

دراسة بعض الخواص البصرية لصبغة رودامين B في ليزر الصبغة

خالد العمار
جامعة بابل/كلية التربية/أبن حيان

ياسين حسن كاظم
جامعة بابل/كلية العلوم

ناهدة حمود عبد جراح
جامعة بابل/كلية طب الأسنان

الخلاصة

يتضمن البحث دراسة بعض الخواص الفيزيائية الضوئية لصبغة رودامين B ، في مذيبات مختلفة مثل الايثانول ، الميثانول ، الاسيتون والماء في تراكيز مختلفة (10^{-2} – 10^{-5}) مول/لتر. كما يبين البحث بعض الآراء والمناقشات المتعلقة بتوضيح تأثير التركيز ، المذيب، الشوائب (الاوكسجين الجزيئي) ، التي تؤثر على أطيايف الامتصاص والفلوره لهذه الصبغة.

وبينت النتائج بان الشدة والطول الموجي لقمة طيف الامتصاص لرودامين B تعتمد على نوع المذيب ، وزيادة تركيز الصبغة يؤدي الى زيادة التداخل بين أطيايف الامتصاص والفلوره . وقد وجد في حالة صبغة رودامين B ، بان الشدة الليزرية تزداد إذا ازداد تركيز الاوكسجين.

ABSTRACT

This present Work was undertaken to study some the photo physics properties of Rhodamine B dye, in variety solvents such as Ethanol , Methanol , Acetone , and Water , in different concentrations (10^{-2} - 10^{-5}) m / l . This research has also been stimulated by some controversies and discussions connected with clarifying the influence of factors such as concentration , impurities (Molecular Oxygen) , and solvent affecting the absorption and fluorescence spectra of these dye . The result showed that intensity and wavelength of maxima absorption spectra for Rhodamine B depend on type of solvent , and increase in the concentration of the dye leads to increase in the interference between the spectra of absorption and fluorescence. In case of Rhodamine B dye, it is found that the intensity of laser increase when the concentration of the Oxygen increased.

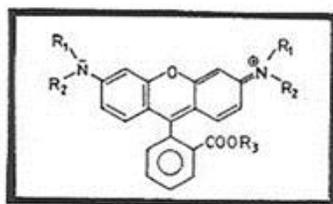
1-المقدمة

إن الاشعاع المرئي ، المنبعث من معظم الصبغات العضوية أدى إلى استخدامها كأوساط فعالة في ليزرات الصبغة ، والتي تعتبر كأول ليزر قابل للتعديل (Tunable) في منطقة الطيف المرئي ، ذلك لأن لها طيف فلورة عريض ، يسمح للخروج الليزري بالتعديل في أية قيمة مختارة ضمن هذا المدى العريض . ولتوفر عدد هائل من الصبغات المتوفرة صار بالإمكان اختيار المركبات التي تنتج انبعاثاً ليزرياً ، في أي جزء من مناطق الطيف فوق البنفسجي (Ultraviolet) ، والمرئي (Visible) ، وتحت الحمراء القريبة (Near-infrared) ، حيث تنتج ليزرات الصبغة خرجاً ليزرياً مستمراً ، قابلاً للتعديل على مدى الاطوال الموجية الواقعة بين 340نانومتر إلى 1.2مايكرو متر ، وحسب نوع الصبغة المستخدمة [Snavely,1973] . فالوسط الفعال في ليزر الصبغات العضوية هو عبارة عن مادة متفلورة عضوية ، ومن المواد النموذجية المستخدمة كوسط فعال ، مادة الرودامين (Rhodamine) التي تنتمي إلى عائلة الزانثين (Xanthene) ، وتتشكل هذه المواد ألوانها من أنطقه امتصاصية قوية تقع في منطقة الأشعة المرئية ، ويتم إثارة هذه المواد بوساطة الضخ البصري[www.,2008].

والصبغة الليزرية مركب هيدروكاربوني غير مشبع ، يحتوي على سلسلة اقترانيه (Conjugated) من ذرات الكاربون ، مع أواصر مفردة (Single) ومزدوجة متناوبة ، والتي يطلق عليها نظام الكروموفور (Chromophore) [Wolgang, 1981].

2-النظرية

أن الصبغة المستخدمة في هذا البحث هي صبغة الرودامين B وبشكل عام هناك شكلان تركيبان جزئيان يؤثران على الصفات الفيزيائية الضوئية لصبغات الرودامين هما : الايثلة (Ethylation) لمجاميع الامينو R_1, R_2 في الشكل (1-1) ، والبرتنة (Protonation) أو الأسترة (Esterification) لمجموعة كاربوكسي فينيل (Carboxy phenyl) R_3 في الشكل (1-1) [Lopez Arbeloa and et.al.,1990].

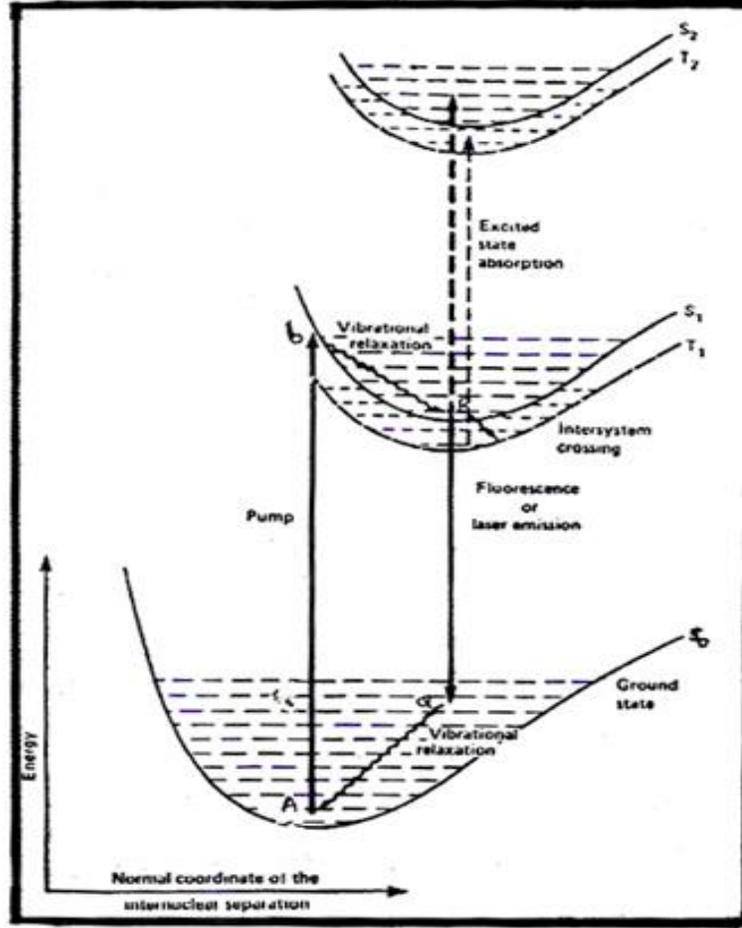


الشكل (1-1) التركيب الجزيئي العام لصبغات الرودامين [Lopez Arbeloa and et.al., 1990].

وتتكون مستويات الطاقة النموذجية في ليزر الصبغة من نوعين من المستويات الالكترونية وهما المستويات الالكترونية ذات الترابط الأحادي (S_0, S_1, S_2) ومستويات الكترونية أخرى ذات ترابط ثلاثي (T_1, T_2) إن كل مستوى من هذه المستويات يكون على شكل حزمة عريضة تتضمن مستويات اهتزازية ودورا نية فعند ضخ الوسط الفعال تنتقل جزيئات الصبغة من المستوى المستقر (S_0) إلى المستوى الالكتروني المتهيج الأول (S_1) أي ان تلك الذرات سوف تمتص الطاقة وعلى اثر ذلك سوف تحصل عملية تهيج لذرات السائل مودية الى انتقال تلك الذرات الى المستويات العليا وعند هبوط هذه الجزيئات تحفيزيا إلى المستوى المستقر ينبعث شعاع الليزر كما موضح في الشكل (2-1) [www.,2011 , Murray and et.al.,1987 , Snavey,1973].

ومن الجدير بالذكر أن الطول الموجي لشعاع الليزر المنبعث يعتمد وبالدرجة الأولى على نقطة بداية هبوط الجزيئات من المستوى (S_1) إلى نقطة استقرار الجزيئات في المستوى (S_0) أي يعتمد على موقع الاهتزازية والدورانية في المستويين الالكترونيين (S_0, S_1) .

أن ليزر الحالة السائلة يمتد على مدى واسع من الترددات كما انه كذلك يمتد على مدى واسع من الطاقات والحصول على هذا التناغم من الطاقات والاطوال الموجية بواسطة التحكم بنوع مصدر الضخ او نوع السائل المستخدم بالإضافة الى تركيزها وعوامل اخرى كثيرة تؤثر على مقدار الطاقة والطول الموجي لليزر المنتج [Weast and et.al.1989].



الشكل (1-2) مخطط مستويات الطاقة لجزيئة الصبغة الليزرية [www.,2011].

3- الجزء العملي

1-3 الصبغات والمذيبات المستخدمة

تم استخدام صبغة واحدة من صبغة الزانثين (Xanthene) وفيما يلي وصفها:

صبغة رودامين B : تكون هذه الصبغة بشكل بلورات صلبة خضراء أو بشكل مسحوق أحمر مائل للبنفسجي ، وتذوب جيد في الماء والكحول ، لتشكل محلولاً أحمر متفلور ، وتذوب قليلاً في الحوامض والقواعد وكذلك تذوب في الايثانول والبنزين. وصيغتها الكيميائية $C_{28} H_{31} N_2 O_3 Cl$ ، ووزنها الجزيئي 478.5 mole/gm. [Hinckley and et.al.,1986]. كما تم استخدام عدد من المذيبات الايثانول ، الميثانول ، الماء ، الاسيتون [Timmermans,1965 , Lambda Physics,1988].

3-2 تحضير النماذج :

لتحضير محلول صبغة معين بتركيز معين ، تم إذابة كمية مناسبة من مسحوق الصبغة في حجم معين من المذيب المستخدم ، وفقاً للعلاقة [snavely,1973] :

$$m = \frac{C \times V \times M}{1000} \dots\dots\dots(1)$$

حيث m : وزن الصبغة اللازم للحصول على التركيز المطلوب بوحدة الغرام

C : التركيز المراد تحضيره بوحدة مول / لتر

V : حجم المذيب بالسـم³ اللازم اضافته إلى المادة .

M : الوزن الجزيئي للصبغة المستخدمة .

ولأجل تقليل الخطأ في تحضير النماذج ، تم تحضير محلول بتركيز عالٍ نسبياً (1×10^{-2}) مول / لتر من كل صبغة في مذيبات مختلفة ، وبحجم 10 ملي لتر من المذيب . ولتحضير تراكيز اخف من التركيز الذي تم تحضيره يتم اضافة حجم معين من نفس المذيب الى حجم معين من ذلك التركيز (التركيز العالي) ويتم استخدام العلاقة الاتية والتي تسمى بعلاقة التخفيف:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \dots\dots\dots(2)$$

حيث C_1 : التركيز الاول (العالي) ، C_2 : التركيز الثاني (الأخف) .

V_1 : الحجم اللازم من التركيز الاول ، V_2 : الحجم اللازم اضافته للتركيز الاول للحصول على التركيز الثاني. ولقد تم

استخدام ميزان ذو حساسية 10^{-4} والمجهز من شركة (Sartorius) الالمانية لوزن الصبغة.

كما تم في هذا البحث عملية ازالة الشوائب(الاوksجين الجزيئي) بطريقة امرار تيار من النتروجين داخل محلول

الصبغة الموضوع في خلية خاصة.

3-3 الاجهزة المستخدمة :

تم تسجيل طيف الفلوره المنبعث من محلول الصبغة- المجهز من شركة (Japan, Optimize) - نوع SL 174 ويتكون من مصدر ضوء (150 watt Xenon arc lamp) ومعدل طيف الانبعاث والتهيج (200-700)nm و نسبة المسح (200,400,600)nm/min وكاشف ((High sensitivity photo multiplier tube (PMT) ومسجل للطيف (computer).

ولأجل تسجيل طيف الامتصاص تم استخدام جهاز قياس طيف الامتصاص من نوع (UV-Visible) ، حيث تقاس النسبة بين شعاعين يمر احدهما في المذاب مع المذيب والمسمى بالنموذج (Sample) ، بينما يمر الشعاع الثاني في المذيب والمسمى بالمرجع (Reference) . ويحتوي الجهاز على مصباح الديوتيريوم والذي يجهزنا بضوء بأطوال موجية تتراوح بين (800 - 200) نانومتر .

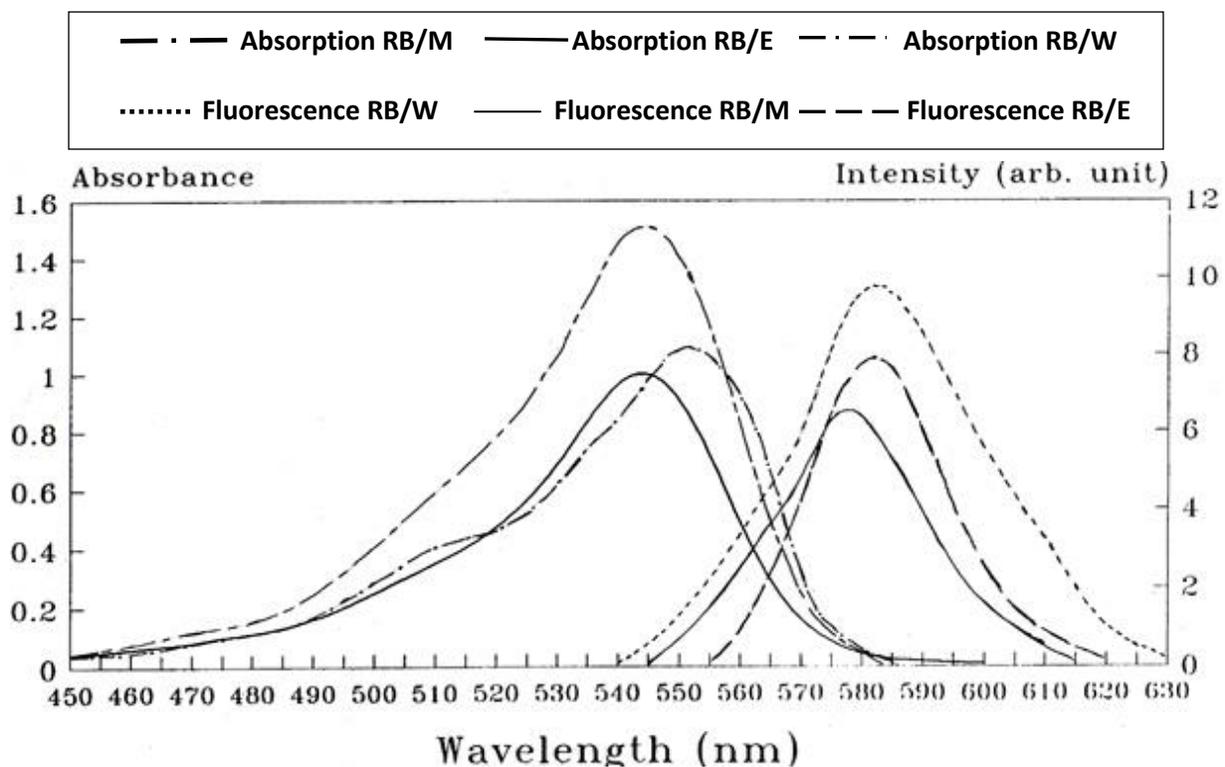
4- النتائج والمناقشة

4-1 أطياف الامتصاص والفلوره

تمت دراسة طيف الامتصاص والفلوره لصبغة رودامين B في مذيبات مختلفة هي الايثانول ، الميثانول ، الاسيتون والماء . ويبين الشكل (1-4) أطياف الامتصاص والفلوره لمحلول رودامين B في ثلاث مذيبات (الايثانول ، الميثانول والماء). ونجد في الشكل (1-4) بان الشدة للامتصاص المرئي لرودامين B تنقص في الايثانول عما هو عليه في الميثانول ، وذلك لان السلسلة الاليفاتية (Aliphatic) تكون اطول للإيثانول عما هي عليه في الميثانول . لكن يبقى الطول الموجي لقمة

الامتصاص ثابت نسبياً بحدود (544) نانومتر ، كما مبين في الجدول (1-4) ، مشيراً إلى ان صبغة رودامين B توجد بشكلها الهجين (Zwitterion) وهذا يتفق مع ما اشار اليه كلاً من Hinckley وجماعته [Snare and et.al.,1982] و Snare وجماعته [Beuttner and et.al.,1969].

بينما يكون اقصى طول موجي لقمة الامتصاص لمحلول رودامين B المائي بحدود (552.5) نانومتر ، وفي الاسيتون بحدود (556) نانومتر ، كما مبين في الجدول(1-4) وهذه تشير إلى وجود الشكل الأيوني الموجب الشحنة (Cationic) للصبغة كما اقترح من قبل Hinckley وجماعته [Snare and et.al.,1982] . ونستنتج من ذلك بان محصلة الريح والانبعاث الليزري تكون ممكنة فقط في جانب الطول الموجي الطويل لقمة انبعاث الفلورة (ربح عالي) . ووجد [Costela and et.al.,2008] و [Murray and et.al.,1987] بان منطقة الانبعاث الليزري لصبغة رودامين B تقع في المنطقة الحمراء (605 – 635) نانومتر في الايثانول والميثانول. وقد ذكر Beuttner وجماعته [Beuttner and et.al.,1969] بان الطول الموجي لليزر صبغة رودامين B في الميثانول وبتركيز (10^{-4}) مولاري هو (615) نانو متر . وذكر Lopez Arbeloa وجماعته [Lopez Arbeloa and et.al., 1990] بان مدى التنغيم والطول الموجي الليزري لرودامين B في الايثانول وبتركيز (4×10^{-4}) مولاري بحدود (520 – 610) نانومتر والطول الموجي الليزري هو (581) نانومتر ، وتكون في هذه المديات محصلة الريح اكبر ما يمكن .



الشكل(1-4) أطياف الامتصاص والفلوره لمحلول رودامين B في المذيبات (الايثانول،الميثانول،الماء).

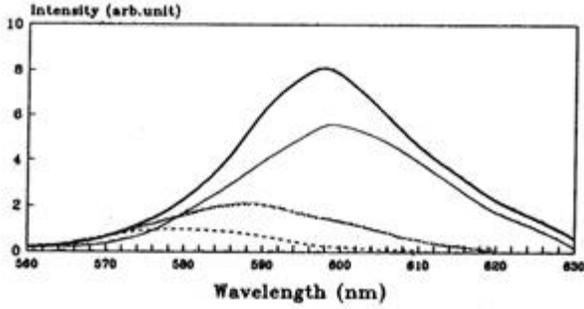
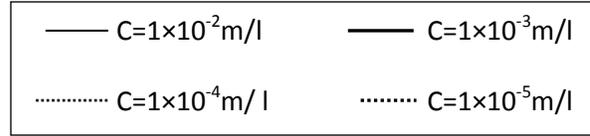
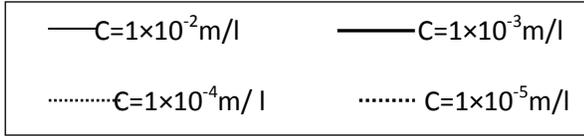
رودامين B					المذيب
Δv cm ⁻¹	$v_{flu.}$ cm ⁻¹	$\lambda_{flu.}$ nm	$v_{abs.}$ cm ⁻¹	$\lambda_{abs.}$ nm	
1051	17331	577	18382	544	الايثانول
987	17361	576	18348	545	الميثانول
939	17161	582.7	18100	552.5	الماء
819	17167	582.5	17986	556	الاسيتون

الجدول (1-4) يبين الاطوال الموجبة والاعداد الموجية لقمم اطياف الامتصاص والفلوره لصبغة رودامين B في المذيبات المختلفة.

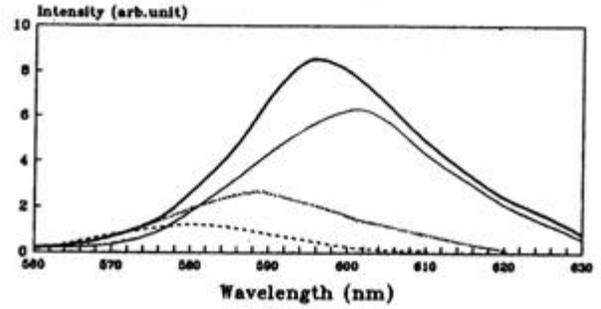
4-2 تأثير التركيز

من المهم دراسة تأثير التركيز على خصائص اطياف الامتصاص والانبعث للصبغات وبيان الاسباب التي تنشأها ، لارتباطها بالاستخدام العملي لهذه الصبغات لتوليد الاشعاع المحفز .

تبين الاشكال (2-4) ، (3-4) ، (4-4) ، (5-4) أطياف الفلورة لمحلول رودامين B في الايثانول ، الميثانول ، الاسيتون والماء ، على التوالي . وقد وجد ان العدد الموجي لقمم اطياف الفلورة لمحلول رودامين B الاكثر تركيزاً في الايثانول هو (16639) سم⁻¹ ، وللمحلول الاقل تركيزاً (17331) سم⁻¹ ، أي ان الزيادة بالعدد الموجي بحدود (692) سم⁻¹ . وبين الجدول (2-4) الاطوال الموجية والاعداد الموجية المقابلة لها لقمم اطياف الفلورة لمحلول رودامين B في المذيبات الاخرى ، فنجد بان الزيادة بالعدد الموجي بين المحاليل المركزة (1×10⁻²) مول / لتر والمحاليل المخففة (1×10⁻⁵) مول / لتر هي (503,593,611) سم⁻¹ في الميثانول ، الاسيتون والماء ، على التوالي . وبذلك نجد من الاشكال السابقة والجدول (2-4) بان هنالك ازاحة لطيف الفلوره للصبغة (رودامين B) باتجاه الطول الموجي الطويل (الطاقة الواطئة) مع زيادة التركيز لمحاليل هذه الصبغة وهذا يتفق مع نتائج Snegov وجماعته [Snegov and et.al.,1974] والذي بين بان القابلية المعروفة للرودامينات لوجودها بشكل أيونات موجبة وازواج أيونية سالبة. وتسبب زيادة تركيز الصبغة كذلك زيادة في التداخل بين أطياف الامتصاص والفلوره ، والذي يؤدي إلى خسائر امتصاص اكبر . بالإضافة إلى ذلك ، فان زيادة التركيز تزيد الفرصة لجزيئات الصبغة لتشكيل الدايمرات ، التي هي ازواج من جزيئات الصبغة ، وتشكيلها يخفض التركيز لجزيئات الصبغة الفعالة للتأثير الليزري ويزيد من خسائر الامتصاص .

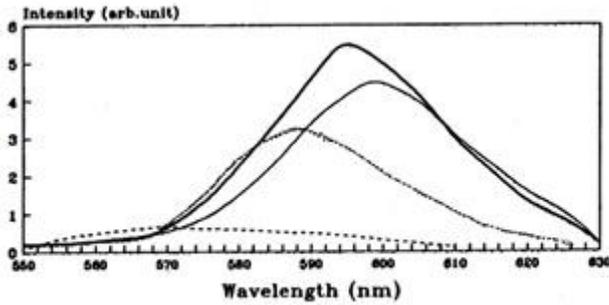
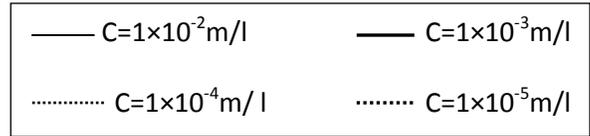
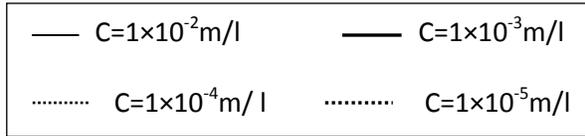


a

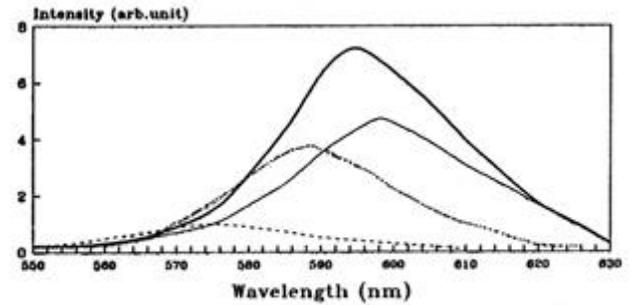


b

الشكل (2-4) أطياف الفلوره لمحلول رودامين B في الايثانول ولتركيز مختلفة. a- مع الاوكسجين b- بدون الاوكسجين.



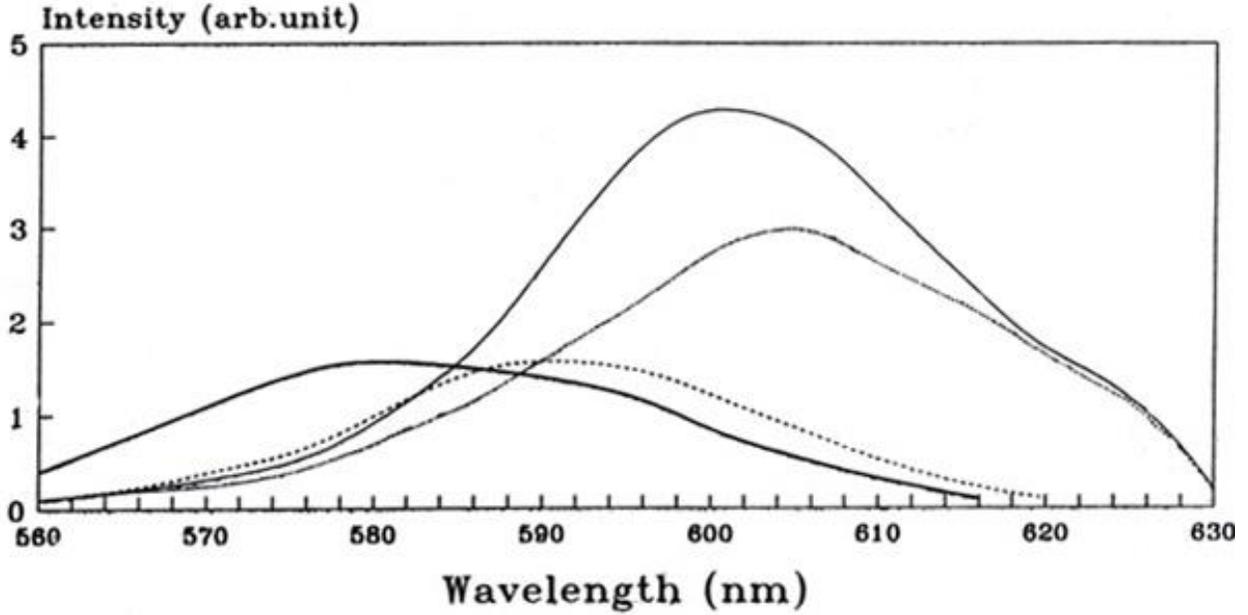
a



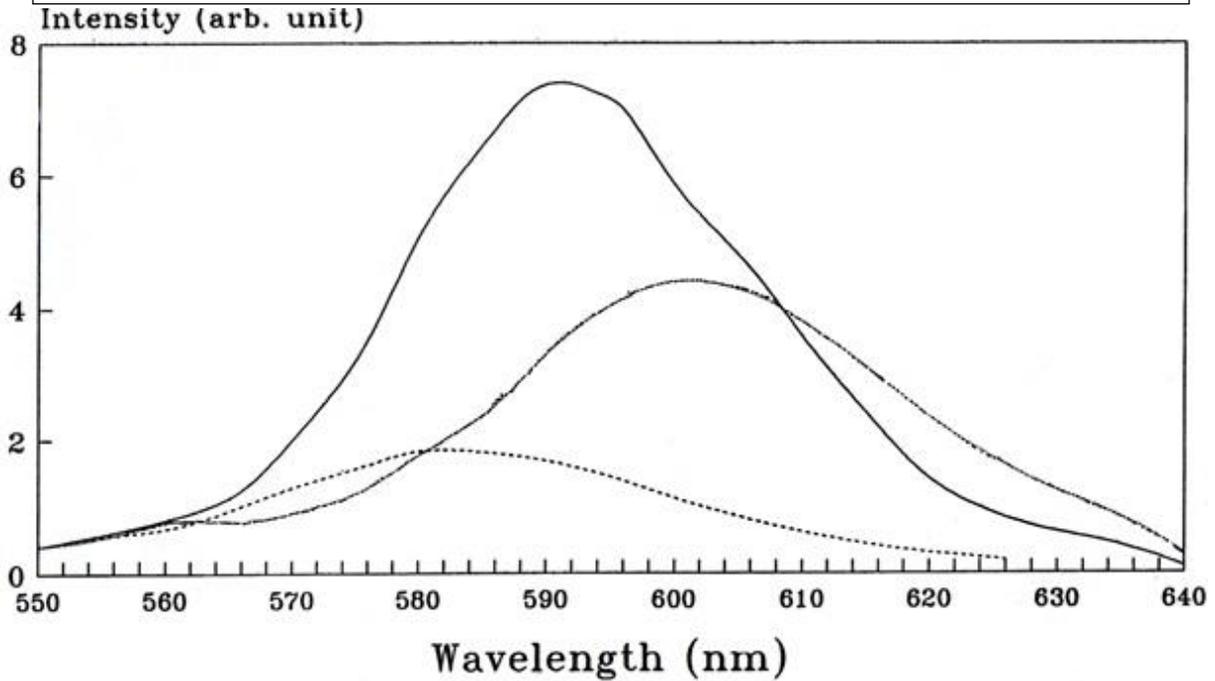
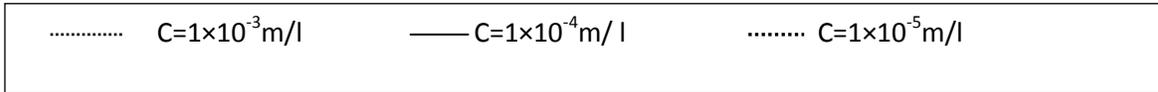
b

الشكل (3-4) أطياف الفلوره لمحلول رودامين B في الميثانول ولتركيز مختلفة.

a- مع الاوكسجين b- بدون الاوكسجين.



الشكل (4-4) أطياف الفلورة لمحلول رودامين B في الأسيتون ولتركيز مختلفة.



الشكل (5-4) أطياف الفلورة لمحلول رودامين B في الماء ولتركيز مختلفة.

رودامين B		التركيز m/l	المذيب
$\nu_{Flu.}$ cm^{-1}	$\lambda_{Flu.}$ nm		
16639	601	1×10^{-2}	الايثانول C_2H_5OH
16762	596.6	1×10^{-3}	
17018	587.6	1×10^{-4}	
17331	577	1×10^{-5}	
16675	599.7	1×10^{-2}	الميثانول CH_3OH
16779	596	1×10^{-3}	
16989	588.6	1×10^{-4}	
17286	578.5	1×10^{-5}	
16573	603.4	1×10^{-2}	الأسيتون C_3H_5OH
16653	600.5	1×10^{-3}	
16935	590.5	1×10^{-4}	
17167	582.6	1×10^{-5}	
16658	600.3	1×10^{-3}	الماء H_2O
16935	590.5	1×10^{-4}	
17161	582.7	1×10^{-5}	

الجدول (2-4) الأطوال الموجية والأعداد الموجية لأطياف الفلورة لمحلول صبغة الرودامين B في المذيبات المختلفة. ولتركيز مختلفة.

4-3 تأثير الشوائب

أن قابلية الاوكسجين لكبت الحالات الاحادية والثلاثية للجزيئات معروفة جيداً . وكما مبين في الاشكال (4-a2, b) ، (4-a3, b) ، في حالة وجود وعدم وجود الاوكسجين ، على التوالي .

ونجد بان الشدة لطيف الفلورة لمحاليل هذه الصبغة تزداد بنسبة قليلة في حالة المحاليل الخالية من الاوكسجين . وهذا يتفق مع ما ذكر من قبل [Snegov and Cherkasov, 1971] Snegov and Cherkasov ، و Lessing وجماعته [Lessing and et.al.,1970] ، بان الاوكسجين لا يكبت الفلورة لمحاليل الرودامينات واهمل كذلك [Darzi, 1977] ، فان [Darzi] استخراج الاوكسجين من محاليله . أما بالنسبة لتأثير الاوكسجين المذاب على شدة خرج ليزر الصبغة ، فان الاوكسجين لم يساعد أو يوقف التأثير الليزري وهذا يفسر بان الاوكسجين يزيد من عمليات العبور البيني من المستويات الثلاثية إلى الحالة الارضية ، التي تزيد من عدد الجزيئات الراجعة للتهييج ، أو انه يكبت الحالة الاحادية المتهيجة بزيادة العبور البيني إلى الحالات الثلاثية وهذا ينقص شدة التأثير الليزري ، بانخفاض عدد الذرات في المستوى العلوي لليزر ، والتشكيل للحالة الثلاثية ربما يضاف إلى منافسة الامتصاص لطاقة التهييج وقد وجد في حالة رودامين B ، بان الشدة الليزرية تزداد إذا ازداد تركيز الاوكسجين . وفسر [Snavely, 1973] Snavely ذلك بوجود المستويات الثلاثية مع معدلات عبور بيبي واطئة إلى الحالة الارضية ، التي تزيد التأثير الليزري لليزر الصبغة المستمر (حيث أن تأثيرات الحالة الثلاثية لا تمنع

تشغيل ليزر الصبغة المستمر) . وبين Al-Khafahji [Al-Khafahji ,1993] بان وجود الاوكسجين في صبغة رودامين B يؤدي إلى كبت الحالة الثلاثية ونقصان زمن عمر الفلورة لهذه الصبغة .

5-الاستنتاجات

من خلال دراستنا لمحاليل صبغات B في مذيبات مختلفة (الايثانول ، الميثانول ، الماء ، والاسيتون) وتحت تأثير عوامل عديدة مثل التركيز والمذيب ووجود شوائب ، اتضح لنا ما يلي :

1. تعتمد الشدة والطول الموجي لقمة طيف الامتصاص لصبغة رودامين B على نوع المذيب المستخدم .
2. ازاحة اطياف الفلورة لمحاليل صبغة رودامين B باتجاه الطول الموجي الطويل (الطاقات الواطئة) مع زيادة التركيز لمحاليل هذه الصبغة. وكذلك لا يوجد تأثير على الشدة لأطياف الفلورة لمحاليل صبغة رودامين B في حالة وجود الاوكسجين الجزيئي .

6- المصادر

- Al- Kafahji , B . T . Ch . Ph . D . Thesis , Baghdad University , (1993) .
Beuttner ,A . V . Snavey ,B . B . and Peterson, O . G . ((Molecular Luminescence)) , ed .by (E.C.Lim , and W.A.Benjamin) , INC . New York , (1969) , p. 403 .
Costela , A. I. Garcia-Moreno, D. del Agua, O. Garcia and Sastre , R. Optics Journal **1**, 1-6, 2007.
Darzi ,A . K . R . M . Sc . Thesis , Baghdad University , (1977) .
Hinckley ,D . A . Seybold ,P . G . and Borris , Spectrochimica Acta , D . P . 42A (1986) 747.
http://www.colby.edu/chemistry/pchem/lab/dye_laser.pdf,(2008).
Lambda Physics Cataloge , (1988).
Lessing ,H . E . Lippert, E . and Rapp ,W . Chem Phys , Lett , 7 (1970) 247 .
Lopez Arbeloa ,F . Costela amd, A. Lopez Arbeloa , I . Photochem, J . . Photobiolog , 55 (1990) 97.
Murray , J . R . ((Lasers Spectroscopy and its Applications)) , ed.by (Radzienski ,L . J . Solarz ,R . W. and Painser ,J . A .) , Marcel Dekker , INC , (1987) , p. 91
Snare , M . J . Treloar , F . E . Ghiggino ,K . P . and Thistlethwaite , P . J . Photochem , J . 18 (1982) 335 .
Snavey , B.B . ((Organic Molecular Photophysics)) , ed .by(J.B.Birks), vol.1, John Wiley & Sons , 1973 , p. 239.
Snegov , M . I . Reznikova, I . and Cherkasov , A . S . Opt . Spectry , 36 (1974) 55 .
Snegov M . I . and Cherkasov ,A . S . Opt . Spectry , 31 (1971) 451 .
Timmermans ,J . ((Physico – Chemical Constants of Pure Organic Compounds)) , Elsever Pub . Company , Vol . 1& 2 (1965) .
Weast , R . C . Astle, M . J . and Beyer ,W . H . ((Hand book of Chemistry and Physics)) , CRC Press INC . (1988 – 1989) .
Wolfgang Demtroder , ((Laser Spectroscopy , Basic Concepts and Instrumentation)) , Springer Verlage , Berline , Newyork , (1981) , Vol . 5 .
www.hasemsakeek.com/physics_Lecteurs/Laser/index.htm 2011.