

دراسة تأثير المذيب على خصائص الوسط الليزري اللدائني الفعال

علي هادي الحمداني* عدنان صالح العيثاوي** رائده جبر الحمداني**

تاريخ قبول النشر 2007/6/12

الخلاصة:

يتضمن البحث دراسة تأثير المذيب للصبغة المطعمة بالنموذج الليزري اللدائني و المصنع بطريقة الكبس الحراري والمستخدم كوسط فعال لليزرات الصبغة العضوية (R6G) القابلة للتوليف. أوضحت النتائج حدوث إزاحة نحو الأطوال الموجية الطويلة (الأحمر) لطيف الامتصاص وتحدثت الإزاحة نحو الأطوال الموجية القصيرة (الأزرق) لطيف الفلورة عند ازدياد لزوجة المذيب (من الماء المقطر الى الايثانول) لنفس التركيز و السمك للنموذج البوليميري المعد، كذلك ازدياد النتاج الكمي للفلورة. وان افضل نتاج كمي للفلورة تم الحصول عليه (0.882) عند السمك (0.25mm) و التركيز (2×10^{-3} mole/liter) في المذيب الايثانول، أما عند استخدام الماء المقطر كمذيب فأن افضل ناتج كمي له هو (0.72) عند نفس السمك و التركيز.

المقدمة:

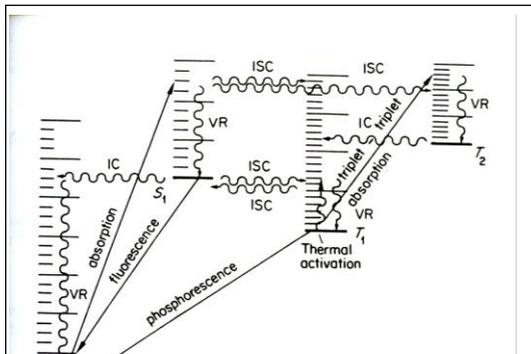
(red shift) عند زيادة قطبية المذيب وان النتاج الكمي للفلورة يقل بحددة مع زيادة تحول الشحنة.

الجزء النظري:

اغلب ليزرات الصبغة اليوم تصنع من المواد التي تصنف ضمن صبغات الزانثين و التي تغطي مدى الطول الموجي من (500-700nm) و هي بصورة عامة فعالة جداً و تمتاز صبغات الزانثين بأنها قابلة للذوبان في المذيبات ذات القطبية العالية مثل الماء و الكحولات [3]، ان الصبغة هي مركب هيدرو كربوني غير مشبع يحتوي على سلسلة اقترانية من ذرات الكربون مع اصرة مفردة و مزدوجة متتالفة يطلق عليها نظام الكروموفور (Chromophore)، حيث يمتاز الكروموفور بامتصاصه لضوء في المنطقة فوق البنفسجية و المرئية. و تتم اثارها بواسطة استخدام مصابيح ومضية أو باستخدام ليزر الحالة الصلبة أو ليزر الحالة الغازية [4]. و مستويات الطاقة لجزيئة الصبغة موضحة بمخطط جابلونسكي للعمليات الطيفية كما موضح في الشكل (1) [5].

تطلق كلمة الصبغة (dye) على المركبات العضوية التي تمتلك أواصر مزدوجة مرافقة (conjugated double bonds)، ولكن ليس جميعها ممكن استخدامه كوسط ليزري فعال و إنما فقط الصبغات المتفلورة التي تمتلك كفاءة تحويلية عالية و مدى طيفي واسع ما بين (250-1100nm). لقد أصبحت ليزرات الصبغة بحالتها الصلبة و المتضمنة صبغة عضوية مطعمة في مزيج صلب موضوع مهم في السنوات الأخيرة، و غالباً ما تستخدم البوليميرات العضوية (organic polymers) كمضيفات صلبة للصبغات العضوية بسبب تميز الصبغات التي تحفظ في الوسط المضيف الصلب بالريح العالي و قابلية التوليف (التنغيم) الواسعة للطيف المرئي لذلك تمتاز بالنظافة و رخص العناصر الفعالة التي ممكن أن تستبدل جذرياً للوصول إلى مناطق طيفية مختلفة مع صبغات مختلفة [1]. ففي عام (1970) تم الحصول على أول ليزر صبغة مستمر من قبل (Peterson) و جماعته [2] باستخدام صبغة (R6G) المذابة في الماء مع إضافة بعض الإضافات و استعمال الضخ الضوئي بواسطة ليزر الاركون أيون، و سبب اختيار الماء كمذيب و ذلك لانه يمتلك القدرة العالية على اختزال الحرارة المتولدة في محلول الصبغة، أما الإضافات فتعمل كخامد للحالة الثلاثية.

وفي عام (2001) درس (Vijila & Ramalingam) [1] تأثير الوسط على الخواص الفوتوفيزيائية مثل (النتاج الكمي للفلورة، زمن عمر الفلورة و ثوابت الانحلال المشع و غير المشع) لصبغة الصبغة للتركيز (0.485) المنطوق الليزري بوليمير بولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) و بولي ميثاكريلات المعدل (MPMMA) مع إضافات مختلفة للأوزان الجزيئية الواطنة و المونيمير المقابل مثل ميثاكريلات (MMA)، وقد وجدوا إن طيف الامتصاص و الفلورة ينزاح نحو الانتقال الأحمر



حيث (Φ_F) يمثل الناتج الكمي للفلورة و هو عبارة عن النسبة بين احتمالية الانتقال الاشعاعي (KFM) إلى مجموع عمليات فقدان الطاقة للحالة الاحادية عند ظروف معينة من درجة الحرارة و المحيط، و هذه القيمة هي ثابت فيزيائي خاص بكل نوع من الجزيئات المتهيجة:

$$\phi_F = K_{FM} \tau_F = \frac{\tau_F}{\tau_{FM}} \dots\dots\dots(5)$$

و بالإمكان أيضا حساب الناتج الكمي للفلورة (Φ_F) من أيجاد النسبة بين مساحة طيف الفلورة الى مساحة طيف الامتصاص، أي ان [9] :

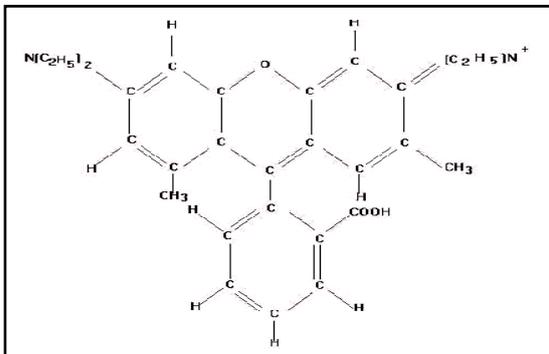
$$\phi_F = \frac{\int F(\nu) d\nu}{\int \epsilon(\nu) d\nu} \dots\dots\dots(6)$$

وقد لوحظ ان الناتج الكمي للفلورة لعدة مركبات يعتمد على الطول الموجي المستعمل في التهيج، على درجة الحرارة (التناسب بينهما عكسي [3])، حيث إن قيم الناتج الكمي للفلورة تتراوح ما بين (0.1-1.0) و عليه تكون دائما قيمة زمن عمر الفلورة (τ_F) اقل بكثير من زمن عمر الاشعاع (τ_{FM}) بسبب العمليات غير الاشعاعية المنافسة لعملية الفلورة و كذلك لزوجة المذيب، فعندما تكون لزوجة المذيب واطنة فإن الناتج الكمي للفلورة يكون واطناً و بالعكس اذا كانت لزوجة المذيب عالية فإن الناتج الكمي للفلورة سيكون عالي و كذلك تركيز جزيئات الصبغة في المذيب، حيث إن الزيادة في تركيز الصبغة يسبب نقصاً في الناتج الكمي للفلورة (Φ_F) [6]. اما البوليميرات فهي عبارة عن سلسلة طويلة متكونة من ارتباط عدد كبير من الجزيئات الكبيرة بهيئة وحدات متكررة مرتبطة مع بعضها البعض عن طريق اواصر تساهمية تسمى (المونيمر - Monomer) و هي وحدة بناء جزيئة البوليمير، و يدخل المونيمر في تفاعلات مع جزيئات أخرى لتكوين البوليمير.

الجزء العملي: المواد المستخدمة:

1- الصبغة العضوية

لقد تم استخدام صبغة الرودامين (R6G) و هي من صبغات الزانثين و اسمها العلمي:
2 - [6 (Ethylamino) - 3 - (Ethyliminio -
2,7 - Dimethyl - 3H - Xanthen - 9 - XL]
- Benzoic Acid , Ethylester , Chloride .
و صبغتها الكيماوية " C₂₈H₃₁N₂O₃Cl " و تركيبها موضح بالشكل (2).



شكل رقم (1) يوضح مخطط جابلونسكي للعمليات الطيفية.

فعند سقوط حزمة من الضوء على وسط معين ذا سمك معين (d cm) و تركيز (C mole / liter) فإنه تحدث عملية امتصاص للضوء لذا فإن شدة الضوء الساقط (I₀) تكون اكبر من شدة الضوء النافذ (I) لان قسم من الضوء الساقط على الوسط سوف ينعكس عند السطح الملاصق للهواء و الوسط، و قسم آخر من الضوء الساقط سوف يتشتت داخل الوسط نتيجة اصطدامه بجزيئات الوسط نفسها (العالقة منها) و المتبقي من الضوء الساقط سوف يمتص مباشرة من قبل الوسط نفسه، و يزداد إضعاف الحزمة الساقطة على الوسط بزيادة سمك الوسط (طول المسار للضوء الساقط على الوسط - d cm)، و تركيز مادة الوسط (C) بوحد (mole/liter) و معامل الإخماد المولاري (ϵ extinction coefficient - molecular) بوحد (liter/mole.cm) و الذي يعتمد على طبيعة المادة و الطول الموجي الساقط، و هناك علاقة تربط معامل الإخماد المولاري بالامتصاصية و بسمك الوسط وهي [6]:

$$\epsilon = \frac{A}{Cd} \dots\dots\dots(1)$$

و يمكن حساب شدة الامتصاص من حساب المساحة تحت المنحني لمعامل الإخماد المولاري (ϵ) و العدد الموجي (ν) الذي هو مقلوب الطول الموجي و حسب العلاقة الآتية [7] :

$$A = \int \epsilon(\nu) d\nu \dots\dots \text{liter/mole.sec} \dots\dots(2)$$

يرتبط زمن عمر الاشعاع (τ_{FM}) بمعامل الإخماد المولاري لطيف الامتصاص بالعلاقة المسماة بعلاقة (Bowen & Wokes) [8] :

$$\frac{1}{\tau_{FM}} = 2.88 * 10^{-9} n^2 (\nu^2) \int \epsilon(\nu) d\nu \dots\dots\dots(3)$$

حيث: (n) يمثل معامل انكسار المذيب للصبغة، (ν) يمثل العدد الموجي عند اعظم شدة للامتصاص، (ν) ϵ كدالة للعدد الموجي (A) أي المساحة تحت المنحني لمعامل الامتصاص المولاري (ϵ) كدالة للعدد الموجي (ν).

و إن زمن عمر الاشعاع (τ_{FM}) يرتبط بزمن عمر الفلورة (Fluorescence Lifetime - τ_F) بالعلاقة الآتية [8] :

$$\tau_F = \phi_F \tau_{FM} \dots\dots\dots(4)$$

وهذه المذيبات هي (الماء المقطر، الايثانول) و تمتاز هذه المذيبات بنقاوتها العالية وتركيزها (99%) وقيم اللزوجة لهما على التوالي (0.8937، 1.26)، اما قاطبيتهم فتكون (80، 24)، ولقد تم تحضير المحلول السائل للصبغة بتركيز $(2 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2} \text{ mole/liter})$ وذلك باذابة وزن معين من المادة (الصبغة) في حجم معين من المذيب، حسب العلاقة الآتية:

$$W = \frac{M_w V C}{1000} \dots \dots \dots (7)$$

حيث: W – يمثل وزن المادة اللازمة للحصول على التركيز المطلوب و يقاس بوحدة (g)، Mw – يمثل الوزن الجزيئي للمادة المستخدمة و يقاس بوحدة (g / mole)، V – يمثل حجم المذيب اللازم اضافته الى المادة و يقاس بوحدة (cm³)، C – يمثل التركيز المراد تحضيره و يقاس بوحدة (mole / liter). وقد تم تحضير محلول الصبغة بتركيز عال (10-1 mole / liter) من الصبغة وفي المذيبات (الماء المقطر، الايثانول)، و يتم الحصول على التركيز المخفف (المطلوب) من محلول الصبغة بإضافة حجم معين من المذيب إلى حجم معين من محلول الصبغة الأكثر تركيزاً، وحسب العلاقة الآتية:-

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \dots \dots \dots (8)$$

حيث: C₁ – يمثل تركيز الصبغة الأول (الابتدائي)، C₂ – يمثل تركيز الصبغة الثاني (المخفف)، V₁ – يمثل الحجم الابتدائي (قبل التخفيف)، V₂ – يمثل الحجم الثاني (بعد التخفيف).

تصنيع نماذج البوليمير المطعم بالصبغة

تم إعداد النماذج بطريقة الكبس الحراري لتصنيع الوسط الليزري اللدائني المضيق لغرض تطعيمه بالصبغة العضوية المتقلورة عند التركيز $(2 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3} \text{ mole/liter})$ ولسمك ثابت، و هذه الطريقة هي طريقة الكبس الحراري، حيث تم تصنيع النماذج البوليميرية المطعمه بالصبغة بهذه الطريقة بعد إجراء عدة عمليات هي:

1- تهيئة محلول الصبغة (R6G) المذابة في أحد المذيبات (الماء المقطر، الايثانول) و المحضر حسب المعادلة (7) و (8).

2- اخذ وزن معين من مسحوق البوليمير (PMMA) بعد التأكد من خلوه من الشوائب و إضافة حجم معين من محلول الصبغة إليه بعد وضعهما في دورق زجاجي نظيف.

3- تحريك هذا المزيج بصورة جيدة لكي نحصل على مزيج متمائل من الصبغة و البوليمير، و بعدها يوضع في الفرن الكهربائي بدرجة (75C0 او 348K0) لكي يجف المزيج تماماً و نحصل على مسحوق بوليمير مطعم بالصبغة.

4- يؤخذ وزن معين من هذا المسحوق الجاف والذي يتم وزنه بواسطة ميزان حساس نوع (Sartorius)

شكل (2) يبين التركيب الجزيئي للصبغة (R6G).

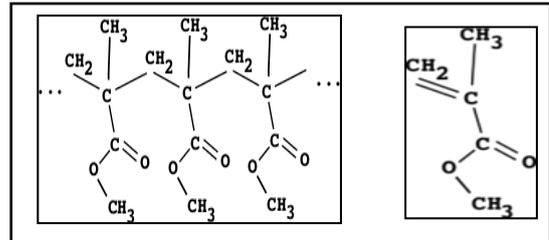
و تعرف أيضاً بأسم رودامين كلورايد (590) [Rhodamine Chloride 590] أو [Rhodamine 6G (LC 5900)].

و كانت نقاوتها (99.999) و وزنها الجزيئي (Mw = 497.02 g/mole) التي اعتمدت كما جهزت من شركة (KODAK) الأمريكية، وهي بلورات صلبة حمراء اللون، تم إذابتها في عدة مذيبات مثل الماء، الايثانول.

2- البوليمير

إن البوليمير المستخدم في هذا البحث هو بولي مثيل ميثاكريلات او الاكريلك (PMMA) وهو عبارة عن مادة لدائنية شفافة عديمة اللون و درجة ليونتها عالية، و هو بوليمير لدن حرارياً و خطي التركيب و غير بلوري بسبب وجود المجاميع الجانبية (المجاميع المعوضة).

و التركيب الجزيئي للمونيمير مع الوحدة المتكررة للبوليمير الناتج عنها موضح بالشكل (3).



الشكل (3) التركيب الجزيئي للمونيمير مع الوحدة المتكررة للبوليمير الناتج .

و هو المضيق الصلب للصبغة (R6G) بسبب امتلاكه صفات بصرية جيدة مثل الشفافية العالية المقاربة أيضاً لشفافية الزجاج و لصلابته العالية باعتبارها احد اصلب انواع البوليميرات و امتصاصه القليل للماء حوالي (0.1-0.5%)، و بالتالي امكانية هذا البوليمير في المحافظة على الصبغة من العوامل الخارجية التي تؤدي الى تلف الصبغة فيما لو كانت فقط بالحالة السائلة.

إن الوزن الجزيئي لـ (PMMA) هو (Mw = 84000 g/mole) و تبلغ كثافته (1.2 g/cm³) و الذي اعتمد كما مجهز من شركة (ICI) الألمانية، و يكون بشكل حبيبات او بلورات صلبة شفافة عديمة اللون و هي خالية من الشوائب التي ممكن ان تؤثر في الخصائص الفيزيائية للوسط الليزري المصنوع.

3- المذيبات

لقد تم اختيار انواع معينة من المذيبات للصبغة على اساس قابلية اذابة هذه المذيبات للصبغة

الألماني الصنع، ومن ثم وضعه في جهاز الكبس الحراري تحت ضغط (40KN) ودرجة حرارة (190C أو 463K) و لمدة زمنية مقدارها (25 minute).

5- تبريد النموذج و هو في جهاز الكبس الحراري و لمدة (25 minute) بواسطة الماء الجاري بداخل الجهاز ويتم بعدها اخراج النموذج الذي يكون بشكل قرص دائري صلب ذا سمك معين.

6- تعاد هذه العملية عدة مرات للحصول على نماذج صلبة بتركيز معين لكلا محلولي الصبغة المذابة بالماء المقطر و بالايثانول.

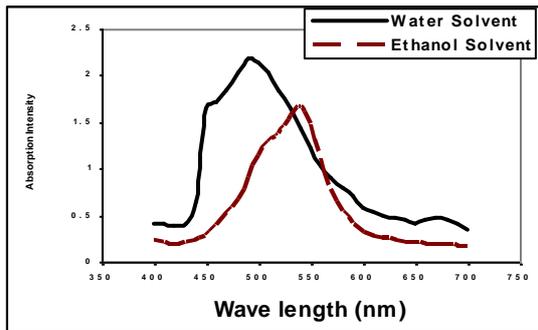
شكل (4) يوضح الترتيب التجريبي لمسار الفلورة (الانبعث المحفز).

النتائج

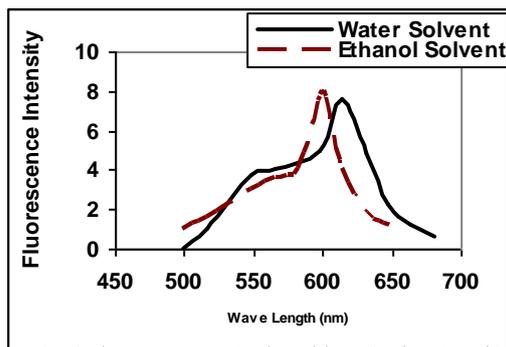
تأثير المذيب:-

توضح الأشكال (5,6,7,8) طيف الامتصاص و الفلورة لنماذج بوليميرية مطعمة بمحلول صبغة رودامين (6G) المذابة في الماء المقطر و في الايثانول بتركيز (2*10⁻³mole/liter) عند السمك (0.25cm) و تركيز (2*10⁻⁵mole/liter) عند السمك (0.115cm) على التوالي.

و يبين الجدول (1) الطول الموجي لطيف الامتصاص و الفلورة و زمن عمر الاشعاع و زمن عمر الفلورة و النتائج الكمي للفلورة للنماذج البوليميرية المطعمة بمحلول الصبغة المذابة في الماء المقطر و في الايثانول عند تركيز و سمك ثابت.



شكل (5) طيف الامتصاص لنماذج (PMMA) المطعمة بمحلول الصبغة المذابة في الماء المقطر و في الايثانول بتر: (2*10⁻³mole/liter) و لسمك ثابت (0.25cm).



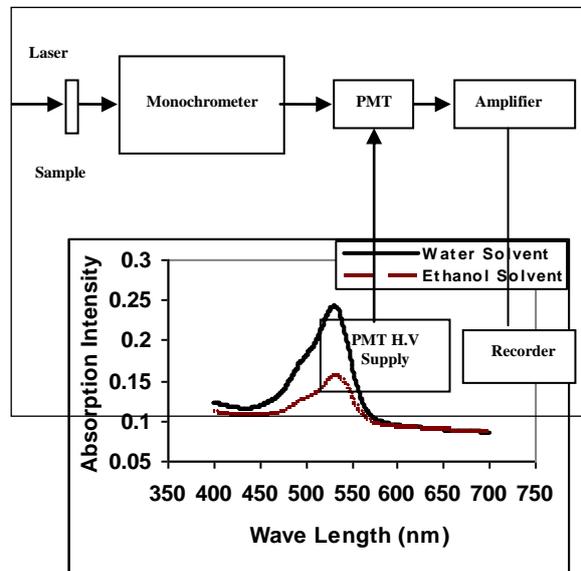
شكل (7) يمثل طيف الفلورة لنماذج (PMMA) المطعمة بمحلول الصبغة المذابة في الماء و في الايثانول بتركيز (2*10⁻⁵mole/liter) و بسمك (0.25cm).

جهاز قياس الفلورة :

لقد تم اجراء قياسات الفلورة للنماذج البوليميرية المطعمة بمحلول الصبغة من خلال استخدام منظومة (Spectrofluormeter)، حيث يستخدم دايدود ليزر الحالة الصلبة الاخضر (531nm) كمصدر ضخ، قدرته الخارجة المستمرة (10mW) و قطر الحزمة (< 2mm).

يتم الكشف عن خرج صبغة الليزر باستخدام محلل طيفي نوع (Jarrell Ash Monochrometer) موديل (82-000) الذي يعمل عند الاطوال الموجية (190-910 nm) و بقدرة تحليل (0.2 A0) و بعد بؤري مقدارها (0.5m) و محرز حيود (1180groove/mm).

يتم الكشف عن الشدة بجهاز (Photo Multiplier-PMT) برقم (R666) المتصل مع مسجل (X-Y) نوع (Hamamatsu) للكشف عن الاشارة الخارجة، و الشكل (4) يوضح الترتيب التجريبي.

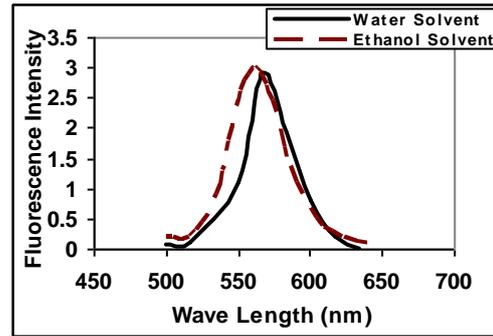


شكل (6) يمثل طيف الامتصاص لنماذج (PMMA) المذابة بمحلول الصبغة المذابة في الماء المقطر و في الايثانول بتركيز (2*10⁻⁵mole/liter) و لسمك ثابت (0.115cm).

الصبغة و السمك مع زيادة لزوجة المذيب (من الماء المقطر- 0.8937 إلى الايثانول- 1.26)، و يزداد الناتج الكمي للفلورة (من 0.72 للماء المقطر إلى 0.882 للايثانول).

المصادر

- 1- Vijila C. & Ramalingam A., (2001), "Photophysical characteristics of coumarin 485 dye doped poly(methyl methacrylate) modified with various additives" J.Materials Chem.,11: 749-755.
- 2- Peterson O. G., Tuccio S. A. & Snavely B. B., (1970), Applied Physics Letter, 17:245-248.
- 3- Schafer F. P., (1977), "Dye Laser", Topics in Applied Physics, 2nd edition, Springer, Berlin.
- 4- Alekseev V. A., Denisov L. K., Kozintsev V. I., Kozlov N. A. & Sopin A. I., (1979), J.Appl.Spectrosc., 31(1):844-851.
- 5- Barltrop J. A. & Coyle J. D., (1975), "Excited States in Organic Chemistry", John Wiley & Sons, London. New York. Sydney. Toronto.
- 6- Berlman I. B., (1965), "Handbook of Fluorescence Spectro of Aromatic Molecules", Academic Press, New York.
- 7- Darzi A. K. R., (1977), "Fluorescence lifetime measurement of Rhodamine "B" & "6G" in different solvent using mode-locked Nd³⁺: Glass laser", M.Sc. Thesis, Baghdad University.
- 8- Birks B., (1973), "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley Interscience, London, 1st edition.
- 9- Snavely B. B. & Peterson O. G., (1968), "A-2-Experimental Measurement of the critical population inversion for the dye solution laser" IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-4(10):540-545.



شكل (8) يمثل طيف الفلورة لنماذج (PMMA) المطعمة بمحلول الصبغة المذابة في الماء المقطر و في الايثانول بتركيز (2*10⁻⁵mole/liter) و بسمك (0.115cm).

جدول (1) الطول الموجي لقمة طيف الامتصاص و الفلورة و زمن عمر الاشعاع و الفلورة و الناتج الكمي للفلورة للنماذج البوليميرية المطعمة بمحلول الصبغة المذابة في الماء المقطر و في الايثانول عند سمك و تركيز ثابت.

المذيب	C التركيز mole/liter	السمك d cm	الطول الموجي للامتصاص λ_{abs} nm	الطول الموجي للفلورة λ_{flu} nm	زمن عمر الاشعاع τ_{PM} nsec	زمن عمر الفلورة τ_F nsec	الناتج الكمي للفلورة Φ_F
الماء المقطر	2*10 ⁻³	0.25	494	614.8	1.96	1.96	0.72
الماء المقطر	2*10 ⁻³	0.115	532	567.3	6.64	6.64	0.515
الايثانول	2*10 ⁻³	0.25	540	600.86	2.65	2.65	0.882
الايثانول	2*10 ⁻³	0.115	534	562	5.199	5.199	0.559

ومن الأشكال و الجدول السابق نجد أن طيف الامتصاص ينزاح نحو الأحمر بزيادة لزوجة المذيب (من الماء المقطر الى الايثانول) لان ازدياد لزوجة المذيب تعمل على تقليل مساحة الانتشار الجزيئي للصبغة بفعل الإحاطة لجزيئات المذيب للصبغة مما يؤدي إلى تقييد حرية الحركة الداخلية لجزيئات الصبغة فيزداد معدل انتقال الطاقة مما يؤدي إلى زيادة الناتج الكمي للفلورة، كما تحدث إزاحة لطيف الفلورة باتجاه الأطوال الموجية الطويلة (red shift) عند زيادة قطبية المذيب (من الايثانول إلى الماء المقطر) و هذا يتفق مع (Vijila & Ramalingam) [1].

الاستنتاجات

بعد الحصول على النتائج العملية و إجراء الحسابات النظرية للمعلمات الطيفية التي تحدد الخصائص الطيفية للنماذج المستخدمة في البحث بالحالة الصلبة و المعدّة بطريقة الكبس الحراري، استنتجنا حدوث إزاحة لطيف الامتصاص باتجاه الأطوال الموجية الطويلة أما طيف الفلورة فينزاح باتجاه الأطوال الموجية القصيرة للنماذج البوليميرية المعدّة بطريقة الكبس الحراري لنفس تركيز محلول

Study the Effect of solvent on the Optical Properties Performance of active polymeric laser media

*Ali H. Al_Hamdani***Adnan Saleh Al_Ethawi****Raeida Jabor***

* University of Technology, laser and Optoelectronics Eng. Dept., Baghdad, Iraq,

**University of Baghdad, Science Collage for Women, Physics Dept.

Abstract:

The paper include studies the effect of solvent of dye doped in polymeric laser sample which manufactured in primo press way, which is used as an active (R6G) tunable dye lasers.

The remarks show that, when the viscosity of the solvent (from Pure Water to Ethanol), for the same concentration and thickness of the performance polymeric sample is increased, the absorption spectrum is shifts towards the long wave length (red shift), & towards short wave length (blue shift) for fluorescence spectrum, also increased the quantum fluorescence yield. The best result we obtained for the quantum fluorescence yield is (0.882) with thickness (0.25mm) in Ethanol solvent in concentration (2×10^{-3} mole/liter), while when we used the Pure Water as a solvent, we found that the best quantum fluorescence yield is (0.72) at the same thickness & concentration of the sample.