



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



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

شهره شاه آبادی و محمدصادق ذاکرحمیدی

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

چکیده-خصوصیات طیفی رنگینه لیزری رودامین B در محیط های حلالی همسانگرد و ناهمسانگرد بلور مایع با گذردهی الکتریکی متفاوت به عنوان تابعی از گذردهی الکتریکی و غلظت رنگینه در حلال مشخص می شود. آنالیز چگونگی اثر ویژگی های حلال پوشی و غلظت رنگینه روی طیف جذبی الکترونی رنگینه بر اساس دو پارامتر اسپکتروسکوپی $\lambda_{\max}$ و $\Delta\nu$ انجام می شود. اثر گذردهی الکتریکی حلال یا ضریب شکست آن روی نوع برهمکنش های 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 $\lambda_{\max}$, $\Delta\nu$. 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

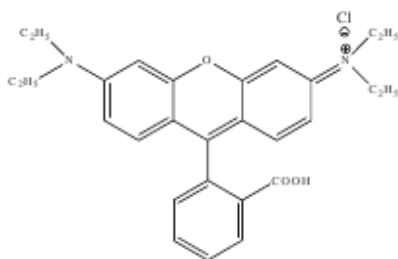
بسیاری از رنگینه های آلی فلئورسانس موثری از خود نشان می دهند، همچنین این ترکیبات آلی شدیداً در ناحیه میانی طول موج مرئی جذب می شوند که اغلب ناحیه بزرگی از طول موج ها را در قسمت مرئی پوشش می دهند، این خصوصیت امکان تنظیم فرکانسی دقیقی را در لیزرهای رنگی فراهم می کند [۱].

رنگینه های لیزری رودامین دسته مهمی از رنگینه های زانتان هستند که در زمینه های مختلف اپتیکی و فوتونیکی مانند آرایش های بیولوژیکی، حسگرهای لومینسانس الکتروشیمیایی، پروب های مولکولی، سلولهای خورشیدی، وسایل الکترواپتیکی و غیره کاربرد فراوان دارند [۲-۳]. همچنین از رنگینه رودامین B که نوعی از رنگینه های رودامین است با بازده کوانتومی و ضریب انقراض 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 معمولاً از دو باند تداخلی ماکزیمم (λ_{max}) و شانه ($\lambda_{shoulder}$) تشکیل می شود که شدت نسبی این دو باند بسته به نوع حلال تغییر می کند. اثرات تقارن مولکولی، برهمکنش های حل شونده- حل شونده و حلال- حل شونده روی طیف الکترونی رنگینه ها موضوع قابل توجهی در سالهای اخیر بوده است. ویژگی های طیفی جذب و فلئورسانس یک حل شونده به دو عامل اثر کلی و عمومی که به گذردهی نسبی و ضریب شکست حلال وابسته است و دیگری به برهمکنش های خاص حلال- حل شونده بستگی دارد. مقیاس قطبیت حلال یا رفتار سالواتوکرومیک می تواند اثر حلال در محیط را اندازه گیری کند [۶].

بلورهای مایع نماتیکی بعلا 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 نظربوجود آورد. از اینرو، دانستن خصوصیات اسپکتروسکوپی و حلال پوشی رنگینه ها در محیط قطبی تک محور

ناهمسانگرد بخاطر درک اثر احاطه کنندگی ناهمسانگردی روی رفتار فوتوفیزیکی رنگینه اهمیت دارد [۷]. در این کار تجربی به توصیف چگونگی گذردهی نسبی یا ثابت دی الکتریک حلال پرداخته و اثر پارامترهای سالواتوکرومیک کاملت-تافت (α, β, π^*) 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 4×10^{-4} M در محیط های حلالی ناهمسانگرد بلور مایع استفاده شده است.

۳.۲. محاسبه $\lambda_{shoulder}$ و $\Delta\nu$

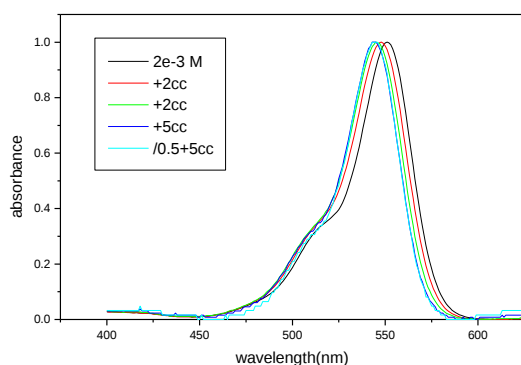
آنالیز چگونگی ویژگی های حلالی و اثرات غلظت رنگینه روی طیف الکترونی RhB بر اساس دو پارامتر اسپکتروسکوپی اختلاف در طول موج بین پیک های ماکزیمم و شانه ($\Delta\nu$) و طول موج جذب ماکزیمم (λ_{max}) انجام می شود. که

$$\Delta\nu = \frac{1}{\lambda_{shoulder}} - \frac{1}{\lambda_{max}} \quad (۱)$$

می باشد و $\lambda_{shoulder}$ 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).

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

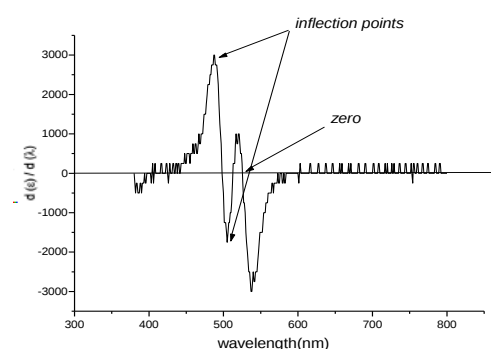
به عنوان مقایسه با حلالهایی که ϵ شان بزرگتر از ۱۰ است، مانند اتانول، متانول، استون و آب آزمایش تکرار شد و به این نتیجه منجر شد که در حلال های اتانول، متانول و استون که گذردهی الکتریکی آنها بین $40 < \epsilon < 10$ است، شکل گیری جفت-یون دیگر قابل توجه نیست و طیف جذبی آنها وابستگی زیادی به غلظت ندارد و فرایند آن در درجه اول با برهمکنش های حلال- حل شونده کنترل می شود (جدول ۱- شکل ۴).



شکل ۴) طیف جذبی رودامین B در حلال همسانگرد متانول

با توجه به داده های 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 بلور های مایع به دلیل قطبیت بالا برهمکنش های دوقطبی- دوقطبی قوی تری با رنگینه RhB خواهند داشت. در صورتیکه جابجایی طیفی برای الکل ها متاثر از ایجاد پیوند هیدروژنی می باشد.

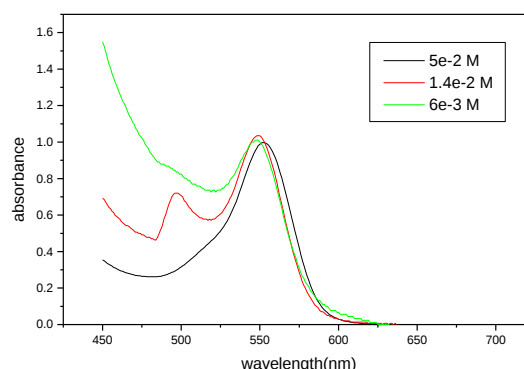
همانطور که از جدول ۱ مشخص است، با بالا رفتن غلظت رنگینه در آب، λ_{max} به سمت طول موج های کوتاهتر رفته، یعنی در رفتار طیفی رنگینه blue-shift مشاهده می شود و $\Delta\lambda$ نیز افزایش می یابد. در این حالت در محیط، فرایند دیگری صورت می گیرد که منجر به تجمع مولکولی به صورت دimer یا حتی مرتبه های بالاتر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



شکل ۵) طیف دیفرانسیلی رنگینه در آب

۴. نتایج و بحث

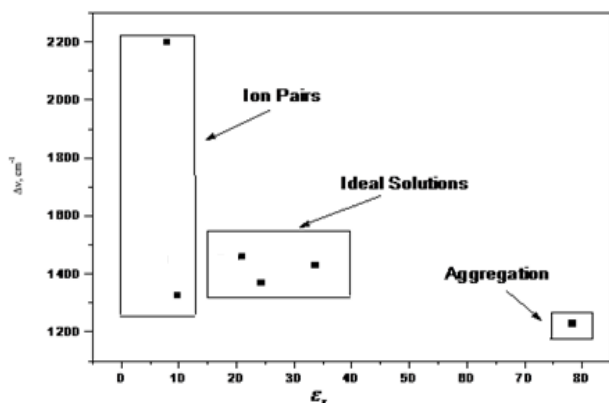
۴.۱. اثر برهمکنش های حلال- حل شونده روی طیف جذبی رنگینه RhB در محیط بلور مایع
طیف جذبی RhB در یک محیط حلالی ناهمسانگرد به عنوان نمونه در زیر آمده است و طول موج های λ_{max} و $\lambda_{shoulder}$ این رنگینه به همراه $\Delta\lambda$ آن محیط حلالی چگال ناهمسانگرد بلور مایع در جدول ۱ گزارش شده است.



شکل ۶) طیف جذبی رودامین B در حلال ناهمسانگرد MBBA

وجود پیک های مجزای شانه و ماکزیمم در شکل ۳ را می توان بطور کیفی توضیح داد که ناشی از شکل گیری جفت- یون های درگیر در کاتیونهای رنگینه و جفت های- مرکزی آنیونی مربوطه شان در حلال مورد بررسی باشد. گذردهی الکتریکی در قابلیت شکل گیری جفت یون و بزرگی آن موثر است و گواه این مسئله است که فرایند جفت یون، سهم عمده ی شکل گیری طیف جذبی رنگینه در حلالهایی با مقدار ϵ کوچک می باشد (جدول ۱). همانطور که جدول ۱ نشان می دهد هر دو پارامتر λ_{max}

حل شونده بازی می کند و در مورد الکل های بررسی شده با $10 < \epsilon < 40$ 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 ماکزیمم و شانه طیف جذبی رنگینه RhB به عنوان تابعی از گذردهی الکتریکی حلال. گذردهی الکتریکی حلالهای استفاده شده عبارتند از: آب (۷۸.۴۰)، متانول (۳۳.۷۰)، اتانول (۲۴.۳۰)، استون (۲۱.۰۱)، 6CB (۹.۸۰)، MBBA (۵.۲)

به عبارت دیگر می توان گفت وجه تمایز طیف الکترونی رنگینه در مورد آب و حلالهایی با گذر دهی کوچکتر از ۱۰ در جابجایی طیفی آن است. افزایش غلظت RhB در محیط ناهمسانگرد 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 برهمکنش های متمایزی دلالت دارد که در این مورد، برهمکنش غالب در مورد بلور های مایع از نوع دوقطبی-دوقطبی، برای الکل 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 ماکزیمم و $\Delta\nu$ رنگینه RhB در محیط های حلالی ناهمسانگرد 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 برهمکنش حل شونده-حل شونده (جفت-یون و تجمع رنگینه) و حلال-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 برحسب گذردهی الکتریکی آنها در شکل ۶ آمده است. در محیط ناهمسانگرد بلور مایع نماتیکی با گذردهی الکتریکی 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