



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



بررسی تجربی جذب سطحی و انتقال الکترون نانو ذرات گرافن و مولکولهای رودامین 6G با استفاده از روش فلئوئورسانس القائی لیزری

محمد رضا تاجیک، پرویز پروین، علی بوالی، سروش مهردادای و حسن غفوری فرد

دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

چکیده - در این پژوهش به بررسی جابجایی طیف فلئوئورسانس سوسپانسیون نانو ذرات گرافن در محلول ردامین 6G پرداخته شده است. نتایج حاکی از جابجایی طیف به سمت طول موجهای کوتاه تر (جابجایی آبی) در غلظت های مختلف ردامین 6G است. با افزایش غلظت گرافن مقدار جابجایی آبی طیف افزایش می یابد. جابجایی آبی طیف ناشی از مکانیسم جذب سطحی ردامین 6G توسط گرافن و انتقال الکترون از ردامین برانگیخته به گرافن است.

کلید واژه- فلئوئورسانس القائی لیزری، رنگدانه رودامین 6G، نانوذرات گرافن، جذب سطحی

Experimental investigation of electron transfer and surface absorption of Diamond nanoparticles and Rhodamine 6G molecules using Laser Induced Fluorescence technique

M. Tajik, P. Parvin, A. Bavali, S. Mehrdadi and H. Ghafouri Fard

Energy and Physics Department, Amirkabir University of Technology: P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

Abstract- In this paper we study the surface absorption of graphene nanoparticles on Rhodamine 6G molecules and electron transfer from dye molecules to Diamond nanoparticles using laser induced fluorescence spectroscopy. Second harmonic of ND:YAG laser with wavelength of 532 nm is used for excitation. Our results indicate that the addition of graphene nanoparticles to Rd6G solutions causes shift of fluorescence pick wavelength of Rd6G to lower wavelengths. We attribute these blue shifts to chemical interactions between graphene nanoparticles and Rd6G molecules.

Keywords: Graphene nanoparticles, Laser Induced Fluorescence, Rhodamine 6G, surface absorption

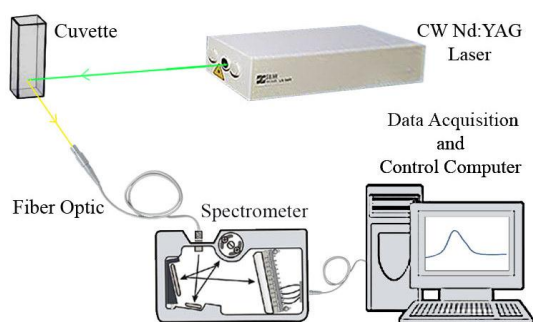
۱- مقدمه

در هیبریدهای نانوذرات و محلول رنگدانه، عوامل زیادی بر طیف فلئوئورسانس رنگدانه تاثیر می گذارند که عبارتند از: انبوهش، بازجذب، انتقال انرژی، انتقال بار، نوع حلال و ساختار رنگینه. از میان نانوذرات مختلفی که به صورت هیبرید با رنگدانه ها در زیست حسگرها و روشهای درمان فوتوشیمیایی گرافن و اکسید گرافن به دلیل غیرسمی بودنشان اهمیت ویژه ای پیدا کرده اند [۱]. گرافن یک نیمه هادی با شکاف باند صفر است، به همین دلیل از خود فلئوئورسانس نشان نمی دهد. اما حضور آن به صورت هیبرید همراه مولکولهای فلوروفور، منجر به تغییراتی در طیف فلئوئورسانس رنگدانه از طریق فرایندهایی مانند فرونشانی فلئوئورسانس فلوروفور در مجاورت نانو ذرات فلزی می شود. پدیده ای که بطور گسترده بصورت انتقال انرژی از فلوروفور برانگیخته به ذرات فلزی دیده شده است. این انتقال انرژی بصورت تابعی از فاصله بین مولکول رنگینه و نانو ذره فلزی (R) و از مرتبه R^{-4} است. بررسی های انجام شده این رابطه را در کوپلینگ طولی بین گرافن و فلوروفور نیز بدست می دهند [۲ و ۳]. در واقع با توجه به مسطح بودن گرافن، احتمال جذب سطحی رودامین 6G توسط گرافن کاملاً معقول به نظر می رسد. زانگ و همکارانش [۱] جذب سطحی رودامین B توسط گرافن اکسید تایید کردند. آنها با قرار دادن قرص گرافن اکسید در ته ظرف کووت، مشاهده کردند که با گذشت زمان شدت طیف جذب رودامین B کاهش می یابد که آن را به جذب رودامین B توسط قرص گرافن اکسید نسبت دادند. از طرفی انتقال بار از فلوروفور برانگیخته مانند رودامین B به گرافن و گرافن اکسید موجب فرونشانی فلئوئورسانس فلوروفور نیز می شود [۴]. در این پژوهش با اضافه نمودن مقادیر بسیار کم نانوذرات گرافن به محلول رودامین 6G با غلظت مناسب و ثابت در حلال اتانول (به گونه ای که عواملی مانند انبوهش، بازجذب و نوع حلال که در غلظتهای کم محلول رنگدانه و چگالیهای بسیار کم نانوذره قابل توجه نیستند را نداشته باشیم) جابجایی نا متعارفی مشاهده کردیم که با نسبت دادن آن به جذب سطحی و انتقال الکترون قابل توجیه است.

۲- آزمایشها و نتایج

طیف فلئوئورسانس سوسپانسیون نانو ذرات گرافن (تولید شده به روش شیمیایی) در محلول رودامین 6G ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ و جرم مولی 479.02 g/mol) بررسی شده است. از اتانول (C_2H_5OH) با درجه خلوص ۹۹/۹٪ به عنوان حلال استفاده شد. برای تحریک مولکول های رودامین 6G از هماهنگ دوم لیزر Nd:YAG با طول موج 532 nm استفاده شد. در این آزمایشات نمونه را پس از آماده سازی، در حمام التراسونیک قرار دادیم تا گرافن در محلول رودامین 6G به خوبی پخش شود. سپس مقداری از نمونه، در یک کووت با ابعاد $1cm \times 1cm \times 4cm$ ریخته شد و تحت تابش لیزر Nd:YAG قرار گرفت.

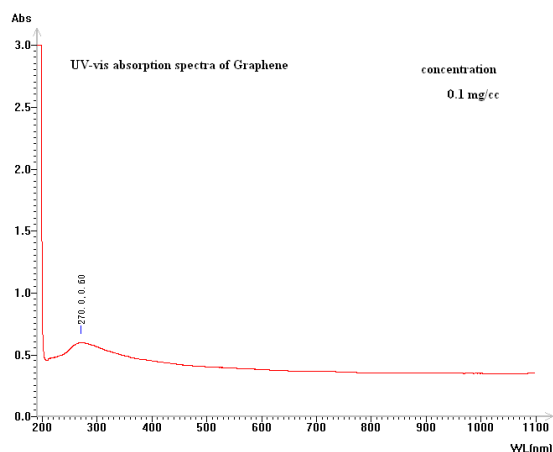
فلئوئورسانس تولید شده در زاویه قائم نسبت به لیزر فرودی، توسط فیبرنوری (UV600/660, SMA-) (Solar Laser Systems مدل S-150 با قدرت تفکیک پذیری 0/4 nm) هدایت گردید. در شکل (۱) طرحواره آزمایش نشان داده شده است.



شکل ۱: طرحواره طیف سنجی فلئوئورسانس القایی لیزری

۳- تحلیل نتایج

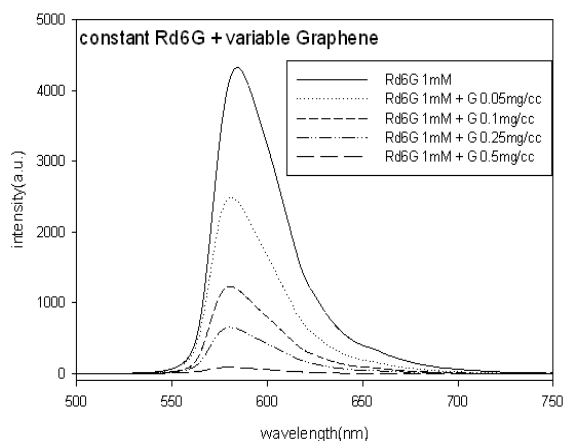
در شکل (۴) طیف جذب سوسپانسیون گرافن در اتانول و با غلظت 0/1 mg/cc نشان داده شده است. پیک جذب واقع در طول موج 270 nm بیانگر گذار $\pi-\pi^*$ پیوند C=C است [۵].



شکل ۴: طیف جذب سوسپانسیون گرافن در اتانول با غلظت 0.1 mg/cc

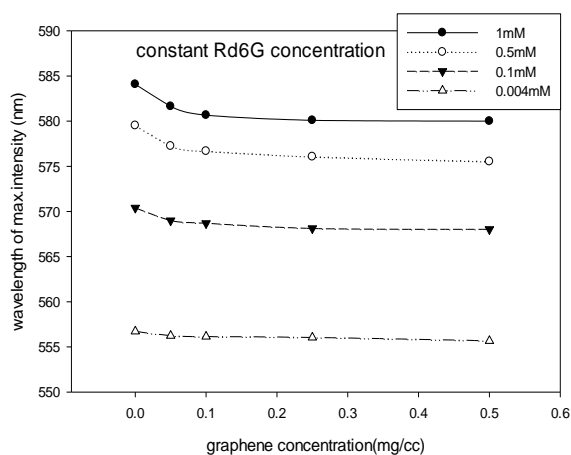
طیف جذب گرافن در محدوده طول موج های 500-700 nm، که محدوده طیف فلئورسانس رد امین 6G است، تقریباً جذب ثابتی دارد. در نتیجه با توجه به همپوشانی طیف جذب گرافن و طیف گسیل رد امین، فرایند بازجذب و انتقال انرژی در تمام این محدوده طول موجی اتفاق می افتد. پس بازجذب فوتون گسیل شده از رد امین برانگیخته توسط گرافن و انتقال انرژی از رد امین برانگیخته به گرافن تأثیر چندانی بر جابجایی طیف فلئورسانس رد امین 6G ندارد. برای اثبات این ادعا از آزمایش با دو کووت استفاده می شود. در کووت اول محلول رد امین 6G ریخته می شود و تحت تابش لیزر قرار می گیرد. فلئورسانس تولید شده توسط رد امین 6G با زاویه قائم نسبت به لیزر فرودی، از کووت دوم گذشته و توسط فیبرنوری جمع آوری می شود. بدین ترتیب می توان اثر بازجذب فوتون گسیلی از رد امین 6G موجود در کووت اول، توسط نمونه موجود در کووت دوم در جابجایی طیف را بررسی کرد. در جدول (۱) نتایج آزمایش دو کووتی نشان داده شده است.

در شکل (۲) طیف فلئورسانس رد امین 6G با غلظت ثابت 1mM در حضور غلظت های مختلف گرافن نشان داده شده است. با تغییر غلظت گرافن، شدت فلئورسانس تغییر می کند و طیف فلئورسانس نیز جابجا می شود.



شکل ۲: طیف فلئورسانس رد امین 6G با غلظت ثابت 1mM در حضور غلظت های مختلف گرافن

در شکل (۳) طول موج ماکزیمم فلئورسانس محلول رد امین 6G در چهار غلظت ثابت 0/5mM، 1mM، 0/004mM و 0/1mM با غلظت های مختلف گرافن نشان داده شده است. در هر چهار غلظت رد امین، افزایش غلظت گرافن منجر به جابجایی طیف فلئورسانس به طول موج های کوتاه تر (جابجایی آبی) می شود. مقدار این جابجایی آبی، کم و حدود چند نانو متر است.



شکل ۳: تاثیر افزایش غلظت گرافن بر طول موج ماکزیمم فلئورسانس در غلظت های مختلف رد امین

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش جابجایی آبی طیف فلئوئورسانس محلول رودامین 6G در حضور گرافن مشاهده شده است. با وجود همپوشانی طیف جذب گرافن و طیف فلئوئورسانس رودامین 6G، به دلیل جذب تقریباً ثابت گرافن در تمام طیف فلئوئورسانس رودامین 6G، بازجذب و انتقال انرژی تأثیری بر جابجایی طیف فلئوئورسانس رودامین 6G ندارد. اما به دنبال جذب سطحی رودامین 6G توسط گرافن و یا برخورد گرافن و رودامین 6G با یکدیگر، انتقال بار از رودامین برانگیخته به گرافن و در نتیجه جابجایی آبی طیف فلئوئورسانس رودامین 6G اتفاق می‌افتد.

غلظت رودامین 6G در کووت اول		نمونه موجود در کووت دوم
0/1 mM	4 μ M	
طول موج ماکزیمم فلئوئورسانس (nm)	طول موج ماکزیمم فلئوئورسانس (nm)	
570/4	559/5	الکل
570/4	559/5	الکل+گرافن
576/6	563/5	الکل+رودامین 6G

مراجع

- [1] Renyun Zhang ; Magnus Hummelgard ; Gang Lv ; Hakan Olin;"Real time monitoring of the drug release of rhodamine B on graphene oxide",Carbon 49 ,1126-1132, 2011.
- [2] R. S. Swathi ;K. L. Sebastian;"Long range resonance energy transfer from a dye molecule to graphene has (distance)-4 dependence",the Journal of Chemical Physics 130, 086101 ,2009.
- [3] G. Gomez-Santos ; T. Stauber;"Fluorescence quenching in graphene: A fundamental ruler and evidence for transverse plasmons",Physical Reveiw B 84, 165438 ,2011.
- [4] Yan Liu; Chun-yan Liu; Yun Liu;" Investigation on fluorecence quenching of dyes by graphite oxide and grapheme", Applied Surface Science 257 ,5513-5518, 2011.
- [5] Jin-Long Chen ; Xiu-Ping Yan;"A dehydration and stabilizer-free approach to production of stable water dispersions of graphene nanosheets",J. Mater. Chem, 20, 4328-4332, 2010.

در هر دو غلظت رودامین 6G موجود در کووت اول، با افزودن گرافن به الکل موجود در کووت دوم (غلظت گرافن برابر 0.1 mg/cc) طول موج ماکزیمم فلئوئورسانس رودامین تغییری نکرده است. نتیجه می‌گیریم بازجذب فوتون گسیلی از رودامین 6G کووت اول توسط گرافن موجود در کووت دوم، تأثیری در جابجایی طیف فلئوئورسانس رودامین ندارد. چنانچه به جای گرافن، در کووت دوم نیز محلول رودامین 6G با همان غلظت رودامین موجود در کووت اول قرار دهیم، طول موج ماکزیمم فلئوئورسانس رودامین دچار جابجایی قرمز می‌شود که بیانگر بازجذب فوتون گسیلی از رودامین 6G کووت اول توسط رودامین 6G موجود در کووت دوم است. جذب سطحی رودامین 6G توسط گرافن یا برخورد رودامین 6G با گرافن، می‌تواند منجر به انتقال بار از رودامین 6G برانگیخته به گرافن شود. این انتقال بار از رودامین 6G به گرافن، به دلیل محدود کردن رزونانس بار مثبت در سیستم الکترونهای π گروه آمینو زانتن در مولکول رودامین 6G، موجب جابجایی آبی طیف می‌شود. در شکل (۳) مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت رودامین 6G، مقدار جابجایی آبی طیف فلئوئورسانس افزایش می‌یابد که بیانگر افزایش جذب سطحی رودامین توسط گرافن یا افزایش برخورد رودامین 6G با گرافن است.