



بررسی اثر گذردهی الکتریکی محیط‌های حلالی متفاوت بر پارامترهای طیف سنجی رنگینه لیزری رودامین B

شهره شاه آبادی و محمدصادق ذاکر حمیدی

گروه فotonیک، پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره شناسی دانشگاه تبریز، تبریز

چکیده- خصوصیات طیفی رنگینه لیزری رودامین B در محیط‌های حلالی همسانگرد و ناهمسانگرد بلور مایع با گذردهی الکتریکی متفاوت به عنوان تابعی از گذردهی الکتریکی و غلظت رنگینه در حلال مشخص می‌شود. آنالیز چگونگی اثر ویژگی‌های حلال پوشی و غلظت رنگینه روی طیف جذبی الکترونی رنگینه بر اساس دو پارامتر اسپکتروسکوپی λ_{\max} و ΔV انجام می‌شود. اثر گذردهی الکتریکی حلال یا ضریب شکست آن روی نوع برهمنکنش‌های درون محیط به طور کیفی مشخص شده و در مورد رفتار سالواتوکرومیک رنگینه رودامین B بحث خواهد شد.

کلید واژه- پارامترهای اسپکتروسکوپی، رنگینه لیزری، طیف الکترونی، گذردهی الکتریکی، محیط ناهمسانگرد.

Study of relative permittivity effect of different solvent environments on spectroscopy parameters of Rhodamine B laser dye

Shohreh Shahabadi, Mohamad sadegh Zakerhamidi

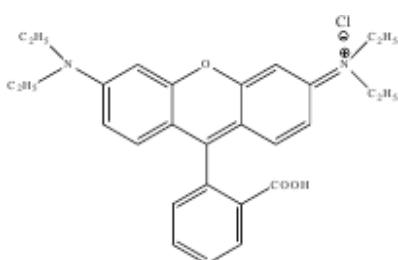
Department of Photonics, Research institute for Applied Physics and Astronomy, University of Tabriz, Tabriz
(RIAPA)

Abstract- The spectroscopy properties of RhB laser dye is characterized in isotropic solvent and anisotropic liquid crystal media as a function of relative permittivity and dye concentration in solvent. The analysis of solvation properties and dye concentration affects on the electronic spectra of dye was performed basis of two spectroscopic parameters λ_{\max} , ΔV . The effect of solvent permittivity or refractive index on media interactions is specified and discussed Solvatochromic behaviors of RhB.

Keywords: spectroscopic parameters, laser dye, electronic spectra, relative permittivity, anisotropic media.

۱- مقدمه

ناهمسانگرد بخاطر در ک اثر احاطه کنندگی ناهمسانگردی روی رفتار فوتوفیزیکی رنگینه اهمیت دارد [۷]. در این کار تجربی به توصیف چگونگی گذردهی نسبی یا ثابت دی الکتریک حلal پرداخته و اثر پارامترهای سالواتوکرومیک کاملت-تافت ($\alpha, \beta, \pi^*, \alpha, \beta$) و غلظت رنگینه روی طیف الکترونی RhB در محیط ناهمسانگرد بلورهای مایع نماتیکی و محیط های همسانگرد دیگر به عنوان مقایسه بررسی می شود.



شکل ۱) ساختار مولکولی رودامین B (RhB) [۶]

۳. روش آزمایش

۳.۱. مواد و اسپکتروسکوپی جذب و گسیل طیف جذبی رنگینه های رودامین B در محیط ناهمسانگرد بلور مایع نماتیکی، بدون ناخالصی با اسپکتروفوتومتر Shimadzu UV-2450 در بازه طول موجی مرئی ثبت شده است. برای بررسی اثر غلظت روی طیف الکترونی رنگینه از محلولها با غلظت های 5×10^{-2} تا $M \times 10^{-4}$ در محیط های حلالی ناهمسانگرد بلور مایع استفاده شده است.

۳.۲. محاسبه $\Delta\lambda$ و $\lambda_{\text{shoulder}}$

آنالیز چگونگی ویژگی های حلالی و اثرات غلظت رنگینه روی طیف الکترونی RhB بر اساس دو پارامتر اسپکتروسکوپی اختلاف در طول موج بین پیک های ماکریم و شانه ($\Delta\lambda$) و طول موج جذب ماکریم (λ_{max}) انجام می شود. که

$$\Delta\lambda = \frac{1}{\lambda_{\text{shoulder}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{max}}} \quad (1)$$

می باشد و $\lambda_{\text{shoulder}}$ نیز از نصف فاصله inflection points در مشتق طیف مرئی الکترونی رنگینه بدست می آید. (که این نقاط به عنوان مثال در شکل ۲ آمده است).

بسیاری از رنگینه های آلی فلورسانس موثری از خود نشان می دهند، همچنین این ترکیبات آلی شدیدا در ناحیه میانی طول موج مرئی جذب می شوند که اغلب ناحیه بزرگی از طول موج ها را در قسمت مرئی پوشش می دهند، این خصوصیت امکان تنظیم فرکانسی دقیقی را در لیزرهای رنگی فراهم می کند [۱].

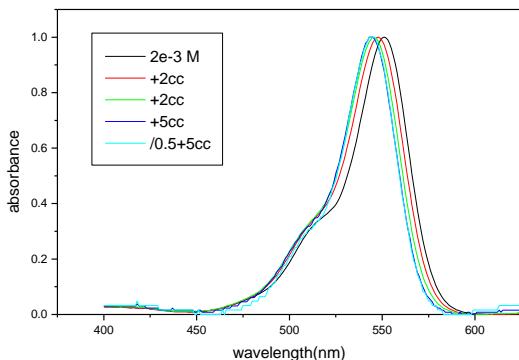
رنگینه های لیزری رودامین دسته مهمی از رنگینه های زانتان هستند که در زمینه های مختلف اپتیکی و فوتونیکی مانند آلایش های بیولوژیکی، حسگرهای لومینسانس الکتروشیمیایی، پرروب های مولکولی، سلولهای خورشیدی، وسائل الکتروپاتیکی و غیره کاربرد فراوان دارند [۲-۳]. همچنین از رنگینه رودامین B که نوعی از رنگینه های رودامین است با بازده کوانتمی و ضریب انفراص مولی بالا به طور وسیع به عنوان محیط فعال لیزرهای رنگی پالسی و پیوسته استفاده می شود [۴-۵]. از اینرو بررسی رفتار طیف سنجی این رنگینه ها در محیط های حلالی مختلف حائز اهمیت است.

طیف جذبی رودامین معمولا از دو باند تداخلی ماکریم (λ_{max}) و شانه ($\lambda_{\text{shoulder}}$) تشکیل می شود که شدت نسبی این دو باند بسته به نوع حلal تغییر می کند. اثرات تقارن مولکولی، برهمنکنش های حل شونده- حل شونده و حل- حل شونده روی طیف الکترونی رنگینه ها موضوع قابل توجهی در سالهای اخیر بوده است. ویژگی های طیفی جذب و فلورسانس یک حل شونده به دو عامل اثر کلی و عمومی که به گذردهی نسبی و ضریب شکست حلal وابسته است و دیگری به برهمنکنش های خاص حلال- حل شونده بستگی دارد. مقیاس قطبیت حلal یا رفتار سالواتوکرومیک می تواند اثر حلal در محیط را اندازه گیری کند [۶].

بلورهای مایع نماتیکی بعلت ناهمسانگردی مولکولی بزرگ و نظم بین مولکولیشان جز موادی با ناهمسانگردی بالا محسوب می شوند که وجود چنین ساختاری می تواند محیط حلالی متفاوتی را نسبت به سایر محیط های حلالی برای رنگینه لیزری یونی مورد نظر بود آورده از اینرو، دانستن خصوصیات اسپکتروسکوپی و حلal پوشی رنگینه ها در محیط قطبی تک محور

$\Delta\lambda$ با کاهش گذردهی الکتریکی، افزایش می‌یابد. علاوه بر این جدول نیز نشان می‌دهد که این پارامترها با افزایش غلظت رنگینه در دسته حلالهایی که $10 \leq \epsilon \leq 40$ دارند، کاهش می‌یابد و این را می‌توان با شکل گیری جفت یون توصیف کرد.

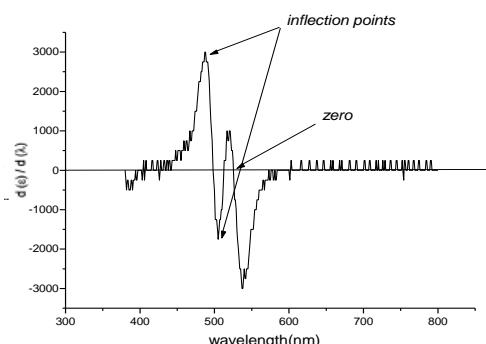
به عنوان مقایسه با حلالهایی که ϵ شان بزرگتر از 10 است، مانند اتانول، متانول، استون و آب آزمایش تکرار شد و به این نتیجه منجر شد که در حلالهای اتانول، متانول و استون که گذردهی الکتریکی آنها بین $40 < \epsilon \leq 10$ است، شکل گیری جفت-یون دیگر قابل توجه نیست و طیف جذبی آنها وابستگی زیادی به غلظت ندارد و فرایند آن در درجه اول با برهمنکش‌های حل-حل شونده کنترل می‌شود (جدول ۱-شکل ۴).



شکل ۴) طیف جذبی رودامین B در حلal همسانگرد متانول

با توجه به داده‌های جدول ۱ با افزایش غلظت، مقادیر $\Delta\lambda$ نیز برای هر سه دسته محیط حلالی افزایش یافته که با در نظر گرفتن مقادیر پارامترهای قطبیت حلالی برای این مواد در مقایسه دور از انتظار نیست. آب و بلورهای مایع به دلیل قطبیت بالا برهمنکش‌های دوقطبی-دوقطبی قوی تری با رنگینه RhB خواهند داشت. در صورتیکه جابجایی طیفی برای الكلهای متاثر از ایجاد پیوند هیدروژنی می‌باشد.

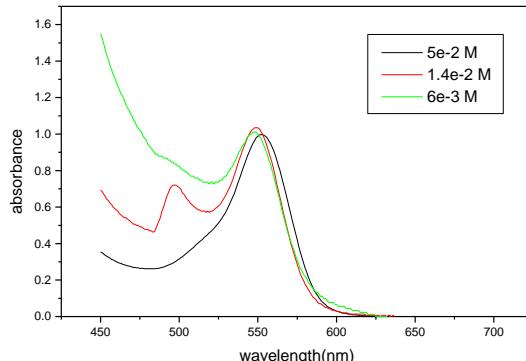
همانطور که از جدول ۱ مشخص است، با بالا رفتن غلظت رنگینه در آب، λ_{max} به سمت طول موج های کوتاهتر رفت، یعنی در رفتار طیفی رنگینه blue-shift مشاهده می‌شود و $\Delta\lambda$ نیز افزایش می‌یابد. در این حالت در محیط، فرایند دیگری صورت می‌گیرد که منجر به تجمع مولکولی به صورت دیمر یا حتی مرتبه‌های بالاتر آن می-



شکل ۲) طیف دیفرانسیلی رنگینه در آب

۴. نتایج و بحث

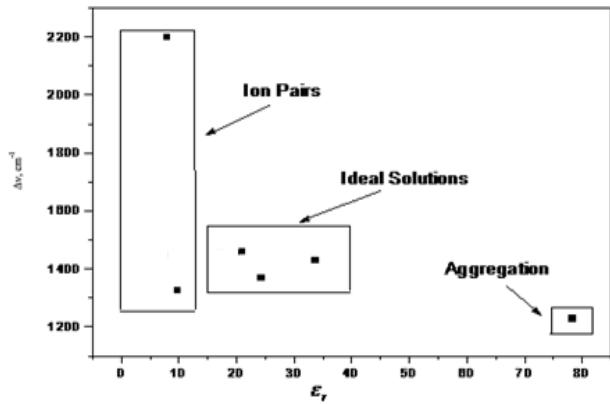
۴.۱. اثر برهمنکش‌های حل-حل شونده روی طیف جذبی رنگینه RhB در محیط بلور مایع طیف جذبی RhB در یک محیط حلالی ناهمسانگرد به عنوان نمونه در زیر آمده است و طول موج های λ_{max} و $\lambda_{shoulder}$ این رنگینه به همراه $\Delta\lambda$ آن محیط حلالی چگال ناهمسانگرد بلور مایع در جدول ۱ گزارش شده است.



شکل ۳) طیف جذبی رودامین B در حلal ناهمسانگرد MBBA

وجود پیک‌های مجزای شانه و ماکریزم در شکل ۳ را می‌توان بطور کیفی توضیح داد که ناشی از شکل گیری جفت-یون‌های درگیر در کاتیونهای رنگینه و جفت‌های-مرکزی آنیونی مربوطه شان در حلal مورد بررسی باشد. گذردهی الکتریکی در قابلیت شکل گیری جفت-یون باشد. گذردهی الکتریکی در قابلیت شکل گیری جفت-یون، سهم عمده‌ی شکل گیری طیف جذبی رنگینه و بزرگی آن موثر است و گواه این مسئله است که فرایند جفت-یون، سهم عمده‌ی شکل گیری طیف جذبی رنگینه در حلالهایی با مقدار ϵ کوچک می‌باشد (جدول ۱). همانطور که جدول ۱ نشان می‌دهد هر دو پارامتر λ_{max}

حل شونده بازی می کند و در مورد الكل های بررسی شده با $\epsilon < 40$ وابستگی به تغییر غلظت در طیف الکترونی رنگینه مشاهده نشد و این گروه از حلالها جز دسته حلالهای ایده ال جای می گیرد.



شکل ۶) اختلاف در موقعیت نسبی طول موج جذب ماکریزم و شانه طیف جذبی رنگینه RhB به عنوان تابعی از گذردهی الکترونی حلال. گذردهی الکترونی حلالهای استفاده شده عبارتنداز: آب (۷۸.۴۰)، متانول (۳۳.۷۰)، اتانول (۲۴.۳۰)، استون (۲۱.۰۱)، ۶CB (۹.۸۰)، (۵.۲) MBBA

به عبارت دیگر می توان گفت وجه تمایز طیف الکترونی رنگینه در مورد آب و حلالهای با گذر دهی کوچکتر از ۱۰ در جابجایی طیفی آن است. افزایش غلظت RhB در محیط نامسانگرد بلور مایع منجر به red-shift و در مورد آب منجر به blue-shift شد.

با توجه به نتایج به دست آمده می توان گفت این اختلاف ها در رفتار اسپکتروسکوپی حل شونده به پدیده ها و برهمنکنش های متمایزی دلالت دارد که در این مورد، برهمنکنش غالب در مورد بلور های مایع از نوع دوقطبی-دوقطبی، برای الكل ها پیوند هیدروژنی و برای آب از هر دو نوع می باشد.

مراجع

- [1] A.Yariv , *Quantum electronics* , Third Edition (1988)
- [2] R.P. Haugland, *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products*, 9th ed., Molecular Probes, Eugene, USA, 2002.
- [3] G.S.S. Saini, A. Sharma, S. Kaur, K.S. Bindra, V. Sathe, S.K. Tripathi, C.G. Mhahajan, J. Mol. Struct. 931 (2009) 10
- [4] S. SaSi T. Itoh, Y. Ozaki, J. Raman Spectrosc. 36 (2005)
- [5] M. J. Snare, F. E. Treloar' K. P. Ghiggino and P. J. Thistlethwaite .*Journal of Photochemistry,*
- [6] M.S. Zakerhamidi , M. Moghadam , A. Ghanadzadeh , S. Hosseini (*Journal of Luminescence* 132 (2012) 931–937)
- [7] M.S.Zakerhamidi,A.Ghanadzadeh, M.Moghadam , H.Tajalli (*Spectrochimica Acta Part A* 77 (2010) 767–772)

Solvent	$\Delta \nu$ (cm⁻¹) $\times 10^{-4}$	λ (nm)	α	β	π^*	ϵ
6CB (2×10^{-3} M)	1.39	558.32	1.66	0.69	0.82	9.8
6CB (8×10^{-4} M)	1.21	556.02				
6CB (4×10^{-4} M)	1.21	556.02				
MBBA (5×10^{-2} M)	1.38	552.7	0.09	0.68	0.80	5.2
MBBA (1.4×10^{-2})	1.37	549.35				
MBBA (6×10^{-3} M)	1.31	548.20				
Ethanol (2×10^{-3} M)	1.39	549.21	0.86	0.75	0.54	24.3
Ethanol +4cc	1.39	549.21				
Ethanol +9cc	1.36	542.45				
Methanol (2×10^{-3})	1.45	559.90	0.98	0.66	0.60	33.7
Methanol +4cc	1.44	547.82				
Methanol +9cc	1.42	544.23				
Acetone (2×10^{-3} M)	1.46	554.29	0.08	0.48	0.62	21.0
Acetone +4cc	1.48	555.18				
Acetone +9cc	1.55	557.19				
Water (4×10^{-4} M)	1.22	554.21	1.17	0.47	1.09	78.4
Water (2×10^{-4} M)	1.15	554.08				
Water (5×10^{-5} M)	1.33	553.52				

جدول ۱) پارامتر های قطبی اسپکتروسکوپی و طول موج جذب ماکریزم و $\Delta \nu$ رنگینه RhB در محیط های حلالی نامسانگرد و همسانگرد شود که با تئوری اکسایتونی کاشا قابل بحث است.

نتیجه گیری

اثرات حلال و غلظت روی λ_{max} و $\Delta \nu$ به دو برهمنکنش حل شونده-حل شونده(جفت-یون و تجمع رنگینه) و حل-حل شونده(پیوند هیدروژنی) دلالت دارد که شکل طیف الکترونی مرئی رنگینه را در محلول تغییر می دهد. در این حالت نتیجه کلی برای پارامتر اسپکتروسکوپی $\Delta \nu$ در محیط های حلالی متفاوت بر حسب گذردهی الکترونی انها در شکل ۶ آمده است. در محیط نامسانگرد بلور مایع نماتیکی با گذردهی الکترونی کوچک ($\epsilon \leq 10$)، شکل گیری جفت-یون نقش مهمی در شکل طیفی حل شونده داشت در صورتیکه در آب ($\epsilon > 50$)، تجمع رنگینه نقش اصلی را در رفتار طیفی