm}^{-1}$ ) للأنماط المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة البايرونين G

Mode	Wave no. ( $\text{cm}^{-1}$ ) cal.	Wave no. ( $\text{cm}^{-1}$ ) Exp.
C-H <sub>Str</sub>	٣٠٥٨.٤	٢٩٩٨
CH <sub>r</sub> as.str	٣٠٠٨	٢٩٣١
C=C <sub>str</sub>	١٧٥٨.٦	١٧٥٧
H-C-H <sub>ben</sub>	١٤٥٢.٩	١٤٣١
CH <sub>r</sub> S.def	١٣١٢.٩	١٣٢٨
O-C <sub>Str</sub>	١٣١٨.٦	١٢٧٥
C-N <sub>str</sub>	١٢١٣.٦	١٢٣٠
H-C-C <sub>ben.</sub>	١٠١٢.٤٨	١٠١٨
C-C <sub>str</sub>	٩٠٢.١٩	٨٧٥
C-H <sub>o.o.p</sub>	٨٣١	٨٢٥

#### ٤-٤-١ أنماط الاهتزاز الرئيسية لصبغة البايرونين G

##### ١. أنماط الاهتزاز للأصرة C-H:

وقد ظهرت ستة أنماط اهتزاز لهذه المجموعة وهي النمط الاهتزازي المطي C-H<sub>Str</sub> ويقع عند المدى  $2998\text{cm}^{-1}$  والنمطان CH<sub>r</sub>as.Str وCH<sub>r</sub>S.dof والذان أظهرتا تطابقاً ملحوظاً مع الدراسة النظرية إذ يحتل النمط الاهتزازي المطي CH<sub>r</sub>as.Str المدى  $2931\text{cm}^{-1}$  لكنه غير متناظر أما النمط المطي الاهتزازي CH<sub>r</sub>S.def يمثل المدى  $1328\text{cm}^{-1}$  وهو متناظر وقد سجلا تطابقاً مع الدراسة النظرية. وكذلك ظهرت الأنماط الانحنائية H-C-H<sub>ben</sub> عند المدى  $1431\text{cm}^{-1}$  والنمط الاهتزازي H-C-C<sub>ben</sub> في المدى  $1018\text{cm}^{-1}$  وكذلك النمط C-H<sub>o.op</sub> خارج المستوي عند المدى  $825\text{cm}^{-1}$ .

##### ٢. أنماط الاهتزاز للأصرة C=C

ظهر النمط الاهتزازي المطي للأصرة  $C=C_{Str}$  عند المدى  $1707\text{cm}^{-1}$  ويتميز هذا النمط الاهتزازي بكونه يمتلك أصرة مزدوجة التي تؤدي إلى زيادة التردد الاهتزازي المتمثل بالعدد الموجي.

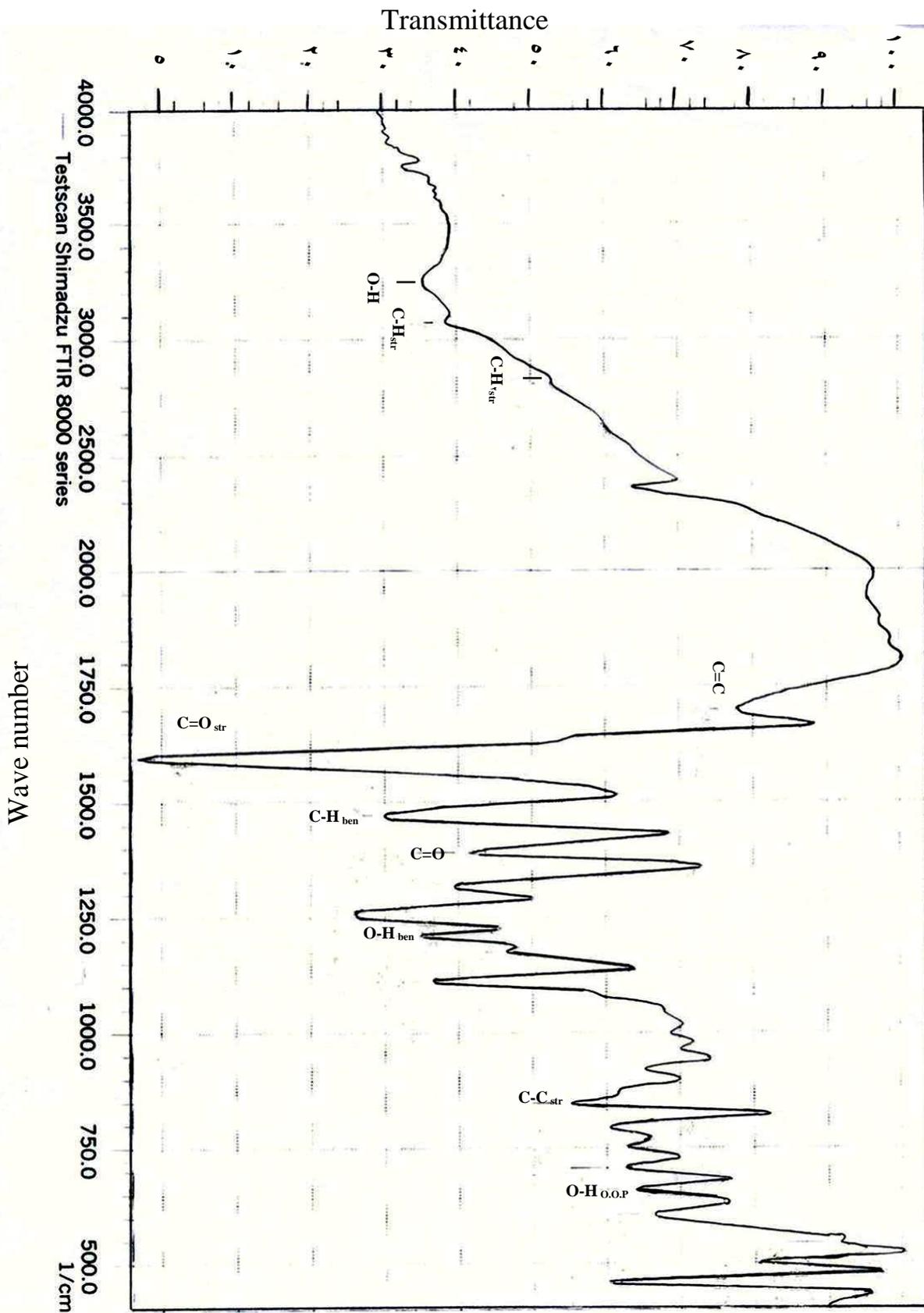
### ٣. أنماط الاهتزاز للأواصر C-C, C-N, C-O

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  $1275\text{cm}^{-1}$  وكذلك ظهر النمط الاهتزازي المطي للأصرة  $C-N_{Str}$  عند المدى  $1230\text{cm}^{-1}$  في حين ظهر النمط الاهتزازي المطي  $C-C_{Str}$  عند المدى  $875\text{cm}^{-1}$  وقد سجلت هذه الأنماط تطابقاً ملحوظاً مع الدراسة النظرية كما في الجدول (٣-٤).

## ٥-٤ طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة الفلورسين

### Infrared Spectra of Flurecein

الشكل (٤-٤) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة الفلورسين والجدول (٤-٤) يوضح الأعداد الموجية النظرية والعملية لجميع أنماط الاهتزاز لهذه الصبغة.



شكل (٤-٤) طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة الفلورسين

جدول (٤-٤) الترددات الاهتزازية ( $\text{cm}^{-1}$ ) للأنماط المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة فلورسين

Mode	Wave no. ( $\text{cm}^{-1}$ ) Exp.	Wave no. ( $\text{cm}^{-1}$ ) cal.
O-H <sub>Str</sub>	٣٢٥٠	٣٨٨١
C-H <sub>Str</sub>	٣٠٧٢.٤	٣٠٧٤
CH <sub>v.s.str</sub>	٢٨١٠.١	٣٠٦٢
C=C <sub>str</sub>	١٦٩٩.٢	١٦٦٢
C=O <sub>str</sub>	١٥٩٥	١٤٤٣
C-H <sub>ben</sub>	١٣١٣	١٣٠٨
C-O <sub>str</sub>	١٢٥٧.٣	١٢٣٤
O-H <sub>i.o.p</sub>	١٢٠٩.٣	١٢٤٦
CH <sub>rock.</sub>	١١١٠.٩	١١٣٩
C-H <sub>o.o.p.</sub>	٨٤٨.٦	٨٤٨
C-C <sub>str</sub>	٧٠٥.٩	٧٠٨
O-H <sub>o.o.p</sub>	٥٤٣.٩	٥١٤

## ٤-٥-١ أنماط الاهتزاز الرئيسية لصبغة الفلورسين

### ١. أنماط الاهتزاز للأصرة O-H

وقد ظهرت ثلاث أنماط اهتزاز لهذه المجموعة هي النمط  $O-H_{Str}$  عند العدد الموجي  $(3250 \text{ cm}^{-1})$  وهنالك نمطان أخريان يقعان في المديات  $(1209 \text{ cm}^{-1})$  و  $(543 \text{ cm}^{-1})$  وهما على التوالي  $(O-H_{i.op})$  داخل المستوي  $(O-H_{o.op})$  خارج المستوي وهذا النمطان يتأثران بالتأصر الهيدروجيني لذلك نلاحظ حصول تغير كبير لقيمتها. وقد لوحظ فرق في أنماط الاهتزاز الخاصة بالأصرة  $(O-H)$  بين القيمة العملية والقيمة النظرية المقاسة باستخدام برنامج Mindo/3-force ويعزى ذلك إلى أن القيمة النظرية تقيس الحالة الأحادية (Monomer state) للصبغة بينما القيمة العملية تقيس الحالة المتعددة (Multimer State) كما موضح في الجدول (٤-٤).

### ٢. أنماط الاهتزاز للأصرة C-H

تتشترك هذه الأصرة بأنماط اهتزاز متعددة فضلاً عن نمطها الأساسي هو  $C-H_{Str}$  وهو النمط المطي الذي يقع في المدى  $(3072 \text{ cm}^{-1})$  كما موضح في الجدول (٤-٤) وقد ظهرت أربعة أنماط اهتزاز أخرى وهي  $C-H_{v.s.Str}$  وتقع في المدى  $(2810 \text{ cm}^{-1})$  والنمط  $C-H_{ben}$  ويقع في المدى  $(1313 \text{ cm}^{-1})$  والنمط  $C-H_{rock}$  ويقع في المدى  $(1110 \text{ cm}^{-1})$  والنمط  $CH_{o.o.p}$  ويقع في المدى  $(848 \text{ cm}^{-1})$ .

### ٣. أنماط الاهتزاز للأصرة C=O و C=C

النمط الاهتزازي الرئيسي لهذه الأصرة هو  $C=O_{Str}$  عند العدد الموجي  $1595 \text{ cm}^{-1}$  ونلاحظ أن النمط الاهتزازي المطي  $C=O_{Str}$  يكون كبيراً نسبياً ويتأثر بالتأصر الهيدروجيني كما في الجدول (٤-٤). ويظهر من نمط الاهتزاز المطي للأصرة  $C=C$  عند المدى  $1699 \text{ cm}^{-1}$ .

### ٤. أنماط الاهتزاز للأصرتين C-O<sub>Str</sub> و C-C<sub>Str</sub>

النمط  $C-O_{Str}$  ويقع عند المدى  $1257 \text{ cm}^{-1}$  والنمط  $C-C_{Str}$  ويقع عند المدى  $705.9 \text{ cm}^{-1}$  كما موضح في الجدول (٤-٤). ويتأثران قليلاً بالتأصر الهيدروجيني الحاصل في هذه الجزيئة.

إن التطابق الملحوظ الذي سجله لأنماط الاهتزازية عملياً مع ما تم الحصول عليه من أنماط اهتزاز باستخدام برنامج Mindo/3-forces. يقودنا إلى الاعتقاد بأن اختيارنا للبرنامج كان موفقاً، الذي يُعد أحد أساليب المعالجة النظرية المتطورة وذا خطوات حسابية مختصرة مقارنة بالطرق النظرية الأخرى فضلاً عن ذلك يمكن إيجاد تشخيص رصين وجيد لكل

الاهتزازات الأساس (6-N-3) لطيف اهتزاز جزيئة معينة وتصنيفها تصنيفاً تكافوياً بصورة متكاملة ويمكن أيضاً إجراء حسابات ودراسات تنبؤية لأطياف الاهتزاز لجزيئات غير معروفة أو غير محضرة في الوقت الحاضر.

## ٦-٤ شدة الامتصاص

يتضح من خلال النتائج المقاسة عملياً ونظرياً أن قيمة الشدة تتأثر بنوع النمط الاهتزازي للأصرة فنلاحظ أن شدة الامتصاص النمط المطي (Streching) تكون كبيرة جداً قياساً ببقية أنماط الاهتزاز والمبينة في الشكل (١-٤) و (٢-٤) و (٣-٤) و (٤-٤).

إن امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية من قبل المادة يعتمد بشكل أساس على تفاعل المجال الكهربائي للموجة الكهرومغناطيسية مع المجال الكهربائي لثنائي القطب الذي يتكون بين الذرات المكونة للأصرة فكلما كان التغيير في العزم الكهربائي لثنائي القطب كبيراً كان التفاعل الناتج كبيراً أيضاً أن التغيير في العزم الكهربائي لثنائي القطب الذي يحدثه النمط الاهتزازي المطي يكون كبيراً قياساً لبقية أنماط الاهتزاز. ومن ثم فإن احتمالية امتصاص الأشعة يكون متناسباً مع التغيير الحاصل في عزم ثنائي القطب الكهربائي، وهذا ما يجعل شدة الامتصاص تكون كبيرة في النمط الاهتزازي المطي.

إن معظم أنماط الاهتزاز الظاهرة في منحنى الامتصاص للصبغات الخاضعة للدراسة هي للانتقالات الطاقية للحالة المثيعة التذبذبية الأولى First Vibrational Exited State. مع احتمال ظهور انتقالات طاقية تذبذبية للحالة المثيعة الثانية Second Vibrational Exited State. التي تسمى بالحالات فوق الأساس (Overtone State). التي تكون ذات شدة امتصاص صغيرة جداً قياساً بالانتقالات الأساس.

إن شدة الامتصاص تم قياسها عملياً من خلال رسم الطيف الخاص بالأشعة تحت الحمراء ولجميع الصبغات الخاضعة للدراسة والموضح بالأشكال (١-٤) و (٢-٤) و (٣-٤) و (٤-٤) ، وقد قورنت مع شدة الامتصاص المقاسة نظرياً ولمعظم أنماط الاهتزاز لجميع الصبغات الخاضعة لدراسة كما في الجداول (٥-٤) و (٦-٤) و (٧-٤) و (٨-٤).

جدول (٤-٥) الشدات للأنماط الاهتزازية المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة رودامين ٦G

Mode	Relative Intensity calc.	Relative Intensity Exp.
N-H <sub>Str</sub>	٩٨.٦%	٧٤.٩%
C-H <sub>Str</sub>	٩٩.٩%	٩٠.١%
CH <sub>r</sub> as.str	٧٩.٤%	٨١.٠%
H-Cl <sub>str</sub>	٩٩%	٦٧%
C=O <sub>str</sub>	٩٨.١%	٧١%
C=N <sub>str</sub>	٩٧.٧%	٦٨%
C=C <sub>str</sub>	٩٦.٣%	٩٧%
C=C <sub>str</sub>	٦٩.٥%	٧٩%
C-C <sub>str</sub>	٥٢.٥%	٦٦.٤%
H-C-H <sub>ben</sub>	٥٨.٩%	٥٨.١%
N-H <sub>ben</sub>	٦١.٥%	٦٠.٩%
CH <sub>r</sub> S. def	٦١.٣%	٦٩.٢%
C-H <sub>ben.</sub>	٧٣.٤%	٨٨.٦%
CH <sub>r</sub> rock.	٦٤.٦%	٦٠.٩%
H-C-C <sub>ben.</sub>	٦٢.٦%	٥١.٣%
C-C <sub>str</sub>	٥٢.٤%	٢٧.٧%
CH <sub>r</sub> -C <sub>ben</sub>	٥٥.٣%	٣٢.٤%

جدول (٤-٦) الشدات للأنماط الاهتزازية المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة رودامين B

Mode	Relative Intensity calc.	Relative Intensity Exp.
O-H <sub>Str</sub>	١٠٠٪	٨٠.٣٪
C-H <sub>Str</sub>	٥٧.٥٪	٥٠.٢٪
CH <sub>as.str</sub>	٦٣.٦٪	٥١٪
CH <sub>s.str</sub>	٤٩.٩٪	٤٨٪
C=O <sub>str</sub>	٩٦.٧٪	٩٨٪
C=C <sub>str</sub>	٥٥.٣٪	٥٥٪
C=N <sub>str</sub>	٤٨.٩٪	٥٤٪
N-C <sub>str</sub>	٧٣.٥٪	٦٦٪
C-O <sub>str</sub>	٤٠٪	٤٦٪
O-H <sub>i-o.p.</sub>	٨١.٦٪	٧٤٪
CH <sub>rock.</sub>	٥٢.٤٪	٣٥٪
H-C-C <sub>ben.</sub>	٤٢٪	٢١٪
C-H <sub>o.o.p</sub>	٥٢٪	٣٢٪
C-C <sub>str</sub>	٤٩٪	٢٧٪
O-H <sub>o.o.p</sub>	٥١.٨٪	٢٥٪

جدول (٧-٤) الشدات للأنماط الاهتزازية المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة البايرنين G

Mode	Relative Intensity calc.	Relative Intensity Exp.
C-H <sub>Str</sub>	٩٧.٣%	٨٩.٥%
CH <sub>as.str</sub>	٩٥.٢%	٨٦%
C=C <sub>str</sub>	٦٣.٢%	٦٧.٠%
H-C-H <sub>ben</sub>	٤٤%	٥٠%
CH <sub>S. def</sub>	٥٠.٢%	٥١.٤%
O-C <sub>Str</sub>	٥٠%	٤٨%
C-N <sub>str</sub>	٥٦.٩%	٤٩%
H-C-C <sub>ben.</sub>	٥١.٠%	٥٦%
C-C <sub>str</sub>	٦٢.٥%	٤٩%
C-H <sub>o.o.p</sub>	٦١.٠%	٤٩%

جدول (٨-٤) الشدات لأنماط الاهتزازية المقاسة عملياً ونظرياً لصبغة فلورسين

Mode	Relative Intensity calc.	Relative Intensity Exp.
O-H <sub>Str</sub>	٩٩.٦%	٦٢.٩%
C-H <sub>Str</sub>	٦٥.١%	٦١%
CH <sub>٧s.str</sub>	٥٥.٨%	٤٨.١%
C=C <sub>str</sub>	٥٧.٤٦%	٢٤%
C=O <sub>str</sub>	٧٤.٨%	٩٦%
C-H <sub>ben</sub>	٧١.٨%	٧٨%
C-O <sub>str</sub>	٦٦.٦%	٧٢.١٥%
O-H <sub>i.o.p</sub>	٥٩.١%	٦٢.٩%
CH <sub>٧ rock.</sub>	٧٠.٢%	٦١%
C-H <sub>o.o.p.</sub>	٥٣.٢%	٤٦.٢%
C-C <sub>str</sub>	٥٥%	٣٨.٨%
O-H <sub>o.o.p</sub>	٩٧.٢%	٧٨%

## ٧-٤ ثابت القوة

## Force Constant

باستخدام برنامج Mindo/٣-forces أمكن حساب ثابت القوة بوساطة مصفوفة مجال القوى التكافؤي العام (GVFF) (General Valance Force Field Matrix) وإن ثابت القوى يحدد أهم الخواص الفيزيائية للأواصر ويؤثر بشكل أساس على السلوك المطي للأصرة ... وقد سجلت حسابات ثوابت القوى النظرية تطابقاً ملحوظاً كما في الأصرة O-H إذ ظهر ثابت القوى لها  $4.153529 \text{ mdyne/A}^\circ$  وقد ظهر من الدراسات السابقة  $5.5618 \text{ mdyne/A}^\circ$  [٨١]. وهناك اختلافات ملحوظة في بعض ثوابت القوى يمكن أن تعزى إلى أن الحسابات النظرية تكون خالية تماماً من مجمل المؤثرات الخارجية التي تعترض القياسات العملية كما يمكن الإشارة إلى أن البرنامج يقوم بقياس الحالة الأحادية (Monomer State) للجزيئة، ومن ثم فإن القيم المحسوبة لثوابت القوى نظرياً تهمل تأثير التآصر الهيدروجيني الذي يكون خلال التجارب العملية ونلاحظ ذلك بشكل كبير في النمط الاهتزازي المطي للأصرة (O-H) في صبغة الرودامين B والفلورسين ومن الممكن قياس طاقة القوة للأصرة الهيدروجينية ( $\Delta E$ ) من معرفة تأثيرها على التردد المطي للأصرة O-H باستخدام العلاقات العملية المقاسة من قبل العالمين Lippincat and Schroder [٩٣,٩٤] كما  $-\Delta E = 0.323(\Delta \bar{\nu}_{\text{O-H}} - 40)^{1/2} \text{ k.cal/mole}$ .

يوضح الجدول أدناه.

جدول (٩-٤) طاقة القوة للأصرة الهيدروجينية (O-H...O)، ( $\Delta E$ ) بوحدة k.cal/mole

الجزيئة	$\nu_{\text{OH}} \text{cm}^{-1}$ (cal.)	$\nu_{\text{OH}} \text{cm}^{-1}$ Exp	$\Delta \nu_{\text{OH}} \text{cm}^{-1}$	$\Delta E$ K.cal/mole
Rhodamine B	٣٨٥٠	٣٤٢٣.٤	٤٢٦.٦	٦.٣٥٠
Fluorsen	٣٨٨١.٢	٣٢٥٠	٦٣١.٢	٧.٨٥٣

جدول (٤-١٠) ثابت القوة (mdyne/A<sup>٥</sup>) للأنماط الاهتزازية المقاسة نظرياً لصبغة رودامين ٦G

Mode	Wave.ne (cm <sup>-١</sup> )/calc.	Force constat. calc. (mdyn/A <sup>٥</sup> )
N-H <sub>Str</sub>	٣٣٦٠.٤	٣.١٣٢٩٢٨
C-H <sub>Str</sub>	٣١٣١.٩٥	٢.٦٩٠.٤٠٥
CH <sub>as.str</sub>	٣٠٥٢.٨	٢.٥٦٥٥٤٠
H-Cl <sub>str</sub>	٢٢٣٩.٩	١.١٥٠.٣٥٧
C=O <sub>str</sub>	١٩٧٣.١	٧.٧٢٢٦٩١
C=N <sub>str</sub>	١٩٣١.٦	٦.٨٩٤٢٧٥
C=C <sub>str</sub>	١٧٩٣.٦	٨.٠٦٧٤٨٩
C=C <sub>str</sub>	١٤٣٧.٣	٣.٣٩٢٠.٤٤
H-C-H <sub>ben</sub>	١٤٢١.١٤	٢.٦٦٤٩٩٤
N-H <sub>ben</sub>	١٢٨٨.٣	٣.١٣٢٩٢٨
CH <sub>S. def</sub>	١٣٨٨.٧	٢.٣٩٧٣٥٦
C-H <sub>ben.</sub>	١٣١٠.٩	٣.٧٣٧٦٦٩
CH <sub>rock.</sub>	١١٧٨.٣	٢.٦٩٠.٤٠٥
H-C-C <sub>ben.</sub>	١٠٢٣.٣	٢.٤٥٦٩١٩
C-C <sub>str</sub>	٨٧٨	٢.٦٩٠.٤٠٥
CH <sub>C-ben</sub>	٦١١.٤٤	٤.٢٧٠.٦٨٠

جدول (١١-٤) ثابت القوة (mdyne/A<sup>0</sup>) للأنماط الاهتزازية المقاسة نظرياً لصبغة رودامين

B

Mode	Wave.ne (cm <sup>-1</sup> )/calc.	Force constat. calc. (mdyn/A <sup>0</sup> )
O-H <sub>Str</sub>	٣٨٥٠	٤.١٥٣٥٢٩
C-H <sub>Str</sub>	٣١٨٠.٨	٢.٦٩٧٥٤٩
CH <sub>as.str</sub>	٣٠٨٠	٢.٦٩٢٤٨٨
CH <sub>s.str</sub>	٢٩٦٧.٢	٢.٣٨٠٩٧٩
C=O <sub>str</sub>	١٩٨٧	٧.٧٨٣٢٣٦
C=C <sub>str</sub>	١٥٧٦.٣	٥.٥٦٣٦٣٤٦
C=N <sub>str</sub>	١٤٦٢.٥	٣.٧٨٨٢٢٢
N-C <sub>str</sub>	١٣٢٣.٨	٢.٩٣١٩١٤
C-O <sub>str</sub>	١٣١٢.٤	٤.٤٣٤٨٠٦
O-H <sub>i-o.p.</sub>	١٢٤٥.٣	٤.١٥٣٥٢٩
CH <sub>rock.</sub>	١٠٧٩.١	٢.٣٥٥٥٧٧
H-C-C <sub>ben.</sub>	١٠١٢.٨	٢.٥٧٧٧٨٩
C-H <sub>o.o.p</sub>	٨٣٧.١	٢.٤٠٤٢٧٧
C-C <sub>str</sub>	٧٩٥.٨	٤.٦٧٦٨٣٥
O-H <sub>o.o.p</sub>	٥١٥.٤	٤.١٥٣٥٢٩

جدول (٤-١٢) ثابت القوة ( $\text{mdyne}/\text{A}^\circ$ ) للأنماط الاهتزازية المقاسة نظرياً لصبغة الباييرنين  
G

Mode	Wave.ne ( $\text{cm}^{-1}$ )/calc.	Force constat. calc. ( $\text{mdyn}/\text{A}^\circ$ )
C-H <sub>Str</sub>	٣٠٥٨.٤	٢.٥٦٧٣٤٨
CH <sub>as.str</sub>	٣٠٠٨	٢.٤٩٥١٥٨
C=C <sub>str</sub>	١٧٥٨.٦	٦.١١٣١٧١
H-C-H <sub>ben</sub>	١٤٥٢.٩	٢.٥٨٦.٠٥
CH <sub>r S. def</sub>	١٣١٢.٩	٢.٥١٠.٧٦
O-C <sub>Str</sub>	١٣١٨.٦	٥.١٦٨٩٤٩
C-H <sub>str</sub>	١٢١٣.٦	٢.٩٣٥٢٢٥
H-C-C <sub>ben.</sub>	١٠١٢.٤٨	٢.٤٩٥١٥٨
C-C <sub>str</sub>	٩٠٢.١٩	٤.٣٩٧٣٦٦
C-H <sub>o.o.p</sub>	٨٣١	٢.٥٥٠.٢٥١

جدول (٤-١٣) ثابت القوة ( $\text{mdyn/A}^\circ$ ) للأنماط الاهتزازية المقاسة نظرياً لصبغة فلورسين

Mode	Wave.ne ( $\text{cm}^{-1}$ )/calc.	Force constat. calc. ( $\text{mdyn/A}^\circ$ )
O-H <sub>Str</sub>	٣٢٥٠	٤.٢١٧٤٨٠
C-H <sub>Str</sub>	٣٠٧٢.٤	٢.٥٧٥٥٤٢
CH <sub>v.s.str</sub>	٢٨١٠.١	٢.٥٦٦٠٧٤
C=C <sub>str</sub>	١٦٩٩.٢	٧.٥٧٩٣٥٨
C=O <sub>str</sub>	١٥٩٥	٦.٨٨٨٧١٥
C-O <sub>str</sub>	١٢٥٧.٣	٤.٠٧٦٨٥٩
O-H <sub>i.o.p</sub>	١٢٠٩.٣	٤.١٤٩٦٨٦
CH <sub>r rock.</sub>	١١١٠.٩	٢.٥٦٨١٨٨
C-H <sub>o.o.p.</sub>	٨٤٨.٦	٢.٥٦٨١٨٨
C-C <sub>str</sub>	٧٠٥.٩	٦.٥٥٢٦٩٢
O-H <sub>o.o.p</sub>	٥٤٣.٩	٤.١٤٩٦٢٦

## *References*

1. Snavely, B.B: Organic Molecular Photophysics, ed. by J.B.Birks, Vol. 1, John Wiley & Sons, 1983, P. 239.
2. Brock, E.G.; Casavinszky, P.; Hormats, E.; Nedderman, H.C.; Stirpe D. and Vnterleitner, F.: J. Chem. Phys. 30, 709 (1961).
3. Stockman, D.L.; Mallory, W.R. and Tittle, K.F.: Proc. IEEE 52, 318 (1964).
4. Stepanov, B.I. and Rubinov, A.N.: J. appl. Spectry. 4, 109 (1966).
5. Rubinov, A.N. and Stepanov, B.I.: Opt. Spectry. 22, 330 (1966).
6. Sorokin, P.P. and Lankard, J.R.: IBMJ. Res. Develop. 11, 162 (1966).
7. Stepanov, B.I.; Rubinov, A.N. and Mostovnikov, V.A.: J. Appl. Spectry. 7, 116 (1967).
8. Drexhage, K.H.: In Dye Laser, ed. by F.P. Schafer Topics Appl. Vol. 1 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Newyork 1977), chapter 1.
9. Schafer, F.P.; Schmidt, W. and Marth, K.: Phys Lett 24A, 280 (1967).
10. Marling, J.B.; Gregg, D.W. and Thomas, S.J.: IEEEJ. QE-6, 570 (1970).
11. Marling, J.B.; Gregg, D.W. and Wood, L.: Appl. Phys. Lett. 17, 527 (1970).
12. Drexhage, K.H.: Design of Laser Dye, VII. International Quantum Electronics Conference (Montreal 1972).
13. Lesiecki, M.L. and Drake, J.M.: Appl. Opt. 21, 507 (1982).

١٤. Gramov, D.A.; Dyumaer, K.M.; Manenkov, A.A.; Maslyukov, A.P.; Matynshin, G.A.; Nechitailo, V.S. and Prokhorov, A.M.: J. Opt. Soc. Am. B٢, ١٠٢٨ (١٩٨٥).
١٥. Rodchenkova, V.V.; Tsogoeva, S.A.; Muraveva, T.M.; Denisov, L.K. and Vzhinov, B.M.: Opt Spectry. ٦٠, ٣٥ (١٩٨٦).
١٦. Alekseev, N.N.; Gorelenko, A.Y.; Kalosha, I.I. and Serova, N.N.: J. Appl. Soectry. ٤٩, ١٢٣٢ (١٩٨٨).
١٧. Bezrodnyi, V.I.; Bondar, M.V.; Kozak, G.Y.; Przhonskaya, O.V. and Tikhonovi, E.V.: J. Appl. Spectry. ٥٠, ٤٤١ (١٩٨٩).
١٨. Lopez Arbeloa, F.; Lopez Arbeloa, T.; Lopez Arbeloa, I.; Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Figuera, J.M.; Amat-Gerri, F. and Sastre, R.: Appl. Phys. B٦٤, ٦٥١ (١٩٩٧).
١٩. Overend, J. and Scherer, J.R.: J. Chem. Phys. ٣٢, ١٢٨٩ (١٩٦٠).
٢٠. Sawodny, W.; Fadini, A and Ballein, K. Spectro Chim. Acta, ٢١, ٩٩٥ (١٩٦٥).
٢١. Becher, H.J and Mattes, R., spectro chm. Acta. ٢٣A, ٢٤٤٩ (١٩٦٧).
٢٢. Freeman, D.E., J. Mol Spectroscopy, ٢٧, ٢٧ (١٩٦٨).
٢٣. Khalil, S.M. and Shanshal, M. Theoret. Chim. Acta. ٤٦, ٢٣ (١٩٧٧).
٢٤. Dewar, M.J.S. and Ford, G.P., J. Amer. Chem. Soc, ٩٩, ١٦٨٥ (١٩٧٧).
٢٥. Al-Jibury, A.L.K., Al-Niami, K.H. and Shanshal, M. Theoret. Chim. Acta (Berl.) ٥٣, ٣٢٧ (١٩٧٩).
٢٦. Nishimura, Y.; Tsuboi, M.; Kato, S. and Morokuma, K., J. Am. Chem. Soc. ١٠٣, ١٣٥٤ (١٩٨١).
٢٧. Al-Jibury, A.L.K.; Najm, T.S. and Shanshal, M. Chim. Acta. Ture, ١١, ٢٤٥ (١٩٨٣).

٢٨. Al-Balldawi, N.M. M.Sc. Thesis, Un. of Baghdad (١٩٨٤).
٢٩. AHSANLI, Ph.D. Thesis, College of Science Baghdad University, (٢٠٠٢).
٣٠. Al-Musawi, N. M.Sc. Thesis, College of Science, Baghdad University, (٢٠٠٣).
٣١. خالد عبد الحميد، ضوئيات الكم والليزر، دار الكتب للطباعة والنشر، الطبعة الأولى، (١٩٨٨).
٣٢. Yariv, A.: Quantum Electronics, John Wiley and Sons Inc. (١٩٧٥).
٣٣. Demtroder, W.: Laser Spectroscopy, Basic concepts and Instrumentation, Vol. ٥ (Springer Verlage, Berline, New York ١٩٨١).
٣٤. Jacobi, S.F.; Sargent III, M.; Scott, J.F. and Scally, M.O.: Laser Applications to Optics and Spectroscopy, Addison Wesley pub-Company, Inc. Canada (١٩٧٥).
٣٥. Skoog Douglas, A.: Principles of Instrument Analysis, Third ed. (١٩٨٥).
٣٦. Charette, J.J. "An Interoduction to the Theory of Molecular Structure". Reinhold publishing corporation, (١٩٦٦).
٣٧. Ban Well C.N., "Fundamental of Molecular Spectroscopy", VII, P ٣٣٨, Mc Graw-Hill company, (١٩٨٣).
٣٨. Atkins, P.W. "Physical Chemistry" Oxford University Sixth. Ed. (٢٠٠١).
٣٩. د. ليلي محمد نجيب سليم، الطيف، دار الكتب للطباعة والنشر، الطبعة الأولى جامعة الموصل، (١٩٨٥).
٤٠. Davies, M. "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure"; Elsevier, Amsterdam, (١٩٦٣).

٤١. Wilson, E.B.; Decins, Jr., J.C. and Cross, D.C. "Molecular Vibration", McGraw-Hill, New York, (١٩٥٥).
٤٢. Herzberg, G. "Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecule", Vol. II, Van Nostrand Reinhold C.O. New York, (١٩٤٥).
٤٣. Steel, D. "Theory of Vibrational Spectroscopy", Sanders, Philadelphia. (١٩٧١).
٤٤. مثنى عبد الجبار شنشل، مدخل إلى كيمياء الكم، الطبعة الأولى، جامعة بغداد، ١٩٧٩.
٤٥. Wood Word, L.A. "Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy", Oxford Clarendon press, Oxford, (١٩٧٢).
٤٦. Nkamoto, K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound", Willey Interscience, Toronto, (١٩٧٨).
٤٧. Sawodny, W.; Fadini, A. and Ballein, K. Spectro Chim. Acta, ٢١, ٩٩٥ (١٩٦٥).
٤٨. Becher, H.J. and Mattes, R. Spectro chim, Acta, ٢٢, ١٩٦٥ (١٩٦٦).
٤٩. Verend, J.O. and Shere, J.R. In Ref [١٩].
٥٠. Herronz, J. and Castanol, F. Spectro Chim. Acta, ٢٣, ١٧٢٦ (١٩٦٧).
٥١. Strey, G., J. Mol. Spectrose, ٢٤, ٨٧ (١٩٦٧).
٥٢. Freeman, D.F., J. Nol. Spectrosc., ٢٧, ٢٧ (١٩٦٨).
٥٣. Gans, P., J. Chem. Soc., D, ١٥٠٤ (١٩٧٠).
٥٤. Flectcher, R. and Dowell, M.J.D. Comput. J., ١٦, ١٣٦ (١٩٦٣).
٥٥. Bishop, D.M. and Randic, M., J. Chem. Phys. ٤٤, ٢٤٠٨ (١٩٦٦).

๐๖. Rossikhin, V.V.; Morozov, V.P. and Bezzub, L.I. (USSR), Thero. Eksp. Khim, ๖, ๖๗๑ (๑๙๖๑).
๐๗. Pulay, D., J. Mol. Phys., ๑๗, ๑๙๗ (๑๙๖๑).
๐๘. a- Hartree, D.R., Proc. Cambridge Phil. Soc., ๒๔, ๘๑, ๑๑๑ (๑๙๒๘).  
 b- Fock, V., Z. Physik, ๖๑, ๑๒๖ (๑๙๓๐).
๐๙. Roothan, C.C.J., Rev. Mol. Phys., ๒๓, ๖๑ (๑๙๐๑).
๖๐. Body, R.G.; MG-Clure, D.S. and Clementi, E. J. Chem. Phys., ๔๙, ๔๑๑๖ (๑๙๖๘).
๖๑. Feynmann, R.P., Phys. Rev., ๐๖, ๓๔๐ (๑๙๓๑).
๖๒. Stanton, R.E., J. Chem. Phys., ๓๖, ๑๒๑๘ (๑๙๖๒).
๖๓. Wilson, E.B. and Wells, A.T., J. Chem. Phys., ๑๔, ๗๘ (๑๙๗๐).
๖๔. Wilson Jr., E.B. and Wells, A.T., J. Chem. Phys., ๑๔, ๐๗๘ (๑๙๔๖).
๖๕. Grawford, B., Jr., J. Chem Phys., ๒๑, ๑๐๔ (๑๙๐๘).
๖๖. Thorndike, A.N.; Wells, A.J. and Wilson, E.B., J. Chem. Phys., ๑๕, ๑๐๗ (๑๙๔๗).
๖๗. Barrow, G.M., J. Chem. Phys., ๐๑, ๑๑๒๑ (๑๙๐๐).
๖๘. Ratajczak and Orville-Thomas-Faraday, W.J., Soc., ๖๑, ๒๖๐๓ (๑๙๖๐).
๖๙. Coulson, C.A. and Stephan M.J., Trans. Faraday Soc., ๐๓, ๒๗๒ (๑๙๐๗).
๗๐. Segal, G.A. and Klien, M.L., J. Chem. Phys., ๔๗, ๔๒๓๖ (๑๙๖๗).
๗๑. Segal, G.A.; Bruns, R. and Person, W.B., J. Chem. Phys., ๐๑, ๓๘๑๑ (๑๙๖๑).
๗๒. Pople, J.A and Beveridge, D.L. "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York ๑๙๗๐.

٧٣. Abed, D.H., Ph.D. Thesis College of Science, Baghdad University, ١٩٨٧.
٧٤. Abed, D.H.; Al-Saidi, S.F. and Shanshal, M., Chim. Acta Turc. ٢٣, ٧-٢٠ (١٩٩٥).
٧٥. Jalsovsky, G. and Pulay, P., J. Mol. Struct., ٢٦, ٢٧٧ (١٩٧٥).
٧٦. Shaw, R.A.; Ursenbach, C.; Rauk, A. and Wieser, H., Gan. J. Chem. ٦٦, ١٣١٨ (١٩٨٨).
٧٧. Abbate, S.; Laux, L.; Overend, J. and Moscovitz, A., J. Chem. Phys., ٥٠, ١٢٦٢ (١٩٦٩).
٧٨. Thomas, W.J.O. "Vibrational Spectroscopy Modern trends", Elsevier New York, (١٩٦٣).
٧٩. فيز ام بارخ، أطياف امتصاص الجزيئات العضوية. ترجمة د. عبد الحسين شربه. (١٩٨٨).
٨٠. Uldrich Brackman, "Lanbd chrome laser dyes". First Edition, Lambda phys., Germany, (١٩٨٦).
٨١. Abed, D.H.; Mammo M.B.; Al-Saidi, S.F. and Shanshal, M., Iraqi, J. Sci., ٣١, ٥٣٩ (١٩٩٠).
٨٢. Al-Saidi, S.F., Ph.D. Thesis, College of Science, Saddam University, (١٩٩٤).
٨٣. Ali, J.H., Ph.D. thesis, College of Science, Saddam University ١٩٩٥.
٨٤. Kubba, R.M., Ph.D. Thesis, College of Science, Baghdad University, (١٩٩٧).
٨٥. Mammu, M.B., Ph.D. Thesis, College of Science, Baghdad University, (١٩٩٨).

٨٦. Muhy Aldden, B.R., Ph.D. Thesis, College of Science, Baghdad University. (١٩٩٨).
٨٧. Al-Musaqi, E., M.Sc. Thesis, College of Science, Bagdad University. (١٩٩٩).
٨٨. a. Abdullah, H.H., M.Sc. Thesis, College of Science, Baghdad, University. (٢٠٠٠).
- b. Abdulla, H.H.; Kubba, R.M. and Shanshel, M., J. Iraqi Sci., Vol. ٤٢ A, No. ١, (٢٠٠١).
٨٩. Kubba, R.M. and Shanshal, M., Iraqi, J. Sc., ٤١ A, ١ (٢٠٠٠).
٩٠. Kubba, R.M. and Shanshal, M., Iraqi, J. Sc., ٤٢ A, ١ (٢٠٠٠).
٩١. Abdullah, H.H., Kubba, R.M. and Shanshal, M., National Journal of Chemistry, ١, (٩٦-١١٣), (٢٠٠١).
٩٢. Al-Ani, R.E, M.Sc., Thesis, College of Science, Baghdad University, (٢٠٠١).
٩٣. Hans-Rolf Dual and Martin Quack, J. Chem. Phys. ٨١(٩), (١٩٨٤).
٩٤. Thomas, W.J.O., "Vibrational Spectroscopy Modern trends", Elseviees New York (١٩٦٣).

١. أظهرت نتائج الدراسة النظرية والعملية أنه يمكن الاعتماد على البرامج النظرية في الحصول على معلومات مهمة عن التركيب الجزيئي للمواد.
٢. نتائج الأنماط الاهتزازية للصبغات الليزرية أعطت فكرة عن حصول عملية الانحلال (decay) داخل الوسط الفعال الذي ينتج عنه تغيير في الطول الموجي للخروج الليزري.
٣. اهتزازات المط تحتاج إلى طاقات عالية وتحدث عند أعداد موجبة عالية، والمنطقة الخاصة بتمدد (مط) الأصرة O-H يتراوح بين  $3800-3900\text{ cm}^{-1}$ . في هذا التردد يحصل تغيير إلى العدد الموجي الأصغر بسبب التآصر الهيدروجيني. وهذا الزحف Sift يكون بدلالة قوة القابل البروتوني بسبب تغير طول الأصرة (O-H).
٤. من خلال جهد الأصرة الهيدروجينية أمكن التوصل إلى مدى تأثيره على أنماط الاهتزاز المختلفة وكذلك ثوابت القوة لها.

## المقترحات المستقبلية

١. تعميم الدراسة النظرية والعملية للحصول على نتائج عن التركيب الجزيئي للأوساط الفعالة لبعض الصبغات واستخدامها في عامل النوعية.
٢. دراسة التركيب الجزيئي للأوساط الفعالة الليزرية في مدى الأشعة فوق البنفسجية للحصول على التداخل الحاصل بالمستويات الطاقية الإلكترونية والمستويات الطاقية التذبذبية.
٣. دراسة شدة الخرج الليزري وعلاقته مع الانتقالات الطاقية الإلكترونية والتذبذبية داخل الوسط الفعال.
٤. تغيير أنماط الاهتزاز المختلفة للصبغات الليزرية بعد إذابتها بمذيبات لها القابلية على تكوين تآصر هايدروجيني قوي مع جزيئة الصبغة.
٥. يمكن استخدام البرامج النظرية بإجراء دراسات عن حالة الأطياف المختلفة من دون الحاجة في بعض الأحيان إلى الدراسات العملية.
٦. يمكن مزج الصبغة مع البوليمر ودراسة الصفات الفيزيائية لها لتحسين الخصائص الطيفية للصبغة.