دراسة تأثير السمك على الخصائص البصرية للوسط الليزري اللدائني الفعّال

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

تاريخ قبول النشر 2008/3/9

الخلاصة:

يتضمن البحث دراسة تأثير سمك الأنموذج الليزري اللدائني المصنع بطريقة الكبس الحراري والمستخدم كوسط فعّال في ليزرات الصبغة العضوية (R6G) القابلة للتوليف. وقد اوضحت النتائج حدوث ازاحة نحو الاطوال الموجية القصيرة بزيادة السمك للنموذج و كذلك ازدياد النتاج الكمي للفلورة للنماذج المعدة بهذه الطريقة. وان افضل نتاج كمي للفلورة تم الحصول عليه (0.68) عندالسمك (0.304mm) في مذيب الايثانول، اما عند استخدام الماء المقطر كمذيب فأن افضل ناتج كمي له هو (0.63) عند السمك (0.18mm).

المقدمة:

لقد أصبحت ليزرات الصبغة بحالتها الصلبة والمتضمنة صبغة عضوية مطعمة في مزيج صلب موضوعا مهما في السنوات الأخيرة، و ذلك لخصائصها المتعددة منها امتلاك هذه الصبغات مساحة مقطع امتصاص وانبعاث واسعة و كذلك قابلية توليف (تنغيم-Tunable) يمتد من المنطقة فوق البنفسجية إلى تحت الحمراء[1]فضلاً عن امتلاكها كفاءة تحويلية عالية نسبياً. غالباً ما تستخدم البوليميرات العضوية (Organic Polymers) كمضيفات صلبة للصبغات العضوية بسبب تميّز الصبغات التي تحفظ في الوسط المضّيف الصلب بالربح العالي و قابلية التوليف الواسعة للطيف المرئي لذلك تمتاز بالنظافة و رخص العناصر الفعالة التي من الممكن أن تستبدل جذرياً للوصول إلى مناطق طيفية مختلفة مع صبغات مختلفة [2]. ففي عام (1988) قام (Alekseev) ومجموعة من الباحثين [3] بدراسة محاليل الصبغات المطعمة في المحاليل البوليميرية بوصفها تشكل اوساطاً فعّالة في الليزرات المولفة وذلك لامتلاكها فوائد عملية مثل (سهولة التحضير ، صغر حجم الوسط المحضر ، ...) اكثر من محاليلها السائلة، ويؤدي دمج الصبغة بالبوليمير على إحداث إزاحة نحو الأزرق (Blue Shift) لطيفي الامتصاص و الفلورة و بحسب المذيب المستخدم . وفي عام (2001) درس (Vijila & Ramalingam) [2] تأثير الوسط على الخواص الفوتوفيزيائية مثل (النتاج الكمي للفلورة ، زمن عمر الفلورة و ثوابت الانحلال المشع و غير المشع) لصبغة الكومارين (C485) المطعم في بوليمير بولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) و بولي مثيل ميثاكريلات المعّدل (MPMMA) مع إضافات مختلفة للأوزان الجزيئية الواطئة و المونيمير المقابل ميثل ميثاكريلات (MMA)، وقد وجدوا إن طيف امتصاص الفلورة ينزاح نحو الانتقال الأحمر (red shift) عند زيادة قطبية المذيب وان النتاج الكمي للفلورة يقل بحدة مع زيادة تحول الشحنة. وفي عام (2002) قام الباحث (الفهداوي) [4] بدراسة اطياف التألق لصبغتي (RB, R6G) المذابة في (الكلورفورم، الميثانول، ثنائي أو كسيد الكبريت) و المطعمة بالمحلول الصلد لبوليمير (PMMA) و لنسبة حجمية مختلفة من البوليمير و لتركيز ثابت من محلول الصبغتين السائلة ، وقد وجد إن الشدة و الطول الموجي لقمم اطياف الامتصاص و التألق للمحاليل الصلدة للصبغتين يعتمدان على زيادة نسبة البوليمير الحجمية المضافة. وهذا البحث هو استمرار لنتائج البحث السابق (العيثاوي والحمداني) [5] الذين درسو فيه تأثير المذيب على الخصائص البصرية للوسط الليزري اللدائني (2007).

الجانب النظري:

الصبغة هي مركب هيدرو كربوني غير مشبع يحتوي على سلسلة اقترانية (Conjugated) من ذرات الكاربون مع اصرة مفردة و مزدوجة متناوبة يطلق عليها نظام الكروموفور (Chromophore)، اذ يمتاز الكروموفور بأمتصاصه لضوء في المنطقة فوق البنفسجية و المرئية. وتتم اثارتها بواساطة استخدام مصابيح ومضية أو باستخدام ليزر الحالة الصلبة أو ليزر الحالة الغازية [5]. و يمكن حساب شدة الامتصاص من حساب المساحة تحت المنحني لمعامل الإخماد المولاري (ε) و العدد الموجي (ν) الذي هو مقلوب الطول الموجي و بحسب العلاقة الآتية [6,7] :

$$A = \int \varepsilon(\nu) d\nu \qquad (1)$$

*الجامعة التكنلوجيا/قسم هندسة الليزر والبصريات الالكترونية
**جامعة بغداد /كلية العلوم للبنات/ قسم الفيزياء

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

$$\frac{1}{\tau_{FM}} = 2.88*10^{-9} n^2(\nu'^2)\int \varepsilon(\nu')d\nu' \quad (2)$$

اذ (n) يمثل معامل انكسار المذيب للصبغة.
(ύ) يمثل العدد الموجي عند اعظم شدة للامتصاص.
$\int \varepsilon$ (ύ) dύ يمثل شدة طيف الامتصاص (A) أي المساحة تحت المنحني لمعامل الاخماد المولاري (ε (ύ)) كدالة للعدد الموجي (ύ). وإن زمن عمر الاشعاع (τ_{FM}) يرتبط بزمن عمر الفلورة (Fluorescence Lifetime–τ_F) بالعلاقة الآتية [8] :

$$\tau_F = \phi_F \tau_{FM} \quad (3)$$

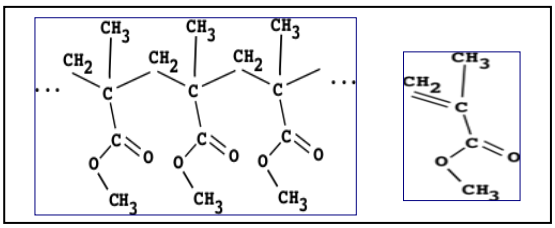
اذ (Φ_F) يمثل النتاج الكمي للفلورة و هو عبارة عن النسبة بين احتمالية الانتقال الاشعاعي (K_{FM}) إلى مجموع عمليات فقدان الطاقة للحالة الاحادية عند ظروف معينة من درجة الحرارة و المحيط، و هذه القيمة هي ثابت فيزيائي خاص بكل نوع من الجزيئات المتهيجة، أو هو النسبة بين الطاقة الكلية المنبعثة الى كمية الطاقة الممتصة [7]:

$$\phi_F = K_{FM}\tau_F = \frac{\tau_F}{\tau_{FM}} \quad (4)$$

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

$$\phi_F = \frac{\int F(\nu')d\nu'}{\int \varepsilon(\nu')d\nu'} \quad (5)$$

ان النتاج الكمي للفلورة لعدة مركبات يعتمد على الطول الموجي المستعمل في التهيج و على درجة الحرارة [10]، إن قيم النتاج الكمي للفلورة تتراوح مابين (0.1–1.0) و عليه تكون دائماً 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 واطئة فأن النتاج الكمي للفلورة يكون واطئاً و بالعكس و كذلك تركيز جزيئات الصبغة في المذيب، اذ إن الزيادة في تركيز الصبغة يسبب نقصاً في النتاج الكمي للفلورة(Φ_F) [12,11]. استخدم بولي مثيل ميثاكريلات PMMA و هو 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).الصيغة الكيماوية لجزيئة المونمير هي $CH_2C(CH_3)COOCH_3$والتركيب الجزيئي للمونيمير مع الوحدة المتكررة للبوليمير النتاج عنها موضح بالشكل(1).

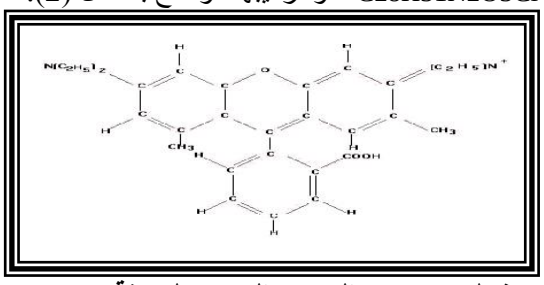


الشكل (1) التركيب الجزيئي للمونمير مع الوحدة المتكررة للبوليميرالناتج.

الجانب 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 صيغتها الكيمياوية " C28H31N2O3Cl " و تركيبها موضح بالشكل (2).



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

و تعرف ايضاً بأسم رودامين كلورايد (590) [Rhodamine Chloride 590] أو ([Rhodamine 6G LC 5900]. و كانت نقاوتها (99.999) و وزنها الجزيئي (M_w = 497.02 g/mole) واعتمدت 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) و يظهر التركيب الجزيئي للمونمير مع الوحدة المتكررة في الشكل (2)، وهو المضيف الصلب لصبغة (R6G) بسبب امتلاكه صفات بصرية جيدة مثل مقاربة قيمة معامل انكساره من قيمة معامل انكسار الزجاج (1.46) والشفافية العالية المقاربة لشفافية الزجاج أيضا ولصلابته العالية بوصفه احد اصلب انواع البوليميرات و امتصاصه القليل للماء الذي يبلغ حوالي (0.1–0.5%)، وبالتالي امكانية هذا البوليمير في المحافظة على الصبغة من العوامل الخارجية التي تؤدي الى تلف الصبغة فيما لو كانت

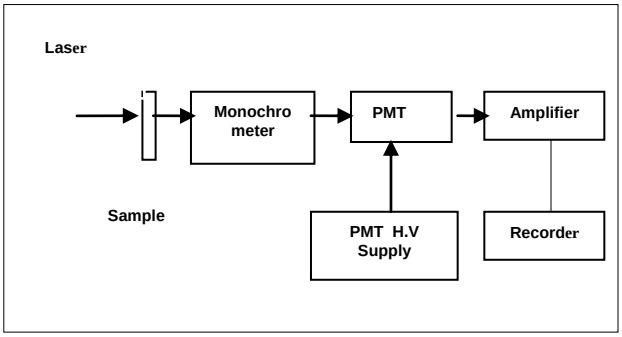
بالحالة السائلة فقط. إن الوزن الجزيئي لـ(PMMA) هو (M_w = 84000 g/mole) و تبلغ كثافته (1.2 g/cm^3) الذي اعتمد كما هو مجهز من شركة (ICI) الألمانية، و يكون بشكل حبيبات او بلورات صلبة شفافة عديمة اللون و هي خالية من الشوائب التي من الممكن ان تؤثر في الخصائص الفيزيائية للوسط الليزري المصنّع.

3- المذيبات

لقد تم اختيار انواع معينة من المذيبات للصبغة على اساس قابلية اذابة هذه المذيبات للصبغة وهذه المذيبات هي (الماء المقطر، الايثانول) و تمتاز هذه المذيبات بنقاوتها العالية و تركيزها الذي يبلغ (99%).

جهاز قياس الفلورة :

لقد تم اجراء قياسات الفلورة للنماذج البوليميرية المطعمة بمحلول الصبغة من خلال استخدام منظومة (Spectrofluormeter)، اذ يستخدم دايود ليزر الحالة الصلبة الاخضر (531nm) كمصدر ضخ، قدرته الخارجة المستمرة (10mW) و قطر الحزمة (2mm >). يتم الكشف عن خرج صبغة الليزر بأستخدام محلل طيفي نوع (Jarrell Ash Monochrometer) مود يل (000–82) الذي يعمل عند الاطوال الموجية (nm 910–190) و بقدرة تحليل (0.2 A^0) و بعد بؤري مقداره (0.5m) و محزز حيود (1180groove/mm). يتم الكشف عن الشدة بجهاز (Photo Multiplier–PMT) برقم (R666 Hamamatsu) المتصل مع مسجل (X–Y) نوع (Semens) للكشف عن الاشارة الخارجة، و الشكل (3) يوضح الترتيب التجريبي.



شكل (3) يوضح الترتيب التجريبي لمسار الفلورة (الانبعاث المحفز).

تحضير المحاليل السائلة للصبغة بتراكيز مختلفة:

من اجل تحضير محلول مادة معينة بتركيز معين (صبغة) يتم ذلك باذابة وزن معين من المادة في حجم معين من المذيب , بحسب العلاقة الأتيه :

$$W = \frac{M_w V C}{1000} \quad \ldots\ldots\ldots (6)$$

اذ

W – يمثل وزن المادة اللازمة للحصول على التركيز المطلوب و يقاس بوحدة (g).

M_w – يمثل الوزن الجزيئي للمادة المستخدمة و يقاس بوحدة (g / mole).

V – يمثل حجم المذيب اللازم اضافته الى المادة و يقاس بوحدة (cm^3).

C – يمثل التركيز المراد تحضيره و يقاس بوحدة (mole / liter).

وقد تم تحضير محلول الصبغة بتركيز عال ($1*10^{-2}$mole/liter) من الصبغة وفي المذيبات (الماء المقطر، الايثانول).و يتم الحصول على تراكيز مخففة من محلول الصبغة باضافة حجم معين من المذيب الى حجم معين من محلول الصبغة الاكثر تركيزاً، و بحسب العلاقةالآتية :-

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

اذ

C_1 – يمثل تركيز الصبغة الأول (الابتدائي).

C_2– يمثل تركيز الصبغة الثاني (المخفف).

V_1 – يمثل الحجم الابتدائي (قبل التخفيف).

V_2 – يمثل الحجم الثاني (بعد التخفيف).

تصنيع نماذج البوليمير المطعم بالصبغة

طريقة الكبس الحراري :

تم تصنيع النماذج البوليميرية المطعمة بالصبغة بهذه الطريقة بعد إجراء عدة عمليات هي :

1– تهيئة محلول الصبغة (R6G) المذابة في أحد المذيبات (الماء المقطر, الايثانول) و المحضر بحسب المعادلة (6) و (7).

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

3– تحريك هذا المزيج بصورة جيدة لكي نحصل على مزيج متماثل من الصبغة و البوليمير, و بعدها يوضع في الفرن الكهربائي بدرجة ($75C^0$) لكي يجف المزيج تماماً و نحصل على مسحوق بوليمير مطعم بالصبغة.

4– يؤخذ وزن معين من هذا المسحوق الجاف الذي يتم وزنه بواسطة ميزان حساس نوع (Sartorius) الألماني الصنع, ومن ثم وضعه في جهاز الكبس الحراري تحت ضغط (40KN) و درجة حرارة ($190C^0$) و لمدة زمنية مقدارها (25 minute).

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

6– تعاد هذه العملية عدة مرات للحصول على نماذج صلبة بتراكيز مختلفة و بسمك مختلف لكلا محلولي الصبغة المذابة بالماء المقطر و بالايثانول.

النتائج:

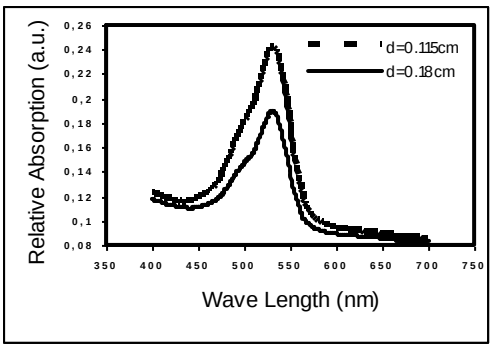
لقد تم احتساب بعض المعلمات الطيفية للنماذج البوليميرية المطعمة بمحلول الصبغة المذابة في (الماء المقطر، الايثانول) و منها زمن عمر الاشعاع (τ_{FM}) بحسب المعادلة (2)، النتاج الكمي للفلورة (Φ_F) بحسب المعادلة (4) و زمن عمر الفلورة (τ_F) بحسب المعادلة (3).

الدراسات الطيفية للنماذج البوليميرية المطعمة بمحلول الصبغة

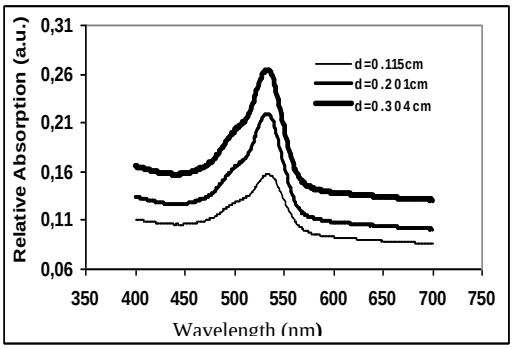
تأثير السمك:

تبين الأشكال(7,6,5,4) اطياف الامتصاص و الفلورة للنماذج البوليميرية المطعمة بمحلول صبغة رودامين (6G) عند التركيز ($2*10^{-5}$mole/liter) و للمذيبات الماء المقطر و الايثانول على التوالي، و بسمك معين. و يبين الجدول (1) الأطوال الموجية و الأعداد الموجية المقابلة لها لقمم اطياف الامتصاص و الفلورة و زمن عمر الاشعاع للنموذج البوليميري المطعم بالصبغة الليزرية المذابة في الماء المقطر و في الايثانول و سمك الأنموذج البوليميري المعّد.

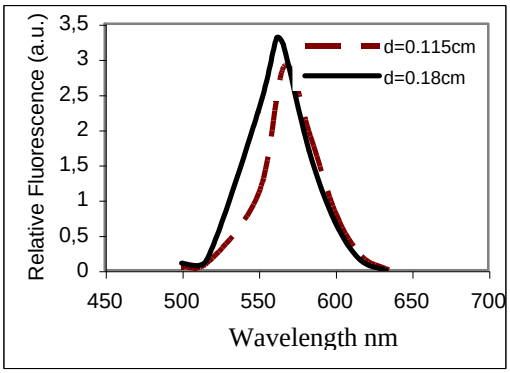
ومن الأشكال و الجدول نجد أنه في حالة إضافة البوليمير إلى محلول الصبغة فأنه تحدث إزاحة في طيف الامتصاص و الفلورة باتجاه الأطوال الموجية القصيرة (blue shift) عند زيادة سمك الأنموذج البوليميري للماء المقطر، أما النماذج البوليميرية المطعمة بمحلول الصبغة المذابة في الايثانول عند التركيزنفسه ($2*10^{-5}$mole/liter) فلا تحدث إزاحة لطيف الامتصاص، بينما تحدث الإزاحة في طيف الفلورة باتجاه الأطوال الموجية القصيرة كما موضح في الجدول (1)، و أن النتاج الكمي للفلورة يزداد بزيادة سمك الأنموذج البوليميري و يقل زمن عمر الاشعاع وهذا يتفق مع (Alekseeve) و مجموعة أخرى من الباحثين [3] و (الفهداوي) [4]. و سبب ذلك هو تأثر كروموفور الصبغة (Chromophore) بالمضيف الصلد (البوليمير)، أي أن جزيئة الصبغة تمتلك مقداراً كافياً من الحجم الحر داخل البوليمير تستطيع الدوران فيه بحرية بينما تكبت حركتها في المنطقة التي لا تمتلك فيها مقداراً كافياً من الحجم الحر، لذلك فأن زيادة السمك ستؤدي الى زيادة الحجم الحر الذي تتحرك فيه جزيئة الصبغة المتفاعلة مع البوليمير المضيف خلال عملية الانحلال و بالعكس عندما يقل الحجم الحر فأنه سوف يجعل جزيئات الصبغة غير قادرة على التحلل داخل الحجم الحر و بالتالي فأنها ستكون مجبرة على تشكيل الدايميرات و التجمعات الكبيرة التي تمتلك خواص طيفية معينة.



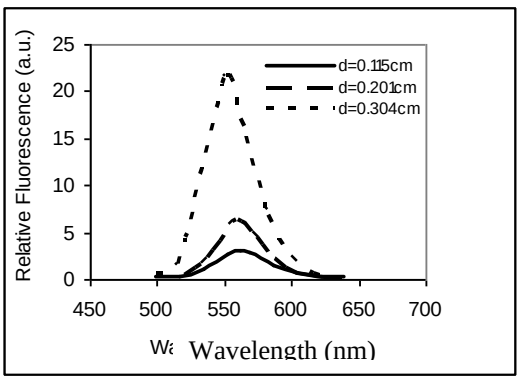
شكل (4) يمثل أطياف الأمتصاص لنماذج (PMMA) المطعمة بمحلول الصبغة المذابة في الماء المقطر بتركيز ($2*10^{-5}$ mole/litter) و لسمك مختلف.



شكل (5) يمثل أطياف الأمتصاص لنماذج(PMMA) المطعمة بمحلول الصبغة المذابة في الأيثانول بتركيز ($2*10^{-5}$ mole/litter) ولسمك مختلف.



شكل (6) يمثل أطياف الأمتصاص لنماذج(PMMA) المطعمة بمحلول الصبغة المذابة في الماء المقطر بتركيز ($2*10^{-5}$ mole/litter) ولسمك مختلف.



شكل (7) يمثل أطياف الأمتصاص لنماذج(PMMA) المطعمة بمحلول الصبغة المذابة في الأيثانول بتركيز ($2*10^{-5}$ mole/litter) ولسمك مختلف.

جدول (1) الطول الموجي لقمة طيف الامتصاص و الفلورة للنماذج البوليميرية المطعمة بمحلول صبغة (R6G) المذابة في (الماء المقطر،الايثانول) بتركيز ($2*10^{-5}$mole/liter) و لسمك مختلف و زمن عمر الفلورة و الاشعاع و النتاج الكمي للفلورة.

المذيب	الماء المقطر		الأيثانول		
السمك d cm	0.115	0.180	0.115	0.201	0.304
الطول الموجي للأمتصاص λ_{abs} nm	532	531	534	534	534
الطول الموجي للفلورة λ_{flu}	567.3	562	565	560	554
زمن عمر الأشعاع τ_{FM} nsec	6.640	5.740	5.199	3.259	1.009
زمن عمر الفلورة τ_F nsec	3.419	3.620	2.906	1.940	0.686
الناتج الكمي للفلورة Φ_F	0.515	0.630	0.559	0.598	0.680

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، يستنتج ان طيف الامتصاص و الفلورة ينزاح باتجاه الأطوال الموجية القصيرة (الطاقات العالية) مع زيادة السمك للأنموذج البوليميري المعّد بطريقتي الكبس الحراري و الصب، و كذلك يزداد النتاج الكمي للفلورة و يقل زمن عمر الاشعاع.

المصادر

1. Argyros A., Eijkelenborg M.A.V., Jackson S.D. & Mildren R.P.,(2004) "Microstructured polymer fiber laser" Opt. Lett., 29(16):1882-1884.
2. 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.
3. Alekseev N. N., Gorelenko A. Y., Kalosho I. I. & Serova V. N., (1988), J.Appl.Spectry., 49, pp.1232.
4. الفهداوي إحسان علي عبد، (2002)، "أطياف التألق لصبغتي رودامين (6ج) و (ب) في أوساط مختلفة"،أطروحة ماجستير، كلية العلوم/ جامعة بغداد.
5. Al_Hamdani Ali, Al_Ethawi, Raeida Gabor'(2007),"study the effect of solvent on the optical properties performance of active polymeric laser media",4(3):387-392.
6. Alekseev V. A., Denisov L. K., Kozintsev V. I., Kozlov N. A. & Sopin A. I., (1979), J.Appl.Spectrosco.,31(1):844-851.
7. Barltrop J. A. & Coyle J. D., (1975), "Excited States in Organic Chemistry ", John Wiley & Sons, London. New York. Sydney. Toronto.
8. Darzi A. K. R., (1977), "Fluorescence lifetime measurement of Rhodamine "B" & "6G" in different solvent using mode-locked Nd^{+3}: Glass laser", M.S.C.Thesis, Baghdad University.
9. Birks B., (1973), " Photophysics of Aromatic Molecules", Wiesly Interscience, London, 1st edition.
10. 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.
11. Schafer F. P., (1977), "Dye Laser", Topics in Applied Physics, 2nd edition, Springer, Berlin.
12. Berlman I. B., (1965), "Handbook of Fluorescence Spectro of Aromatic Molecules ", Academic Press, New York.

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

*Adnan S. Al-Eithawi*** *Ali H. Al-Hamdani**
*Raeda G.Al-Hamdani***

*University of Technology, laser and Optoelectronics Eng. Dept., Baghdad, Iraq,
E-mail:ali_alhamdani2003@yahoo.com
**University of Baghdad, Science Collage for Women, Physics Dept.

Abstract:

The paper include study the effect thickness of the polymeric sample which is manufactured by thermo press way. The sample was used as an active tunable R6G laser media. The remarks show that, when the thickness of the samples is increased, with the same concentration, the spectrum will shift towards the short wavelength, & the quantum fluorescence yield will increased. The best result we obtained for the quantum fluorescence yield is (0.68) at the sample, with thickness (0.304mm) in Ethanol solvent, while when we used the Pure Water as a solvent, we found that the best quantum fluorescence yield is (0.63) at (0.18mm) thickness of the sample.