جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث والعلمي
جامعـــة بـابـــل
كليـــة العلـــوم للبنـــات
قسم فيزيـــاء اللـــيزر

دراسة صبغة فلورسين الصوديوم كوسط ليزري فعال

بحث مقدم الى

مجلس كلية العلوم للبنات جامعة بابل و هو جزء من متطلبات

نيل درجة البكالوريوس في الفيزياء- الليزر

من قبل الطالبة

بنين احمد كاظم

بأشراف

م.د. رافع طعمة احمد سهيل

1444 هـ 2023م

﴿ بَلْ هُوَ آيَاتٌ بَيِّنَاتٌ فِي صُدُورِ
الَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ ﴾

صدق الله العظيم

العنكبوت من الآية (49)

إهداء

لم تكن الرحلة قصيرة ولاينبغي لها ان تكون لم يكن الحلم قريبا ولا الطريق كان محفوفا بلتسهيلات لكني فعلتها .

اهدي تخرجي الى من احمل اسمه بكل فخر الى من حصد الإشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم الى " أبي الغالي " .

بعد فضل الله ماأنا فيه يعود الى أبي الرجل الذي لم ينل ولو جزء بسيط مما حصلنا عليه والرجل الذي سعى طوال حياته لكي نكون افضل منه .

الى اليد الخفية التي ازالت عن طريقي الإشواك ومن تحملت كل لحظة ألم مررت بها وساندتني عند ضعفي وهزلي " أمي الحبيبة " .

لإخوتي ولرفاق السنين ولكل من كان عونا وسندا في هذا الطريق ممتنة لكم جميعا ماكنت لأصل لولا فضلكم من بعد الله .

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على مُعلّم البشرية و هادي الإنسانية وعلى آله وصحبه ومن تبعهم بإحسان إلى يوم الدين.

لا يسعني بعد شكر الله تعالى على اتمام هذا البحث الا ان اتقدم بخالص الشكر والتقدير الى استاذي و مشرفي الفاضل (م. م. رافع طعمة احمد سهيل) لإقتراحه موضوع البحث وما قدمه لي من جهود وتعاون مستمر طوال مدة البحث وإعداده وصبره الجميل معي وما أبداه لي من نصائح علمية لنيل هذا التحصيل

و كذلك اتقدم بخالص الشكر والتقدير الى (د. عبير فوزي مراد الربيعي) عميد كلية العلوم للبنات لما قدمته من تسهيلات ومساعدات لما ابدوه من عون طيلة مدةالبحث

و كذلك اتقدم بخالص الشكر والتقدير الى الأستاذ (صدام فليح حداوي) معاون العميد لجميع التسهيلات والمساعدة التي قدمها لي طيلة مدة البحث

واياضا اتقدم بخالص الشكر والتقدير الى (د. جناح علي عبد حمادي) السيدة رئيس قسم فيزياء الليزر في كلية العلوم للبنات التي ساندتنا طيلة فترة الدراسة متمنية لها النجاح والموفقية

والى زميلاتي طالبة الدراسات العليا بخالص الشكر والامتنان لتعاونهم معي وتقديم المساعدة والدعم المستمر بشتى انواعه

واتقدم بخالص شكري واعتزازي لكل من علمني ..ونصحني .. و قدم لي يدالعون في انجاز هذا البحث ...

قائمة المحتويات

ت	الموضوع	الصفحة
.1	الاية القرانية	ب
.2	الاهداء	ج
.3	الشكر والتقدير	د
.4	قائمة المحتويات	هـ
.5	قائمة الرموز والمصطلحات	و
.6	الخلاصة	ز
	الفصل الاول : المقدمة	
1-1	المقدمة	2
1-2-1	الدراسات السابقة	3
2-2-1	الهدف من البحث	4
	الفصل الثانى : الجزء النظرى	
1-2	المقدمة	6
2-2	مستويات الطاقة للصبغات	6
3-2	الصبغات الليزرية	10
4-2	الانتقالات الطيفية لجزيئات الصبغة	11
5-2	الانتقالات الاشعاعية	12
6-2	الخواص البصرية الخطية	16-13
	الفصل الثالث: الجزء العملي	
1-3	المقدمة	18
2-3	المواد المستخدمة في البحث	18
3-3	المذيبات المستخدمة	19
4-3	تحضير التراكيز المختلفة لمحاليل الصبغات	21
5-3	جهاز قياس طيف الامتصاص	22
6-3	قياس طيف الفلورة	23
	الفصل الرابع: الجزء النتائج	
4 – 1	المقدمة	26
4 –2	دراسة أطياف الامتصاص والفلورة	26
4 - 3	الاستنتاجات	34
	المصـــادر	40-36
	Conclusion	41

قائمة الرموز والمصطلحات List of symbols and terms

الترقيم	الرمز	تعريف الرمز والمصطلح	الوحدة
1	(UV-VIS)	طيف الاشعة فوق البنفسجية	-
2	T	النفاذية	-
3	αo	معامل الامتصاص الخطي	cm-1
4	no	معامل الانكسار الخطي	-
5	C	التركيز	ML
6	λ	الطول الموجي	nm
9	A	الامتصاصية	-
18	KIC	ثابت معدل التحول الداخلي	-
19	KISC	ثابت معدل العبور البيني	-
26	αop	معامل الامتصاص البصري	-
27	L	طول المسار البصري	-
28	Cm	التركيز المولاري	ML
29	R	الانعكاسية	-
30	K	معامل الاخماد	-
31	Rs	الانعكاسية النوعية	-
32	R_m	الانعكاسية المولارية	-
35	w_m	وزن الصبغة اللازم للحصول على التركيز المطلوب	gm
36	V	حجم المذيب اللازم اضافته إلى المادة	cm3
37	$M.W$	الوزن الجزيئي للصبغة المستخدمة	gm / mol

الخلاصة :

في هذا البحث تم تحضير محلول صبغة فلورسين الصوديوم مذابة في مذيب الماء بعد اذابتها لمدة زمنية (30) دقيقة ومن ثم مزج محلول الذهب والفضة النانوية بعد دراسة الخواص البصرية للصبغة بدون عملية المزج ومن ثم بعد عملية المزج ومن خلال ذلك لاحظنا الاختلاف الذي حصل مع محلول صبغة فلورسين الصوديوم المذابة في الماء و بتراكيز مختلفة M ودراسة تأثير المادة النانوية على اطياف الامتصاص والفلورة ومعاملي الانكسار والامتصاص كما ويمكن حساب الكفاءة الكمية والعمر الزمني للفلورة حيث أظهرت النتائج حدوث أزاحة كبيرة نحو الاطوال الموجية الطويلة (Red shift) في طيفي الامتصاص و الفلورة كذلك حصول نقصان في طيف الامتصاصية عند اضافة المادة النانوية التي تم تحضيرها في طريقة القشط بالليزر النبضي والسبب هو النقص في التركيز بالنسبة للصبغة وكذلك للمادة النانوية نتيجة عملية المزج كذلك نلاحظ عند التركيز للصبغة يحصل انخفاض في الشدة وكما نلاحظ في طيف الفلورة ادناه

الفصل الأول

المقدمة والدراسات السابقة

الفصل الاول

المقدمة والدراسات السابقة

1-1 المقدمة :-

ليزرات الصبغة Dye lasers هي من الليزرات التي يتكون وسطها الفعال من محاليل مركبات معينة لصبغة عضوية متفلورة مذابة في سوائل مثل كحول اثيلي , أو كحول مثيلي , أو الماء [10]. كذلك فأنها تمتلك خواص متعددة بالمقارنة مع البلورات الصلبة أو الغازية المستخدمة كأوساط فعّالة في منظومات الليزر. حيث انها تشابه في تجانسها المواد الغازية لكنها أكثر تجانسا من المواد الصلبة , ولا توجد تعقيدات في تصنيع ليزرات الصبغه لأنها مواد ليست بلورية ، كذلك فهي سهلة التبريد لأن تبديد الحرارة المتجمعة يتم خارج حجرة الرنين ولها القابلية على التوليف (Tuning) أي قابلية اختيار الطول الموجي المطلوب من بين العديد من الأطوال الموجية للانبعاث الليزري. ان هذه الصبغات المتفلورة تحوي تركيزاً عالياٍ من الذرات النشطة لوحدة الحجم عند مقارنتها بالمواد الغازية و لا يصاب وسط الصبغة الفعال بأي تلف عند العمل بالقدرات العالية التي تتطلب الزيادة في الضخ والتركيز . [11]

ان ليزرات الصبغة (Dye Lasers) هي من الليزرات رباعية المستويات تتم إثارتها بواسطة مصباح ومضي أو ليزر آخر, كما ان الطاقة الممتصة من قبل جزيئات الصبغة تنشئ التوزيع المعكوس حيث تتهيج الالكترونات إلى مستوى طاقة أعلى ويتبع التهيج فقدان بالطاقة الاهتزازية ينتج عنه حركة جزيئات الصبغة إلى مستوى اهتزازي أوطأ من المستويات الالكترونية المتهيجة. ويحدث الانبعاث الليزري من المستويات الاهتزازية للمستويات الالكترونية الأرضية للصبغة. إن خصائص الضوء المستخدم في التهيج يحدد خصائص حزمة الليزر المنبعثة , ويمكن تشغيل الليزر في انماط الموجه المستمرة أو النبضية , إذا تم استخدام مصباح ومضي لضخ ليزر الصبغة فسيكون نبض الحزمة مثل نبضة المصباح وإذا تم ضخ الليزر بواسطة ليزر موجة مستمرة فتكون حزمة ليزر الصبغة كذلك مستمرة [12] .

نظرا لزيادة تطبيقات ليزر الصبغة في مجال الأطياف والكيمياء الضوئية, نتيجة إمكانية توليف الحزمة الخارجة منه ولمدى واسع من الأطوال الموجية تمتد من المنطقة فوق البنفسجية ومرورا بالمنطقة المرئية

الى المنطقة تحت الحمراء القريبة وذلك باستخدام الصبغات الليزرية كأوساط فعالة لأنها تتميز بسهولة التبريد وتغير تراكيز الصبغة التي تعطي بدورها تنغيما في المدى الطيفي للأطوال الموجية لأطياف الامتصاص والفلورة بالإضافة الى ان محلول الصبغة يأخذ شكل التصميم الذي يقتضيه الوسط الفعال لمنظومة ليزر الصبغة. ومن أهم ما يميز ليزر الصبغة ايضا امكانية الحصول منه على ليزر بزمن نبضة قصيرة جدا بحدود (10^{-15} s) [13] .

2-1 الدراسات السابقة :-

ت	الباحث والسنة	الموضوع
1	**Fahrettin Yakuphanoglu,Memet Sekerci , Ertan Evin(2006)**	تم دراسة التوصيلية الكهربائية و الخواص البصرية لصبغة فلورسين الصوديوم بمدى درجة حرارة (295-370 K) واظهرت النتائج ان الصبغة يمكن اعتبارها كشبه موصل عضوي [14].
4	**غزلان سرحان احمد الدليمي (2012)**	تم تحضير اغشية رقيقة من صبغة الكومارين المطعمة ببوليمر PMMA بتراكيز مختلفة وقياس الخواص الطيفية لهذه الاغشية حيث وجد ان الشدة النسبية لأطياف الأمتصاص والفلورة تزداد بزيادة التركيز [17].
6	**W.A.Farooq,Amanullh Fatehmulla,I.S.Yahia,Etal (2014)**	تم تصميم خلية شمسية من المادة النانوية ثنائي اوكسيد التيتانيوم المطعم بصبغة فلورسين الصوديوم ودراسة خواصها الكهربائية والضوئية [19]
7	**Nibras F.Ali,Faiz (2014)S.Abbas**	تم دراسة الخصائص البصرية لألواح الإيبوكسي المطعمة بصبغة فلورسين الصوديوم حيث اظهرت النتائج ان قيمة فجوة الطاقة للإيبوكسي النقي قلت من 3.6eV الى 2.3eV للألواح المطعمة بالصبغة [20]
9	**Alsalem(2016)**	تم دراسة الخواص التركيبية والكهربائية والبصرية لمادة شبه موصلة جديدة (صبغة الفلورسين) واظهرت النتائج ان قيمة فجوة الطاقة للصبغة اقل من نصف ذلك في اشباه الموصلات

		الاعتيادية كذلك تم دراسة الخواص الكهربائية لصبغة فلورسين كانت مشابهه لأشباه الموصلات العضوية [22]
10	**Seyyed Mahdi Shavakandi,Soheil Sharifi(2017)**	تم دراسة الخواص البصرية الخطية واللاخطية لصبغة فلورسين الصوديوم [23]
11	**فرقان عباس علوان (2017)**	تم دراسة الخواص الخطية واللاخطية لأغشية من فنايل الكحول المطعمة بصبغة فلورسين الصوديوم بتراكيز مختلفة [24]
12	**I.S.yahia,A.Bouzidi,H.Y.Zahran,W.jilani,H.Guemazi,H.Algami,S.Alfaify(2017)**	تم تحضير اغشية من بولي فينيل الكحول PVA (Poly(vinyl alcohol) المطعمة بصبغة فلورسين الصوديوم واستخدامها كمرشحات بصرية ذكية لليزر[25]
13	**باسل علي عبدالله (2017)**	دراسة الخواص الطيفية لصبغة الرودامين بعد اضافة بوليمر PVP(Polyvinylpyrrolidone) [26]

3-1 الهدف من البحث The Aim of the Study

يهدف البحث لتحضير نماذج ذات تراكيز مختلفة الاول هو عبارة عن صبغة فلورسين الصوديوم بعدة تراكيز والنموذج الثاني هو مادة نانوية محضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي بنفس الصبغة الليزرية ودراسة طيف الانبعاث والامتصاص ومعاملي الامتصاص والانكسار وكذلك النتاج الكمي واجراء المقارنة بينهما .

الفصل الثاني

الجزء النظري

الفصل الثاني

الجزء النظري

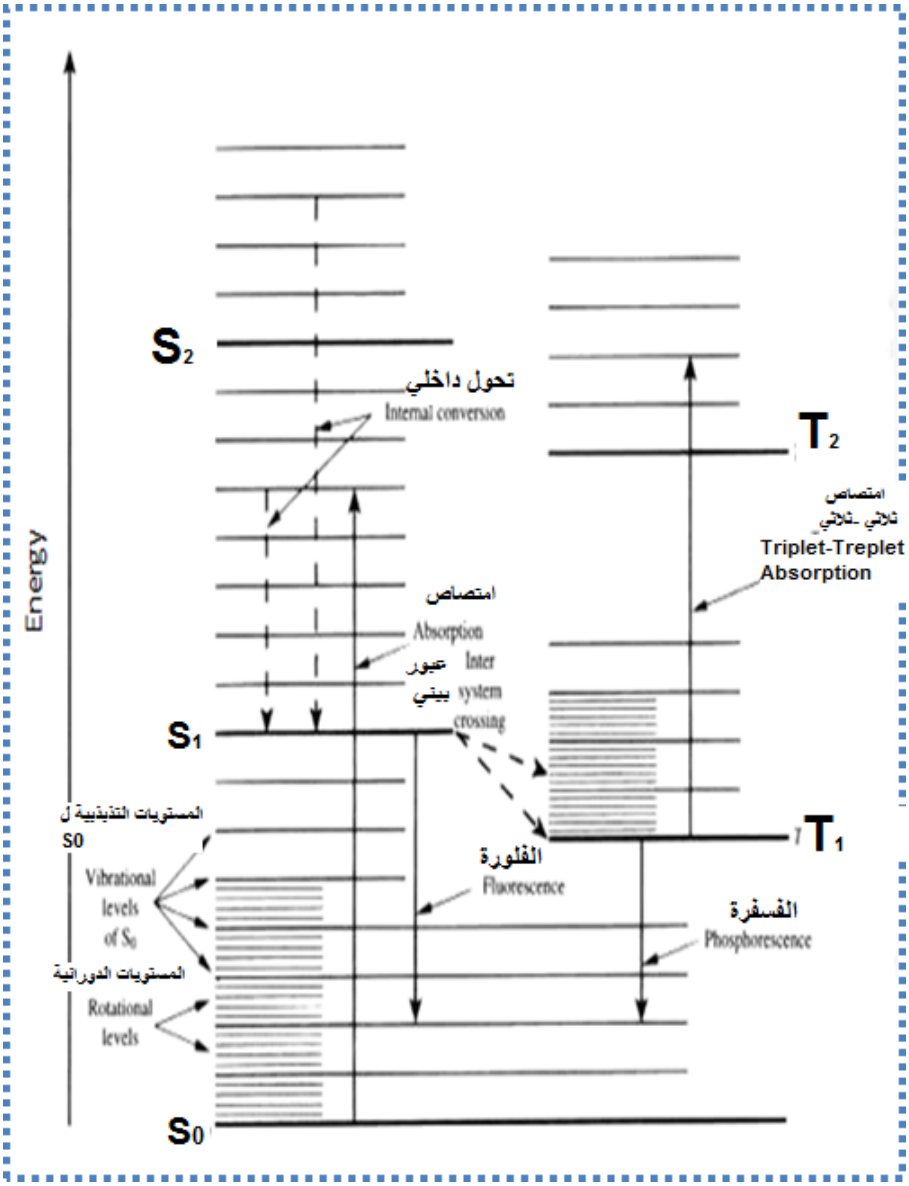
2-1 المقدمة Introduction

يتناول هذا الفصل دراسة المستويات الطاقية الجزيئية (المستويات الالكترونية و الاهتزازية و الدورانية)، كذلك تتم فيه دراسة البوليمرات وخواصها الكهربائية والصبغات الليزرية وانواعها.

2-2 مستويات الطاقة الجزيئية Moleculer energy level

يبين الشكل (2-1) المستويات الطاقية المختلفة للصبغة الليزرية والتي تمتاز بنوعين من المستويات وهي مستويات الطاقة المفردة (Singls,S) والثلاثية (Triplet,T) ان البرم المغناطيسي للالكترون المتهيج في حزمة المستويات المفردة (S) لا يوازي برم بقية الالكترونات وعلى العكس من ذلك في حزمة المستويات الثلاثية (T) حيث يكون البرم متوازيا معها ويحدد الانتقال من خلال هاتين الحزمتين (T,S) ويكون البرم الكلي للالكترون صفرا بالنسبة لحزمة المستويات المفردة وواحدا بالنسبة لحزمة المستويات الثلاثية . لذلك فان الانتقال الالكتروني بين الحزمة المفردة والثلاثية يحتاج برم بأتجاه معاكس مما يقلل من احتمالية حدوثه , بالمقارنه مع الانتقال بين حزمتين مفردتين او بين حزمتين ثلاثيتين , و المستويات الثلاثية تقع في طاقة اوطأ من المستويات الاحادية التي تقابلها.

يمكن تقسيم المستويات الاحادية والثلاثية الى مستويات طاقية الكترونية وتذبذبية حيث يوجد فرق بالطاقة بين المستوى الالكتروني الارضي والمستوى الالكتروني المتهيج بحدود $30000\ cm^{-1}$ في حين يكون بحدود $1000\ cm^{-1}$ في المستويات التذبذبية اما بالنسبة للمستويات الدورانية يكون $10\ cm^{-1}$



الشكل (2-1) يوضح مخطط مستويات الطاقة للجزيئات

ان الانتقالات الالكترونية في الجزيئات تحدث في المستويات المدارية الجزيئية في منطقة الضوء المرئي والمنطقة فوق البنفسجية بسبب انتقال الالكترونات من مستويات طاقة سفلى مستقرة الى مستويات طاقة عليا , ان الالكترونات المعنية بذلك هي إلكترونات الاوربتالات الجزيئية التالية :

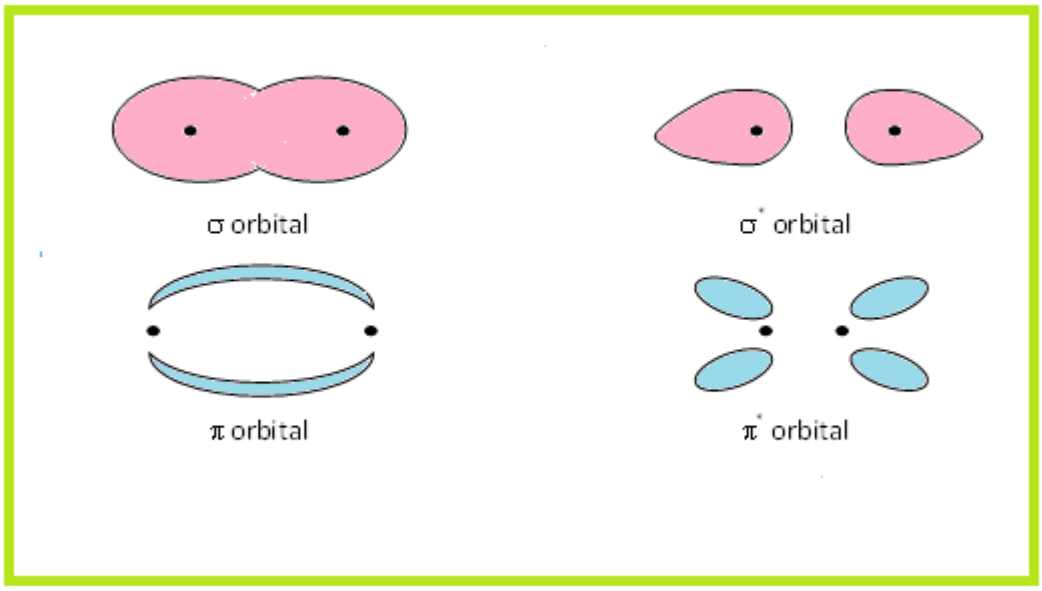
أ- الالكترونات التي تكون اواصر سكما (σ) وباي (π) بين ذرات المركب العضوي .

ب-الالكترونات اللاتآصرية (Nonbonding Electrons) التي توجد في الاوربيتالات الذرية الخارجية للذرات مثل الاوكسجين والنتروجين والكبريت ..الخ التي يحتوي عليها المركب العضوي ويعبر عنها بالرمز (n).

تتكون اصرة (σ) التساهمية بين ذرتين نتيجة لتلاحم اوربيتالاتهما بصورة تقلل من قوة التنافر بين نوياتها , ويمتاز الاوربيتال الجزيئي المتكون بتناظره حول المحور الذي يربط بين الذرتين , وتمثل الكترونات الاوربيتال الجزيئي للرابطة (σ) هذه حالة استقرار للجزيئة [30].

أن تهييج الجزيئة بنقل الكترونات المدار الجزيئي (σ) الى مدار ذي طاقة عالية يعرف بالمدار نقيض التآصر (Ant bounding Orbital) ويعبر عنه بالرمز (σ^*) . والشكل (2-2) يوضح كيف يكون المدار (σ) و المدار (σ^*) حيث تمثل فيه المراكز النووية بنقاط في المركز .

اما الاصرة (π) فأنها تتكون من تلاحم مدارين من نوع P من كل ذرة في اعلى واسفل احداثي تاصرهما , وبذلك تتوزع الشحنة الالكترونية بشكل مستويين متوازيين احدهما اعلى الاحداثي والاخر اسفله وفي حالة تهييج هذه الاصرة الى الاوربيتال نقيض التآصر (π^*) ذي الطاقة الاعلى تتوزع الشحنة حول نواتي الذرتين اللتين تكونان الاصرة كما موضح بالشكل (2-2) [31]

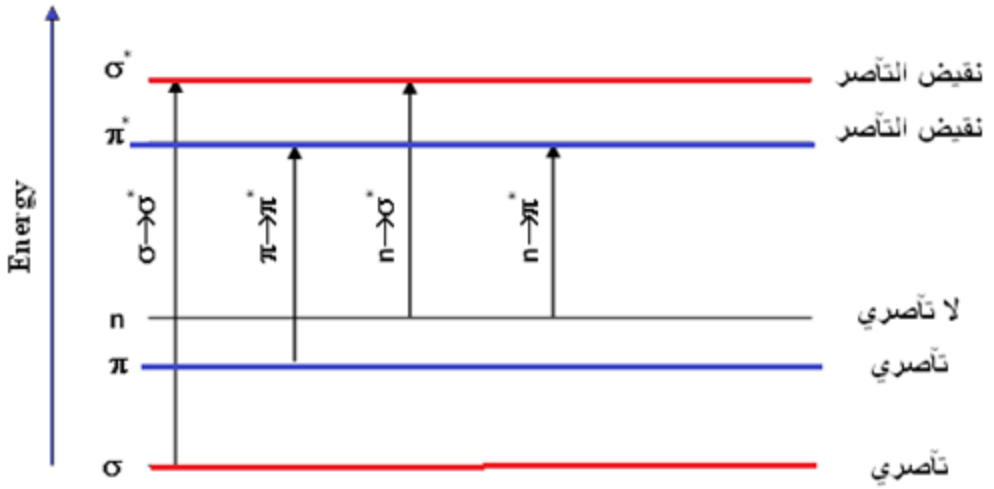


الشكل (2-2) : يبين التوزيع الالكتروني في مدارات σ و π الجزيئية[31]

اما الالكترونات اللاتآصرية (n) لا تمتلك مدار نقيض التآصر لانها لا تكون اواصر بين الذرات .

تختلف طاقة المدارات (n,π,σ) لذلك فهي تختلف في الطاقة اللازمة لاثارتها (انتقالها) الى المدارات نقيضة التآصر (σ^*) و (π^*) ويمكن توضيح هذا الاختلاف من خلال الشكل (2-3) الذي يتضمن الاحتمالات المتوقعة للاثارة وهي :

$$(\sigma\rightarrow\sigma^*),(n\rightarrow\sigma^*),(n\rightarrow\pi^*),(\pi\rightarrow\pi^*)$$



الشكل (2-3) يوضح مستويات الطاقة الالكترونية للجزيئة واحتمالات الانتقال بينها[32]

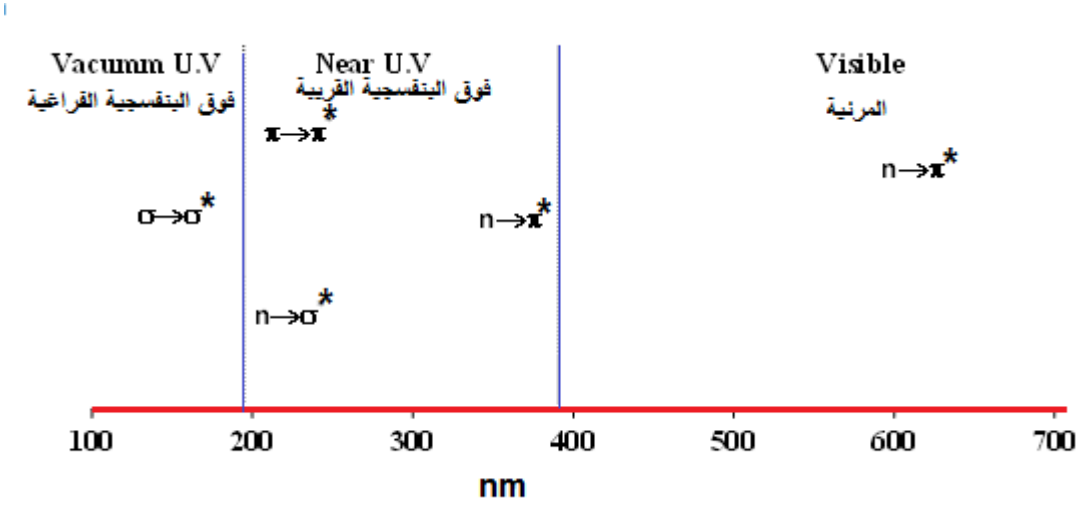
يحتاج الانتقال ($\sigma\rightarrow\sigma^*$) الى طاقة عالية نسبة الى الانتقالات الاخرى لا تتوفر في منطقة الاشعة فوق البنفسجية الاعتيادية وانما في منطقة الاشعة فوق البنفسجية الفراغية (Vacuum Ultraviolet) ذات الطول الموجي الاقصر , لذلك فأن احتمال حصول هذا النوع من الانتقالات قليل في المنطقة فوق البنفسجية الاعتيادية لصعوبة الحصول على الطول الموجي المطلوب لأحداثها .

اما الانتقال ($n\rightarrow\sigma^*$) فأنه يحدث في المركبات العضوية المشبعة التي تحتوي على ذرات لها ازواج حرة من الالكترونات اللاتآصرية . ويتطلب هذا الانتقال طاقة اقل من الطاقة اللازمة للانتقال ($\sigma\rightarrow\sigma^*$) حيث يحدث عند امتصاص الاشعة ذات الاطوال الموجية (150-250)nm في المنطقة فوق البنفسجية القريبة.

ان الاختلاف في الطول الموجي الضروري لحدوث هذا الانتقال ينتج عن الاختلاف في نوع الاصرة التي ترتبط بها الذرة التي تحتوي على زوج من الالكترونات الحرة (n).

اما الانتقالان ($n\rightarrow\pi^*$) و ($\pi\rightarrow\pi^*$) فأنهما يحدثان في منطقة الضوء المرئي والاشعة فوق البنفسجية القريبة اي عند الاطوال الموجية (180-700)nm لانها تحتاج الى طاقة قليلة مقارنة مع الانتقالات الاخرى , يتضح ان الانتقالين يتطلبان وجود اصرة نوع (π) وتسمى هذه المجموعة المكونة

لمثل هذا الانتقال الكروموفور (chromophore), الشكل (2-4) يوضح الانتقالات الالكترونية في منطقة الطيف الكهرومغناطيسي .



الشكل (2-4): مناطق الانتقالات الالكترونية ضمن الطيف الكهرومغناطيسي.

2-3 الصبغات الليزرية Laser Dyes

الصبغات الليزرية هي عبارة عن مركبات عضوية معقدة نوعا ما أي إنها مركبات هيدروكاربونية غير مشبعة ، تحتوي على أواصر مزدوجة مترافقة(Conjugated double bonds) – من ذرات الكاربون ، و من أواصر مفردة (Single) ومزدوجة متناوبة ، الهيدروكاربونات غير المشبعة تتميز باحتوائها على العديد من الأواصر وهي أواصر مزدوجة (Double) أو ثلاثية (Triple) واحدة على الأقل ، كما تحتوي على نوع من أواصر(σ) وكذلك على نوع من أواصر(π) التي لها تأثير على الخصائص الطيفية للمركّبات المختلفة.

وإن الصبغات الليزرية هي إحدى أنظمة الكروموفور (Chromophore) إذ تمتاز هذه الأنظمة بأمتصاصية عالية في منطقة الضوء المرئي (visible) والمنطقة الفوق البنفسجية(Ultraviolet) . وتصنف الصبغات الى اصناف عديدة اعتمادا على طولها الموجي كالآتي [56] :

1. صبغات Polymethine وهذا النوع من الصبغات ينتج اشعاعاً بأطوال موجية طويلة ذات لون أحمر أو غير مرئي ضمن الأطوال الموجية فوق الحمراء ضمن المنطقة ذات الطول الموجي (0.7 – 1)μm .
2. صبغات Xanthene إذ تبعث إشعاعاً ضمن المدى المرئي بأطوال موجية بحدود (0.5– 0.7) μm.

3. صبغات Coumarin إذ تبعث إشعاعاً أزرق أو أخضر بأطوال موجية بين (0.4 − 0.5) µm.
4. صبغات Scintillator إذ تبعث إشعاعاً ضمن مدى فوق البنفسجية بأطوال موجية µm(λ < 0.4).

إن الصبغات (Dyes) المستخدمة كوسط فعال في ليزر الصبغة (Dye Laser) يجب أن تتميز بالخصائص التالية:-

1. أن يكون لها نتاج كمي عالٍ خلال الانتقالات الإشعاعية .
2. أن يكون طيف امتصاص الصبغة متلائماً مع التوزيع الطيفي لمصدر الضخ .
3. أن تمتلك هذه الصبغات مدى تنغيم واسع أي إنها يجب أن تمتلك حزما عريضة لطيف الانبعاث.
4. أن هذه الصبغات المستخدمة يجب أن لا تكون المعقدات الجزيئية عند ذوبانها في المذيبات المختلفة أي انها يجب إن تمتلك قابلية ذوبان عالية لعدد كبير من المذيبات.

4-2 الانتقالات الطيفية لجزيئات الصبغة Spectral transitions of dye molecules

عندما يسقط الضوء على محلول الصبغة فأن الضوء اما ان يمر خلال الصبغة دون ان يتفاعل معها او يحدث امتصاص كلي او جزئي للضوء من قبل الصبغة . وفي الحالة الاخرى فأن جزيئاتالصبغة تتهيج من ادنى مستوى اهتزازي (V_0) ضمن الحالة الارضية (S_0) الى احد المستويات التذبذبية (V^p) القريبة من الحزمة المتهيجة العليا (S_p) وتكون احتمالية الانتقال الى المستوى المتهيج الاحادي الاول (S_1)اكثر [58]. بعد ذلك تحدث عملية استرخاء سريع ضمن الحزمة المتهيجة نفسها وبفترة زمنية مقدارها 10^{12} ثانية الى المستوى الاهتزازي الادنى بعملية الاسترخاء الاهتزازي (vibrational Relaxation) وفي هذا المستوى فأن جزيئة الصبغة يمكن ان تعود الى الحالة الارضية اما بأنتقال مباشر او غير مباشر.

2-5 الانتقالات الاشعاعية Radiative Transition

وهي العمليات المصحوبة بانبعاث طاقة بسبب انتقال الجزيئة المتهيجة من المستوي المتهيج إلى أحدى مستويات الحالة الأرضية الأوطئ , وتشمل :-

A- الفلورة (Fluorescence) . B - الفسفرة (Phosphorescence) .

A : الفلورة luorescence

وهي عملية انتقال مشع (مباشر) للجزيئة تتم بين المستويات ذات التعددية نفسها (Multiplicity) , وتحدث الفلوره عند الانتقال بين المستوى الاهتزازي للحالة الالكترونية المتهيجة الاولى (S_1) إلى أي من المستويات الاهتزازية للحالة الالكترونية الارضية (S_0) وتتحدد الفلورة بزمن العمر τ(Lifetime) ، ويكون بحدود (10^{-9}) ثانية لجزيئات الصبغة العضوية . إلا أن بعض المركبات العضوية يحدث فيها انبعاث الفلورة من أوطأ مستوى للحالة الالكترونية المتهيجة الثانية (S_2) إلى أي من المستويات الاهتزازية للحالة الأرضية (S_0) وذلك بسبب أن فجوة الطاقة ($S_2 - S_1$) كبيرة لهذه المركبات العضوية وبسبب هذا يحصل نقصان في معدل التحول الداخلي من S_2 إلى S_1 .

إن التركيب الجزئي للصبغات العضوية له أهمية في الكفاءة ويلاحظ أن كفاءة الفلورة تزداد في الجزيئات ذات التركيب الصلد (Rigid Structure) وكذلك عند امتلاك الجزيئة لفواصل طاقية بين المستويين S_1 و T_1 إذ يؤدي ذلك إلى نقصان في معدل العبور البيني (inter System Crossing)

وإن طيف الفلورة يحدث بسبب امتصاص الجزيئة للفوتون الساقط عليها وانتقالها إلى المستويات الالكترونية المتهيجة العليا لكن هذه الجزيئات بطبعها تميل إلى الاستقرار لذلك تعود إلى المستوي المتهيج الأول أما على شكل طاقة حرارية أو طاقة اهتزازية , وعند عودة الجزئيات إلى المستويات الابتدائية المستقرة فأنها تبعث فوتون , بحيث أن طاقة الاشعاع المنبعث تلقائيا تكون أقل من طاقة التهيج , والطول الموجي المنبعث أطول من الطول الموجي المتهيج .

B : الفسفرة Phosphorescence

حسب قوانين الميكانيك الكمي فإن هذه العملية غير مسموحة (انتقالات غير مباشرة) لأنها تحدث بين المستويات المختلفة التعددية (Different multiplicity) , إذ تتطلب تغير في البرم المغناطيسي لإلكترون العائد إلى المستويات الاحادية . وتحدث الفسفرة عند انتقال جزيئات الصبغة من

اوطأ مستوى اهتزازي للمستويات الثلاثية T_1 إلى المستويات الاهتزازية المختلفة S_0 . وبما أن الطاقة للمستويات الاحادية (S_0) أعلى من الطاقة للمستويات الثلاثية (T_1) لذلك فان طيف الفسفرة يلاحظ عند أطوال موجية أطول من طيف الفلوره .

إن العمر الزمني المقاس (Life–time) للفسفرة (τ_F) طويل نسبياً ($1x10^{-4}$ msec) . إن عملية الفسفرة تتأثر سريعاً بعمليات التصادم عند درجات الحرارة الواطئة . ومن خصائص الفسفرة أن الانبعاث يستمر بعد إزالة مصدر التهيج بسبب العمر الزمني الطويل للمستوى الثلاثي. لذلك فإن عملية الفسفرة هي عملية غير مناسبة للفعل الليزري .

6-2 الخواص البصرية الخطية Linear optical properties

إن التفاعل الحاصل بين طبيعة وتوزيع الشحنات داخل المادة (الالكترونية أو جزيئية , ايونية) والأشعة الكهرومغناطيسية الساقطة على المادة تؤدي إلى ظهور الخواص البصرية للمواد . إن عدد من العمليات يمكن أن يحدث عند سقوط شعاع كهرومغناطيسي على المادة وتفاعلهما معاً , حيث جزء من الاشعاع الضوئي يتحول إلى حرارة وذلك بامتصاصه (absorbed) من قبل المادة , أما الجزء الاخر يدعى بالإشعاع النافذ (transmitted) إذ يمر بداخل المادة دون فقدانه الطاقة , أما الجزء المتبقي من الإشعاع الضوئي ينعكس من سطح المادة (reflected). للحصول على معلومات عن التركيب الداخلي للمادة وطبيعة اواصرها يجب معرفة النفاذية والامتصاصية والانعكاسية للشعاع الكهرومغناطيسي الساقط على المادة , فمثلا حزم الطاقة ونوعية الانتقالات داخل المادة يتم التعرف عليها بدراسة الطيف فوق البنفسجي (Ultraviolet) , أما لمعرفة مجال التطبيقات العملية التي تستخدم فيها المواد يجب دراسة الطيف المرئي(Visible) .

(1):- الامتصاصية Absorbance

ان الكمية الرياضية التي تربط بين كثافة الجسيمات (التركيز) في العينة و سمك العينة هي الامتصاصية (A) او الكثافة البصرية.

$$A = \log(I_o / I) \;..... \;....... \;....... \;...... \;...... \;(1)$$

بحيث I: شدة الحزمة الضوئية النافذة ، وI_o : شدة الحزمة الضوئية الساقطة .

يسبب امتصاص المادة للأشعة الساقطة نشاطاً الكترونياً قد يؤدي إلى تفكك جزيئاتها إذا كانت قيمة الطاقة الممتصة أكبر من قيمة تفكك إحدى الأواصر أو انتقالها إلى مستوى طاقة أعلى إذ إن احتمالية الامتصاص تزداد بزيادة تركيز المادة في مستوى الطاقة الواطئ وبزيادة عدد فوتونات الأشعة الساقطة. إن احتمالية امتصاصية الفوتون تتناسب طردياً مع تركيز الجزيئات الممتصة في العينة وسمك الأنموذج (طول المسار البصري)، حسب قانون بير– لا مبرت الذي هو علاقة تجريبية تربط امتصاص الضوء بخصائص المادة التي يعبر الضوء من خلالها . وينص القانون أن عدد الجزيئات الماصة في المادة تتناسب طرديا مع جزء الإشعاع الممتص المار من خلالها فاذا مرت الإشعة في محلول معين فإن كمية الضوء الممتص أو النافذ تكون دالة أسية لتركز المذاب . العلاقة ادناه تبين ذلك:

$$I = I_o \, e^{-\alpha_{op} C_m L} . \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

إذ إن : α_{op} : تمثل معامل الامتصاص البصري . و L : طول المسار البصري وC_m : التركيز المولاري . ويمكن كتابة المعادلة بالشكل الاتي :

$$\text{Ln } I_o / I = \alpha_{op} C_m L = A \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

حيث يمكن تطبيق قانون بير – لامبرت لمختلف المناطق الطيفية مثل الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وغيرها بشرط ان يكون الاشعاع المستخدم أحادي اللون .

(2):– معامل الامتصاص Absorption Coefficient

يمكن تعريف معامل الامتصاص على أنه نسبة التناقص في فيض طاقة الاشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون (hυ) وعلى خواص المادة. وبحسب قانون بير– لامبرت فإن معامل الامتصاص هو:

$$\text{Log } (I_o / I) = 2.303 \, A = \alpha_o \, d \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

$$2.303 \, A / d = \alpha_o \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

حيث تمثل d : (سمك العينة) وتساوي (1 cm) , α_o : معامل الامتصاص الخطي .

(3):- النفاذية Transmittance

تعرف النفاذية للوسط (transmittance –T) على أنها " النسبة المئوية لشدة الضوء النافذ (I) إلى شدة الضوء الساقط (I_0) " ، أو أنها " طاقة الإشعاع النافذ من الوسط إلى طاقة الإشعاع الساقط عليه " أي :

$$T = (I / I_o) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

بالاستناد لقانون بير– لا مبرت فان النفاذية تتناقص كلما زاد التركيز المولاري وطول المسار البصري الذي يمر خلاله الضوء [94] .

ان النفاذية للوسط ترتبط بامتصاصية المحلول بالمعادلة ادناه[95] :

$$A= - \log (1/ T) = - \log (I / I_o) = \log (I_o / I) \quad \ldots\ldots (7)$$

تبين من المعادلة اعلاه أن النفاذية تزداد كلما قلت امتصاصية الوسط .

(4):- معامل الانكسار Refractive Index

ينتقل الضوء بجميع أطواله الموجية بأقصى سرعة له خلال الفراغ وهي كمية ثابتة وتقل هذه القيمة في أي وسط أخر , كما إنها تتغير في الاوساط المادية باختلاف الاطوال الموجية .

وتعرف النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في أي وسط معين لطول موجة معينه بمعامل الانكسار الوسط لتلك الموجة .

$$n=c / v \ldots\ldots\ldots(8)$$

حيث ان

c : سرعة الضوء في الفراغ و v : سرعة الضوء في الوسط المادي .

ويعتمد معامل الانكسار على طول الموجة الكهرومغناطيسيّة وهو غير ثابت . وتستخدم المواد لتغيير اتجاه استقطاب تلك الأمواج . حيث انه كلما كان الاستقطاب كبيرا كان فعل التأخير أكبر وكلما كانت سرعة الضوء في المادة أصغر كان معامل الانكسار أكبر , ان المواد التي لا تملك استقطاباً لا تملك أي تأخير في إرجاع الضوء , ولذلك فإن معامل الانكسار لها (n=1). لأغلب حالات فان معامل انكسار

أكبر من واحد وقيمته تتناسب مع كثافة الوسط , كلما زاد معامل انكسار المادة و بذلك تزداد كثافة الوسط كما ليس لمعامل الانكسار وحده تميزه. كما يمكن الحصول على معامل الانكسار من خلال المعادلة التالية:

$$n = \left(\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2\right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{R+1}{R-1}\right) \dots\dots\dots\dots (9)$$

ويمكن حساب الانعكاسية ومعامل الاخماد من المعادلات الاتية بعد ادخالها هذه المعادلات في برنامج حاسوبي .

$$\mathrm{R} + \mathrm{T} + \mathrm{A} = 1 \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (10)$$

$$K = \frac{\alpha_0 \lambda}{4\pi} \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (11)$$

(5):- الانعكاسية Reflectance

الانعكاس في الضوء هو ارتداد الضوء الساقط على سطح يفصل بين وسطين مختلفين في الكثافة الضوئية , وتعرف الانعكاسية بانها الطاقة للضوء المنعكس, كما في المعادلة الاتية :

$$\boldsymbol{R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \dots\dots\dots\dots\dots\dots (12)}$$

ونعرف الانعكاسية النوعية R_s بأنها النسبة بين الطاقة للضوء المنعكس إلى الطاقة للضوء الساقط. وهي موضحة بالمعادلة ادناه :

$$R_S = \frac{1}{\rho}\left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right] \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (13)$$

وتسمى العلاقة التي تربط الكثافة (ρ) والوزن الجزيئي (M) بالانعكاسية المولارية (Molar Reflection) وتعرف على أنها حاصل ضرب الانعكاسية النوعية R_s في الوزن الجزيئي m . حسب العلاقة الاتية .

$$R_m = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right] \cdot \frac{M}{\rho} \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (14)$$

الفصل الثالث

الجزء العملي

الفصل الثالث

الجزء العملي

3-1 المقدمة introduction

يتناول هذا الفصل وصف المواد والاجهزة المستخدمة في هذا البحث والطرق المستخدمة في تحضير عينات الفحص .

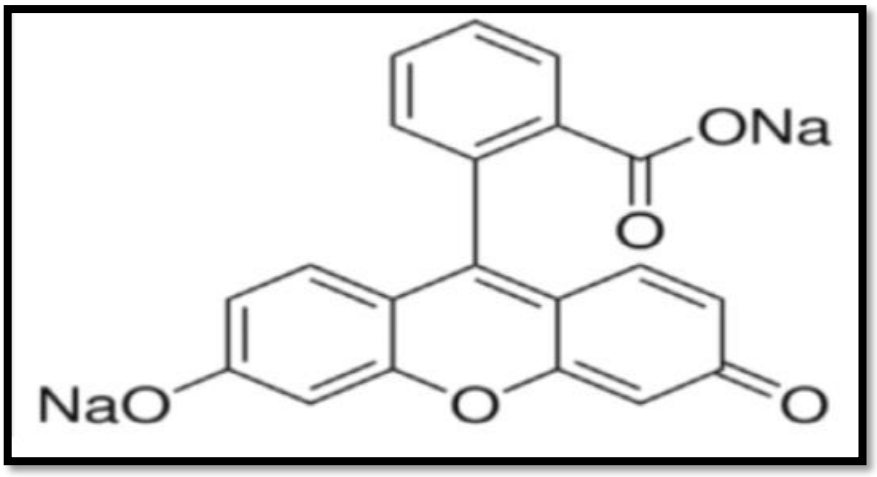
3-2 المواد المستخدمة في البحث Materials Used in The Search

1:- الصبغة العضوية Organic Dyes

لقد تم استخدام صبغة فلورسين الصوديوم (FS) وهي من صبغات الزانثين المعروفة ,والجدول (3-1) يبين اهم خواص هذه الصبغة كما يمكن توضيح التركيب الجزيئي لها في الشكل (3-1) :-

جدول (3-1) : خواص صبغة فلورسين الصوديوم.[101]

الصيغة الكيميائية	$C_{20}H_{10}Na_2O_5$
الوزن الجزيئي	376.27 g/mol
المذيب	الماء , الايثانول
المظهر	مسحوق بلوري لونه برتقالي – احمر
الاسماء الاخرى	Acid Yellow 73 , NaFl , NaFluo, sodium fluorescein , Uranine
النقاوة	98%



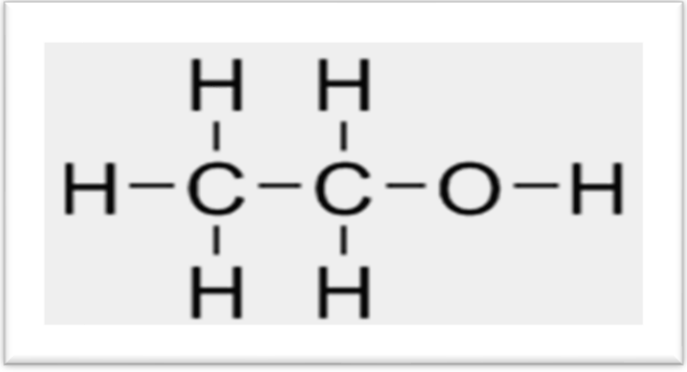
الشكل (3 –1) يوضح التركيب الجزيئي لصبغة فلورسين الصوديوم

3-3 المذيبات المستخدمة Used Solvent

استخدمت مذيبات متعددة في تحضير محاليل البوليمر و الصبغة الليزرية , وتم استخدام اثنان من المذيبات وهي الماء والايثانول .

a- الايثانول Ethanol

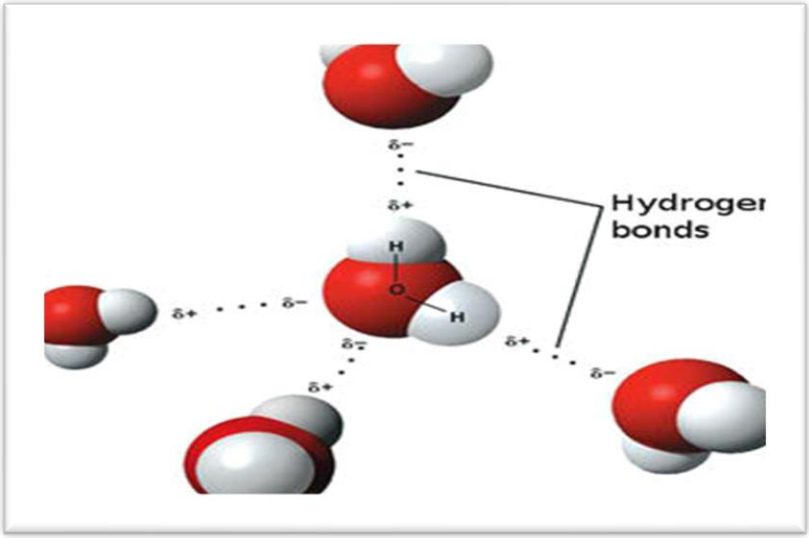
هو مركب كيميائي عضوي ينتمي الى فصيلة الكحوليات. يمتاز الايثانول بخاصية تكوين الرابطة الهيدروجينية بين جزيئاته حيث إنه يتضمن على مجموعة الهيدروكسيل التي تعمل على زيادة تماسك الروابط . سائل عديم اللون قابل للتطاير ويذوب في المذيبات القطبية كالماء حيث انه يكون مع الماء روابط هيدروجينية ويوضح الشكل (3-2) التركيب الجزيئي للإيثانول.



الشكل (3 – 2) التركيب الجزيئي للإيثانول [106]

b- الماء Water

الماء وهو مذيب متعادل إلا ان المشكلة الاساسية في استعماله هي تكون الدايمرات (Dimers) وهي عملية تطويق تقوم بها جزيئات الماء لجزيئة الصبغة فتكبح عملية الانبعاث الليزري . والماء مذيب قطبي ولا يعطي نتائج امتصاصية جيدة إلا في الصبغات التي تنتمي الى مجموعة الزانثين. ويبين الشكل (3-3) تركيب جزيئة الماء .



الشكل (3-3) التركيب الجزيئي للماء

جدول(3-2): المذيبات المستخدمة في الدراسة

Paramatrs المعلمات	Water الماء	Ethanol الايثانول
الصيغة الكيميائية	H_2O	C_2H_5OH
الوزن الجزيئي (غم/مول)	18.015	46.07
معامل الانكسار Refractive index	1.333	1.3614
ثابت العزل الكهربائي Dielectric Constant	78.540	24.195
معامل القطبية Polarity	1.85	1.96
اللزوجة Viscosity(centi poises)	1.008	1.26
الكثافة Density(gm/cm^3)	1	0.7936

3-4 تحضير التراكيز المختلفة لمحاليل الصبغات

Preparation Liquid Solutions for Dyes with Different Concentrations

لتحضير محلول صبغة فلورسين الصوديوم بتركيز $(1 \times 10^{-3}\ M)$ ، تمت إذابة $(0.00376gm)$ من مسحوق الصبغة في حجم ($10\ cm^3$) من المذيبات المختلفة التي تم استخدامها في البحث وهي (الماء المقطر , الايثانول)، وفقاً للعلاقة :

$$w_m = \frac{C \times V \times M.W}{1000} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3-1)$$

حيث :

w_m : وزن الصبغة اللازم للحصول على التركيز المطلوب بوحدة gm

C: التركيز المراد تحضيره بوحدة M

V: حجم المذيب cm^3 اللازم اضافته إلى المادة.

M.W : الوزن الجزيئي للصبغة المستخدمة gm / mol .

ولتحضير تراكيز M(1×10^{-4}, 5×10^{-4}) من التركيز الذي تم تحضيره يتم استخدام العلاقة الأتية والتي تسمى بعلاقة التخفيف :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3-2)$$

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 .

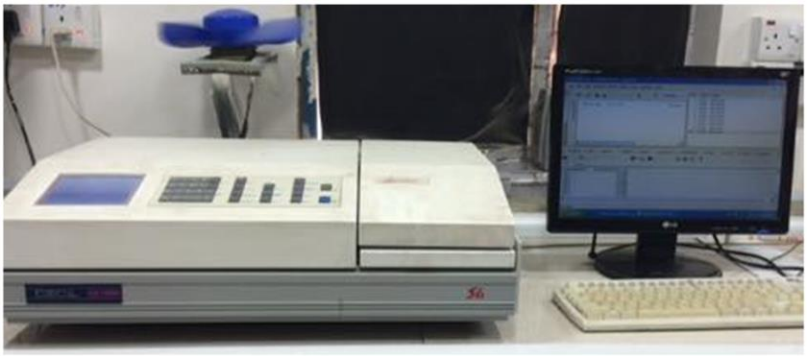
3-5 جهاز قياس طيف الامتصاص: UV-VIS Spectra Measurement

تم تسجيل طيف الامتصاص باستخدام مطياف ثنائي الحزمة – (UV-Visible Spectrophotometer) ، ويغطي هذا المطياف منطقة واسعة من الطيف الكهرومغناطيسي من المنطقة فوق البنفسجية حتى منطقة تحت الحمراء القريبة ، والشكل (3-12) يوضح الجهاز المستعمل لقياس طيف الامتصاص, يشتمل الجهاز على مصدرين للتهييج هما:

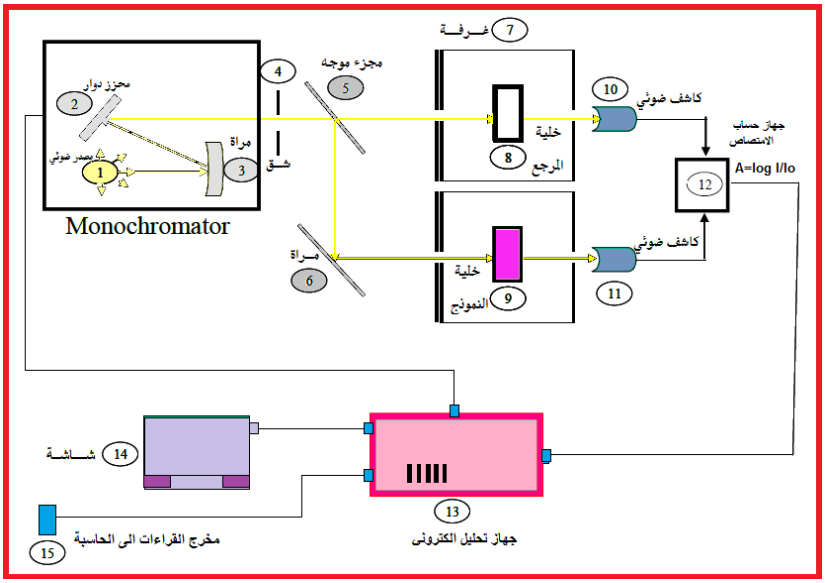
a- مصباح الديوتيريوم (Deuterium Lamp) ويغطي المنطقة الواقعة ضمن الأطوال الموجية (190-360)nm .

b- ومصباح التنكستن (Tungsten Lamp) ويغطي توزيعاً طيفياً ضمن المنطقة الواقعة للأطوال الموجية (360-1100)nm.

وبذلك يمكن استخدام المصباحين لتغطية مديات المنطقة فوق البنفسجية والمرئية من الطيف . يضم الجهاز محلل أحادي الموجة (Monochromater) لانتقاء الأطوال الموجية المرغوب تهييج النموذج بها اذ يحتوي على محزز حيود (Grating) فضلاً عن المرشحات (Filters) تبعا للطول الموجي المطلوب ، وكاشف من نوع أنبوب مضاعف ضوئي (PMT) جانبي . كما يضم الجهاز مجموعة كبيرة من مجهزات القدرة بسبب تعدد أجزاءه . تعتمد فكرة القياس على أساس فصل الحزمة الساقطة إلى حزمتين تمر إحداهما في محلول النموذج (Sample) المراد دراسته ، بينما الحزمة الثانية في المذيب والذي يمثل الحزمة المرجعية (Reference) يقوم الجهاز بعد ذلك بطرح الحزمة المرجعية ويسجل طيف امتصاص النموذج خالصاً



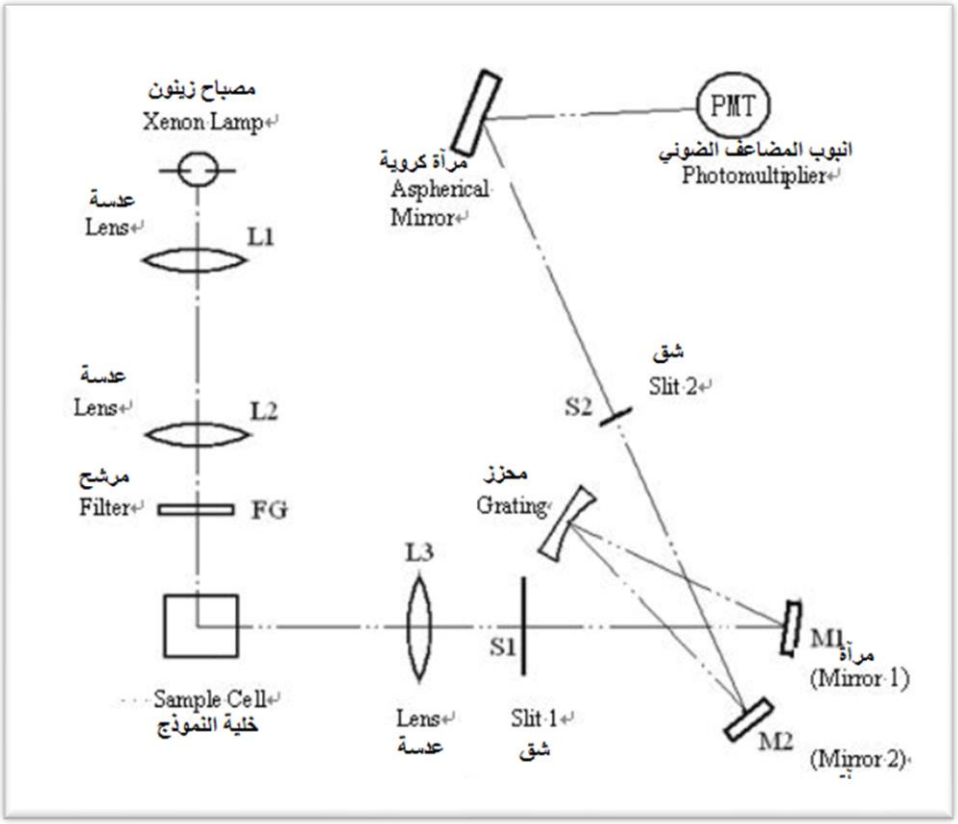
الشكل (3-4) صورة جهاز قياس طيف الامتصاص .



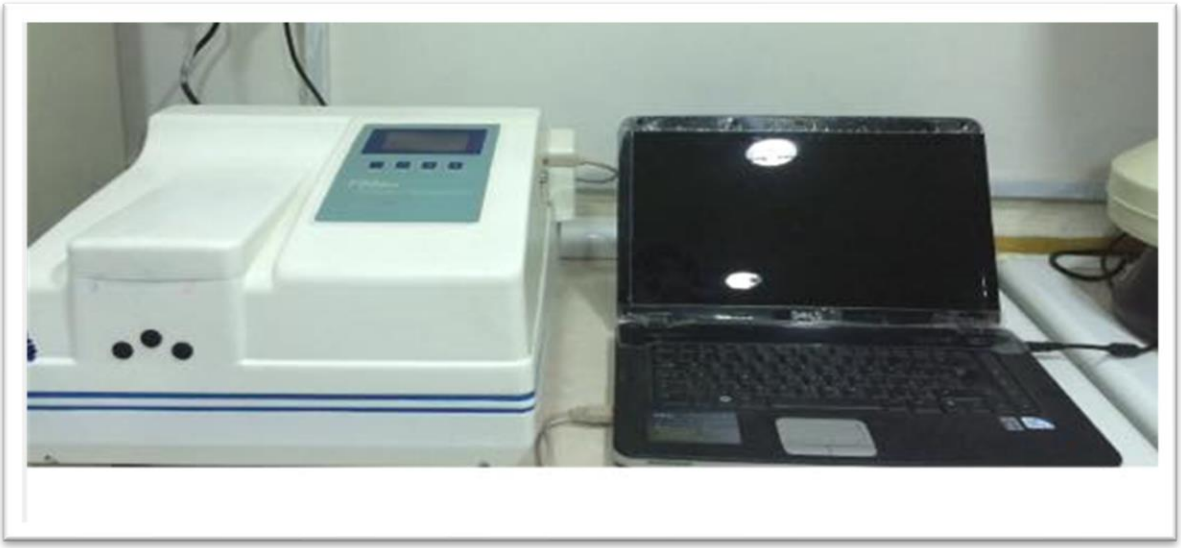
الشكل (3-5) مخطط جهاز قياس طيف الامتصاص

3-6 قياس طيف الفلورة Fluorescence spectra measurement :

أُستخدم جهاز مطياف الفلورة من نوع F96PRO , كما مبين في الشكل (3-13). لقياس أطياف الفلورة لمحلول صبغة فلورسين الصوديوم . ويتكون من مصدر ضوء (150 Wat Xenon arc lamp) ومعدل طيف الانبعاث والتهيج (200 -700 nm) ونسبة المسح (200, 400,600 nm/min) وكاشف (High sensitivity- photomultiplier tube (PMT) – وحاسبة (computer



الشكل (3-6) مخطط جهاز فحص الفلورة



الشكل (3-7) جهاز فحص الفلورة

الفصل الرابع

الجزء العملي والنتائج والمناقشة

الفصل الرابع

الجزء العملي والنتائج والمناقشة

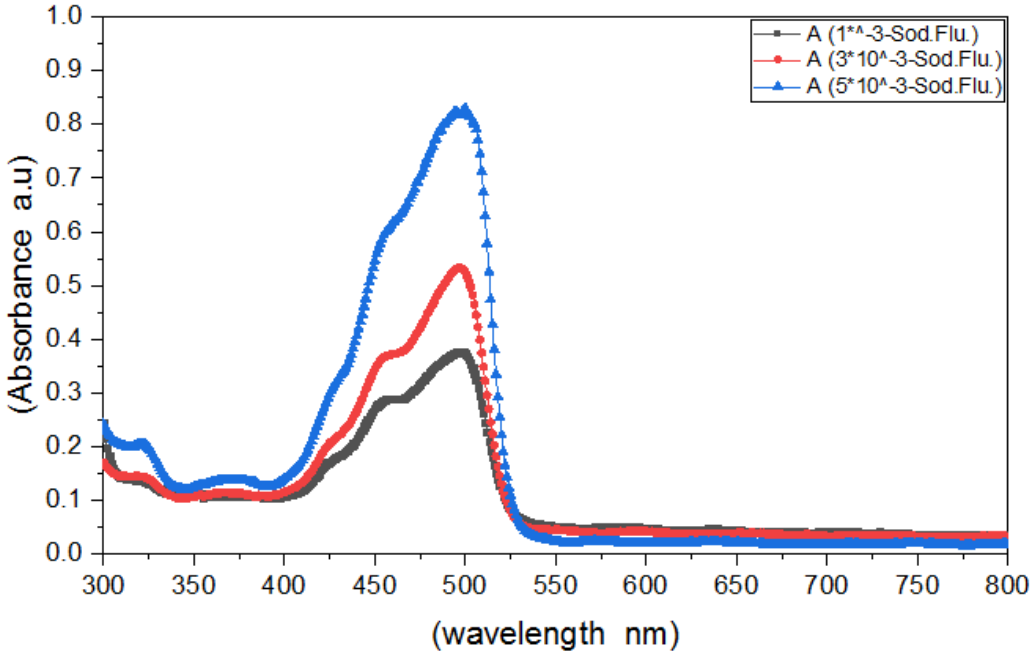
4-1 المقدمة

يتضمن هذا الفصل استعراض نتائج دراسة الخصائص البصرية الخطية لصبغة فلورسين الصوديوم , كذلك تم دراسة طيف الامتصاص والفلورة لصبغة فلورسين الصوديوم بتراكيز مختلفة بعد اذابتها في (الماء) وتم مناقشة هذه النتائج واهم الاستنتاجات التي تم التوصل اليها خلال البحث.

4-2 دراسة اطياف الامتصاص والفلورة لمحلول (فلورسين الصوديوم+الماء) :

Absorption and Fluorescence Spectra for Fluorescein Sodium in Water

اولاً:- تم دراسة أطياف الامتصاص لمحلول صبغة فلورسين الصوديوم المذابة في مذيب الماء وبتراكيزمختلفة باستخدام مطياف الأشعة المرئية والفوق البنفسجية (UV -Visible Spectrophotometer) كما موضح الشكل (4-1) والجدول (4-1) حيث نلاحظ زيادة شدة الامتصاص بزيادة التركيز وحدوث ازاحة حمراء عند التركيز العالي بسبب زيادة عدد جزيئات الصبغة في وحدة الحجم وتأثير ذلك على ترتيب المستويات الطاقية للصبغة .

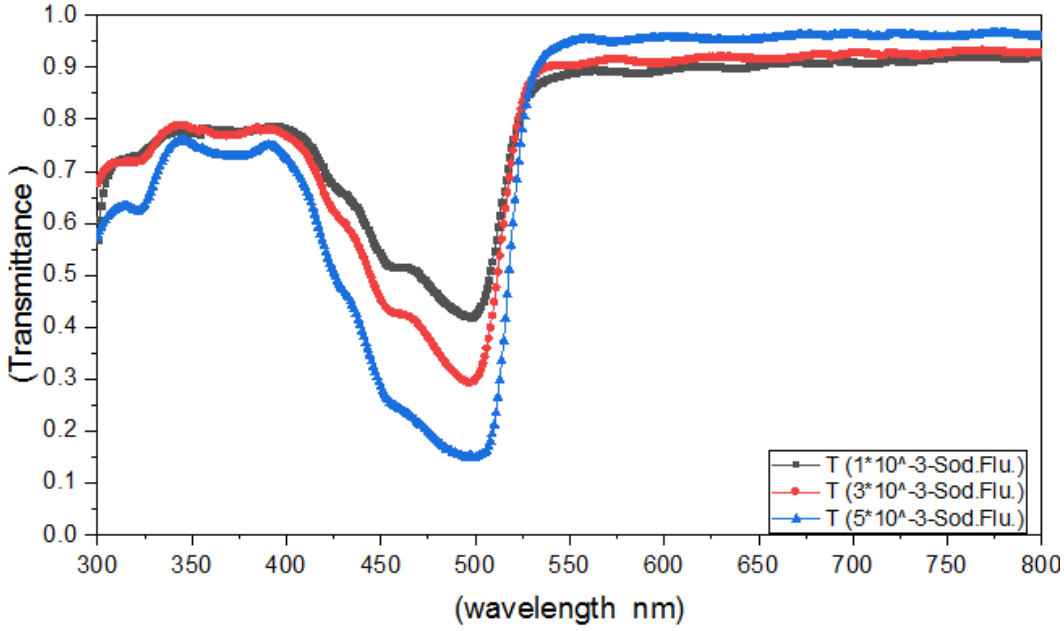


شكل (4-1) : يوضح اطياف الامتصاص في منطقة uv-vis لمحلول صبغة فلورسين الصوديوم المذابة في الماء وبتراكيز مختلفة

جدول (4-1) :يبين الامتصاصية عند الاطوال الموجية العظمى لصبغة فلورسين الصوديوم المذابة في الماء وبتراكيز مختلفة

C (M)	λ_{max} (nm)	A
1×10^{-3}	500	0.827
3×10^{-3}	500	0.533
5×10^{-3}	499	0.378

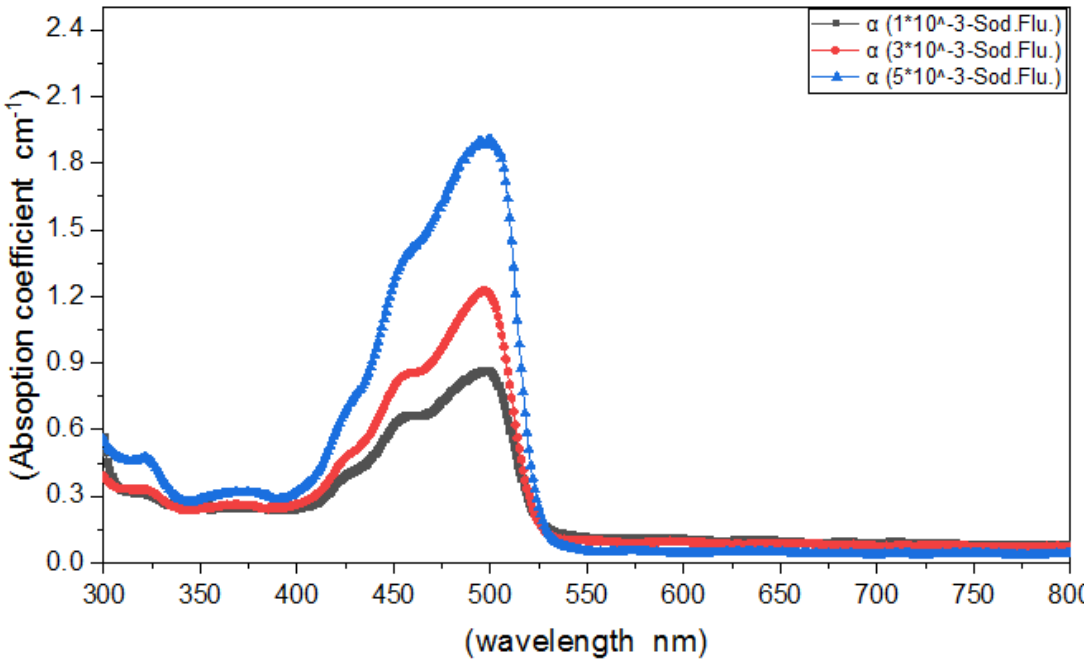
ومن نتائج أطياف الامتصاص وبأستخدام العلاقة بينهما أمكن الحصول على أطياف النفاذية (Transmition) وكما هو موضح بالشكل (4-2) والجدول (4-2) .



شكل (4-2) : يبين اطياف النفاذية لمحلول صبغة فلورسين الصوديوم في الماء وبتراكيز مختلفة

جدول (4-2) يبين النفاذية عند الأطوال الموجية العظمى لصبغة فلورسين الصوديوم المذابة في الماء وبتراكيز مختلفة .

C (M)	λ_{max} (nm)	T
1×10^{-3}	500	0.420
3×10^{-3}	500	0.299
5×10^{-3}	499	0.155

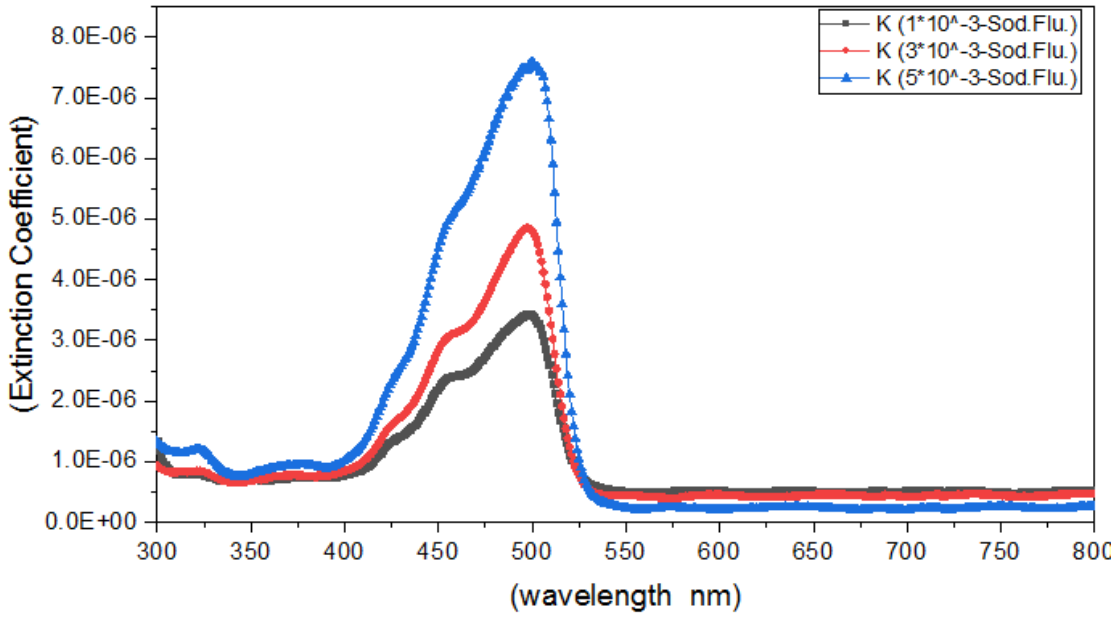


شكل(4-3) يبين معامل الامتصاص الخطي لصبغة فلورسين الصوديوم

وبعد الحصول على نتائج النفاذية تم قياس معاملي الامتصاص الخطي والانكسار الخطي للنماذج المحضرة بأستخدام العلاقتين(α_o و n) ويلاحظ أن نقصان التركيز يؤدي إلى النقصان في معامل الانكسار ومعامل الامتصاص كما موضح في الجدول (4-3) .

جدول (4-3) : يبين معاملي الامتصاص الانكسار الخطيين وبتراكيز مختلفة من محلول صبغة فلورسين الصوديوم المذابة في الماء

C (M)	α_o (cm^{-1})	n_o
1×10^{-3}	1.905	2.151
3×10^{-4}	1.228	1.950
5×10^{-4}	1.863	1.093



الشكل (4-4) معامل الخمود البصري لصبغة فلورسين الصوديوم

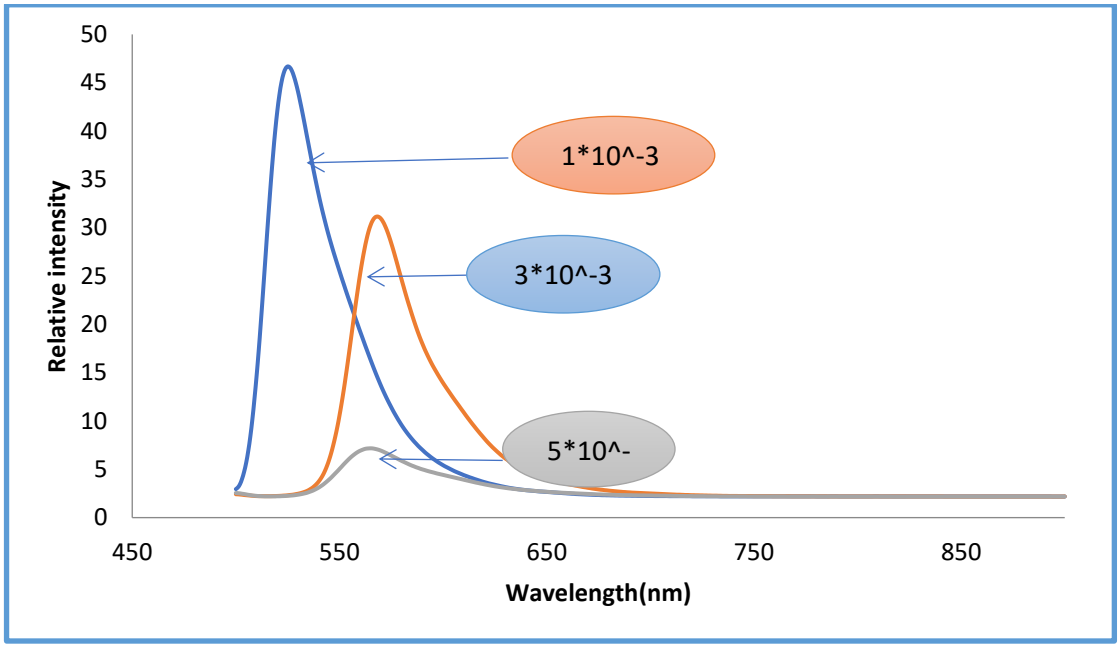
الشكل (4-4) يوضح معامل الخمود البصري لصبغة فلورسين الصوديوم كما ويعرف معامل الخمود بأنه مقدار الطاقة التي اخمدت بواسطة الكترونات مادة الصبغة او مقدار التوهين في طاقة الاشعة الساقطة ، ويعتمد على مقدار الطول الموجي للأشعة الساقطة ، وعلى قيمة معامل الامتصاص (α) للمادة . تتغير قيم معامل الخمود مع الاطوال الموجية الساقطة حيث تمتد من الاطوال (390-550 nm) حيث ان منحنيات معامل الخمود تتشابه الى حد ما مع معامل الامتصاص (α)

الجدول (4-4) يبين قيم معامل الخمود البصري لصبغة فلورسين الصوديوم المذابة في الماء

C (M)	λ_{max} (nm)	K
1×10^{-3}	500	7.536
3×10^{-3}	500	4.841
5×10^{-3}	499	3.401

ثانياً:- طيف الفلورة :

تم قياس أطياف الـفلورة للنماذج المحضرة لـمحلول صبغة (فلورسين الصوديوم + الماء) باستخدام مطياف الفلورة (spectro fluoro meter) وكانت نتائج القياسات كما موضح في الشكل (4-3) والجدول (4-3) .



شكل (4-5) : يوضح اطياف الفلورة لمحلول صبغة فلورسين الصوديوم المذابة في الماء وبتراكيز مختلفة

جدول (4-5) : يبين الشدة عند الأطوال الموجية العظمى لصبغة فلورسين الصوديوم المذابة في الماء .

C (M)	λ max (nm)	Relative Intensity
1×10^{-3}	523	45.93
3×10^{-3}	565	30.25
5×10^{-3}	558	6.67

عند مقارنة طيف الامتصاص مع طيف الانبعاث للصبغة نلاحظ هناك زحف حصل في الاطوال الموجية عند اخذ الانبعاثية وهذا الزحف يسمى بازاحة ستوكس والذي يكون نحو الاطوال الموجية الطويلة (Red Shift) تحول ستوكس هو الاختلاف (في الطاقة ، أو عدد الموجات أو وحدات التردد) بين مواضع النطاق الأقصى لأطياف الامتصاص والانبعاث لنفس الانتقال الإلكتروني. في بعض الأحيان ، تُعطى تحولات(Stokes بوحدات الطول الموجي) ، ولكن هذا أقل أهمية من وحدات الطاقة أو عدد الموجة أو التردد لأنها تعتمد على طول موجة الامتصاص. عندما يمتص نظام (سواء كان جزيئة أو ذرة) فوتونًا ، فإنه يكتسب طاقة ويدخل في حالة من الإثارة. تتمثل إحدى طرق استرخاء النظام في انبعاث فوتون ، وبالتالي فقد طاقته (هناك طريقة أخرى تتمثل في فقدان الطاقة كطاقة نمط متعدية عبر عمليات الاصطدام التذبذبية أو الانتقالية الإلكترونية مع الذرات أو الجزيئات الأخرى). عندما يكون للفوتون المنبعث طاقة أقل من الفوتون الممتص ، فإن فرق الطاقة هذا هو انزياح ستوكس. اي إن تحول ستوكس هو في المقام الأول نتيجة لظاهرتين: الاسترخاء الاهتزازي أو التبديد وإعادة تنظيم المذيبات

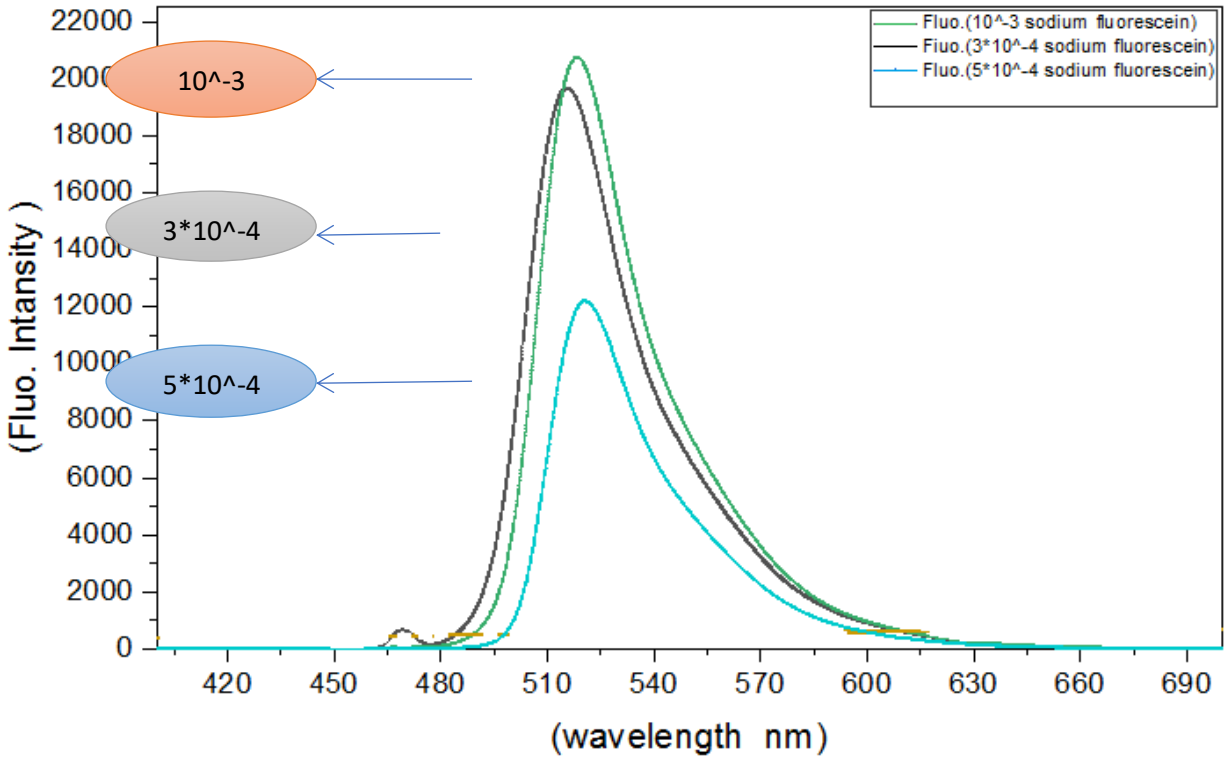
نلاحظ من خلال طيف شدة الفلورة وكذلك من القيم الموضحة في الجدول اعلاه ان كلما زاد التركيز تبدا شدة الفلورة بالنقصان اي حصول اخماد للصبغة (Quenching) اي ان الزيادة في التركيز تودي الى التداخل بين اطيف الامتصاص واطياف الفلورة والذي يودي الى خسائر امتصاص اكبر بالاضافة الى ذلك ان زيادة التركيز تزيد الفرصة لجزيئات الصبغة لتشكيل الدايمرات (والتي هي ازواج من جزيئات الصبغة) وهذا يعني ان من المشاكل التي تضاف الى ليزرات الصبغة العضوية والسبب يعود الى ان الجزيئات المتهيجة الموجودة في المستوى الإلكتروني (S1) تحاول الانتقال إلى المستوى الإلكتروني ذات الترابط الثلاثي(T1) قبل حدوث الانبعاث المحفز إذ تسبب هذه العملية خسارة كمية من طاقة الضوء الضاخ مما يقلل من كفاءة الليزر ففي بعض الأصباغ العضوية المستخدمة لتوليد الليزر تكون المسافة بين المستويين (T1.T2) مقاربة للمسافة بين المستويين (S0.S1) مما يؤدي إلى زيادة احتمال قيام الجزيئات الموجودة في المستوى(T1) بامتصاص فوتونات الليزر المنبعث والانتقال إلى المستوى (T2)

وهذه الظاهرة تؤدي إلى زيادة التوزيع العكسي غير المفيد لتوليد الليزر الذي يؤدي إلى تغيير مواصفات الصبغة وتقليل الكفاءة الكلية لمنظومة الليزر وكما هو موضح في مخطط جبلونسكي (Jablonski Energy Diagram)

3-4 الاستنتاجات:

ونستنتج من ذلك بان محصلة الربح والانبعاث الليزري تكون ممكنة فقط في جانب الطول الموجي الطويل لقمة انبعاث الفلورة (ربح عالي) . ووجد Schafer [1992, Schafer] بان منطقة الانبعاث الليزري لصبغة فلورسين الصوديوم في المنطقة الخضراء (523 – 565) نانومتر في الماء. وقد وجد بان الطول الموجي لليزر صبغة فلورسين الصوديوم في بتركيز (10^{-3}) مولاري هو (500) نانومتر. وصفة الطيف العريض لصبغات الزانثين ادت إلى إمكانية انجاز مدى تنغيم عريض لها ، حيث ان ليزر صبغة فلورسين الصوديوم المثالي –على سبيل المثال – له حد تنغيم ذات طول موجي قصير بحدود (495) نانومتر أو أطول ، مع ان الفلورة تمتد إلى اطوال موجية اكثر .

وعند مقارنة طيف الامتصاص لصبغة فلورسين الصوديوم بطيف الانبعاث للمصباح الومضي – الزينون – ، نجد ان جزءاً قليلاً فقط من خرج المصباح الومضي يمتص من قبل الصبغة ، وذلك بسبب العرض الطيفي الضيق لحزمة امتصاص الصبغة ، وهذا يتفق مع ما ذكر من قبل Schafer [Schafer1992] والذي بين كذلك ليزرات الصبغة المهيجة بمصباح ومضي تحول ما يقرب من (1%) من طاقة الضخ إلى طاقة خرج ليزر الصبغة ، بينما تحول ليزرات الصبغة المضخة بليزر آخر أكثر من (60%) من طاقة الضخ إلى طاقة خرج ليزر الصبغة .



الشكل يبين العلاقة بين الطول الموجي وشدة الفلورة لصبغة فلورسين الصوديوم بتراكيز مختلفة

تمت دراسة أطياف الفلورة للنماذج المحضرة لمحلول صبغة (فلورسين الصوديوم) باستخدام مطياف الفلورة (spectrofluoromete) وكانت نتائج القياسات كما موضح في الشكل اعلاه والجدول (4-5) ويُلاحظ التذبذب الحاصل في شدة الفلورة بزيادة التركيز بسبب زيادة عدد الجزيئات الباعثه في وحدة الحجم مع حدوث ازاحة للمنطقة الحمراء (Red shift) حيث ان السبب لحدوث ازاحة للمنطقة الحمراء هو خسران بالطاقة وبالتالي تحصل عملية الزحف هذه كما وان الكثير من الصبغات تخضع لعملية التبريد التي تشير الى التقليل من شدة التألق

C (M)	λ max (nm)	Relative Intensity
1×10−3	518	20706.5
3×10−4	515	19619.56
5×10−4	520	12194.29

كانت الإزاحة في الطول الموجي من النوع (Red shift) عند الزيادة في التراكيز ولجميع النماذج المحضرة وهذا يبين تأثيران الزيادة والنقصان في التراكيز على ترتيب المستويات الطاقية الجزيئية الالكترونية والتي هي من النوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) او من النوع ($n \rightarrow \sigma^*$) . وان الخواص البصرية (معاملي الامتصاص والانكسار), تعتمد على اطياف الامتصاص , لاحظنا زيادة في معاملي الانكسار والامتصاص الخطيين بزيادة التركيز .

كما ان تأثير نوع المذيب وتغيير قطبيته ولزوجته على توزيع المستويات الطاقية وعند النقصان بقطبية المذيب يزداد الزحف نحو الاطوال الموجية الاطول مع زيادة في قيم الامتصاصية وهذا ناتج من تأثير قطبية المذيب على توزيع الطاقة الالكترونية حيث أن قطبية المذيب تؤثر على توزيع كثافة الشحنة داخل النموذج المحضر . لتغير نوع المذيب وقطبيته تأثير كبير على العمر الزمني والنتاج الكمي للفلورة حيث بزيادة القطبية يزداد العمر الزمني للفلورة أما لزوجة المذيب فإنها تؤثر على النتاج الكمي للفلورة حيث يزداد النتاج الكمي للفلورة بزيادة لزوجة المذيب وذلك بسبب تقيد الحركة الداخلية لجزيئات الصبغة التي تكون محاطة من قبل جزيئات المذيب وبذلك تقل مساحة الانتشار الجزيئي للصبغة ويزداد معدل الانتقالات الطاقية مما يودي الى زياد النتاج الكمي للفلورة.

الاستنتاجات Conclusions:

1. أن زيادة تركيز محلول الصبغة يؤدي إلى زيادة في قيم الامتصاصية مع إزاحة قمة أطياف الامتصاص نحو الأطوال الموجية الطويلة (Red shift) في المذيب الذي تم استخدامه .
2. تقل شدة الفلورة عند نقصان تركيز محلول الصبغة مع حدوث ازاحة لقمة طيف الفلورة نحو الاطوال الموجية القصيرة (blue shift) وان العمر الزمني للفلورة يزداد بزيادة التركيز أما النتاج الكمي للفلورة فإنه يقل بزيادة تركيز المحلول .
3. زيادة قطبية المذيب تؤدي الى نقصان في قيم الامتصاصية لمحلول الصبغة مع حدوث إزاحة بالطول الموجي نحو الأطوال الموجية الاقصر (blue shift) وكذلك زيادة شدة الفلورة وازاحة قمة الفلورة نحو الاطوال الموجية الطويلة عند زيادة قطبية المذيب كما إن زيادة قطبية المذيب تؤدي الى نقصان النتاج الكمي وزيادة العمر الزمني للفلورة.

المصادر

References

[1] خالد عبد الحميد، وليد خلف حمودي: ضوئيات الكم والليزر، الجامعة التكنلوجية، 1989.

[2] F. Duarte ,"Tunable Laser Optics" Elsevier Academic, New York, Appendix of Laser Dyes, (2003).

[3] Schafer, F. P. "Dye Lasers", 2nd- Ed., Springer press, Berlin (1797).

[4] Sebastian P.J. and Sathianandan K.,"Opt.Commun.",Vol.3 No.3, P.422 (1980)

[5] PanoutsoPoulos B., M Ali and Ahmed S. A "Appl.Opt.", Vol. 31, No.9 P.1213 (1992). ,

[6] Heldt J. R., Heldt, J. M Obarowska, B. Mielewsku and J. Kumiński, "J. of Fluorescence", Vol. 11 No. 4 P.335 (2002).

[7] Satio,Y. N. Nakai, A Nomura and Kano,T. "Appl Opt.", Vol. 31, P. 4297(1992) .

[8] Malicka J., Gryczynski Fang,I. J. Kusba J. and Joseph R. Lakowicz, "Analytical Biochemistry", Vol. 315 P.160 (2003) ,

[9] Peterson O.G. and Snavely B. B. "Bull. Am. Phys. Soc Vol.13, P.395 (1968)

[10] I. B. Berlman, "Energy Transfer Prameters of Aromatic Compounds", Academic Press, New york.

[11] B.B. Snavely: Organic Molecular Photophysics, ed. by J.B. Birks, Vol.1, John Wiley & Sons, 1973, p.239.

[12] B.H. Soffer and B.B. McFarland: Appl. Phys. Lett. 10, 266 (1967)

[13] O.G. Peterson and B.B. Snavely: Appl. Phys. Lett. 12, 238 (1968)

[14] مهدي صالح عيدان" دراسة طيفية لصبغات الليزر (popop-C102) "الجامعة التكنولوجية 1993.

[15] صباح ابراهيم ويس البرواري"دراسة طيفية لصبغات ليزرية وخليطهما(الفلورسين –صوديوم,الرودامين 6G,الرودامين B)"الجامعة التكنولوجية 1997.

[16] G. Filippidis et al. ,"Real time random laser properties of Rhodamine-doped di-ureasil hybrids " , Appl.Opt.,Vol.38, No.28, (1999).

[17] احسان علي الفهداوي"دراسة أطياف التألق الطيفي لرودامينBو6Gفي اوساط مختلفة 2002.

[18] G.S.S. Saini et al.," Spectroscopic studies of rhodamine 6G dispersed in polymethyl cyanoacrylate " Spectro chimica Acta Part A 61 , 653–658, (2005).

[19] YuYang et al.,"Energy transfer mechanism between laser dyes doped in ORMOSILs "chemical physics letters 402(2005) 389-394.

[20] Raida Jbur Hamood Al-Hamadani ," Spectroscopy Study and Manfacturing of An Active Polymeric Laser Medium ", A Thesis, University of Baghdad , College of Science for Women, (2006).

[21] عدي محسن نايف , " دراسة طيفية لنقلِ الطاقة والعمليات المتنافسة في أصباغ الليزر (كومارين 522 و رودامين 101) ", مجلة الهندسة و التكنولوجيا، المجلد 26، العدد, 5(2008).

[22] رافد عباس علي , " قياس أطياف الامتصاص والفلورة لصبغة الكومارين في مذيب التلوين" , مجلة جامعة ذي قار, العدد 1, المجلد 5 ,2009.

[23] Naheda Hamood Abd Garaah , " Study Absorption Spectra and Fluorescence Of Some Organic Dyes In Dye Laser " , A Thesis , University of Babylon , College of Science , (2011).

[24] غزلان سرحان احمد الدليمي , " تحضير أغشية رقيقة من صبغة ليزرية ومطعمة بالبوليمر وقياس سمكها " , مجلة إبن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية , , العدد 2 , المجلد 25, (2012) .

[25] Qusay Raghib Ali, " Photobleaching Spectroscopic Studies and lifetime Measurements of Fluorescent Organic Dyes", A thesis, University of Baghdad , College of Science , (2013).

[26] Worood Jaber Abed Al-Zahra , " A Study of Optical Properties of Acridine Dye and Alumina Nanoparticles Doped in PMMA Polyme", A thesis , University of Babylon , College of Science for Women , (2015).

[27] Sara Jawad Shoja" Study of Spectroscopic and optical Properties for phenolphthalein dye as a laser active medium" University of Babylon, College of Science for Women, (2016).

[28] N.N. Alekseev, A.Y. Gorelenko, I.I. Kalosha and V.N. Serova: J. Appl. Spectry. 49, 1232 (1988).

[29] A.N. Rubinov and B.I. Stepanov: Opt. Spectry. 22, 330 (1966).

[30] V.I. Bezrodnyi, M.V. Bondar, G.Y. Kozak, O.V. Przhonskaya and E.A. Tikhonov: J. Appl. Spectry. 50, 441 (1989).

[31] F. López Arbeloa, T. López Arbeloa, I. López Arbeloa, A. Costela, I. Garcia-Moreno, J.M. Figuera, F. Amat-Guerri and R. Sastre: Appl. Phys. B 64, 651 (1997).

[32] A. Yariv: Quantum Electronics, John Wiley & Sons, INC. 1975.

[33] O.Svelte," Principles of Lasers" ,Plenum press, Newyork,(1989).

[34] K.H. Drexhage: J. Res. Nat. Bur. Stand. : A. Phys. and Chem. 80A, 421 (1976).

[35] F. López Arbeloa, T. López Arbeloa, I. López Arbeloa: Chem. Phys. 4, 191 (1996).

[36] W. Holzer and H. Gratz, T. Schmitt, A. Penzkofer, A. Costela, I. Garcia-Moreno, R. Sastre, F.J. Duarte: Chem. Phys. 256, 125 (2000).

[37] M.Parikh"Absorption Spectoscopy of Organic Moleculus",Addison-Wesley (1974).

[38] B. Birks "Photophysics of Aromatic Moleculas" Wilely-Interscience, London,(1973).

[39] Joseph T.Verdeyen "Laser Electronic",Printice-Hall,(1986)

[40] Z. Vinogradov, J.Appl.Sepc.,Vol.(50),No.(3), P.(272), (1989).

[41] N. Al-Hedethi, M. Sc. Thesis, University of Technology, Baghdad, 1987.
Banwell C.N. and McCash E.M. Fundamentals of Molecular Spectroscopy (4th ed., McGraw-Hill) p.p(101 -113) ISBN 0-07-707976-0(1994).

[42] Jump up Atkins P. and de Paula J. Physical Chemistry (8th ed., W.H. Freeman) p.431 ISBN 0-7167-8759-8(2006).

[43] Albani, J.R. Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorption and Fluorescence Studies. Elsevier. p. 58. ISBN 0-444-51449-X(2004).

[44] Jump up Lakowicz, J.R.. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, New York. ISBN 0-387-31278-1(1983).

[45] Jump up Guilbault, G.G.. Practical Fluorescence, Second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York. ISBN 0-8247-8350-6(1990)

[46] B. Birks"Organic Molecular Photophysics"Wilely-Interscience, London,1973

[47] I. B. Berlman; “Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds,” Academic Press, New York and London,(1973).

[48] I. P. Kaminow et al. , "Laser Devices and Application", New York, (1973).

[49] D. M. Hercules, "Fluorescence & Phosphorescence Analysis", Inter Science Publisher adivision of John Wiley & Sons. New York. London. Sydney.(1960).

[50] M.Fukuda and K.Mito, "Solid-State Dye Laser with Photo- Induced Distributed feedback",J.Appl.Phys.39, 5859-5863, (2000).

[51] O.Svelte ," Principles of Lasers", Plenum press , Newyork,(1989)

[52] I. B. Berlman; “Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds,” Academic Press, New York and London,(1973).

[53] B.T.AL.Khafaji , " Life Measurement of Some Lasing Compounds " PH.D. Thesis University of Baghdad , (1993).

[54] W.Demtroder, "Laser spectroscopy", Springer-Verlag New York, pp. 336-350, (1981).

[55] R. Sastre et al. ," Laser performance of Coumarin 540A dye molecules in polymeric host media with different viscosities: From liquid solution to solid polymer matrix " , J. Appl. Phys., Vol.83, No.2, pp.650-660, (1998).

[56] G. Schulman, "practical Fluorescene and phosphorescence Spectroscopy", pegman press ,Oxford, 1977.

[57] I. López Arbeloa, K.K. Rohatgi-Mukherjee: Chem. Phys. Lett. 128, 474 (1986)

[58] . López Arbeloa, P. Ruiz Ojeda: Chem. Phys. Lett. 79, 347 (1981)

[59] J. Klinowski, "High-Resolution Molecular Spectroscopy Electronic Spectroscopy", University of Cambridge , (2005).

[60] حسن الشربيني , بتول الخياط , صبحي كمال حسون , " البصريات الفيزياوية " , جامعة بغداد \ كلية التربية ,(1982).

[61] Grant, R. Fowels, " Introduction to modern optics" , holt Rinehart and Winston ,Inc., second , 1975.

[62] M.Wang, Z. Lin and G. Zhai, "Optical linearity and nonlinearity.

[63] Verhaegen et al. , "Mass spectrometric determination energy of B2 J. Chem. Phys. ,37,1367, (1960).

[64] Hollas, J.M. ,"Modern Spectroscopy" John Wiley and sons Ltd, The Atrium, Southern Cate Chionester, west Sussex PO19 8SQ, England ,(2004).

[65] M . Parikh, “Absorption Spectroscopy of Organic Molecules’’, Adison-Weleg, 1974..

[66] W. Demtröder, "Atoms ,Molecules and Photons", Springer Berlin Heidelberg New York (2010).

[67] B. P. Straughan et al. , "Spectroscopy" , Chapman and Hall, London,(1976).

[68] ليلى محمد نجيب سليم. "الطيف" . جامعة الموصل ،(1985) .

[69] Davies , M. "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", Elsevier , Amsterdam , (1963).

[70] C. Hilborn and H. C. Bragman, J. Appl. Phys., Vol. (45), p. (4912), 1972.

[71] B. Dunning and E. D. Stockes, Opt. Commun., Vol. (6), p. (60), 1972.

[72] James T . Yardley "Introduction to Molecular Energy Transfer" ,Academic press,1980

[73] V.KorolRovan,L. K.Denisov and B.M.Uzhinov.J.Appl.spet.Vol.33(2), pp.(842-5),1980.

[74] B. Berlman, "Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds ",Academic press, New York and London, 1973.

[75] N.J. Turro, :"Modern molecular photochemistry", Binjamin& Cummings Co., CA, 1979.

[76] Terada and Yohba, Japanese, J.Appl.phys.Vol. (22), p.(1392), 1983.

[77] M.Kailasnatha,*,N.Kumarb, V.P.N. Nampooria, C.P.G. Vallabhanb, P. Radhakrishnana"Excitation Wavelength dependence of energy transfer in dye mixture doped polymer optical fiber preforms .Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry 199(2008)236-241.

[78] B. Raju and T. S. Varadarijan, J. Lum,Vol. (55), p.(49), 1993.

[79] A. Lamola and N. J. Turro"Energy Transfer and Oraganic photochemistry",Interscience publishers, New York, 1959.

[80] Zeiri,Chem., phys. Lett., Vol. (121), p. (6), 1985.

[81] Sh. M. Al-Marsumi, M. Sc. Thesis, University of Baghdad, 1988.

[82] J. Mc Murry ," Organic Chemistry" , oxford university Press, New York ,p. 314, (1984).

[83] F. P. Schafer, "Dye Lasers ,Topics in Applied physics", Springer - Verlage, Berlin, Vol. l,(1973).

[84] N. J. Turro, "Modernmolecular photochemistry",Binjamin and Cummings Co., CA, (1979).

[85] M. Rossberg et al.“Chlorinated Hydrocarbons” in Ullmann’s Encyclopedia of IndustrialChemistry, 2006, Wiley-VCH Weinheim.doi:10.1002/14356007.a06_233.pub2.

[86] Schafer ,F.P. Topics in Appl . Phys , ((Dye Laser)) , Vol . 1 , Springer Verlage , Berline , Heidelberg , Newyork , (1992) , Chap1 .

Conclusion الخلاصة

In this research, a solution of sodium fluorescein dye was prepared, dissolved in a water solvent, after dissolving it for a period of time (30) minutes, and then mixing a solution of gold and silver nanoparticles after studying the optical properties of the dye without the mixing process, and then after the mixing process, and through that we noticed the difference that occurred with the solution Sodium fluorescein dye dissolved in water at different concentrations M and studying the effect of the nanomaterial on the absorption and fluorescence spectra and the refractive and absorption coefficients. It is also possible to calculate the quantitative efficiency and time-life of fluorescence, as the results showed a large shift towards long wavelengths (Red shift) in the absorption and fluorescence spectra, as well as a decrease In the absorption spectrum when adding the nanomaterial that was prepared in the pulsed laser scraping method, the reason is the decrease in concentration in relation to the dye as well as to the nanomaterial as a result of the mixing process.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education,
Research and Scientific
University of Babylon
College of Science for Girls
Department of Laser Physics

Study of sodium fluorescein dye as an effective laser medium

search submitted to

To the Department of Laser Physics - College of Science for Girls, University of Babylon, and it is part of the requirements for obtaining a bachelor's degree in laser physics

By the student

Benin Ahmed Kazem

Under supervision

Dr. Rafea Temma Ahmed Suhai

1444 AH 2023 AD