

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

عنوان :

بررسی اثر شبکه پلیمری آبدوست بر روی رفتار

تجمعی رنگینه‌های لیزری

دانشجو:

فاطمه خادم کلان

اساتید راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

دکتر محمدصادق ذاکر حمیدی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

دی ماه ۱۳۹۱

تقدیم به...

پیشگاه مقدس ولی عصر (عج)، شهدا، صدیقین، پرچمداران ولایت و همه پویندگان طریق عشق و روان پاک پدرم که به
من آموخت چگونه زیستن را و امیدوارم نتیجه‌ی این تحقیق و خدمت به خلق باعث شادی روح بلندش شود و
ماددلسوزم که دریایی از ایثار و صبر است و دعای خالصانه‌اش بدرقه‌ی راهم هست و برادران عزیزم و خواهر مهربانم
که همواره حامی و پشتیبانم هستند.

تشکر و قدردانی

خداوند متعال را شاکرم که بانزول اولین آیه بر پیامبر اُمّی خویش در باب خواندن قدر علم را به بشر فغاند و بر این بنده‌ی حقیر توفیق داد که در پناه او و توسل به معصومین (ع)، توانستم این پژوهش را به پایان برسانم.

بر خود واجب می‌دانم از اساتید راهنمای بزرگوارم آقایان دکتر محمد صادق ذاکر حمیدی و دکتر حسین نیکوفر که بارها بنایابی بی‌دریغ‌شان راه‌گشای مسیرم بودند و بی‌شک بدون کمک و حمایت ایشان این پروژه به ثمر نمی‌رسید، صمیمانه تشکر کنم.

از هیئت محترم داوران سرکار خانم دکتر موسوی و آقای دکتر نصر که زحمت داوری این پایان‌نامه را تقبل فرمودند، سپاسگزارم.

از زحمات ناظر محترم تحصیلات تکمیلی آقای دکتر بهرام بهرامیان قدردانی می‌کنم.

از مسئولین محترم پژوهشگاه‌های فیزیک کاربردی و ستاره‌شناسی دانشگاه تبریز، بخصوص آقای مهندس قنبرزاده (مدیر آزمایشگاه)، کمال تشکر را دارم.

به‌خین از آقای ارسلان کریمی که مراد پیش‌بردار این پژوهش‌یاری نمودند، سپاسگزارم.

از خداوند منان برای کلیه‌ی این عزیزان سعادت و عاقبت به خیری مسئلت دارم.

چکیده

کارایی بالای رنگینه‌های لیزری نیازمند شدت‌های گسیل بالایی از آنها می‌باشد. برای این منظور به غلظت بالای آنها در حلال‌های مربوطه نیاز است؛ که از طرفی افزایش غلظت رنگینه با مشکل افزایش تجمع مولکولی و کاهش بازدهی کوانتومی رنگینه روبرو می‌شود. در این تحقیق برای برطرف سازی این محدودیت، محیط پلیمری هیدروژلی با اندازه‌های متفاوت حفره برای کنترل برهم‌کنش های پلیمر-رنگینه و همچنین تجمع رنگینه-رنگینه استفاده شده است. بدین منظور با کپسوله کردن رنگینه‌ها در پلیمر، تجمع، کاهش یافته و امکان افزایش غلظت جهت دستیابی به کارایی بالا فراهم می‌گردد. در این تحقیق اثر بالا را از طریق اسپکتروسکوپی جذبی و نشری به طور تجربی مورد بررسی قرار داده‌ایم. طیف‌های جذبی رنگینه‌های متیلن‌بلو و تایونین با غلظت‌های مختلف در محیط‌های آبی و پلیمری در طی زمان‌های مختلف ثبت شده است. تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی نشان می‌دهد که استفاده از محیط‌های پلیمری در کاهش تجمع مولکولی و افزایش شدت فلوئورسانسی رنگینه‌های تیازین نقش کلیدی دارد.

واژه‌های کلیدی: تجمع رنگینه، تئوری اکسایتونی کاشا، پلیمرهای آبدوست، اسپکتروسکوپی

جذبی، رنگینه‌های تیازین و برهم‌کنش‌های میزبان - میهمان

مقالات مستخرج از این پایان نامه که در پانزدهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران در دانشگاه

تهران شهریور ۱۳۹۱ ارائه شده است:

1. Hydrophilic gel composition effect on the molecular association and spectroscopic behavior of Methylene blue.
2. Effect of poly-HEMA hydrophilic gel matrix on photo-physical behavior of Thionine

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه و تئوری

۲	مقدمه.....
۴	۱-۱ تاریخچه رنگینه‌ها.....
۵	۲-۱ رنگینه و رنگدانه.....
۵	۱-۲-۱ دسته‌بندی رنگینه‌ها.....
۷	۲-۲-۱ کروموفور(رنگساز).....
۷	۱-۲-۲-۱ رنگسازهای مستقل.....
۸	۲-۲-۲-۱ رنگسازهای وابسته.....
۸	۳-۲-۱ اکسوکروم (رنگ‌یار).....
۹	۴-۲-۱ رنگینه‌های تیاژین.....
۱۱	۳-۱ پلیمر.....
۱۲	۱-۳-۱ طبقه‌بندی پلیمرها بر اساس خواص فیزیکی.....
۱۲	۴-۱ هیدروژل.....
۱۴	۱-۴-۱ طبقه‌بندی هیدروژل‌ها.....
۱۴	۱-۱-۴-۱ براساس طبیعت گروه‌های جانبی.....
۱۵	۲-۱-۴-۱ براساس ساختار فیزیکی.....
۱۵	۳-۱-۴-۱ هیدروژل‌های حساس به محیط.....
۱۷	۲-۴-۱ پیوندهای عرضی.....
۱۸	۱-۲-۴-۱ روش‌های شبکه‌ای کردن پلیمرها.....
۲۱	۳-۴-۱ مونومرهای مورد استفاده برای سنتز هیدروژل‌های دارویی.....
۲۲	۴-۴-۱ اندازه‌گیری تورم.....
۲۳	۵-۴-۱ عوامل موثر در تورم هیدروژل‌ها.....
۲۳	۶-۴-۱ خواص مکانیکی.....
۲۴	۷-۴-۱ کاربردهای هیدروژل‌ها.....
۲۶	۵-۱ آکريل‌آميد.....
۲۷	۱-۵-۱ ساختار شیمیایی آکريل‌آميد.....

۲۷.....	۱-۵-۲ ژل پلی آکریل آمید.....
۲۸.....	۱-۵-۳ کاربردهای پلی آکریل آمید.....
۲۹.....	۱-۶-۱ انحلال.....
۳۰.....	۱-۶-۱ دسته بندی حلال ها.....
۳۰.....	۱-۶-۱-۱ حلال های غیر قطبی.....
۳۰.....	۱-۶-۱-۲ حلال های قطبی پروتون دار (پروتیک).....
۳۱.....	۱-۶-۱-۳ حلال های قطبی بدون پروتون (آپروتیک).....
۳۱.....	۱-۶-۲ نیروهای بین مولکولی.....
۳۲.....	۱-۶-۲-۱ نیروهای دوقطبی-دوقطبی (گیسوم).....
۳۳.....	۱-۶-۲-۲ نیروهای دوقطبی - دوقطبی القایی.....
۳۳.....	۱-۶-۲-۳ نیروهای دوقطبی القایی لحظه ای (لاندن).....
۳۴.....	۱-۶-۲-۴ پیوند هیدروژنی.....
۳۵.....	۱-۶-۲-۵ برهمکنش های حلال گریز.....
۳۶.....	۱-۷-۱ تجمع مولکولی و تئوری اکسایتون.....
۳۷.....	۱-۷-۱ تئوری اکسایتون مولکولی.....
۴۰.....	۱-۷-۲ تقریب ساختار دimer.....
۴۰.....	۱-۷-۲-۱ دimer ساندویچی.....
۴۱.....	۱-۷-۲-۲ دimer سربه دم.....
۴۲.....	۱-۷-۲-۳ دimer مورب.....
۴۳.....	۱-۸ جذب و نشر تابش.....
۴۶.....	۱-۹ طیف سنجی جذبی.....
۴۷.....	۱-۹-۱ محدودیت های قانون بیر.....
۴۷.....	۱-۹-۲ محدودیت های واقعی قانون بیر.....
۴۸.....	۱-۹-۳ انحرافات شیمیایی.....
۴۸.....	۱-۱۰ برانگیختگی الکترونی.....
۴۹.....	۱-۱۱ اثر حلال بر طیف های جذبی.....
۵۱.....	۱-۱۲ اثر حلال بر طیف های گسیلی (فلوئورسانسی).....

فصل دوم: بخش تجربی

۵۴.....	۱-۲ مواد.....
۵۴.....	۱-۱-۲ مواد میهمان.....

۵۵.....	۲-۱-۲ مواد میزبان.....
۵۶.....	۱-۲-۱-۲ حلال همسانگرد.....
۵۶.....	۲-۲-۱-۲ میزبان پلیمری.....
۵۸.....	۲-۲ دستگاه ها و وسایل مورد استفاده.....
۵۸.....	۳-۲ سنتز پلیمر.....
۵۹.....	۱-۳-۲ سنتز هیدروژل آکریل آمید و بیس آکریل آمید.....
۶۰.....	۲-۳-۲ تهیه محلول های پلیمر.....
۶۰.....	۳-۳-۲ آماده کردن سل پلیمر.....
۶۱.....	۴-۳-۲ تهیه پلیمر.....
۶۲.....	۴-۲ آماده کردن محلول های رنگینه.....
۶۲.....	۵-۲ طیف سنجی.....
۶۲.....	۱-۵-۲ نحوه طیف گیری از نمونه محلول آبی رنگینه.....
۶۲.....	۲-۵-۲ نحوه طیف گیری از نمونه پلیمری.....
۶۳.....	۳-۵-۲ نحوه ی طیف گیری فلوئورسانس از نمونه ها.....
۶۳.....	۶-۲ نرم افزارهای مورد استفاده برای آنالیز داده های طیفی.....
۶۳.....	۷-۲ اصول محاسبه ثابت تعادل.....
۶۴.....	۱-۷-۲ روش فیت خطی.....
۶۵.....	۸-۲ محاسبه پارامترهای اکسایتونی از روی منحنی های طیف جذبی.....

فصل سوم: نتایج تجربی

۷۱.....	۱-۳ رنگینه ی یونی متیلن بلو در محیط آبی و هیدروژلی.....
۷۱.....	۱-۱-۳ رنگینه ی متیلن بلو در محیط آبی.....
۷۳.....	۲-۱-۳ رنگینه ی متیلن بلو در محیط هیدروژلی.....
۷۳.....	۱-۲-۱-۳ رنگینه ی متیلن بلو در محیط پلیمری پلی همای آکریل آمید ۱۰٪.....
۷۷.....	۲-۲-۱-۳ رنگینه ی متیلن بلو در محیط پلیمری پلی همای آکریل آمید ۲۰٪.....
۸۱.....	۳-۲-۱-۳ رنگینه ی متیلن بلو در محیط پلیمری پلی همای آکریل آمید ۳۰٪.....
۸۵.....	۴-۲-۱-۳ رنگینه ی متیلن بلو در محیط پلیمری پلی همای آکریل آمید ۴۰٪.....

۲-۳ رنگینه‌ی یونی تاینین در محیط آبی و هیدروژلی.....	۸۹
۱-۲-۳ رنگینه‌ی تاینین در محیط آبی.....	۸۹
۲-۲-۳ رنگینه‌ی تاینین در محیط هیدروژلی.....	۹۰
۱-۲-۲-۳ رنگینه‌ی تاینین در محیط پلیمری پلی‌همای آکریل‌آمید ۱۰٪.....	۹۰
۲-۲-۲-۳ رنگینه‌ی تاینین در محیط پلیمری پلی‌همای آکریل‌آمید ۲۰٪.....	۹۴
۳-۲-۲-۳ رنگینه‌ی تاینین در محیط پلیمری پلی‌همای آکریل‌آمید ۳۰٪.....	۹۸
۴-۲-۲-۳ رنگینه‌ی تاینین در محیط پلیمری پلی‌همای آکریل‌آمید ۴۰٪.....	۱۰۲

فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری

۱-۴ طیف‌های جذبی رنگینه‌های تیاژین در محیط آبی و هیدروژلی.....	۱۱۰
۲-۴ تاثیر غلظت‌های مختلف پلیمر بر تجمع رنگینه‌های تیاژین.....	۱۱۲
۳-۴ اثر زمان خيساندن بر رفتار تجمعی رنگینه‌های تیاژین.....	۱۱۵
۴-۴ بررسی نتایج حاصل از مشاهده طیف‌های نشری رنگینه‌ها.....	۱۱۷
۵-۴ نتیجه‌گیری کلی.....	۱۱۹
پیشنهادات.....	۱۲۱
پیوست.....	۱۲۲
منابع.....	۱۲۳

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) ساختار رنگینه‌های تiazین (a) تایونین، (b) متیلن بلو، (c) آژئور A ، (d) آژئور B و (e) آژئور C.....	۱۰
شکل (۲-۱) پلیمرهای (الف) خطی، (ب) شاخه‌ای، (ج) شبکه‌ای.....	۱۱
شکل (۳-۱) طرحی از (الف) حالت تورم و (ب) حالت تراکم در هیدروژل‌ها و (ج) عبور حل شونده از میان شبکه‌ی پلیمر.....	۱۶
شکل (۴-۱) تصویری از پیوندهای عرضی هیدروژل‌ها، (الف) پیوندهای عرضی کووالانسی با گروه‌های چهار عاملی، (ب) پیوندهای چندتایی، (ج) پیچ‌خوردگی‌های مولکولی.....	۱۷
شکل (۵-۱) ناکامی‌ها در تشکیل پیوندهای عرضی.....	۱۸
شکل (۶-۱) نمای کلی از تشکیل پیوند عرضی پلیمری.....	۱۹
شکل (۷-۱) حلال‌پوشی کاتیون و آنیون توسط مولکول آب.....	۳۱
شکل (۸-۱) آرایش‌های سربهدم و پادموازی دو مولکول دوقطبی.....	۳۲
شکل (۹-۱) ترازهای انرژی حالت مربوط به دایمر ساندویچی و مونومر و وضعیت قرار گرفتن مونومرها نسبت به هم.....	۴۰
شکل (۱۰-۱) ترازهای انرژی حالت مربوط به دایمر سربهدم و مونومر و وضعیت قرار گرفتن مونومرها نسبت به هم.....	۴۲
شکل (۱۱-۱) ترازهای انرژی دایمر در وضعیت واقعی و مونومر و زاویه‌ی بین مونومرها. f' و f'' قدرت نوسانگر می‌باشند.....	۴۲
شکل (۱۲-۱) فرآیندهای جذب و نشر بین حالت‌های m و n.....	۴۴
شکل (۱۳-۱) اوربیتال مولکولی π و π^* ، در اتیلن.....	۴۶
شکل (۱۴-۱) ترازهای انرژی الکترونی و انتقالات.....	۴۹
شکل (۱۵-۱) اثر بازآرایی مولکولی و الکترونی در پدیده‌ی فلوئورسانس.....	۵۰

- شکل (۱-۲) کوپلیمریزاسیون آکریل آمید با N و N- متیلن بیس آکریل آمید و ساختار هیدروژل آکریل آمید سنتز شده..... ۵۷
- شکل (۲-۲) زوایای موجود در دیمر مورب..... ۶۶
- شکل (۳-۲) نمایش کلی از پارامترهای اکسایتونی و تغییر نوع تجمع با تغییر آن پارامترها..... ۶۶
- شکل (۴-۲) طرح کلی تجزیه طیف اصلی به دو شکل گاوسی..... ۶۷
- شکل (۵-۲) طیف مونومر و دیمر نوع H و J حاصل از آنالیز طیف جذبی..... ۶۸
- شکل (۶-۲) فاصله بین کروموفورها در دیمر (الف) نوع H و (ب) نوع J..... ۶۹
- شکل (۱-۳) طیف‌های جذبی رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط آبی با غلظت متفاوت رنگینه..... ۷۲
- شکل (۲-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-4} مولار و پلیمر ۱۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه..... ۷۳
- شکل (۳-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۱۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه..... ۷۴
- شکل (۴-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۱۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه..... ۷۴
- شکل (۵-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-4} مولار و پلیمر ۲۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه..... ۷۸
- شکل (۶-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۲۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه..... ۷۸
- شکل (۷-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۲۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه..... ۷۹
- شکل (۸-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-4} مولار و پلیمر ۳۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه..... ۸۲
- شکل (۹-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۳۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه..... ۸۲

دقیقه.....	۸۲
شکل (۱۰-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۳۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه.....	۸۳
شکل (۱۱-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-4} مولار و پلیمر ۴۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه.....	۸۵
شکل (۱۲-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 5×10^{-5} و پلیمر ۴۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه.....	۸۶
شکل (۱۳-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۴۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه.....	۸۶
شکل (۱۴-۳) طیف‌های جذبی رنگینه‌ی تایونین در محیط آبی با غلظت‌های متفاوت رنگینه.....	۸۹
شکل (۱۵-۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 2×10^{-4} و پلیمر ۱۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه.....	۹۱
شکل (۱۶-۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۱۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه.....	۹۱
شکل (۱۷-۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۱۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه.....	۹۲
شکل (۱۸-۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 2×10^{-4} مولار و پلیمر ۲۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه.....	۹۵
شکل (۱۹-۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۲۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه.....	۹۵
شکل (۲۰-۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۲۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه.....	۹۶
شکل (۲۱-۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 2×10^{-4} مولار و پلیمر ۳۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه.....	۹۸

شکل (۲۲-۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۳۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه..... ۹۸

شکل (۲۳-۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۳۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه..... ۹۹

شکل (۲۴-۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 2×10^{-4} مولار و پلیمر ۴۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه..... ۱۰۲

شکل (۲۵-۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۴۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه..... ۱۰۳

شکل (۲۶-۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۴۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه..... ۱۰۳

شکل (۱-۴) طیف‌های جذبی نرمال شده‌ی (الف) متیلن‌بلو و (ب) تایونین در محیط آبی و هیدروژلی (۱۰٪ تا ۴۰٪) با غلظت 5×10^{-5} مولار..... ۱۱۱

شکل (۲-۴) طیف‌های جذبی مرئی نرمال‌شده‌ی متیلن‌بلو و تایونین در آب و هیدروژل پلی‌هما در زمانهای مختلف..... ۱۱۶

شکل (۳-۴) طیف‌های گسیلی رنگینه‌ی (الف) متیلن‌بلو و (ب) تایونین در محیط هیدروژلی با درصدهای مختلف و محیط آب..... ۱۱۸

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱) نام و نماد شیمیایی برخی کروموفورهای مهم.....	۷
جدول (۲-۱) نام و نماد شیمیایی اکسوکروم‌ها.....	۹
جدول (۳-۱) مونومرهای رایج به کار رفته در تهیه‌ی هیدروژل‌ها جهت کاربردهای دارویی.....	۲۲
جدول (۴-۱) ویژگی‌های شیمیایی آکریل‌آمید.....	۲۷
جدول (۱-۲) مشخصات رنگینه‌های استفاده شده.....	۵۴
جدول (۲-۲) مشخصات حلال آب.....	۵۶
جدول (۳-۲) مواد مورد استفاده در سنتز پلیمر.....	۶۰
جدول (۴-۲) مقدار و ترتیب مواد اولیه در سنتز پلیمر.....	۶۱
جدول (۱-۳) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط پلیمری ۱۰٪ و آب.....	۷۶
جدول (۲-۳) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط پلیمری ۲۰٪ و آب.....	۸۰
جدول (۳-۳) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط آب و پلیمری ۳۰٪.....	۸۴
جدول (۴-۳) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط آب و پلیمری ۴۰٪.....	۸۸
جدول (۵-۳) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری ۱۰٪ و آب.....	۹۳
جدول (۶-۳) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری ۲۰٪ و آب.....	۹۷
جدول (۷-۳) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری ۳۰٪ و آب.....	۱۰۱
جدول (۸-۳) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری ۴۰٪ و آب.....	۱۰۵
جدول (۱-۴) تاثیر غلظت‌های مختلف پلیمر بر تجمع رنگینه‌ی متیلن‌بلو.....	۱۱۳
جدول (۲-۴) تاثیر غلظت‌های مختلف پلیمر بر تجمع رنگینه‌ی تایونین.....	۱۱۴

علائم اختصاری

PHEMA	Poly (2-hydroxy ethyl methacrylate)
PAAM	پلی آکریل آمید متاکریلات
MB	متیلن بلو
TH	تایونین
PMMA	پلی متیل متاکریلات
پلی هما	پلیمر حاوی گروه‌های هیدروکسی

فصل اول

مقدمه و تئوری

مقدمه

رفتار فوتوفیزیکی رنگینه^۱ی حل شده در حلال به ماهیت محیط آن مثل اثر حلال و ویژگی‌های طیفی مولکول‌های حل‌شونده بستگی دارد. اثر حلال نیز به ماهیت و درجه‌ی برهم‌کنش‌های حلال-رنگینه وابسته است. نوع حلال به طور قابل ملاحظه‌ای روی خواص تجمعی رنگینه‌های یونی تاثیرگذار می‌باشد. رنگینه‌های یونی، دسته مهمی از ترکیبات آلی هستند که کاربردهای متنوع علمی و صنعتی دارند. مولکول‌های رنگینه در محلول‌های غلیظ تجمع می‌یابند قدرت این تجمع مولکولی به عوامل مختلفی بستگی دارد که این عوامل عبارتند از: ساختار و غلظت رنگینه، دما، نوع حلال و غیره [۱].

یکی از مهمترین موضوعات در لیزرهای رنگینه‌ای کنترل تجمع رنگینه‌های لیزری می‌باشند. رنگینه‌های لیزری یونی به آسانی می‌توانند در محلول‌ها تجمع یابند و این تجمع مولکولی باعث کم شدن فلوئورسانس می‌شود که در نتیجه توانایی لیزردهی سیستم‌های لیزرهای رنگینه‌ای را کاهش می‌دهد. این فرایند کم شدن، بیشتر به دلیل انتقال انرژی بین مونومرها در فرم تجمعی مولکول‌های رنگینه می‌باشد [۲-۶]. رنگینه‌های لیزری می‌توانند به عنوان محیط فعال در لیزرهای رنگی قابل تنظیم مورد استفاده قرار گیرند. از آنجایی که خروجی این لیزرها وابستگی شدیدی به شدت فلوئورسانسی رنگینه در حلال آن دارد، لذا سعی پژوهشگران در دستیابی به شدت‌های بالای فلوئورسانسی در این مواد بوده است. برای این منظور سه راه حل اساسی پیشنهاد شده است:

- استفاده از رنگینه‌های با بازده گسیلی بالا

- استفاده از غلظت بالای رنگینه در محلول

- افزایش راندمان انتقال تک‌گانه به تک‌گانه^۲

در استفاده از روش دوم، افزایش غلظت رنگینه در محلول با مشکل افزایش تجمع مولکولی رنگینه در محلول روبرو بوده که سبب کاهش بازده کوانتومی رنگینه می‌شود. برای حل این مشکل

۱- Dye

۲- Singlet-Singlet

روش‌های مختلفی به کار رفته که یکی از آنها استفاده از محیط‌های پلیمری است. خواص منحصر به فرد پلیمرها محققان را بر آن داشته است تا برای رسیدن به کاربردهای جدید این مواد، به بررسی دقیق‌تر این مواد بپردازند. از آنجا که پلیمرها، ساختارهای همسانگرد و ناهمسانگرد با رفتار مکانیکی و خواص فیزیکی متفاوتی دارند، مورد توجه بسیاری از محققان واقع شده‌اند [۷].

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی با پیوند عرضی هستند که با جذب آب یا سایر حلال‌های قطبی، حجم آنها به بیش از صد برابر افزایش پیدا می‌کند [۸-۱۱]. هیدروژل‌ها ترکیبات آبدوست هستند که به خاطر وجود گروه‌های آبدوست و اندازه بزرگ مولکول‌های آنها غیر قابل حل در آب می‌باشند. هنگامی که هیدروژل‌ها با محلول‌هایی که شامل آب باشند تماس برقرار کنند مقدار زیادی از آب را جذب کرده و متورم می‌شوند [۱۱-۱۳]. هیدروژل‌ها نسبت به محیط اطرافشان واکنش نشان داده و تاثیر متفاوتی بر روی ساختار و دیگر خواص ماده‌ی حل‌شده از قبیل رفتار فوتوفیزیکی نشان می‌دهند. خواص جذبی رنگینه‌ها با محیط هیدروژلی تحت تاثیر قرار می‌گیرد [۱].

امروزه محیط پلیمرها و اثر این محیط بر روی رفتار مواد اضافه شده در آن، به علت پدید آوردن رفتارهای جدید در مولکول‌های میهمان مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۴]. بررسی‌های صورت گرفته نشان دهنده‌ی وجود ساختارهای انعطاف‌پذیر و محکم در محیط پلیمرها می‌باشد. این ساختارها، شبکه‌های مولکولی با رفتار فیزیکی منحصر به فرد هستند. وجود چنین ساختارهایی، محیط حلالی متفاوت از دیگر گونه‌های حلالی را برای میهمان‌های محیط پلیمری به وجود آورده‌اند [۱۵ و ۱۶]. اخیراً پلیمرهای هیدروژلی به طور گسترده در صنایع و علوم مختلف از قبیل: تصفیه آب و تصفیه فلزات سنگین و حذف آلاینده‌های آن، علم زیست دارویی، سنسورهای زیست محیطی، زیست فناوری، داروسازی و آزادسازی کنترل شده داروها مورد استفاده قرار گرفته است [۱۶-۲۱].

یکی از روش‌های دستیابی به اطلاعات مورد نیاز در مورد محیط‌های پلیمری و آبی بررسی رفتارهای طیف‌نمایی این مواد است. این بررسی با استفاده از تکنیک‌های متعددی از جمله

طیف‌سنجی جذبی مرئی و فرابنفش، در محدوده‌ی طول‌موجی مرئی و فرابنفش و گسیلی (فلوئورسانسی) صورت می‌گیرد.

در این تحقیق خواص تجمعی رنگینه‌های کاتیونی تایونین و متیلن‌بلو در محیط پلیمری هیدروژل و محیط آبی با استفاده از بررسی طیف‌های جذبی و نشری انجام گرفته است. هدف کاهش تجمع رنگینه‌ها و تغییر برهم‌کنش‌های رنگینه-رنگینه می‌باشد و موارد زیر مورد مطالعه قرار گرفته است:

۱- اثر متقابل برهم‌کنش‌های محیط پلیمری با رنگینه‌های یونی

۲- اثر غلظت محیط پلیمری بر تجمع رنگینه‌ها

۳- اثر ساختار محیط پلیمری بر ساختار تجمعی رنگینه‌ها

۱-۱ تاریخچه رنگینه‌ها

تا قبل از قرن نوزدهم رنگینه‌های مورد استفاده اکثراً منبع گیاهی و به ندرت منبع حیوانی داشتند. قدیمی‌ترین رنگینه‌ی شناخته شده، ایندیگو^۱ (نیل) می‌باشد که از درخت محلی آسیایی ایندیگوفراتینکتوریا^۲ به دست آمده است [۲۲]. استفاده بشر از رنگینه‌ها به بیش از ۵۰۰۰ سال پیش بر می‌گردد. بشر ابتدایی تمام این رنگینه‌ها را از منابع طبیعی در دسترس تهیه می‌کرد و نام‌گذاری‌هایی براساس محل استخراج و رنگ ایجاد شده توسط رنگینه انجام می‌داد [۲۳]. نیاز جوامع بشری به رنگینه‌ها و تنوع پایین رنگینه‌های طبیعی باعث شد تا بشر به سنتز این مواد بپردازد. اولین رنگینه سنتزی در سال ۱۸۵۶ توسط ویلیام هنری پرکین سنتز شد [۲۴]. امروزه بسیاری از رنگینه‌ها و رنگدانه‌ها سنتز شده و مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله مزایای رنگینه‌های سنتزی نسبت به رنگینه‌های طبیعی می‌توان به قیمت پایین، خلوص بالا، تنوع و راحتی کاربرد اشاره کرد [۲۴].

۱- Indigo

۲- Indigoferatinctoria

۱-۲ رنگینه و رنگدانه^۱

برخی از مواد شیمیایی بخشی از طیف نور سفید را جذب و بخشی را از خود عبور یا انعکاس می‌دهند و رنگ به خصوصی به خود می‌گیرند که به عنوان مشخصه‌ای از آنها یاد می‌شود. ترکیبات آلی از گروه‌های عمده مواد رنگی می‌باشند. تعداد زیادی از ترکیبات آلی که در ساختار شیمیایی خود کربن، اکسیژن و نیتروژن دارند، بی‌رنگ‌اند و برخی از این ترکیبات با همان عناصر ذکر شده رنگی هستند. تحقیقات بر روی ساختمان چنین ترکیباتی بیانگر وجود رابطه‌ای نزدیک بین رنگ و ساختار شیمیایی آنها می‌باشد [۲۵].

رنگینه‌ها و رنگدانه‌ها ایجادکننده‌ی رنگ در مواد هستند. برای استفاده از رنگینه‌ها محلول آنها به کار می‌رود چون اغلب در حلال‌های معمولی حل می‌شوند در حالیکه رنگدانه‌ها در حلال‌های معمولی حل نمی‌شوند و به صورت پودری در مواد روغنی مخلوط شده و بر روی سطوح کشیده می‌شوند [۲۳ و ۲۴].

۱-۱-۱ دسته‌بندی رنگینه‌ها

رنگینه‌ها در حالت کلی بر دو اساس زیر تقسیم‌بندی می‌شوند:

۱- ساختار شیمیایی

۲- کاربرد

تقسیم‌بندی بر اساس ساختار شیمیایی رنگینه (گروه‌های رنگساز) دقیق‌ترین نوع دسته‌بندی بوده و بیشتر توسط شیمیدانان صورت می‌گیرد. آزو^۲، آنتراکینون^۳ و فتالوسیانین^۴ مثال‌هایی از این دسته‌اند. دسته‌بندی بر اساس کاربرد بیشتر توسط مصرف‌کنندگان رنگینه که در صنعت با آن سر و

۱- Pigment

۲- Azo

۳- Anthraquinone

۴- Phthalocyanine

کار دارند، صورت می‌گیرد. در این مورد می‌توان به رنگینه‌های مورد استفاده برای رنگریزی مواد پلی استری اشاره کرد. البته در برخی موارد هر دو نوع دسته‌بندی به صورت ترکیبی به کار می‌رود [۲۶-۲۷].

رنگینه‌ها در صنایع و تحقیقات به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان مثال، این ترکیبات در پزشکی، الکترونیک، نمایشگرهای بلورمایع (LCD)^۱ و دیودهای نورگسیل آلی (OLED)^۲ و چاپگرها کاربرد دارند [۲۸-۲۹].

رنگینه‌ها در دسته‌بندی براساس استفاده و کاربرد به چند نوع تقسیم می‌شوند: [۳۰-۳۱]

۱- واکنشی^۳: این رنگینه‌ها در تماس با مواد دیگر اطراف خود پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند. این مواد، ساختار شیمیایی ساده‌ای دارند و همچنین از طیف جذبی باریک و رنگ درخشان‌تری برخوردارند.

۲- پاشیده^۴ و حلالی: رنگینه‌های غیریونی که در آب نامحلول‌اند.

۳- مستقیم^۵ و اسیدی: رنگینه‌هایی با ساختار یونی و محلول در آب می‌باشند.

۴- خمره‌ای^۶: این دسته از رنگینه‌ها در آب غیر قابل حل می‌باشند.

۵- کاتیونی: رنگینه‌های کاتیونی در آب محلول‌اند و بیشتر شامل رنگینه‌های تیاژین و سیانین می‌باشند. از این ترکیبات در فعالیتهای بیولوژیکی و به طور عمده در پزشکی استفاده می‌شود.

لازم به ذکر است که بین ماده رنگی و رنگینه تفاوت اساسی وجود دارد. رنگینه ماده‌ای است که علاوه بر داشتن رنگ، از خاصیت ارتباط دهنده با مواد دیگر نیز برخوردار است و این به خاطر تمایل ویژه‌ای است که بین ماده رنگ دهنده و ماده میهمان وجود دارد. با غوطه‌ور کردن یک جسم داخل

۱- Liquid Crystal Diode

۲- Organic Light Emitting Diode

۳- Reactive

۴- Disperse

۵- Direct

۶- Vat

محلولی رنگی، می‌توان آن را رنگی کرد در حالیکه اگر مایع غلیظ نباشد در نهایت تمام رنگ خود را از دست خواهد داد. از طرفی رنگینه‌ها از ضریب جذب مولی بالایی برخوردارند در صورتی که در مورد مواد رنگی این قضیه الزامی نمی‌باشد [۲۵].

۲-۲-۱ کروموفور(رنگساز)

تمام ترکیبات آلی رنگی، شامل گروه‌های رنگساز اشباع نشده‌ی خاصی هستند که عامل رنگ در آنها می‌باشد. ویت^۱ این گروه‌ها را کروموفور^۲ نامید [۳۲]. به عبارتی کروموفورها گروه‌هایی از اتم‌ها هستند که دارای الکترون‌های π می‌باشند که با جذب نور از حالت پایه به حالت برانگیخته رفته و رنگ تولید می‌کنند [۳۳]. طبق نظریه ویت یک رنگینه از دو قسمت کروموفور و اکسوکروم^۳ تشکیل شده است [۳۲]. حضور کروموفور در ماده باعث ایجاد رنگ شدید ماده می‌شود ولی این شرط کافی برای رنگینه بودن نمی‌باشد. نام و نماد شیمیایی چند کروموفور مهم در جدول (۱-۱) آمده است.

جدول (۱-۱) نام و نماد شیمیایی برخی کروموفورهای مهم [۳۴]

-N=O	نیتروزو	-N=N-NH-	آزیمینو	C=O	کربونیل
=C=S	تیوکربونیل	-N=NO	آزوکسی	NO ₂	نیترو
-N=N-	آزو	-C=C-	اتیلن	H-C=N-	آزومتین

رنگسازها به دو نوع مستقل و وابسته تقسیم می‌شوند.

۱-۲-۲-۱ رنگسازهای مستقل

در این نوع از رنگسازها فقط یک گروه رنگسازی برای رنگی کردن ترکیب کافی است. این نوع

۱- Wite

۲- Chromophore

۳- Auxochrome

رنگینه‌ها دارای یک گروه آزو ($-N=N-$) می‌باشند. این مواد می‌توانند شامل دو گروه (دی آزو)، سه گروه (تری آزو) و چهار گروه (تترا آزو) باشند. گروه آزویی خود به دو گروه متصل است که حداقل یک یا هر دوی آنها آروماتیک هستند [۳۵].

۱-۲-۲-۲ رنگسازهای وابسته

در این نوع از رنگسازها بیش از یک گروه رنگسازی برای رنگی کردن ترکیب نیاز است؛ مانند کربونیل و انیلین. به عنوان مثال استون با یک گروه کربونیل بی‌رنگ است درحالی‌که دی استیل با دارا بودن دو گروه کربونیل زرد رنگ است. نمونه دیگر گروه $C=C$ است که به تنهایی بی‌رنگ است ولی گروه‌های مزدوج $C=C$ می‌توانند رنگ ایجاد کنند [۳۵].

۱-۲-۳ اکسوکروم (رنگ یار)

اکسوکروم‌ها گروه‌هایی هستند که توسط برهم‌کنش جفت الکترون غیرپیوندی اتم‌های اکسیژن و نیتروژنی خود با الکترون‌های π حلقه آروماتیک، تمایل به افزایش تشدید دارند. این افزایش رزونانس، شدت جذب نور را افزایش داده و موجب شدت بیشتر رنگ می‌شوند [۳۳]. گروه‌های اکسوکروم تا وقتی بدون کروموفوراند به ترکیب رنگ نمی‌دهند؛ ولی در حضور کروموفور باعث غلیظ‌تر شدن رنگ آن می‌شوند. به عنوان مثال، بنزن (بدون کروموفور) بی‌رنگ است، نیتروبنزن، دارای کروموفور نیترو زرد رنگ است و P- نیترو آنیلین (دارای کروموفور نیترو و اکسوکروم آمینو) زرد پر رنگ می‌باشد [۳۳]. در جدول (۱-۲) نام و نماد شیمیایی اکسوکروم‌های مهم ارائه شده است.

جدول (۲-۱) نام و نماد شیمیایی اکسوکرومها [۳۴]

نام	نماد شیمیایی	نام	نماد شیمیایی
متیل آمینو	-NHCH ₃	آمینو	-NH ₂
دی متیل آمینو	-N(CH ₃) ₂	هیدروکسی	-OH
اسید سولفونیک	-SO ₃ H	کلرو	-Cl
اسید کربوکسیلیک	-COOH	متیل	-CH ₃
متوکسی	-OCH ₃	سیانو	-CN

۴-۲-۱-۲ رنگینه‌های تیاژین

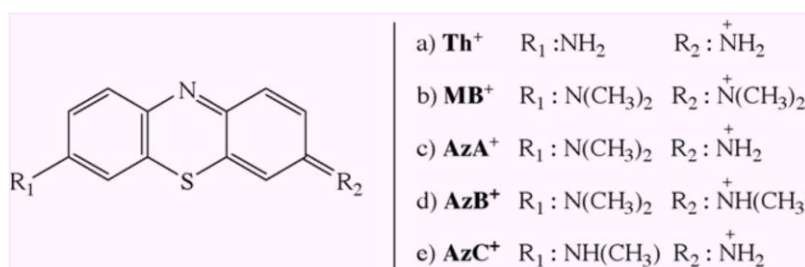
برهم کنش مولکولی که منجر به تجمع می‌شود از مهم‌ترین ویژگی‌های رنگینه‌های آلی در محلول می‌باشد که روی خواص فوتوفیزیکی، انحلال پذیری و رنگ آنها تاثیر گذار است. خودتجمعی رنگینه‌ها که اغلب منجر به خود-فرونشانی^۱ فلئوئورسانس می‌شود، نقش کلیدی در کاربردهای تکنولوژیکی شامل حساس سازی نانو کریستال‌های هالید نقره، فرآیندهای نوری و مواد اپتیکی غیرخطی دارد [۳۵].

تایونین و متیلن‌بلو نماینده رنگینه‌های تیاژین زیرگروه رنگینه‌های کینون - ایمین^۲ هستند. رنگینه‌های تیاژین جزء اولین رنگینه‌های سنتزی می‌باشند. طول موج نشری رنگینه‌های تایونین و متیلن‌بلو بالای ۶۰۰ nm بوده و جابه‌جایی‌های تابشی نسبتاً کوچک (۲۰ nm) دارند. این رنگینه‌ها در آب بهره کوانتومی فلئوئورسانسی معادل ۰/۰۵ یا کمتر دارند و طول عمر فلئوئورسانسی برای این دو رنگینه ۰/۳-۰/۴ ns گزارش شده است. خود تجمعی متیلن‌بلو در محلول آبی پدیده رایجی است که در نتیجه‌ی آن دایمر غیرفلوئورسانسی ایجاد می‌شود [۳۶]. این رنگینه دارای پیک جذبی قوی در محدوده‌ی ۵۵۰-۷۰۰ nm می‌باشد [۳۷].

۱- Self-Quenching

۲- Quinone-Imine

رنگینه‌های تiazin خواص طیفی جالبی در محلول از خود نشان می‌دهند و به طور روزافزون در مطالعات فوتوشیمیایی و فوتوگالوانیک^۱ مورد استفاده قرار می‌گیرند. این رنگینه‌ها اغلب به «آزئورها»^۲ معروف بوده و لاجوردی رنگ می‌باشند. رنگینه‌های تiazin در برابر نور حساسیت قابل توجهی از خود نشان می‌دهند. شکل (۱-۱) ساختار پنج گونه از رنگینه‌های تiazin به نام‌های تایونین، متیلن‌بلو، آزئور A، آزئور B و آزئور C را نشان می‌دهد که با جایگزین کردن هیدروژن‌های متصل به نیتروژن توسط گروه‌های متیل به دست می‌آیند و از لحاظ ساختاری، تعداد گروه‌های آلکیل، آنها را از هم متمایز می‌کند [۳۷ و ۳۵].



شکل (۱-۱) ساختار رنگینه‌های تiazin: (a) تایونین، (b) متیلن‌بلو، (c) آزئور A، (d) آزئور B و (e) آزئور C [۳۵]

رنگینه کاتیونی متیلن‌بلو شامل کروموفورهای قطبی بوده و گروه مهمی از ترکیبات آلی می‌باشد که کاربردهای متنوع علمی و صنعتی دارد. از متیلن‌بلو از زمان‌های نخستین برای رنگریزی ابریشم، چرم، رنگ‌آمیزی پلاستیک، کاغذ و کتان تثبیت شده با جوهر استفاده می‌شود. همچنین در تولید جوهر در صنعت، کپی کردن روزنامه و تهیه‌ی رنگ استخرها به کار می‌رود. از این رنگینه به عنوان آلاینده^۳ در پزشکی، میکروبی‌شناسی و میکروسکوپی استفاده می‌شود [۳۸].

لازم به ذکر است که زیاد قرار گرفتن در معرض متیلن‌بلو موجب افزایش ضربان قلب، شوک، استفراغ، ضعف عضلات دست‌ها و پاها، زردی و بافت مردگی می‌شود. این رنگینه زمانیکه با پوست

۱- Photogalvanic

۲- Azures

۳- Staining

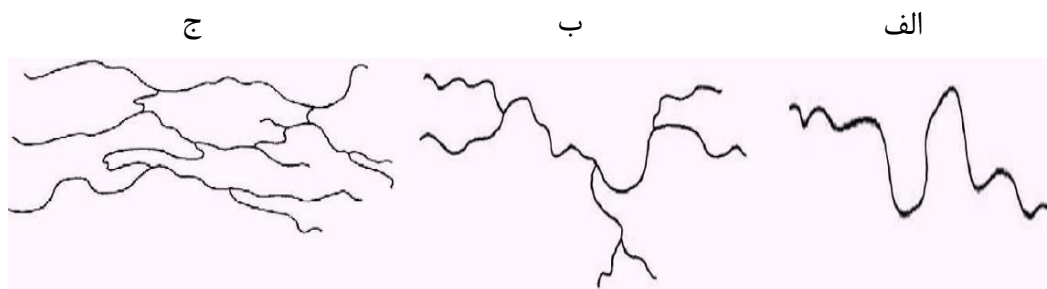
تماس پیدا کند یا تنفس شود خطرات زیادی دارد. در نتیجه قبل از اینکه متیلن بلو و سایر رنگینه‌ها دور ریخته شوند، باید این اثرات زیان بارشان حذف شود [۳۹].

در ادامه‌ی بحث به بررسی محیط‌های حلالی مورد استفاده (میزبان‌ها) در این پروژه می‌پردازیم.

۳-۱ پلیمر

پلیمرها درشت مولکول‌هایی هستند که از تکرار واحدهای ساختاری به نام مونومر یا باقیمانده‌ی مونومر که توسط پیوندهای کووالانسی به هم متصل شده‌اند تشکیل یافته‌اند. وجه تمایز مواد پلیمری از مواد آلی جرم مولکولی بالای آنهاست.

اگر فقط یک مونومر در واکنش شرکت کند درشت مولکول تولید شده را هموپلیمر^۱ گویند، ولی چنانچه در تشکیل پلیمر، دو نوع مونومر مختلف به کار رفته باشند، محصول را کوپلیمر^۲ نامند. در مواقعی که سه نوع مونومر مختلف، عمل پلیمریزاسیون را انجام دهند، نتیجه‌ی عمل یک تری‌پلیمر خواهد بود [۴۰].



شکل (۲-۱) پلیمرهای (الف) خطی، (ب) شاخه‌ای، (ج) شبکه‌ای [۴۱]

مولکول‌های پلیمر می‌توانند به صورت خطی، شاخه‌ای یا شبکه‌ای سه بعدی وجود داشته باشند که در شکل (۲-۱) نشان داده شده‌اند. از ایجاد پیوندهای عرضی در پلیمرهای خطی یا شاخه‌ای پلیمرهای شبکه‌ای می‌تواند به وجود آید.

۱- Homopolymer

۲- Copolymer

۱-۳-۱ طبقه‌بندی پلیمرها بر اساس خواص فیزیکی

۱- ترموپلاستیک‌ها یا ترموپلاست‌ها (گرم‌انرم‌ها)

۲- الاستومرها یا لاستیک‌ها

۳- ترموست‌ها (گرم‌اسخت‌ها)

با توجه به این که در این کار تجربی پلیمری که سنتز کرده و مورد استفاده قرار دادیم از نوع ترموست بود، لذا شرح مختصری در این مورد ارائه می‌شود.

پلیمرهای ترموست از دسته پلیمرهایی هستند که در اثر حرارت نرم نمی‌شوند بلکه با افزایش دما سخت‌تر شده و با بالا رفتن بیشتر دما تجزیه می‌شوند. در واقع عامل شبکه‌ای کننده از ذوب شدن آنها جلوگیری می‌کند. این دسته از پلیمرها به دلیل دارا بودن پیوندهای عرضی، ساختارهای سخت و محکم دارند. استحکام ساختاری این دسته از پلیمرها هم موجب شده که به طور وسیع در تجارت به کار روند.

ترموپلاست‌ها و الاستومرها دارای زنجیرهای مجزا از هم هستند، نیروهای بین زنجیرها ضعیف بوده و حلال‌های آلی می‌توانند نیروهای بین مولکولی را تضعیف‌تر کرده و آنها را سولواته کنند ولی ترموست‌ها به علت داشتن پیوندهای عرضی در هیچ حلالی حل نشده بلکه متورم می‌شوند [۴۰].

۴-۱ هیدروژل

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری آبدوست هستند که مقدار زیادی آب را جذب کرده و در خود حفظ می‌کنند. در شبکه‌های پلیمری گروه‌های آبدوست در محیط آبی آبدار می‌شوند و در نتیجه ساختار هیدروژل تشکیل می‌شود. زمانی که اصطلاح شبکه مورد استفاده قرار می‌گیرد، شبکه‌ای شدن برای اجتناب از حل شدن زنجیرها و قسمت‌های پلیمری آبدوست و جهت جلوگیری از وارد شدن آنها

به داخل فاز محلول باید وجود داشته باشد [۵۲].

هیدروژل‌ها در آب یا مایعات بیولوژیکی متورم می‌شوند. آنها پتانسیل‌های بالقوه‌ای برای حامل‌های درشت مولکول‌های بیوفعال هستند و در حالت متورم‌شان آزادسازی دارو را کنترل می‌کنند [۴۳]. هیدروژل‌ها دارای شبکه‌های کشسان سه بعدی‌اند که فضای درون شبکه‌ای‌شان با آب پر شده است [۴۴]. قسمتی از این آب قویا داخل پلیمر جهش کرده‌اند و باقیمانده به صورت آب آزاد موجود است. بنابراین آب در شبکه‌ی هیدروژل به دو صورت موجود می‌باشد یکی آب پیوندی که به صورت قوی به شبکه‌ی پلیمر از طریق پیوند هیدروژنی متصل می‌باشد و دیگری آب آزاد که از محیط هیدروژل تاثیر نمی‌پذیرد و چون مولکول‌های این نوع آب پیوند هیدروژنی با مولکول‌های پلیمر تشکیل نمی‌دهند، تحرک زیادی دارند [۴۳].

هیدروژل‌ها از هموپلیمرهای آبدوست، کوپلیمرها یا زنجیرهای ماکرومولکولی شبکه‌ای ساخته شده‌اند [۴۵]. این دسته از ترکیبات به دلیل سازگاری خود با محیط زیستی، جهت استفاده در این محیط‌ها مناسب‌اند. حجم زیاد آب در هیدروژل‌ها باعث انعطاف‌پذیری و زیست سازگاری آنها می‌شود. آب فضای حفره‌ی هیدروژل را پر می‌کند و اجازه‌ی پخش انتخابی حل‌شونده را در سرتاسر ماتریکس هیدروژل می‌دهد [۴۶].

به طور کلی پلیمرهای آبدوست زمانیکه به طور فیزیکی یا شیمیایی شبکه‌ای می‌شوند، ساختارهای سه بعدی تشکیل می‌دهند که در آب متورم شده ولی حل نمی‌شوند. وقتی که محتوای آب آنها بین ۲۰ - ۱۰۰ برابر کل وزن‌شان باشد هیدروژل نامیده می‌شوند. زمانی که محتوای آب آنها بالغ بر ۱۰۰ برابر وزن‌شان باشد هیدروژل‌های فوق‌جاذب نامیده می‌شوند. بارزترین ویژگی هیدروژل‌ها توانایی آنها برای متورم شدن در حضور آب و دست کشیدن از جذب آن است [۴۷].

عیب اصلی هیدروژل‌ها قدرت مکانیکی پایین آنها است. برای تقویت ساختارشان، آنها را شبکه‌ای می‌کنند. ترکیبات زیادی مثل فرمالدئید، اپوکسی، دی‌آلدهید و نشاسته وجود دارد که به عنوان عامل

شبکه‌ای کننده به کار می‌روند. رایج‌ترین عامل شبکه‌ای کننده گلو تار آلد هید می‌باشد. گستره‌ی وسیعی از پلیمرهای آبدوست برای تهیه‌ی هیدروژل‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۴۳].

درحالی‌که زیست تخریب‌پذیر بودن هیدروژل‌ها برای کاربردهای زیادی مزیت محسوب می‌شود، پیوندهای تغییرپذیر به طور مکرر وارد ژل‌ها شده‌اند. این پیوندها می‌توانند در زنجیره‌ی پلیمری و یا در پیوندهای عرضی موجود در ژل‌ها، وجود داشته باشند. پیوندهای تغییرپذیر می‌توانند تحت شرایط فیزیولوژیکی یا آنزیمی و یا شیمیایی و در اکثر حالات توسط هیدرولیز شکسته شوند. داشتن کنترل روی پارامترهایی که ویژگی‌های تخریب را تغییر می‌دهند، قابل طراحی می‌باشد. زمانی که هیدروژل‌ها به صورت کاشتنی مورد استفاده قرار می‌گیرند، باید زیست تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار باشند و محصولات حاصل از تخریب باید سمیت کمتری داشته باشد. در حالت کلی، هیدروژل‌ها دارای زیست‌سازگاری خوبی هستند. روش‌های فیزیکی و شیمیایی برای ایجاد هیدروژل‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در ژل‌های شبکه‌ای شده‌ی شیمیایی، بین زنجیرهای پلیمری پیوندهای کووالانسی وجود دارد. درحالی‌که در ژل‌های شبکه‌ای شده‌ی فیزیکی، بین زنجیرهای پلیمری گوناگون برهم‌کنش‌های فیزیکی وجود دارد، و این برهم‌کنش‌ها مانع حل شدن آنها می‌شود [۴۲].

۱-۴-۱ طبقه‌بندی هیدروژل‌ها

۱-۴-۱-۱ براساس طبیعت گروه‌های جانبی

یک روش رایج دسته‌بندی هیدروژل‌ها براساس طبیعت گروه‌های جانبی می‌باشد. ساختار شیمیایی و تعداد این گروه‌های جانبی می‌تواند دقیقاً با انتخاب ماهیت مواد شیمیایی به کار رفته در سنتز پلیمرها، کنترل شود [۴۸]. هیدروژل‌ها به دو دسته‌ی یونی یا خنثی تقسیم می‌شوند. در پلیمرهای هیدروژل خنثی، نیروی ایجاد کننده‌ی تورم^۱، برهم‌کنش‌های ترمودینامیکی ساختار پلیمری

۱- Swelling

با آب می‌باشد. در هیدروژل‌های یونی، علاوه بر این نیرو، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین شبکه‌ی پلیمری و گونه‌ی یونی آزاد باعث ایجاد تورم ساختاری می‌شود. هیدروژل‌های یونی شامل گروه‌های یونی و یا اسیدهای آلی می‌باشند که وجود این گروه‌ها، افزایش آبدوستی پلیمر را در پی دارد [۴۹-۵۱].

۱-۴-۲ اساس ساختار فیزیکی

بر این اساس، هیدروژل‌ها به آمورف، نیمه‌بلوری، ساختارهای اتصال یافته با پیوند هیدروژنی، ساختارهای سوپرمولکولی^۱ و تجمع‌های هیدروکلونیدی طبقه‌بندی می‌شوند [۴۸]. به علاوه هیدروژل‌ها می‌توانند به صورت ژل‌های درشت حفره، ریزحفره یا نانوحفره باشند [۵۲].

به طور کلی ساختار شبکه‌ای هیدروژل‌ها توسط اتصالات عرضی و نقاط گرهی توصیف می‌شود که ممکن است از پیوندهای شیمیایی قوی (مثل پیوند یونی یا کووالانسی)، پیچ‌خوردگی‌های فیزیکی دائمی یا موقتی، تشکیل میکروکریستالیت‌ها، برهم‌کنش‌های ضعیف (مثل پیوند هیدروژنی) و یا برهم‌کنش‌های واندروالسی تشکیل شده باشد [۴۵]. همان‌گونه که قبلاً اشاره شد این شبکه‌ها به خاطر وجود پیوندهای عرضی شیمیایی یا فیزیکی نامحلول می‌باشند [۵۳].

هیدروژل‌ها ممکن است رفتار تورمی وابسته به محیط بیرونی نیز از خود نشان دهند. این پلیمرها، هیدروژل‌های حساس فیزیولوژیکی^۲ هستند که در آنها شبکه‌ی پلیمری در پاسخ به تغییرات محیط بیرونی دچار تورم یا حذف تورم می‌شود [۴۸]. حساس (پاسخگو) بودن به تحریکات خارجی از مفیدترین خواص هیدروژل‌ها می‌باشد [۴۴]. از برخی عواملی که تورم هیدروژل‌های حساس فیزیکی را تحت تاثیر قرار می‌دهند، می‌توان pH، نیروی یونی، دما و تابش الکترومغناطیسی را نام برد [۴۸].

۱- Super Molecular

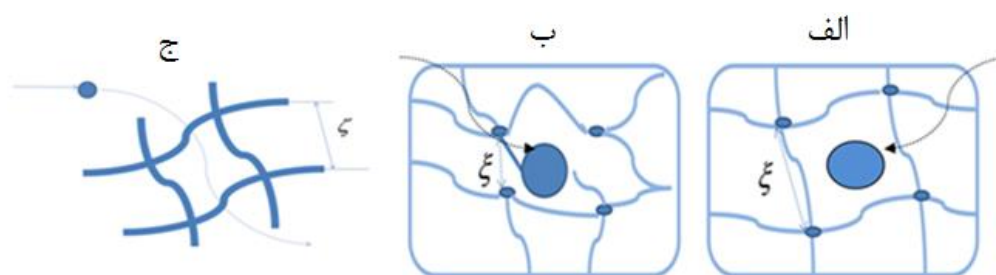
۲- Physiologically- Responsive

۱-۴-۳ هیدروژل‌های حساس به محیط^۱

هیدروژل‌ها می‌توانند دارو را از محیط‌های مضر محافظت نموده و نیز با تغییر ساختار ژل در اثر تحریکات محیط، انتقال دارو را کنترل نمایند. هیدروژل‌هایی که حاوی چنین خواص «حس کننده» هستند، در عرض چند دقیقه بعد از تغییر شرایط محیط، تحت تغییرات برگشت‌پذیر حجم فاز قرار می‌گیرند. این‌گونه از هیدروژل‌های حساس به محیط، هیدروژل‌های «هوشمند» نامیده می‌شوند. هیدروژل‌هایی که به تحریکات فیزیکی و شیمیایی پاسخ می‌دهند تغییر جدی در رفتار تورمی خود نشان می‌دهند. این تغییرات کاملاً برگشت‌پذیراند [۵۴].

پس ویژگی برجسته‌ی ژل‌های هوشمند، قدرت (توان) پاسخگویی کاملاً متفاوت آنها در برابر محرک‌های گوناگون است. برای مثال آنها می‌توانند در دمای اتاق مایع باشند و زمانی که به دمای خاصی انتقال یافتند، شکل هندسی مشخصی به خود بگیرند [۵۵].

تمامی هیدروژل‌ها خاصیت بنیادی متورم شدن در حضور آب و انقباض در غیاب آب را دارند. هیدروژل‌هایی که خاصیت تورمی یا تراکمی در پاسخ به تغییرات در محیطی دارند، هیدروژل‌های «حساس به محیط» نامیده می‌شوند.



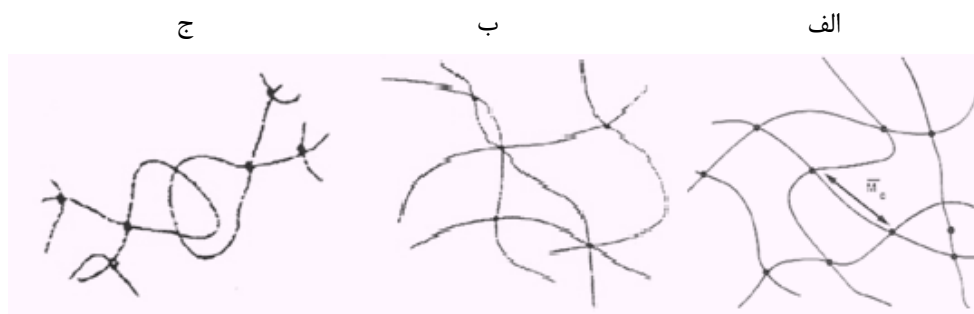
شکل (۱-۳) طرحی از (الف) حالت تورم و (ب) حالت تراکم در هیدروژل‌ها و (ج) عبور حل‌شونده از میان شبکه پلیمری. ξ اندازه‌ی حفره می‌باشد [۵۶].

این خاصیت اضافی مربوط به حضور گروه‌های فعال ترمودینامیکی روی زنجیرهای پلیمری

می‌باشد که این هیدروژل‌ها را به تحریکات یا فاکتورهای محیطی حساس می‌نماید. در شکل (۱-۳) طرحی از حالت تورم و تراکم در هیدروژل‌ها و عبور حل‌شونده از میان شبکه پلیمر ارائه شده است. یکی از خواص بی‌نظیر این دسته از هیدروژل‌ها این است که نسبت تورمی آنها در پاسخ به تحریک نسبتاً شدید است و این تغییر با عنوان تغییر حجم شناخته می‌شود. این خاصیت منحصر به فرد ژل‌های هوشمند آنها را در کاربردهای متنوع دارویی، بیوتکنولوژی و زیست دارویی مفید می‌نماید [۵۴ و ۵۷-۶۰].

۱-۴-۲ پیوندهای عرضی

هیدروژل‌ها، شبکه‌های پلیمری متورم شونده‌ی حاوی پیوند عرضی فیزیکی یا شیمیایی می‌باشند [۵۲ و ۶۲]. اتصال بین زنجیرها، پیوند عرضی یا پیوستگی^۱ نامیده می‌شود. پیوستگی می‌تواند با یک اتم کربن، پل شیمیایی، برهم‌کنش‌های واندروالسی، پیوندهای هیدروژنی و پیچ‌خوردگی‌های مولکول صورت گیرد. پیوندهای عرضی می‌تواند در حین پلیمریزاسیون ایجاد شود یا با تابشی که بعد از پلیمریزاسیون داده می‌شود، صورت پذیرد [۴۸ و ۶۲-۶۴].



شکل (۱-۴) تصویری از پیوندهای عرضی هیدروژل‌ها، (الف) پیوندهای عرضی کووالانسی با گروه‌های چهار عاملی، (ب) پیوندهای چندتایی، (ج) پیچ‌خوردگی‌های مولکولی. (M_c) وزن مولکولی بین پیوندهای عرضی می‌باشد [۴۸ و ۶۲-۶۴].

ترسیمی از ساختار پیوندهای عرضی در شکل (۱-۴) آمده است. لازم به ذکر است که پیوندهای

۱- Junction

عرضی کووالانسی با گروه‌های چهار عاملی به ندرت اتفاق می‌افتد. در شکل (۵-۱) طرحی از ناکامی‌ها در تشکیل پیوندهای عرضی آورده شده است.



شکل (۵-۱) ناکامی‌ها در تشکیل پیوندهای عرضی [۶۴]

۱-۴-۲ روش‌های شبکه‌ای کردن پلیمرها

هیدروژل‌ها از بلوک‌های پلیمری با اتصالات عرضی به وجود می‌آیند. تشکیل شبکه در پلیمرها با روش‌های متنوع شیمیایی و فیزیکی صورت می‌گیرد [۱].

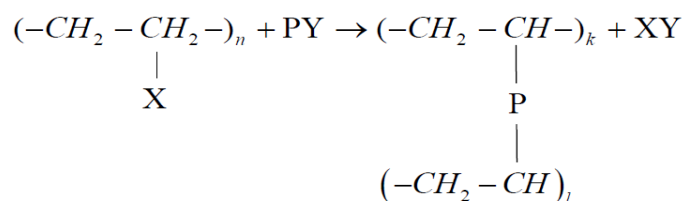
الف) شبکه‌ای کردن توسط روش‌های شیمیایی

در پیوندهای عرضی شیمیایی، پیوندهای یونی یا کووالانسی زنجیره‌های پلیمری را به هم متصل می‌نمایند. این نوع از پیوندهای عرضی از استحکام مکانیکی بالایی برخوردارند. تعدادی از پیوندهای عرضی شیمیایی می‌توانند از مواد سمی، برای محیط زیستی حاصل گردند. در صورتی که مقداری از این مواد به صورت واکنش نکرده با زنجیره باقی بمانند، می‌توانند در محیط بیو ایجاد مسمومیت نمایند، لذا این دسته از هیدروژل‌ها برای مصارف بیولوژیک مناسب نیستند. در ادامه به انواعی از روش‌های ایجاد پیوند عرضی شیمیایی در هیدروژل‌ها اشاره می‌شود [۱].

- شبکه‌ای شدن توسط پلیمریزاسیون رادیکالی

ژل‌های شبکه‌ای شده‌ی شیمیایی می‌تواند توسط پلیمریزاسیون رادیکالی مونومرهایی با وزن مولکولی کم در حضور عوامل شبکه‌ای کننده به وجود آیند. طیف وسیعی از سیستم‌های هیدروژل بدین طریق ساخته شده‌اند. خصوصیات هیدروژل مخصوصا تورم آن می‌تواند توسط مقدار شبکه کننده

تنظیم گردد. به علاوه هیدروژل‌های شبکه‌ای شده‌ی شیمیایی می‌توانند توسط پلیمریزاسیون رادیکالی پلیمرهای محلول در آب با گروه‌های پلیمریزه شونده به دست آیند [۴۲]. واکنش با تمام شدن گروه‌های ایجاد کننده‌ی پیوند عرضی یا غیر فعال شدن آنها خاتمه می‌یابد [۴۵]. در شکل (۶-۱) واکنش تشکیل پیوند عرضی ارائه شده است.



شکل (۶-۱) نمای کلی از تشکیل پیوند عرضی پلیمری [۵۱]

- شبکه‌ای شدن توسط واکنش شیمیایی گروه‌های مکمل

پلیمرهای محلول در آب با توجه به حلالیت‌شان به دلیل وجود گروه‌های عاملی (عمدتاً OH، COOH و NH₂) می‌توانند برای تشکیل هیدروژل‌ها مورد استفاده قرار بگیرند [۴۲].

- شبکه‌ای شدن توسط تابش با انرژی بالا

تابش با انرژی بالا به ویژه گاما و پرتو الکترونی می‌تواند برای پلیمریزه کردن ترکیبات اشباع نشده مورد استفاده قرار گیرد بدین معنی که پلیمرهای محلول در آب با گروه‌های وینیلی می‌توانند با استفاده از تابش با انرژی بالا به هیدروژل‌ها تبدیل شوند [۴۲].

- شبکه‌ای شدن توسط آنزیم‌ها

اخیراً در تشکیل پیوندهای عرضی شیمیایی از آنزیم‌ها استفاده شده است که سنتز هیدروژل‌های پلی‌اتیلن‌گلیکول با استفاده از آنزیم از این دسته می‌باشد [۴۲].

ب) شبکه‌ای شدن توسط روش‌های فیزیکی

در پیوندهای عرضی فیزیکی ارتباط بین زنجیره‌های پلیمری با پیوندهای عرضی فیزیکی برقرار

می‌شود. از عوامل شبکه‌ای کننده برای تهیه‌ی ژل‌های شبکه‌ای شده‌ی فیزیکی، اجتناب می‌شود. این مواد به تله افتادن پروتئین‌ها و سلول‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهند، اما اغلب، ترکیباتی سمی هستند. بنابراین باید قبل از این که ژل‌ها به کار گرفته شوند، حذف یا استخراج شوند. برای ایجاد ژل‌های شبکه شده‌ی فیزیکی روش‌های مختلفی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴۲].

- شبکه‌ای شدن توسط برهم‌کنش‌های یونی

در این نوع از پیوندهای عرضی، ارتباط بین زنجیره‌های پلیمری را یون‌هایی مانند کلسیم، پتاسیم و ... برقرار می‌کند [۶۶]. آلیگانت یک مثال شناخته شده‌ی پلیمری است که می‌تواند توسط برهم‌کنش‌های یونی شبکه‌ای شود. آلیگانت پلی‌ساکاریدی با باقیمانده‌ی مونورونیک اسید و گلوکورونیک اسید است و می‌تواند توسط یون‌های کلسیم در دمای اتاق و pH فیزیولوژیکی شبکه‌ای شود [۴۲].

- شبکه‌ای شدن توسط کریستالیزه شدن

زمانیکه محلول‌های آبی از پلی وینیل الکل در دمای اتاق نگهداری می‌شوند، ژلی با قدرت مکانیکی پایین به دست می‌آید. به طور شگفت‌انگیزی از محلول‌های آبی این پلیمر به طور ناگهانی تحت فرآیندهای منجمد شدن - ذوب شدن^۱ ژل‌های با خاصیت کشسانی بالا حاصل می‌شود [۴۲].

- شبکه‌ای شدن توسط پیوندهای هیدروژنی

در این نوع از پیوندهای عرضی، پیوندهای هیدروژنی برقرارکننده‌ی اتصالات بین زنجیره‌های پلیمری هستند. این نوع از اتصالات در زنجیره‌هایی پلیمری ظاهر می‌شوند که دارای گروه‌های تشکیل دهنده‌ی پیوند هیدروژنی باشند. محیط حلالی (آب) نیز در برقراری این پیوندها می‌تواند شرکت داشته باشد [۵۱ و ۶۷]. پلی‌آکرلیک اسید و پلی‌متاآکرلیک اسید کمپلکس‌هایی با پلی‌اتیلن گلیکول تشکیل می‌دهند. این کمپلکس‌ها توسط پیوندهای هیدروژنی کنار هم قرار می‌گیرند. متورم شدن این هیدروژل‌ها قویا به pH بستگی دارد [۴۲].

۱- Freez-Thawing

- شبکه‌ای شدن توسط برهم‌کنش‌های پروتئین‌ها

این روش شبکه‌ای کردن شامل استفاده از پروتئین‌های مهندسی ژنتیکی و برهم‌کنش‌های آنتی

ژن-آنتی بادی می‌باشد [۴۲].

۳-۴-۱ مونومرهای مورد استفاده برای سنتز هیدروژل‌های دارویی

اولین هیدروژل سنتزی توسط ویجترلی^۱ و لیم^۲ با استفاده از مونومر PHEMA (پلی هیدروکسی اتیل متاکریلات) سنتز شد [۶۸]. انتخاب مونومرها برای سنتز هیدروژل وابسته به کاربرد هیدروژل، سهولت تهیه، تحویل آسان دارو و قیمت پایین می‌باشد. خلاصه‌ای از مونومرهایی که اغلب در تهیه هیدروژل‌هایی که در زمینه‌ی دارویی کاربرد دارند در جدول (۳-۱) آمده است.

۱- Wichterle

۲- Lim

جدول (۳-۱) مونومرهای رایج به کار رفته در تهیهی هیدروژل‌ها جهت کاربردهای دارویی [۴۸]

مونومر	اختصار مونومر
هیدروکسی اتیل متا آکریلات	HEMA
هیدروکسی اتوکسی اتیل متا آکریلات	HEEMA
هیدروکسی دی اتوکسی اتیل متا آکریلات	HDEEMA
متوکسی اتیل متا آکریلات	MEMA
متوکسی اتوکسی اتیل متا آکریلات	MEEMA
متوکسی دی اتوکسی اتیل متا آکریلات	MDEEMA
اتیلن گلیکول دی متا آکریلات	EGDMA
N-وینیل-۲-پیرولیدون	NVP
N-ایزوپریل آکریل آمید	NIPAAm
وینیل استات	VAC
آکرلیک اسید	AA
N-(۲-هیدروکسی پروپیل) متا آکریل آمید	HPMA
اتیلن گلیکول	EG
اتیلن گلیکول آکریلات	EGA
اتیلن گلیکول متا آکریلات	EGMA
اتیلن گلیکول دی آکریلات	EGDA
اتیلن گلیکول دی متا آکریلات	EGDMA

۴-۴-۱ اندازه گیری تورم

همان‌طوری که گفته شد هیدروژل‌ها ژل‌های شبکه‌ای سه بعدی هستند که در حضور آب یا مایعات بیولوژیکی متورم می‌شوند. نسبت تورم هیدروژل‌ها بعد از تورم آنها تا حالت مورد نظر اندازه‌گیری می‌شود. آنها با دقت از محلول خارج شده با یک کاغذ صافی جهت جدا کردن آب آزاد روی سطح، خشک شده و سپس وزن می‌شوند. نسبت تورم یک نمونه طبق رابطه‌ی (۱-۱) به دست

می آید.

$$\text{نسبت تورم} = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \quad (1-1)$$

که در آن W_s و W_d به ترتیب وزن نمونه‌های خشک و نمونه‌های مرطوب می‌باشد. وقتی که یک هیدروژل تحت شرایط ثابتی به حالت تورم تعادلی خود رسید، نسبت تورم آن نسبت تعادلی تورم^۱ نامیده می‌شود [۷۰ و ۶۹]. از آنجایی که اندازه‌گیری وزن هیدروژل متورم خیلی آسان‌تر از اندازه‌گیری حجم آن است نسبت تورم هیدروژل‌ها معمولاً براساس وزن گزارش می‌شود.

در یک هیدروژل شیمیایی تمام زنجیرهای پلیمری با پیوند کووالانسی به صورت عرضی به یکدیگر متصل شده‌اند. از این رو هیدروژل بدون توجه به اندازه‌اش یک مولکول می‌باشد. یکی از خواص بی نظیر هیدروژل‌ها، توانایی آنها در نگه داشتن شکل اصلی خود در حین تورم و بعد از آن به دلیل تورم ایزوتروپیک^۲ می‌باشد. تورم، تنها اندازه‌ی هیدروژل اصلی را تغییر می‌دهد درحالی‌که شکل اصلی ثابت می‌ماند [۷۱].

۱-۴-۵ عوامل موثر در تورم هیدروژل‌ها

نسبت پیوندهای عرضی یکی از مهمترین عواملی است که تورم هیدروژل‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد که به صورت نسبت مولی عامل پیوند عرضی به مول‌های واحد تکراری پلیمر تعریف می‌شود. هر چه نسبت پیوندهای عرضی بالاتر باشد، عامل پیوند عرضی بیشتری در ساختار هیدروژل وارد شده است. هیدروژل‌ها با نسبت پیوند عرضی بالاتر ساختارهای سفت‌تری دارند و آنها در مقایسه با همان هیدروژل ولی با نسبت پیوند عرضی پایین‌تر کمتر متورم می‌شوند. پیوند عرضی مانع تحرک زنجیر پلیمر شده و از این رو نسبت تورم را کاهش می‌دهد.

ساختار شیمیایی هیدروژل نیز بر نسبت تورم اثر می‌گذارد. ظرفیت آب موجود در ساختار

۱- Equilibrium Swelling Ration

۲- Isotropic Swelling

متخلخل هیدروژل با حضور گروه‌های آبدوست، آمینو، کربوکسی و گروه‌های هیدروکسی افزایش می‌یابد. چون هیدروژل‌های حاوی گروه‌های آبدوست در مقایسه با آنهایی که حاوی گروه‌های آب‌گریزانند، به نسبت بیشتری متورم می‌شوند؛ پس با افزایش عوامل آبدوست روی زنجیر پلیمری، پلیمر آبدوست‌تر می‌شود. گروه‌های آب‌گریز در حضور آب، منقبض شده و تماس خود را با مولکول‌های آب کاهش می‌دهند در نتیجه هیدروژل در مقایسه با هیدروژل‌های حاوی گروه‌های آبدوست به نسبت خیلی کمی متورم می‌شود [۷۱-۷۳].

۱-۴-۶ خواص مکانیکی

جهت رسیدن به خواص مکانیکی مطلوب هیدروژل، میزان اتصالات عرضی را تغییر می‌دهند. افزایش میزان اتصالات عرضی منجر به ایجاد ژل‌های محکم‌تر می‌شود. با این وجود با افزایش میزان پیوندهای عرضی ژل‌ها شکننده‌تر می‌شوند. از این رو میزان بهینه‌ای از پیوندهای عرضی جهت دست‌یابی به هیدروژل‌های نسبتاً محکم و در عین حال الاستیک وجود دارد. پدیده‌ی کوپلیمریزاسیون نیز جهت رسیدن به خواص مکانیکی مطلوب هیدروژل‌ها به کار می‌رود. وارد کردن کومونومرهایی که در تشکیل پیوند هیدروژنی شرکت می‌کنند، استحکام هیدروژل را افزایش می‌دهد. هیدروژل‌ها به خاطر خاصیت برجسته‌ی کشسانی شبیه لاستیک‌های طبیعی می‌باشند. هیدروژل‌هایی که تا میزان نسبتاً کوچکی، کمتر از ۲۰٪ تغییر شکل یافته‌اند، با سریع‌ترین حالت به شکل اصلی خود برمی‌گردند [۴۸].

۱-۴-۷ کاربردهای هیدروژل‌ها

به دلیل توانایی جذب آب، هیدروژل‌ها تنها در زمینه‌های تحقیقاتی مورد توجه قرار نگرفته‌اند، بلکه کاربردهای فراوانی در حوزه‌های تکنولوژیکی مختلف مثل مواد برای لنزهای فشرده و جدا کردن پروتئین، ماتریس برای کپسوله کردن سلول و ابزاری برای رهایش کنترل شده‌ی داروها و پروتئین‌ها پیدا کرده‌اند. تنوع وسیعی از روش‌ها برای ایجاد شبکه در تهیه‌ی هیدروژل‌ها مورد استفاده قرار گرفته

است [۴۲]. از دیگر کاربردهای هیدروژل‌ها الکتروفورز ژل، حسگر شیمیایی و محرک (فعال کننده) را می‌توان نام برد [۴۴].

اولین باری که اهمیت هیدروژل‌ها در کاربردهای زیست دارویی در دهه‌ی ۱۹۵۰ شناخته شد، مربوط به توسعه‌ی ژل‌های پلی(۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات) (PHEMA) به عنوان لنزهای تماسی نرم می‌باشد. این ژل‌های PHEMA در نقطه‌ی تعادلی تورم خود، دارای مقدار زیادی آب بودند و رفتار لاستیکی و زیست‌سازگاری خوبی از خود نشان می‌دادند. به همین دلیل بیشتر از هر ماده‌ی سنتزی دیگر به بافت‌های طبیعی شبیه بودند [۵۲ و ۶۱].

از آنجایی که بیماری‌هایی مثل دیابت، پوکی استخوان، آسم، ناراحتی‌های قلبی، سرطان و دیگر بیماری‌ها با فرمولاسیون‌های رایج دارویی درمان نمی‌شوند، در طول ۲۰ سال گذشته امیدهای زیادی در علوم دارویی با آزمایش فرمولاسیون‌های پیشرفته‌ی حمل دارو پدیدار شده است. این فرمولاسیون‌ها دارو، پروتئین و ... را به سادگی و با سرعت ذاتی آزاد نمی‌کنند بلکه آن را با روشی که دانشمندان علوم دارویی و طراح مولکولی می‌خواهند، آزاد می‌کنند. هیدروژل‌ها بیشتر از هر ماده‌ی زیستی سنتزی به بافت‌های طبیعی زنده شباهت دارند. این به خاطر محتوای زیاد آب و پایداری انعطاف‌پذیری در آنها می‌باشد که همانند بافت‌های طبیعی است. به علاوه، محتوای زیاد آب در این مواد در زیست‌سازگاری آنها دخیل است. بنابراین هیدروژل‌ها می‌توانند به عنوان لنزهای تماسی، غشای حسگرهای زیستی، آستر قلب مصنوعی، مواد پوست مصنوعی و حاملان دارو به کار روند [۷۴].

علاوه بر خواص امیدوارکننده‌ی زیست‌سازگاری هیدروژل‌ها، برخی از آنها به دلیل حساسیت‌شان به محیط‌های فیزیولوژیکی یا بیولوژیکی، از اهمیت خاصی برخوردارند. در سال‌های اخیر، تحقیقات زیادی روی توسعه و بررسی هیدروژل‌های حساس به محیط (یعنی هیدروژل‌هایی که قادرند در پاسخ به pH، دما، نیروی یونی، طبیعت عامل متورم کننده و تابش الکترومغناطیسی تغییراتی در تورم خود نشان دهند) صورت گرفته است [۵۲].

از هیدروژل‌ها در فرآیند تصفیه آبها نیز استفاده می‌شود. اگرچه روش‌های زیادی برای حذف رنگینه‌ها و سایر آلاینده‌ها از فاضلاب وجود دارد ولی غالباً روش جذب سطحی به دلیل سادگی و مقرون به صرفه بودن مورد استفاده قرار می‌گیرد. به علاوه، فرآیند جذب سطحی در حذف انواع مختلف رنگینه با غلظت‌های متفاوت بهترین نتیجه را می‌دهد. برای حذف مواد رنگی و آلاینده‌ها از آبها از هیدروژل‌ها استفاده می‌شود. این مواد می‌توانند رنگینه‌های یونی را به دام اندازند و به این طریق باعث تصفیه آب و از بین رفتن آلودگی و سیمت آنها شوند [۳۹].

هیدروژل‌ها به طور گسترده در فرآیند تولیدات کشاورزی، کامپوزیت‌های فوق‌جاذب یا رسانا، سنسورها و همچنین در عملیات جداسازی در بیوتکنولوژی به کار می‌روند. همچنین آنها به عنوان جاذب آب در امولوسیون‌های آب-روغن مورد استفاده قرار می‌گیرند [۸۲].

۱-۵ آکريل آميد

آکريل آميد یک ترکیب شیمیایی آلی سمی و بالقوه سرطان زاست که در دسته‌ی مشخصی از غذاها تشکیل می‌شود آکريل آميد معمولاً در مواد غذایی که فرآیند حرارتی را سپری کرده‌اند، به وجود می‌آید و بیشتر هنگامی تشکیل می‌شود که یک آمینواسید طبیعی به نام آسپارژین با مواد قندی (شکرهای) طبیعی مثل گلوکز واکنش دهد. این واکنش فقط در حرارت‌های بسیار بالا در هنگام پختن و فرآیند حرارتی صورت می‌گیرد و همچنین می‌تواند در اثر گرم شدن مواد بیولوژیکی مشتق شده از بافت‌های گیاهی تشکیل شود. از آکريل آميد در صنعت برای ساختن تعدادی از پلاستیک‌ها و همچنین برای ساختن بعضی از مواد بسته‌بندی غذاها استفاده می‌شود، البته این استفاده در حد و اندازه‌ای نیست که سبب به خطر انداختن سلامتی انسان شود. با وجود این که فرم مونومر آکريل آميد برای سیستم عصبی سمی است فرم پلیمر آن سمی و خطرناک شناخته نشده است [۷۶].

۱-۵-۱ ساختار شیمیایی آکریل آمید

آکریل آمید یک ترکیب شیمیایی حد واسط (مونومر) است که در سنتز پلی آکریل آمید استفاده می شود. این فرم مونومر به صورت جامد کریستالی سفید و پولک مانندی است که در آب، اتانول، متانول، دی متیل اتر و استون محلول است و در هپتان و بنزین نامحلول است. آکریل آمید جامد در دمای اتاق پایدار است اما وقتی که ذوب می شود یا در معرض عوامل اکسیدکننده قرار می گیرد، ممکن است پلیمریزه شود [۷۶]. در جدول (۴-۱) ویژگی های شیمیایی آکریل آمید ارائه شده است.

جدول (۴-۱) ویژگی های شیمیایی آکریل آمید [۸۷]

اسامی معادل	۲- پروپن آمید، کربوکسامید اتیلن، آمید آکرلیک و وینیل آمید
جرم مولکولی	۷۱/۰۷۸
فرمول شیمیایی	$\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$
نقطه جوش	125°C
نقطه ذوب	$84/5^{\circ}\text{C}$

۱-۵-۲ ژل پلی (آکریل آمید)

پلی (آکریل آمید) نوعی پلیمر زنجیری انعطاف پذیر بوده [۷۷] و جزء پلیمرهای سنتزی آب دوست می باشد. این هیدروژل، پلیمری با خواصی غیرعادی و مفید است و دارای خواص شبه جامدات می باشد. خواص ترمودینامیکی و مکانیکی ژل های پلی (آکریل آمید) به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. این به دلیل ویژگی های جالب آن مثل توانایی آن برای جذب مقدار زیادی آب نسبت به وزنش است. این پلیمرها در شرایط بدون آب طول عمر کوتاهی دارند. پلی آکریل آمید ژلی بی رنگ، شفاف، مقاوم در برابر حرارت و افزایش قدرت یونی بافرها و مقاوم در برابر تغییرات وسیع pH می باشد. از مزایای این ژل این است که با تغییر در غلظت آکریل آمید و بیس آکریل آمید، می توان اندازه ی منافذ

ژل را تغییر داد. یعنی اگر غلظت آکریل آمید بیشتر شود، قطر منافذ ژل کوچک تر می شود و برعکس. لذا ژل در مقابل مولکول ها همچون غربالی عمل می کند و همین خصوصیات است که باعث می شود پروتئین هایی با اندازه مختلف ولی تراکم بار یکسان به خوبی بر روی این ژل جدا شوند [۷۸-۸۱]. هموپلیمر آکریل آمید توسط پلیمریزاسیون رادیکال آزاد آکریل آمید به دست می آید که در آب قابل حل است ولی وقتی از عامل شبکه کننده در سنتز آن استفاده می کنیم، کوپلیمر به دست می آید که به دلیل دارا بودن پیوندهای عرضی در آب نامحلول است [۸۴]. پلیمرهای هیدروژلی آکریل آمید مقدار زیادی آب یا مایعات بیولوژیکی را جذب می کنند و در خود نگه می دارند [۸۰]. اگر به آنها ماده ای که بتواند پیوند هیدروژنی تشکیل دهد اضافه شود، می توانند آب جذب شده را دوباره آزاد کنند. مواد یونی مثل نمک ها نیز موجب آزاد شدن آب جذب شده توسط پلی (آکریل آمید) می شوند [۷۹].

در سیستم آکریل آمید آب توسط نیروهای تعیین شده با پتانسیل های شیمیایی مختلف آب داخل و خارج شبکه، به داخل شبکه نفوذ پیدا می کند. نیروهای الاستیک پتانسیل شیمیایی آب، از حل شدن کامل پلیمر جلوگیری می کند. دانشمندان تحقیقات فراوانی در زمینه سنتز ذرات ژل و خواص تورمی آن انجام داده اند. تورم شبکه های پلیمری تحت تاثیر ترکیب پلیمر مثل $\frac{n_{AAm}}{n_{MBAA}}$ در شبکه ای آنها و نیز ماهیت محیط تورمی قرار می گیرد. این نوع از هیدروژل ها به خاطر داشتن گروه های عاملی فعال و دارا بودن پتانسیل بالقوه در تحویل دارو مورد استفاده قرار می گیرند [۸۲].

۱-۵-۳ کاربردهای پلی (آکریل آمید)

آکریل آمید از قرن گذشته کاربردهای وسیع شیمیایی و محیطی پیدا کرده است. فرم مونومر آکریل آمید ابتدا در آزمایشگاه های تحقیقاتی برای آماده سازی ژل به کار می رفت. استفاده از پلی (آکریل آمید) و مشتقات آن امروزه بسیار متداول است و این ژل کاربردهای گسترده ای در شاخه های مختلف دارد. کاربردهای رایج پلی آکریل آمید عبارت است: از الکتروفورز، بی تحرک کردن یا کنترل

پخش مولکول‌های بیولوژیکی، جداسازی‌های بیو و مرطوب نگه داشتن خاک.

از میان محیط‌های نگه‌دارنده ی ژل، پلی(آکریل‌آمید) دارای مساعدترین شرایط لازم برای شناسایی پروتئین‌ها است. به همین دلیل از این ژل برای الکتروفورز که یک تکنیک جداسازی پروتئین است، استفاده می‌شود همچنین پلی(آکریل‌آمید) در تولید رنگ، لنزهای نرم و مواد دیگر نیز به کار می‌رود. این پلیمرهای آب‌دوست در کشاورزی برای مرطوب نگه داشتن خاک مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ چون آب زیادی را با مکش کم نگهداری کرده و در اختیار گیاه می‌گذارند. بنابراین این مواد می‌توانند مکمل خواص فیزیکی مطلوب خاک‌های شنی در شرایط مناطق خشک باشند [۸۱].

همان‌گونه که در بخش (۱-۲) اشاره شد رنگینه‌ها به صورت محلول مورد استفاده و بررسی قرار می‌گیرند لذا در ادامه به مطالعه پدیده انحلال و نیروهای موثر در آن پرداخته می‌شود.

۱-۶ انحلال

برهم‌کنش‌های بین مولکولی میان مولکول‌های حلال و حل‌شونده در حل شدن متقابل دو جزء نقش تعیین‌کننده دارد. بدین معنی که ماده حل‌شونده تنها موقعی در یک حلال حل می‌شود که نیروهای بین مولکول‌های حلال و حل‌شونده در محلول بر نیروهای جاذبه بین اجزاء خالص غلبه کند. برای درک بهتر رفتار رنگینه در حلال‌های مختلف، لازم است مطالبی در مورد رفتار آنها در حلال بیان شود. حلال به عنوان محیطی که واکنش‌های شیمیایی در آن صورت می‌گیرد، نقش مهمی در رفتار رنگینه‌ها دارد انتخاب حلالی خاص عامل تعیین‌کننده در سرعت و نحوه انجام واکنش‌ها می‌باشد.

۱-۶-۱ دسته‌بندی حلال‌ها

حلال‌ها براساس قطبیت‌شان به سه دسته کلی تقسیم می‌شوند:

- ۱- حلال‌های غیرقطبی
- ۲- حلال‌های قطبی پروتون‌دار^۱
- ۳- حلال‌های قطبی بدون پروتون^۲

۱-۱-۶-۱ حلال‌های غیرقطبی

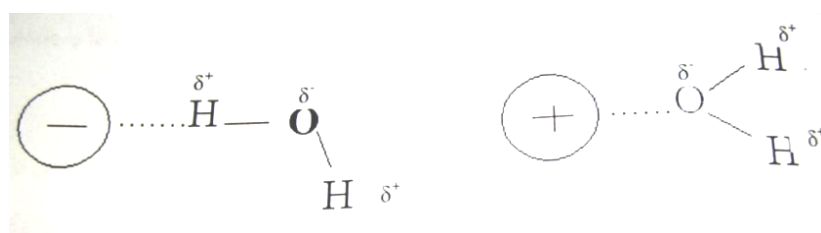
این دسته از حلال‌ها ترکیباتی با ثابت دی‌الکتریک پایین می‌باشند و به طور عمده نیروی لازم برای انحلال ماده حل‌شونده را از طریق نیروهای واندروالسی تامین می‌کنند. دو قطبی‌های لحظه‌ای ایجاد شده در مولکول‌های حلال در برهم‌کنش‌های حلال با دو قطبی‌های ماده حل‌شونده، که می‌تواند ناشی از قطبیت دائمی یا لحظه‌ای ماده باشد، عامل انحلال است.

۲-۱-۶-۱ حلال‌های قطبی پروتون‌دار (پروتیک)

حلال‌های قطبی از ممان دو قطبی بالا و ثابت دی‌الکتریک نسبتاً بزرگی برخوردارند. حلال‌های قطبی پروتیک حلال‌هایی هستند که اتم هیدروژن‌شان به یک اتم الکترونگاتیو (معمولاً اکسیژن) متصل است. این دسته از حلال‌ها با فرمول عمومی ROH نشان داده می‌شوند. در این حلال‌ها کاتیون‌ها توسط بخش منفی (اکسیژن) جذب می‌شود و آنیون‌ها جذب بخش مثبت مولکول حلال قطبی (هیدروژن) می‌شوند. در واقع گروه OH، کاتیون‌ها را از طریق زوج الکترون‌های غیر مشترک اکسیژن و آنیون‌ها را از طریق پیوند هیدروژنی شدیداً حلال‌پوشی می‌کند. این اثرات در شکل (۷-۱) نشان داده شده‌اند [۸۸-۸۶].

۱- Protic

۲- Aprotic



شکل (۷-۱) حلال‌پوشی کاتیون و آنیون توسط مولکول آب [۳۳]

۱-۶-۳ حلال‌های قطبی بدون پروتون (آپروتیک)

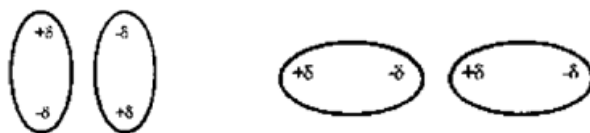
حلال‌های آپروتیک، حلال‌های قطبی با ثابت دی‌الکتریک بالای بدون OH می‌باشند و بیشتر آنها شامل پیوند دوگانه C=O هستند مانند: دی‌متیل سولفوکسید و استون. این دسته از حلال‌ها دارای قطبیت بالا با ممان دو قطبی چندین برابر بزرگتر از حلال‌های پروتون‌دار هستند. قطب منفی در هر یک از حلال‌های بی‌پروتون، اتم اکسیژنی است که در قسمت خارجی مولکول قرار دارد. کاتیون‌ها از طریق زوج الکترون‌های غیرمشترک اتم‌های با بار منفی، که به خوبی در معرض حمله‌اند، شدیداً حلال‌پوشی می‌شوند. از طرف دیگر بار مثبت داخل مولکول محصور است و به وسیله این بار پخش و حفاظت شده، مولکول آنیون‌ها را خیلی کم حلال‌پوشی می‌کند [۸۹].

۱-۶-۲ نیروهای بین مولکولی

برهم‌کنش‌های متقابل بین حل‌شونده و حلال می‌توانند از نوع نیروهای واندروالسی معمولی یا برهم‌کنش‌های ویژه (پیوند هیدروژنی، انتقال بار و ...) باشند [۹۰]. نیروهای بین مولکولی نه تنها برهم‌کنش بین ماده حل‌شونده و حلال را توضیح می‌دهند بلکه خواص جامدات، گازها و مایعات را نیز مشخص می‌کنند. آنها همچنین در تبدیلات شیمیایی و ساختارهای شیمیایی لازم و ضروری‌اند [۹۱]. در ادامه به مطالعه انواع نیروهای بین مولکول‌های حلال و حل‌شونده می‌پردازیم.

۱-۲-۶-۱ نیروهای دوقطبی - دوقطبی (گیسوم)

نیروهای دوقطبی - دوقطبی جزء نیروهای واندوالسی بوده که از برهم کنشهای متقابل بین مولکولهای دارای دو قطبی دائمی (μ) به وجود می آیند. وقتی که یک مولکول دوقطبی به طور بهینه نسبت به مولکول دوقطبی دیگر با فاصله r جهت گیری می کند، نیروی جاذبه ای متناسب با $\frac{1}{r^6}$ به آن اعمال می شود. این مولکولها می توانند به طور سربهدم یا پادموازی^۱ نسبت به هم قرار بگیرند. شکل (۸-۱) آرایشها را نشان می دهد.



شکل (۸-۱) آرایشهای سربهدم و پادموازی دو مولکول دوقطبی [۹۰]

به جز در مواردی که ممانهای دوقطبی بزرگ هستند آرایش پادموازی پایدارتر است. اگر همه جهت گیریها از لحاظ آماری احتمال یکسانی داشته باشد، امکان چرخش آزاد دوقطبیها منجر به نیروهای جاذبه ای می گردد که به شدت به دما بستگی دارد. رابطه ای زیر انرژی برهم کنش بین دو مولکول قطبی را بیان می کند [۹۰]:

$$U_{dipole-dipole} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3k_B T r^6} \quad (۲-۱)$$

که در این رابطه μ_1 و μ_2 دوقطبیهای لحظه ای، k_B ثابت بولتزمن، T دمای مطلق، r فاصله بین مولکولی می باشد. در بین برهم کنشهای موجود، برهم کنشهای دوقطبی-دوقطبی عامل اصلی در تجمع مولکولی در حلالهای آلی دوقطبی می باشد [۹۲]. غیر از برهم کنشهای دوقطبی-دوقطبی ممکن است برهم کنشهای چندقطبی-چند قطبی بین اجزاء تشکیل دهنده محلول وجود داشته باشد ولی انرژی این برهم کنشها با افزایش مرتبه چند قطبی به سرعت کاهش می یابد. به عنوان مثال

^۱- Antiparallel

می‌توان به حلال غیرقطبی ۱،۴-دی اکسان اشاره کرد که علی‌رغم ضریب گذردهی پایین، به واسطه وجود توزیع بار چهارقطبی غیر ایده‌آل، مانند حلال‌های قطبی عمل می‌کند.

۱-۶-۲-۲ نیروهای دوقطبی – دوقطبی القایی^۱

یک مولکول با ممان دوقطبی دائمی μ می‌تواند در مولکول مجاور یک ممان دوقطبی القاء کند که همواره در جهت دوقطبی القاء کننده ایجاد می‌شود. در نتیجه جاذبه بین دو جزء مستقل از دما خواهد بود. هر چه ممان دوقطبی القاء شده بزرگتر باشد، قطبش‌پذیری^۲ (α) مولکول غیرقطبی بیشتر است. انرژی خالص برهم‌کنش دوقطبی-دوقطبی القایی دو مولکول متفاوت با ممان‌های دوقطبی دائمی μ_1 و μ_2 و قطبش‌پذیری‌های α_1 و α_2 ، که به آن برهم‌کنش دبای می‌گویند، عبارت است از [۹۰]:

$$U_{dipole-induceddipole} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{r^6} \quad (۳-۱)$$

۱-۶-۲-۳ نیروهای دوقطبی القایی لحظه‌ای (لانندن)

اتم‌ها و مولکول‌هایی که ممان دوقطبی دائمی ندارند نیز به واسطه حرکت مداوم الکترونی به طور لحظه‌ای ممان دوقطبی کوچکی کسب می‌کنند که می‌تواند ضمن افت و خیز خود سیستم الکترونی مولکول‌های مجاور را نیز قطبیده نماید. این جفت شدن که منجر به جابه‌جایی هماهنگ الکترون‌ها در دو مولکول مجاور می‌گردد می‌تواند منجر به یک جاذبه متقابل گردد که انرژی چنین برهم‌کنشی تحت عنوان برهم‌کنش پراکندگی [۹۳] عبارت است از:

^۱ Induction

^۲ Polarizability

$$U_{dispersion} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_1\alpha_2}{2r^6} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad (4-1)$$

I_1 و I_2 پتانسیل‌های یونش می‌باشند. این نیرو در تمام اتم‌ها و مولکول‌ها وجود دارد. نیروهای لاندن به تنهایی عامل تجمع مولکول‌هایی هستند که نه بار و نه ممان دوقطبی دائمی دارند. این نیروها را می‌توان به کمک مکانیک کوانتومی پیش‌بینی کرد. به خاطر قطبش‌پذیری بیشتر در مولکول‌هایی با الکترون‌های π یا d و مولکول‌هایی با سیستم الکترون‌های مزدوج π ، نیروهای لاندن در آنها از قدرت بیشتری برخوردار است. در حلال‌هایی با ضریب شکست بالا و در نتیجه قطبش‌پذیری نوری بالا، نیروی لاندن از کارآیی بیشتری برخوردار است.

۱-۶-۲-۴ پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی در موادی که هیدروژن به طور کووالانسی با عناصر الکترونگاتیوتر (فلوئور، کلر، اکسیژن و نیتروژن) پیوند برقرار می‌کند ظاهر می‌شود که می‌تواند درون مولکولی یا بین مولکولی باشد. اندازه کوچک هیدروژن، گرایش آن به قطبیده شدن به صورت مثبت و انباشتگی چگالی زیاد بار در عنصری که در طرف دیگر پیوند قرار دارند، عامل ایجاد پیوند هیدروژنی می‌باشد. هیدروژن قادر است در مورد مولکول آب دو نوع پیوند برقرار کند به این نحو که از یک طرف با اتم اکسیژن پیوند کووالانسی برقرار می‌کند و از طرف دیگر به طور الکترواستاتیکی اتم‌های اکسیژن مولکول آب دیگر را جذب می‌کند. در نتیجه جاذبه و برهم‌کنش قوی بین دو مولکول ایجاد می‌شود. در این صورت هر اتم اکسیژن مولکول آب با چهار مولکول دیگر آب پیوند برقرار می‌کند [۹۱]. مواد حل‌شونده‌ای که قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی هستند، خواصی مشابه آب دارند. پیوند هیدروژنی به وسیله ویژگی‌های ساختاری و طیف‌شناسی توصیف می‌شود [۹۴]:

- فاصله بین اتم‌های تشکیل دهنده پیوند هیدروژنی به طور قابل توجهی از شعاع واندروالسی آنها کوچک‌تر است.

- با تشکیل پیوند هیدروژنی طول پیوند $X-H$ افزایش می‌یابد، این باعث می‌شود که در IR جابه‌جایی به سمت فرکانس‌های پایین صورت گیرد.

۱-۶-۲-۵ برهم‌کنش‌های حلال‌گریز^۱

با وارد نمودن مولکول‌های یک ماده که دارای بخش‌های غیرقطبی می‌باشد در محیط مولکول‌های قطبی (یا برعکس)، کاهش درجات آزادی (فضایی یا دینامیک) مولکول‌های حلال را خواهیم داشت. این پدیده «اثر حلال‌گریزی» نامیده می‌شود. علی‌رغم وجود برهم‌کنش‌های بین مولکولی حلال‌گریز، مولکول‌های حل‌شونده و حلال تحت تاثیر برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای و اندروالسی هستند. شرط اصلی وقوع برهم‌کنش‌های حلال‌گریزی وجود برهم‌کنش‌های قویتر بین مولکول‌های حلال-حلال نسبت به برهم‌کنش‌های حلال-حل‌شونده می‌باشد. بر مبنای الگوی ترمودینامیکی وجود مولکول‌های حل‌شونده حلال‌گریز باعث می‌شود که مولکول‌های حلال به طور فشرده در اطراف این مولکول‌ها آرایش یابند و آنتروپی موضعی سیستم کاهش یابد. از طرفی به دلیل تجمع مولکول‌های حلال‌گریز در یک قسمت، تعدادی از مولکول‌های حلال آزادی عمل می‌یابند تا وارد توده حلال شوند. در نتیجه آنتروپی عمومی سیستم افزایش می‌یابد. لذا پدیده حلال‌گریزی از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب است. با این وجود تحقیقات نشان داده است که علاوه بر آنتروپی حلال، آنتالپی انحلال، دما و اندازه‌ی ساختاری مولکول‌های حل‌شونده در مطلوبیت پدیده حلال‌گریزی موثراند [۹۵]. برهم‌کنش‌های حلال‌گریزی عامل اصلی در تجمع رنگینه‌ها و پایداری کانفورماسیون^۲‌های زنجیره‌های آلی در محلول آبی می‌باشد.

آب‌گریزی جزء کوچکی از حلال‌گریزی است که در آن مولکول‌های غیرقطبی در فضای آزاد برهم‌کنش قوی‌تری نسبت به محیط آبی دارند. این پدیده که به نحوه‌ی قرارگیری و نوع آرایش مولکول‌های آب در اطراف مولکول‌های حل‌شونده مربوط می‌شود، برهم‌کنش آب‌گریزی نام دارد.

۱- Hydrophobic Interactions

۲- Conformation

عبارت برهم‌کنش آب‌گریزی برای توصیف گرایش گروه‌ها یا مولکول‌های غیرقطبی برای تجمع در محلول آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹۶].

۷-۱ تجمع مولکولی و تئوری اکسایتون

رنگینه‌های یونی در یک حلال می‌توانند تجمع^۱ مولکولی به شکل دایمر، تریمر و حتی مرتبه‌های بالاتری از تجمع را تشکیل دهند. تجمع مولکولی شدیداً تحت تأثیر نوع حلال، غلظت رنگینه، ساختار رنگینه، دما، قدرت یونی و حضور حلال‌های آلی قرار می‌گیرد [۹۷ و ۹۸]. به عنوان مثال افزایش غلظت رنگینه یا قدرت یونی آن باعث افزایش این تجمع می‌شود و افزایش دما یا اضافه کردن حلال آلی، این تجمع را کاهش می‌دهد. یکی از مهمترین عوامل در این نوع برهم‌کنش‌ها، طبیعت حلال می‌باشد که با ایجاد محیط متفاوت باعث بروز رفتارهای نوری متفاوت می‌گردد. قطبیت، ساختار مولکولی و کشش سطحی حلال از جمله عواملی هستند که به طور مستقیم بر روی اثر حلال روی حل‌شونده‌ی یونی موثر بوده و برهم‌کنش‌های بین مولکولی حل‌شونده- حلال و حل‌شونده - حل‌شونده را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

دایمر شدن^۲ رنگینه‌ها و شکل‌گیری مرتبه‌های بالاتر تجمع در حلال، باعث ایجاد تغییرات جالبی در رنگ و خواص فوتوفیزیکی رنگینه‌ها می‌شود. به عنوان مثال تجمع می‌تواند باعث کاهش طول عمر اولین تراز برانگیخته‌ی یکتایی رنگینه شود و بنابراین لیزرزایی ضعیف‌تری را به دنبال خواهد داشت. رفتار تجمعی مولکول‌های رنگینه در یک حلال با تئوری اکسایتون مولکولی توجیه می‌شود. بر طبق این تئوری هر مولکول رنگینه (مونومر) در محلول با یک دوقطبی الکتریکی تقریب زده می‌شود که این دوقطبی‌ها به طور الکترواستاتیکی با هم و با مولکول‌های مجاور برهم‌کنش می‌کنند. نتیجه‌ی این برهم‌کنش‌ها تشکیل مولکول‌های دوتایی (دایمر)، سه‌تایی (تریمر)، چهارتایی (تترامر) و غیره خواهد

۱- Aggregation

۲- Dimerisation

بود [۹۹].

۱-۷-۱ تئوری اکسایتون مولکولی

تئوری اکسایتون مولکولی توسعه و کاربرد گسترده‌ای در زمینه‌ی کریستال‌های مولکولی دارد. اخیراً در سیستم‌های مرکب مولکولی غیرکریستالی مثل دیمرهایی با پیوند هیدروژنی و واندروالسی، تریمرها و مراتب بالاتر تجمع کاربرد پیدا کرده است. مدل اکسایتون مولکولی، به برهم‌کنش رزونانسی حالت برانگیخته در سیستم‌های الکترونی با همپوشانی کمتر می‌پردازد و ابزار توصیفی برای مطالعه‌ی طیف‌ها و خواص فتوشیمیایی مولکول‌های مرکب می‌باشد. کسری از مولکول‌های مرکب واحدهای جاذب نوراند که با پیوندهای هیدروژنی یا واندروالسی کنار یکدیگر نگه داشته شده‌اند دسته‌ی دیگر از مولکول‌های مرکب شامل واحدهای جاذب نور دارای پیوند کووالانسی می‌باشند.

در برهم‌کنش بین مولکول‌ها، اگر همپوشانی الکترونی مولکول‌های رنگینه‌ی برهم‌کنش کننده کوچک در نظر گرفته شود، این مدل با استفاده از تئوری اختلال^۱ قابل توجیه خواهد بود، لذا به دنبال تابع موج و مقادیر ویژه‌ی حالت تجمع یافته‌ی مولکول‌ها (دیمر) برحسب توابع موج و مقادیر ویژه‌ی حالت تجمع نیافته‌ی آنها (مونومر) خواهیم بود. برای این منظور دو مولکول u و v را در نظر می‌گیریم. با فرض آن که تابع موج حالت پایه‌ی مولکول u با Ψ_u و تابع موج حالت پایه‌ی مولکول v با Ψ_v بیان شود، تابع موج حالت پایه‌ی دیمر (Ψ_G) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\Psi_G = \Psi_u \Psi_v \quad (۵-۱)$$

تمام توابع موج، حقیقی در نظر گرفته می‌شوند. در این صورت عملگر هامیلتونی برای حالت دیمر را می‌توان به صورت زیر بیان نمود:

$$H = H_u + H_v + V_{uv} \quad (۶-۱)$$

در این معادله H_u و H_v به ترتیب بیانگر عملگر هامیلتونی برای مولکول‌های u و v به تنهایی

^۱- Perturbation

هستند. V_{uv} بیانگر پتانسیل اختلال بین مولکولی از نوع کوئلی است. در این صورت انرژی حالت پایه ی دیمِر، که از حل معادله ی شرودینگر به دست می آید به صورت زیر خواهد بود:

$$E_G = \iint \Psi_u \Psi_v H \Psi_u \Psi_v d\tau_u d\tau_v \quad (7-1)$$

که با جایگذاری H از معادله ی (۶-۱) به معادله ی زیر تبدیل می شود:

$$E_G = E_u + E_v + \iint \Psi_u \Psi_v (V_{uv}) \Psi_u \Psi_v d\tau_u d\tau_v \quad (8-1)$$

در معادله ی (۸-۱) E_u و E_v نشان دهنده ی انرژی حالت پایه ی مولکول های u و v به تنهایی هستند و جمله ی سوم بیانگر انرژی برهم کنش واندروالسی بین حالت های پایه ی مولکول های u و v می باشد. از آنجا که اکسایتونی که در تجمع مولکولی رنگینه ها ظاهر می شود از نوع اکسایتون انتقال بار می باشد، لذا برای تابع موج حالت برانگیخته ی دیمِر (تابع موج اکسایتون) می توان نوشت:

$$\Psi_E = r\Psi_u^+ \Psi_v + s\Psi_u \Psi_v^+ \quad (9-1)$$

که در معادله ی (۹-۱) Ψ_u^+ و Ψ_v^+ بیانگر توابع موج حالت برانگیخته ی برای یک حالت بخصوص با انرژی های E_u^+ و E_v^+ مولکول های u و v است. r و s ضرایبی هستند که باید تعیین شوند. معادله ی شرودینگر برای حالت برانگیخته برابر خواهد بود با:

$$H(r\Psi_u^+ \Psi_v + s\Psi_u \Psi_v^+) = E_E(r\Psi_u^+ \Psi_v + s\Psi_u \Psi_v^+) \quad (10-1)$$

با ضرب طرفین معادله ی (۱۰-۱) در $\Psi_u \Psi_v^+$ و $\Psi_u^+ \Psi_v$ و انتگرال گیری روی مختصات مولکول های u و v به دو معادله ی زیر می رسیم:

$$H_{uu} = H_{vv} = \iint \Psi_u^+ \Psi_v H \Psi_u^+ \Psi_v d\tau_u d\tau_v \quad (11-1)$$

$$H_{uv} = H_{vu} = \iint \Psi_u^+ \Psi_v H \Psi_u \Psi_v^+ d\tau_u d\tau_v \quad (12-1)$$

حال برای این که این معادلات جواب غیر صفر داشته باشد، باید دترمینان ضرایب r و s برابر صفر قرار داده شود:

$$\begin{pmatrix} H_{uu} - E_E & H_{uv} \\ H_{vu} & H_{vv} - E_E \end{pmatrix} = 0 \quad (13-1)$$

که حاصل برابر دو معادله‌ی (۱۴-۱) و (۱۵-۱) خواهد بود:

$$\Psi_{E'} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_u^+ \Psi_v + \Psi_u \Psi_v^+) \quad (14-1)$$

$$E_{E'} = H_{uu} + H_{uv}$$

$$\Psi_{E''} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_u^+ \Psi_v - \Psi_u \Psi_v^+) \quad (15-1)$$

$$E_{E''} = H_{uu} - H_{uv}$$

که با جایگزینی معادلات (۱۱-۱) و (۱۲-۱) روابط فوق به شکل رابطه‌ی زیر درمی‌آید:

$$E_{E'} = E_u^+ + E_v + \iint \Psi_u^+ \Psi_v (V_{uv}) \Psi_u^+ \Psi_v d\tau_u d\tau_v + \iint \Psi_u^+ \Psi_v (V_{uv}) \Psi_u \Psi_v^+ d\tau_u d\tau_v \quad (16-1)$$

$$E_{E''} = E_u^+ + E_v + \iint \Psi_u^+ \Psi_v (V_{uv}) \Psi_u^+ \Psi_v d\tau_u d\tau_v - \iint \Psi_u^+ \Psi_v (V_{uv}) \Psi_u \Psi_v^+ d\tau_u d\tau_v$$

جمله‌ی آخر در معادلات فوق به ترم شکافتگی اکسایتونی معروف است به طوری که:

$$\mathcal{E} = \iint \Psi_u^+ \Psi_v (V_{uv}) \Psi_u \Psi_v^+ d\tau_u d\tau_v \quad (17-1)$$

که با تقریب دوقطبی نقطه‌ای تبدیل به رابطه‌ی زیر می‌شود:

$$\mathcal{E} = \frac{M_u \cdot M_v}{r^3} - \frac{3(M_u \cdot r)(M_v \cdot r)}{r^5} \quad (18-1)$$

$\mathcal{E}$ بیانگر انرژی برهم‌کنش ناشی از تبادل انرژی برانگیختگی بین مولکول‌های u و v است. M_u ممان

گذار در مولکول u بوده و r بردار مکان واصل دوقطبی‌ها به یکدیگر است. از تفاضل دو معادله (۸-۱) و

(۱۶-۱) و نامگذاری اختلاف ترم واندروالسی دو معادله با ΔD ، انرژی گذار برای مولکول مرکب (دیمر)

برابر خواهد بود با:

$$\Delta E_{composit} = \Delta E_{unit} + \Delta D \pm \mathcal{E} \quad (19-1)$$

این معادله بیانگر انرژی گذار بین حالت‌های تجمع یافته توسط تئوری اکسایتون مولکولی است. از

معادله (۱۹-۱) می‌توان نتیجه گرفت که ترم اکسایتونی سبب شکافتگی تراز برانگیخته مولکول در

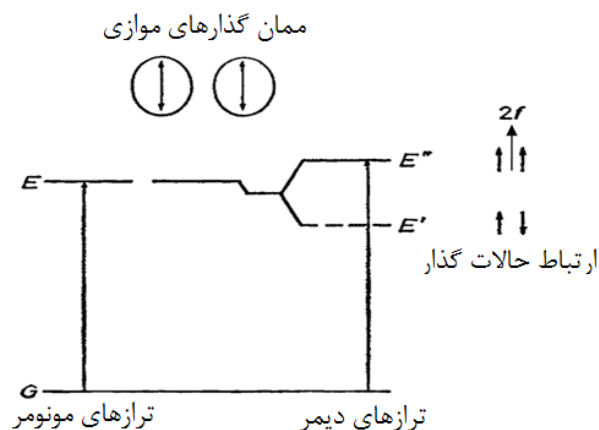
ترکیب می‌شود، ولی ترم برهم‌کنش واندروالسی تنها سبب جابه‌جا شدن حالت پایه و برانگیخته می‌گردد [۹۹].

۱-۷-۲ تقریب ساختار دایمر

همان‌طوریکه از روابط (۱-۱۴)، (۱-۱۵) و (۱-۱۶) مشاهده می‌شود، در شکل‌گیری دایمر تابع موج به دو ترکیب متقارن و غیرمتقارن با انرژی‌های مربوطه‌ی متفاوت شکافته می‌شود. مطابق تئوری اکسایتون دو حالت ایده‌آل برای دایمر وجود دارد: دایمر ساندویچی (دایمر نوع H) و دایمر سربه دم (دایمر نوع J).

۱-۲-۷-۱ دایمر ساندویچی^۱

اگر ممان‌گذارهای دو مولکول مونومر در دایمر نسبت به هم به طور موازی قرار بگیرند، تجمع مولکولی از نوع ساندویچی خواهد بود [۹۹]. شکل (۹-۱) ترازهای انرژی مربوط به این حالت را نشان می‌دهد.



شکل (۹-۱) ترازهای انرژی حالت مربوط به دایمر ساندویچی و مونومر و وضعیت قرار گرفتن مونومرها نسبت به هم [۹۹]

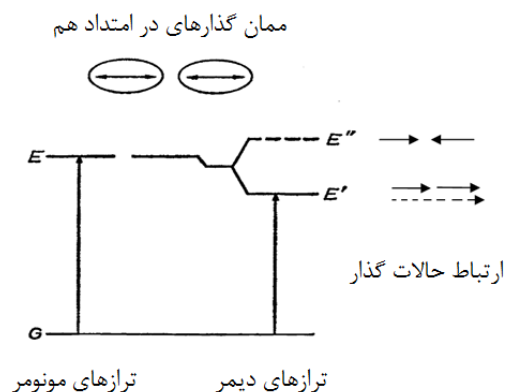
مشاهده می‌شود که وقتی ممان‌گذارهای دو مولکول به طور هم جهت قرار می‌گیرند تراز بالاتر و وقتی به صورت غیر هم جهت هستند، تراز پایین‌تر را تشکیل می‌دهند. از آنجا که تراز بالا از تراز

بالای مونومری اولیه هم بالاتر است این جهت‌گیری‌های همسو منجر به یک نیروی دافعه خواهد شد ولی وقتی که این دوقطبی‌ها به صورت غیر هم جهت هستند تراز آنها پایین‌تر از تراز برانگیخته‌ی مونومر قرار گرفته و منجر به یک نیروی جاذبه خواهد شد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که جذب نور برای سیستم دimer از تراز پایه به تراز بالای آن مجاز است زیرا ممان مربوط به این تراز دو برابر ممان هر کدام از مولکول‌ها است ولی گذار از تراز پایه به تراز پایین dimer غیرمجاز خواهد بود. نتیجه قابل مشاهده در طیف جذبی dimer این است که در دیمری با آرایش ساندویچی، جذب نور در فرکانس‌های کمی بالاتر از طیف جذبی مونومر صورت خواهد گرفت. این باند جذبی جدید باند H نامیده می‌شود [۹۹].

۱-۷-۲-۲ دimer سربه‌دم^۱

اگر جهت ممان گذار دو مولکول مونومر در امتداد هم باشند حالت سربه‌دم اتفاق خواهد افتاد. در این حالت برعکس حالت قبلی اگر جهت هر دو ممان یکسان باشد تراز پایین و اگر جهت آنها مخالف یکدیگر باشد تراز بالا را تشکیل خواهد داد. این بار جذب نور برای سیستم دimer از تراز پایه به تراز پایین مجاز و از تراز پایه به تراز بالا مجاز نخواهد بود. در اینجا هم جهت بودن ممان گذارها باعث ایجاد جاذبه و غیر هم جهت بودن آنها منجر به نیروی دافعه خواهد گردید. در این حالت باند جذبی dimer نسبت به مونومر به طرف فرکانس‌های پایین‌تر جابه‌جا خواهد شد که به این باند جذبی جدید باند J گفته می‌شود [۹۹]. شکل (۱-۱۰) ترازهای انرژی مربوط به این حالت را نشان می‌دهد.

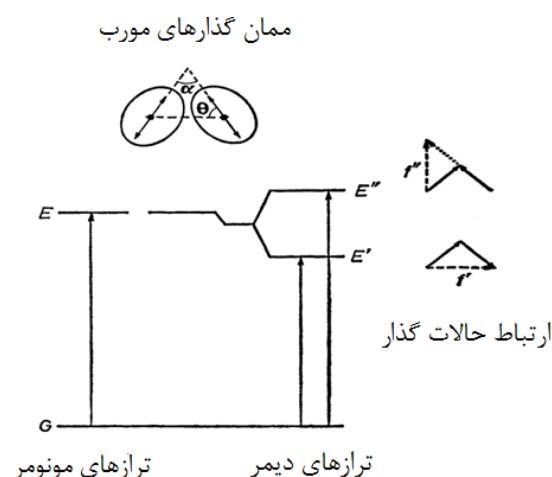
^۱ - Head to Tail Dimer



شکل (۱۰-۱) ترازهای انرژی حالت مربوط به دایمر سربهدم و مونومر و وضعیت قرار گرفتن مونومرها نسبت به هم [۹۹]

۱-۷-۲-۳ دایمر مورب

اگر ممانهای گذار دو مولکول مونومر به صورت مورب نسبت به هم باشند نه فقط باند H و J ظاهر خواهند شد، بلکه هر دوی آنها به طور هم زمان وجود خواهند داشت. در این حالت وقتی که دو مولکول با هم تشکیل دایمر می دهند به خاطر برهم کنش دوقطبی - دوقطبی بین دو مولکول مجاور در دایمر، پیک طیف دایمر به دو پیک شکافته می شود: باند H با انرژی بیشتر و باند J با انرژی کمتر. شکل (۱۱-۱) ترازهای انرژی مربوط به این حالت را نشان می دهد.



شکل (۱۱-۱) ترازهای انرژی دایمر در وضعیت واقعی و مونومر و زاویه ی بین مونومرها. f' و f'' قدرت نوسانگر می باشند [۹۹].

در مطالعات طیف‌سنجی می‌توان برهم‌کنش‌های حل‌شونده - حل‌شونده را مورد ارزیابی قرار داد و با تعیین نقش انواع برهم‌کنش‌های حلال - حل‌شونده و حل‌شونده - حل‌شونده می‌توان نقش برهم‌کنش‌های حلال - حلال را نیز تعیین نمود [۹۹].

با توجه به این که برای دستیابی به پارامترهای اکسایتونی نیاز به شناخت طیف‌های جذبی و گسیلی است لذا شرح مختصری در این مورد ارائه می‌شود.

۱-۱ جذب و نشر تابش

شکل (۱-۱۲) حالت‌های ایستای (m و n) یک اتم یا مولکول را نشان می‌دهد و این نامگذاری به این دلیل است که این حالت‌ها مستقل از زمان‌اند. این دو حالت می‌توانند حالت‌های الکترونی، ارتعاشی یا چرخشی باشند. هنگامی که چنین سیستم دو ترازوی تحت تابشی با فرکانس ν ، مطابق با اختلاف انرژی:

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu \quad (۱-۲۰)$$

قرار بگیرد، آنگاه احتمال وقوع سه فرآیند وجود دارد این فرآیندها عبارتند از:

۱. جذب القایی که در آن اتم یا مولکول M ، یک کوانتوم تابش را جذب می‌کند و از m به n

برانگیخته می‌شود.

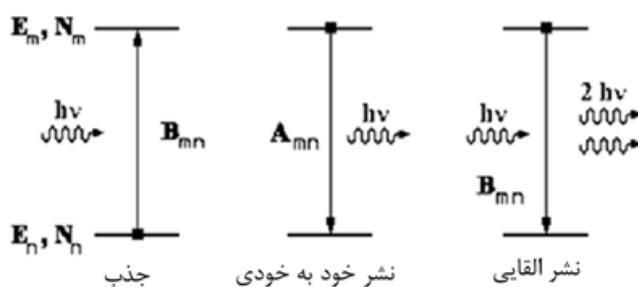
۲. نشر خودبه‌خودی که در آن اتم یا مولکول برانگیخته به طور خودبه‌خود یک کوانتوم تابش

را نشر می‌کند. تقریباً تمام نشرهای معمولی نظیر نشر بخار سدیم یا نشر لامپ تنگستن از

نوع خودبه‌خودی است.

۳. نشر القایی یا تهییجی که در این گونه‌ی نشر یک کوانتوم تابش با فرکانس ν لازم است تا

گذار از n به m را در اتم یا مولکول برانگیخته القا کند.



شکل (۱۲-۱) فرآیندهای جذب و نشر بین حالت‌های m و n [۱۰۰]

اگر جمعیت حالت‌های n و m به ترتیب با N_n و N_m نشان داده شوند، سرعت تغییر جمعیت حالت n در فرآیند جذب القایی با رابطه زیر داده می‌شود:

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m B_{mn} \rho(\bar{\nu}) \quad (۲۱-۱)$$

که در آن B_{mn} به ضریب انیشتین برای فرآیند جذب موسوم است و $\rho(\bar{\nu})$ دانسیته تابش طیفی است و با عبارت زیر تعریف می‌شود:

$$\rho(\bar{\nu}) = \frac{8\pi h c \bar{\nu}^3}{\exp(hc\bar{\nu}/kT) - 1} \quad (۲۲-۱)$$

به طور مشابه نشر القایی، جمعیت N_n را مطابق رابطه‌ی زیر تغییر می‌دهد.

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n B_{nm} \rho(\bar{\nu}) \quad (۲۳-۱)$$

که در آن B_{nm} ضریب انیشتین برای فرآیند فوق بوده و برابر B_{mn} می‌باشد و برای نشر خودبه‌خودی

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n A_{nm} \quad (۲۴-۱)$$

که در آن A_{nm} ضریب انیشتین برای فرآیند خودبه‌خودی است. عدم حضور $\rho(\bar{\nu})$ در رابطه فوق دلالت بر خودبه‌خود بودن این فرآیند دارد. در حضور تابشی با عدد موجی $\bar{\nu}$ هر سه فرآیند فوق در آن واحد صورت می‌گیرند و زمانیکه جمعیت‌ها به مقدار تعادلی خود برسند داریم:

$$\frac{dN_n}{dt} = (N_m - N_n)B_{nm}\rho(\bar{\nu}) - N_n A_{nm} = 0 \quad (25-1)$$

و در حالت تعادل N_m و N_n از طریق توزیع بولتزمن

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp(-\Delta E/KT) \quad (26-1)$$

با هم رابطه دارند که در آن g_m و g_n به ترتیب درجه چند حالتی یا وزنهای آماری حالت‌های n و m هستند. T دمای کلین و K ثابت بولتزمن می‌باشد. اگر g_m و g_n یکسان باشند، با قرار دادن این رابطه و عبارت $\rho(\bar{\nu})$ در معادله (25-1) داریم:

$$A_{nm} = 8\pi h c \bar{\nu}^3 B_{nm} \quad (27-1)$$

نکته مهمی که در این رابطه وجود دارد این است که با افزایش $\bar{\nu}$ ، نشر خودبه‌خودی نسبت به القایی سریعاً افزایش می‌یابد.

ضریب انیشتین از طریق ممان گذار $(\bar{R}^{nm})$ (همان M_u) به توابع موجی Ψ_m و Ψ_n حالت‌های تحریک شونده ارتباط دارند. ممان گذار کمیتی برداری است و اگر برهم‌کنش ماده و تابش از طریق مولفه الکتریکی تابش انجام پذیرد، مطابق رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$\bar{R}_{nm} = \int \Psi_n^* \bar{\mu} \Psi_m d\tau \quad (28-1)$$

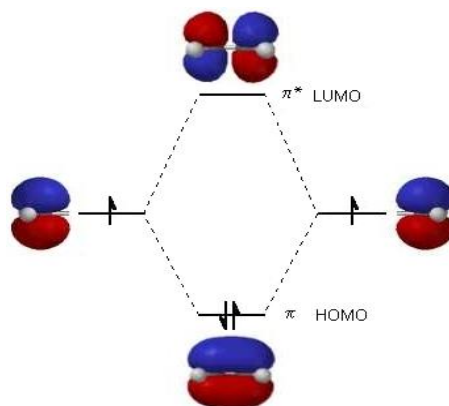
که در آن $\bar{\mu}$ عملگر ممان دوقطبی الکتریکی است که طبق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\bar{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (29-1)$$

در این رابطه q_i و $\vec{r}_i$ به ترتیب بار الکتریکی و بردار موضعی ذره i ام (الکترون یا هسته) می‌باشند. ممان گذار را می‌توان ممان دوقطبی الکتریکی نوسانی ناشی از گذار دانست.

شکل (1-13) اوربیتال‌های مولکولی π و π^* اتیلن را نشان می‌دهد چنانچه الکترونی در فرآیند گذار از π به π^* ارتقا پیدا کند، آنگاه ممان گذار مربوط به آن مخالف صفر خواهد بود. مثال بالا بیانگر این نکته مهم است که حتی اگر ممان دوقطبی الکتریکی در هر دو حالت‌های n و m صفر باشد، ممان گذار ممکن است غیر صفر باشد.

احتمال گذار $|\bar{R}^{nm}|^2$ با قواعد انتخاب طیف‌سنجی رابطه دارد این کمیت برای گذارهای «ممنوع» صفر و برای گذارهای «مجاز» مخالف صفر است. ممنوع و مجاز بودن گذار اغلب اشاره به قواعد گزینش دوقطبی الکتریکی، یعنی به گذارهایی که به واسطه برهم‌کنش با بردار الکتریکی تابش رخ می‌دهد، دارد [۱۰۱ و ۱۰۲].



شکل (۱-۱۳) اوربیتال مولکولی π و π^* ، در اتیلن [۱۰۲]

۹-۱ طیف‌سنجی جذبی

هر چه تعداد مولکول‌های جاذب نور با طول‌موج معین بیشتر باشد، مقدار جذب نور نیز فزونی می‌یابد. به علاوه هر چه یک مولکول جاذب نور با طول‌موج معین موثرتر عمل کند، مقدار جذب نور هم بیشتر می‌شود. با این توصیف می‌توان عبارت تجربی زیر را که به عنوان قانون بیر-لامبرت^۱ شناخته می‌شود، فرمول‌بندی کرد. برای یک طول موج معین داریم:

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cl \quad (۳۰-۱)$$

که در آن A مقدار جذب، I_0 شدت نور ورودی به سلول محتوی نمونه، شدت نور خروجی از سلول محتوی نمونه، c غلظت مولاری حل‌شونده، l طول سلول محتوی نمونه و ϵ ضریب جذب مولی^۲

۱- Beer-Lambert

۲- Molar Absorptivity

می‌باشد. ضریب جذب مولی مشخصه‌ی ماده جاذب در یک طول‌موج و حلال خاص بوده و تابع پارامترهای متغیری نیست که در تهیه یک محلول ایجاد می‌شود. پس این کمیت مستقل از غلظت و طول مسیر می‌باشد [۱۰۴ و ۱۰۵].

۱-۹-۱ محدودیت‌های قانون بیر

رابطه خطی بین جذب و طول مسیر در یک غلظت ثابت، رابطه‌ای کلی است که برای آن استثنایی وجود ندارد. از طرف دیگر، انحراف از نسبت مستقیم بین جذب و غلظت در طول سل ثابت اغلب مشاهده می‌شود. برخی از این انحرافات اساسی‌اند و محدودیت‌های واقعی در کاربرد قانون بیر به وجود می‌آورند برخی دیگر در نتیجه روشی که در اندازه‌گیری‌های جذب انجام می‌شود (انحرافات دستگاهی) یا در نتیجه تغییرات شیمیایی مربوط به تغییرات غلظت (انحرافات شیمیایی) به وجود می‌آیند [۱۰۴ و ۱۰۵].

۲-۹-۱ محدودیت‌های واقعی قانون بیر

قانون بیر فقط در تشریح رفتار جذبی محلول‌های رقیق موفق است پس این قانون از این نظر یک قانون حدی است. در غلظت‌های زیادتر (معمولاً بیش از 10^{-2} M) فاصله متوسط بین گونه‌های جاذب تا نقطه‌ای کاهش می‌یابد که هر مولکول بر توزیع بار مولکول‌های مجاور خود تاثیر می‌گذارد. این برهم‌کنش به نوبه خود می‌تواند توانایی مولکول‌ها را در جذب یک طول‌موج معین تابش تغییر دهد. از آنجا که میزان برهم‌کنش به غلظت بستگی دارد، وقوع این پدیده باعث انحرافات از رابطه خطی بین جذب و غلظت می‌شود. گاهی اثر مشابهی در محلول‌های حاوی غلظت‌های پایین جاذب ولی غلظت‌های زیاد سایر گونه‌ها به ویژه الکترولیت‌ها مشاهده می‌شود. فاصله نزدیک یون‌ها به جاذب، ضریب جذب مولی آن را توسط برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی تغییر می‌دهد. این اثر با رقیق کردن محلول کاهش می‌یابد [۱۰۴ و ۱۰۵].

۱-۹-۳ انحرافات شیمیایی

انحراف از قانون بیر هنگامی مشاهده می‌شود که گونه جاذب متحمل تجمع یا تفکیک شود و یا در اثر واکنش با حلال محصولی تولید کند که طیف جذبی متفاوتی با آنالیت داشته باشد [۱۰۴ و ۱۰۵].

۱-۱۰ برانگیختگی الکترونی

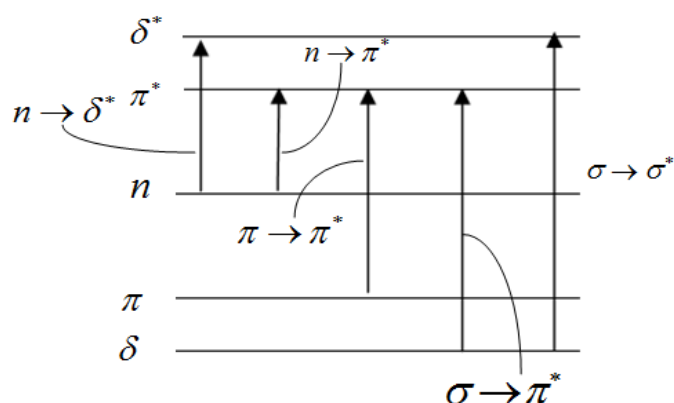
هنگامی که تابش مداومی از یک ماده شفاف عبور کند، بخشی از پرتو جذب می‌گردد در اثر جذب انرژی، اتم‌ها یا مولکول‌ها از یک حالت انرژی کم (حالت پایه) به یک حالت انرژی بالاتر (حالت برانگیخته) منتقل می‌گردند. مقدار انرژی پرتو الکترومغناطیسی کاملاً معادل اختلاف انرژی بین حالات پایه و برانگیخته است. در مورد طیف‌سنجی ماوراء بنفش و مرئی، انتقالاتی که منجر به جذب تابش الکترومغناطیسی در این ناحیه از طیف می‌گردند، انتقالات بین ترازهای انرژی الکترونی هستند. هنگامی که مولکولی انرژی جذب می‌کند، یک الکترون از یک اوربیتال اشغال شده به یک اوربیتال اشغال نشده با انرژی پتانسیل بالاتر ارتقاء می‌یابد. در طیف‌نمایی جذبی و فلوئورسانسی، دو نوع اوربیتال به دلیل اینکه محتمل‌ترین انتقال بین آنها رخ می‌دهد، از اهمیت زیادی برخوردارند. یکی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده ($HOMO^1$) و دیگری پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده ($LUMO^2$) است.

در تعداد کثیری از مولکول‌ها، پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال شده، اوربیتال‌های σ بوده که این اوربیتال‌ها مربوط به پیوندهای σ هستند. اوربیتال‌های π در ترازهای بالاتری قرار می‌گیرند و آن اوربیتال‌هایی که جفت الکترون‌های غیرپیوندی را نگه می‌دارند (اوربیتال‌های مولکولی غیرپیوندی n)، حتی در تراز انرژی بالاتری قرار می‌گیرند. اوربیتال‌های خالی یا ضدپیوندی (σ^* و π^*) دارای بالاترین ترازهای انرژی هستند. شکل (۱-۱۴) ترازهای انرژی الکترونی و انتقالات را نشان

۱- Highest Occupied Molecular Orbital

۲- Lowest Unoccupied Molecular Orbital

می‌دهد [۱۰۴].



شکل (۱۴-۱) ترازهای انرژی الکترونی و انتقالات [۱۰۴]

۱۱-۱ اثر حلال بر طیف‌های جذبی

تأثیر محیط حلال بر موقعیت، شدت و شکل طیف‌های جذبی ترکیبات شیمیایی در ناحیه فرابنفش - مرئی به خوبی شناخته شده است. هانشلیتر^۱ این پدیده را تحت عنوان سولواتوکرومیسم^۲ نامگذاری نمود. اگر با افزایش قطبیت حلال، حالت پایه مولکول‌ها تحت تأثیر انحلال پایداری بیشتری نسبت به حالت برانگیخته کسب نماید یک جابه‌جایی هیپسوکرومی^۳ (آبی) در باند جذبی ماوراء بنفش - مرئی مولکول‌ها نسبت به حلال‌های غیرقطبی ظاهر می‌شود که این اثر را سولواتوکرومیسم منفی می‌نامند جابه‌جایی به سمت طول‌موج‌های پایین و فرکانس‌های بالا می‌باشد. درحالی‌که اگر با افزایش قطبیت حلال مولکول‌ها در اولین حالت برانگیخته پایداری بیشتری نسبت به حالت پایه کسب کند یک جابه‌جایی باثوکرومی^۴ (قرمز) در باند جذبی مرئی - فرا بنفش نسبت به حلال‌های غیرقطبی ظاهر می‌شود این اثر را سولواتوکرومیسم مثبت می‌نامند یعنی جابه‌جایی به سمت طول‌موج‌های بالا و فرکانس‌های پایین صورت می‌گیرد.

۱- Hanshliter

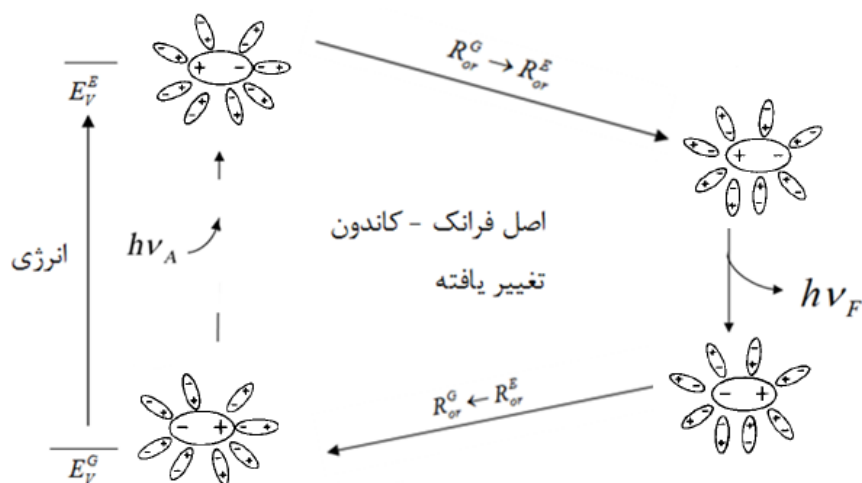
۲- Solvatochromism

۳- Hypsochromic Shift

۴- Bathochromic Shift

از آنجا که زمان لازم برای ایجاد برانگیختگی الکترونی در یک مولکول ($\sim 10^{-15}$ ثانیه) بسیار کوتاهتر از زمان لازم برای انجام حرکات ارتعاشی یا چرخشی (10^{-12} تا 10^{-10} ثانیه) می‌باشد، در نتیجه هسته‌های مجموعه جذب‌کننده تابش (مولکول‌هایی حلال‌پوشی شده) ضمن انتقال الکترونی تغییر موقعیت چندانی نخواهند داشت (اصل فرانک - کاندون^۱). بنابراین اولین حالت برانگیخته یک مولکول در محلول همان الگوی حلال‌پوشی موجود در اطراف پایه را دارا می‌باشد که به آن حالت برانگیخته فرانک - کاندون^۲ می‌گویند و حالت پایه تحت عنوان حالت پایه تعادلی نامگذاری می‌شود.

اگر طول عمر مولکول برانگیخته در حالت برانگیخته به اندازه‌ای باشد که مولکول‌های حلال بتوانند نسبت به موقعیت برانگیخته جدید جهت‌گیری خود را تغییر دهند، حالت برانگیخته آسایش یافته^۳ بدست می‌آید. حالت برانگیخته تعادلی پدیده‌ای است که در فلوئورسانس صورت می‌گیرد. البته بعد از گسیل تابش نیز یک حالت پایه فرانک - کاندون با همان الگوی حلال‌پوشی موجود در حالت برانگیخته تعادلی ایجاد می‌گردد که پس از تجدید آرایش مولکول‌های حلال به حالت پایه تعادلی تبدیل می‌شود [۱۰۶].



شکل (۱-۱۴) اثر بازآرایی مولکولی و الکترونی در پدیده فلوئورسانس [۱۰۷]

۱- Frank-Condon

۲- Frank-Condon Excited State

۳- Relaxed Excited State

۱-۱۲ اثر حلال بر طیف‌های گسیلی (فلوئورسانسی)

حلال یکی از مهمترین عوامل موثر بر مشخصات طیفی مواد آلی می‌باشد. عوامل فلوئورسانس کننده به شدت تحت تاثیر قطبیت حلال قرار می‌گیرند. این اثر تحت عنوان جابه‌جایی استوک^۱ مورد بررسی قرار می‌گیرد. اثر حلال بر روی عوامل فلوئورسانس کننده با استفاده از مدل‌های مختلف مورد مطالعه قرار می‌گیرد، با این وجود تئوری واحدی برای توضیح کامل این اثر وجود ندارد. جابه‌جایی‌های طیفی مشاهده شده در فلوئورسانس (در حلال‌های مختلف) نتیجه وجود برهم‌کنش‌های مختلف بین حلال و عامل فلوئورسانس کننده می‌باشد. این برهم‌کنش‌ها به برهم‌کنش‌های عمومی و خاص تقسیم می‌شوند. قطبیت حلال باعث برهم‌کنش‌هایی از نوع عمومی می‌گردند. البته جابه‌جایی طیف‌های فلوئورسانس می‌تواند علاوه بر برهم‌کنش‌های عمومی حلال - حل‌شونده، مربوط به برهم‌کنش‌های خاص بین حلال و حل‌شونده (پیوند هیدروژنی، انتقال بار و ...) باشد.

عموما عامل فلوئورسانس کننده در حالت تحریکی ممان دوقطبی (μ_E) بالایی نسبت به حالت پایه (μ_G) دارد. لذا بعد از تحریک شدن، دوقطبی مولکول‌های حلال بازآرایی مناسبی را در اطراف عامل فلوئورسانس کننده تحریک شده می‌یابند و باعث کاهش انرژی حالت تحریکی می‌شوند. با افزایش قطبیت حلال این اثر افزایش می‌یابد. در نتیجه با افزایش قطبیت حلال جابه‌جایی طیف‌های گسیلی به سمت طول‌موج‌های بالاتر و انرژی پایین‌تر رخ می‌دهد. حساسیت عامل فلوئورسانس کننده به قطبیت حلال با افزایش قطبیت آن افزایش می‌یابد (عامل فلوئورسانس کننده غیرقطبی حساسیت کمتری نسبت به قطبیت حلالی دارد). با توجه به این که فلوئورسانس در طی ۱۰-۱۵ نانو ثانیه رخ می‌دهد و زمان لازم برای بازآرایی مولکول‌های حلال ۱۰۰-۱۰ پیکو ثانیه می‌باشد، می‌توان از بازآرایی مولکول‌های حلال در حالت تحریک شده فلوئورسانس مطمئن بود. از طرفی جذب نور در ۱۰^{-۱۵} ثانیه صورت می‌گیرد. از این رو بازآرایی حلالی در جذب نوری نمی‌تواند صورت گیرد. بنابراین

۱- Stok

اثر قطبیت حلال در نشر فلوئورسانسی بیش از پدیده جذب می‌باشد [۱۰۸ و ۱۰۹].

اثر عمومی حلال نمی‌تواند در مورد جزئیات رفتاری بسیاری از مواد فلوئورسانس‌کننده توضیح مناسبی ارائه کند ولی این تئوری با ارائه یک قالب کاری بر اثر حلال اطلاعات ارزشمندی در اختیار ما قرار می‌دهد. در این تئوری به بررسی اثرات عمومی حلال پرداخته و از برهم‌کنش‌های خاص حلال-حل‌شونده (پیوند هیدروژنی، انتقال بار درونی و...) چشم‌پوشی می‌شود. تفسیر وابستگی نشر فلورسانس به حلال به علت تنوع برهم‌کنش‌های حلال - حل‌شونده (عامل فلوئورسانس‌کننده) بدون توجه به قابلیت‌های شیمیایی ماده فلوئورسانس‌کننده بسیار مشکل است. دلیل این امر وجود برهم‌کنش‌های خاص حلال - حل‌شونده است که می‌تواند به همراه اثر عمومی حلال در تفسیر اثر حلال بر نشر فلوئورسانس ما را یاری نماید.

در اثرات خاص حلالی ساختار شیمیایی حلال و عامل فلوئورسانس‌کننده بسیار مهم است. برهم‌کنش‌های اسید - باز، پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های انتقال بار و ... جزو برهم‌کنش‌های خاص حلالی می‌باشند. برای شناسایی نوع برهم‌کنش‌های خاص حلال - عامل فلوئورسانس‌کننده، می‌توان از حلال‌های مختلف (با قابلیت‌های شیمیایی متفاوت) و مقیاس‌های قطبیت حلال مختلف بهره جست [۱۰۸ و ۱۰۹].

فصل دوم

بخش تجربی

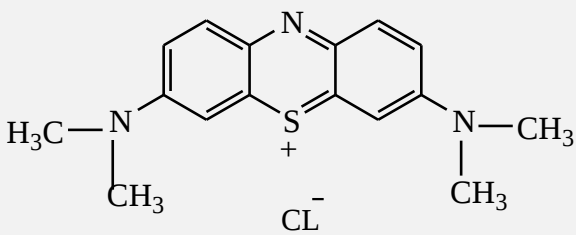
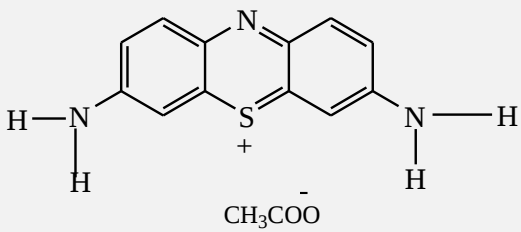
در این فصل مواد، دستگاه‌ها و روش‌های به کار رفته در این تحقیق معرفی می‌شوند.

۱-۲ مواد

۱-۱-۲ مواد میهمان

رنگینه‌های مورد استفاده در این بررسی دو رنگینه از خانواده‌ی رنگینه‌های تiazin^۱ می‌باشند که ساختار شیمیایی و مشخصات آنها در جدول (۱-۲) ارائه شده است.

جدول (۱-۲) مشخصات رنگینه‌های استفاده شده [۱۱۰ و ۱۱۱]

نام رنگینه	جرم مولکولی	فرمول مولکولی	ساختار شیمیایی
متیلن‌بلو	$\frac{319}{mol}$	$C_{16}H_{18}N_3SCL$	
تایونین	$\frac{287}{mol}$	$C_{14}H_{13}N_3O_2S$	

متیلن‌بلو و تایونین مثل سایر رنگینه‌ها قابلیت تجمعی از خود نشان می‌دهند که منجر به کاربردهای صنعتی و نوری آنها می‌شود. پدیده خود تجمعی نقش مهمی در فرآیندهای زیست‌شناسی ایفا می‌کند. فرآیندهای نوری مولکول‌های تجمع یافته نقش مهمی در فتوسنتز گیاهان سبز و باکتری‌ها دارد [۱۱۲].

۱- Thiazine

رنگینه‌های تiazin مثل متیلن‌بلو و تایونین برای رنگ‌آمیزی DNA به کار می‌روند. لازم به ذکر است که حالت تجمع‌یافته‌ی فوتوسنتز کننده روی مکانیسم واکنش نوری موثر است. این رنگینه‌ها گروه مهمی از ترکیبات آلی را تشکیل می‌دهند که کاربردهای مختلف صنعتی و درمانی دارند. تایونین و متیلن‌بلو به عنوان رنگینه شناساگر در بررسی محیط پروتونی در فیلم نافیون^۱ به کار می‌روند [۱۱۳].

همان‌طوری که گفته شد، تایونین استات متعلق به رنگینه‌های تiazin بوده و مولکول مسطح کوچکی است و دارای دو گروه NH_2 می‌باشد که به طور متقارن در دو طرف قرار گرفته‌اند. این رنگینه به خاطر داشتن دو گروه آمینی فعال ترکیب الکتروفعال معروفی است. تایونین رنگینه‌ای شدیداً متاکروماتیک^۲ بوده و یک رنگ‌کننده‌ی هسته‌ای شاخص به شمار می‌رود. تایونین استات در چندین روش رنگ‌آمیزی مثل رنگ‌آمیزی متاکروماتیک سلول‌های حجیم^۳ و رنگ‌آمیزی تایونین-متیل سبز برای DNA و RNA مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱۴-۱۱۶].

برخی رنگینه‌ها آلاینده‌های خیلی سمی‌اند و به خاطر خطرشان در سیستم‌های زیست‌شناسی و فیزیولوژی انسان (حتی در غلظت‌های بسیار پایین) باید سمیت آنها به شدت در آب کنترل شود. وجود حتی مقدار جزئی ماده رنگی در سیستم آبیان به دلیل خطراتش نامطلوب است. اگرچه متیلن‌بلو شدیداً خطرناک است و اثرات زیان‌باری دارد، به دلیل قابلیت حلالیت خوب خود، کاربردهای گسترده‌ای مثل رنگ‌آمیزی روزنامه‌ها، کاغذ و محصولات چرمی، رنگ‌ریزی پنبه و پشم و رنگ کردن موقت موی سر دارد [۳۹].

۲-۱-۲ مواد میزبان

در این کار تجربی خواص تجمعی رنگینه‌های تiazin در حلال همسانگرد آب و محیط پلیمری

۱- Nafion

۲- Metachromatic

۳- Mast

پلی آکریل آمید بررسی شده است.

۱-۲-۱-۲ حلال همسانگرد^۱

در جدول (۲-۲) مشخصات حلال آب آورده شده است.

جدول (۲-۲) مشخصات حلال آب

فرمول شیمیایی	ممان دوقطبی (D)	ثابت دی الکتریک
H ₂ O	۱/۸۵	۸۰

ثابت دی الکتریک بالای آب باعث می شود که دافعه الکترواستاتیکی موجود بین مولکول های رنگینه ی دارای بار یکسان، کاهش یابد و این فرآیند تجمع رنگینه را در آب آسان تر می کند [۱۱۷].

۲-۲-۱-۲ میزبان پلیمری

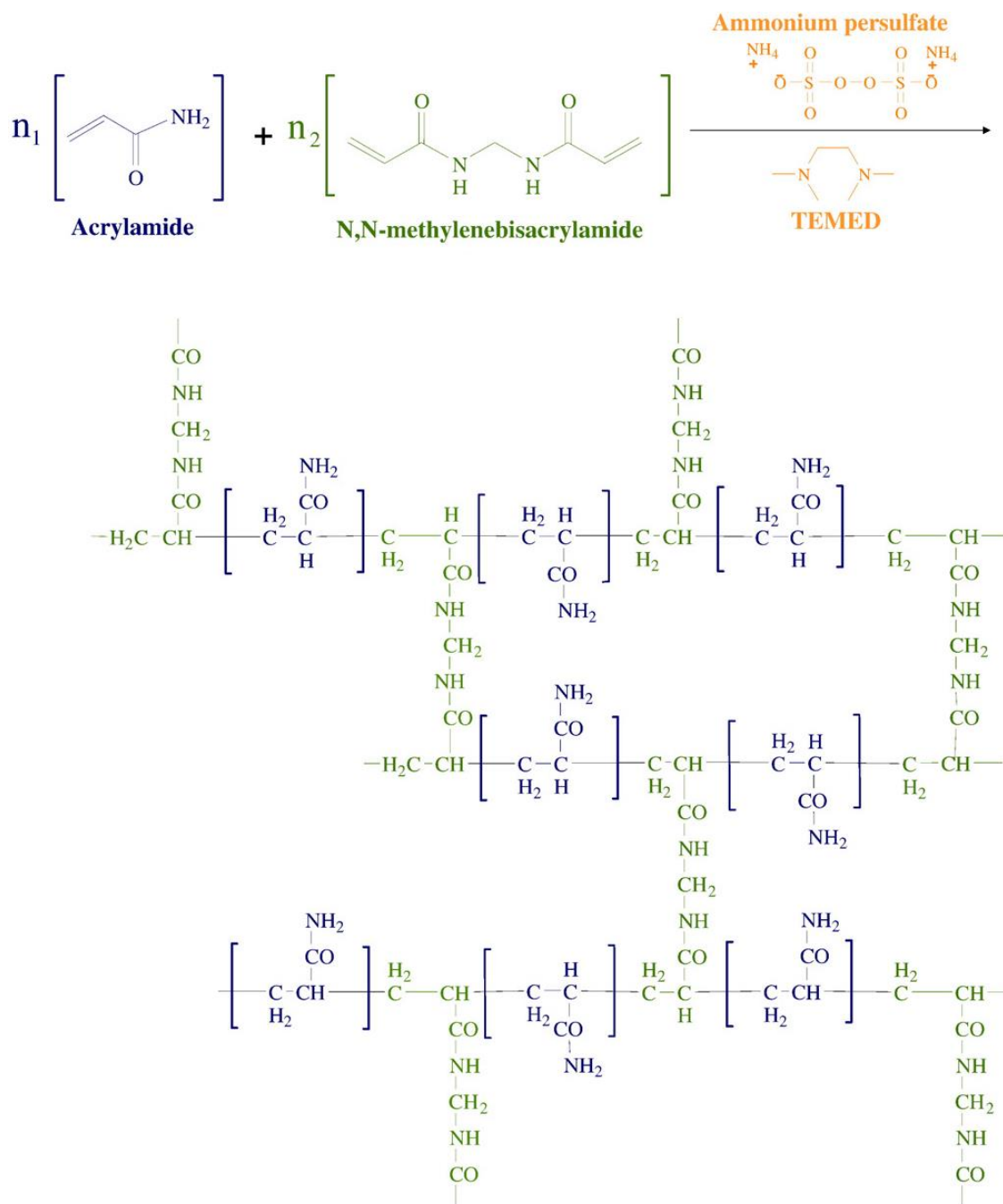
میزبان پلیمری مورد استفاده در این بررسی هیدروژل های آب دوست پلی متیل متا آکریلات (با ناخالصی های آنیونی) می باشد.

ساختار شبکه ای سه بعدی و انعطاف پذیر با شفافیت مرئی هیدروژل ها سبب شده است که این مواد برای بررسی های طیف سنجی مرئی مناسب گردند. همچنین محیط های هیدروژلی قادر به کنترل انتقال و ساختار فضایی جرم ماده حل شده می باشند که بخصوص می توان برای کنترل پارامترهای نوری مواد حل شده از آنها استفاده کرد. محیط های هیدروژلی در رفتارهای فوتوفیزیکی مواد داخل خود تاثیر می گذارند [۱۱۸-۱۲۰].

در بررسی حاضر از پلیمرهای هیدروژلی پلی آکریل آمید با درصدهای مختلف پلیمری استفاده شده است.

^۱- Isotropet

در شکل (۱-۲) واکنش کوپلیمریزاسیون و ساختار فضایی این نوع پلیمرها ارائه شده است.



شکل (۱-۲) کوپلیمریزاسیون آکریل آمید با N و N-متیلن بیس آکریل آمید و ساختار هیدروژل آکریل آمید سنتز شده [۱۲۱]

۲-۲ دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده

به منظور ثبت طیف‌های جذبی نمونه‌ها، از دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتوی نوع Shimadzu مدل UV-2450 مجهز به دو لامپ دوتریم و تنگستن استفاده شد که لامپ تنگستن برای تولید نور در ناحیه مرئی و فروسرخ و لامپ دوتریم برای تولید نور در محدوده‌ی طول موج فرابنفش (۳۸۰-۱۶۰ نانومتر) می‌باشد. در این اسپکتروفوتومتر این دو لامپ در مجموع ۱۱۰۰-۱۹۰ نانومتر را پوشش می‌دهند.

برای ثبت طیف‌های فلئورسانسی نمونه‌ها از دستگاه فلئورسانس‌سنج Jasco مدل FP-6200 استفاده شد. این دستگاه مجهز به لامپ زنون می‌باشد که طول‌موج‌های ۷۳۰-۲۲۰ نانومتر را برای برانگیختگی نمونه‌ها تامین می‌کند.

جهت توزین مقدار معینی از رنگینه‌ها، از ترازوی دیجیتالی Sartorius مدل MC5 با دقت ۶ رقم اعشار و مواد اولیه‌ی پلیمر از ترازوی دیجیتالی شرکت AND مدل GF-400 با دقت سه رقم اعشار استفاده شد.

در سنتز پلیمر از میکروپیپت ساخت شرکت Brand مدل Transferpette استفاده شد.

جهت حل شدن بهتر نمونه‌ها، دستگاه آلتراسونیک مدل 3510E-MT شرکت Branson مورد استفاده قرار گرفت.

همچنین در سنتز هیدروژل پلیت شیشه‌ای با ابعاد مناسب، موم و همزن مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۲ سنتز پلیمر

پلی آکریل آمید از طریق واکنش آکریل آمید با بیس آکریل آمید در حضور آمونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر و تترامیتیل اتیلن دی آمین به عنوان کاتالیزور تشکیل می شود. واکنش از نوع پلیمریزاسیون رادیکالی می باشد. مکانیسم اصلی تشکیل پلیمر عبارت از افزایش مولکول های مونومر به یک زنجیر در حال رشد است. مونومرهای مورد استفاده برای پلیمر شدن افزایشی معمولاً دارای پیوندهای دوگانه هستند که دارای فرمول عمومی $\text{CH}_2\text{CR}_1\text{R}_2$ می باشند. پیوند دوگانه در معرض حمله به وسیله رادیکال آزاد یا آغازگرهای یونی قرار می گیرد و یک مرکز فعال جدید ایجاد می کند. این مرکز فعال یک زنجیر در حال رشد را به وجود می آورد و زنجیرهای طویل تشکیل می شوند. در نهایت مرکز فعال توسط یک واکنش پایانی خنثی می شود [۱۲۲]. مولکول از واحدهای تکراری $-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$ تشکیل شده است. گروه های آمیدی اجازه ی پیوند بین کناره های پلیمر را می دهند گروه $-\text{CONH}_2$ از یک مولکول با گروه مشابه از مولکول دیگر واکنش می دهد و پیوندی با ساختار $-\text{CONHCO}-$ بین آنها تشکیل می دهد و این، یک شبکه ی زنجیر پلیمری تقریباً شبه اسفنجی کوچک تولید می کند. گروه های آمیدی آزاد (NH_2) می توانند با آب پیوند هیدروژنی تشکیل دهند. این اسفنج ها شبکه ی بسیار کوچکی ایجاد می کنند که جاذب قوی برای مولکول های آب هستند. پلی (آکریل آمید) می تواند تا چندین برابر وزن خود آب جذب کند و این ویژگی منجر به کاربردهای متنوع آن شده است [۷۹].

۲-۳-۱ سنتز هیدروژل آکریل آمید و بیس آکریل آمید

در سنتز پلی آکریل آمید از مواد مختلفی استفاده شده که نام و نماد شیمیایی و شکل ظاهری آنها در جدول (۲-۳) ارائه شده است.

جدول (۲-۳) مواد مورد استفاده در سنتز پلیمر

نام ماده	فرمول شیمیایی	شکل ظاهری
آکریل آمید	$\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$	پودر سفید رنگ
بیس آکریل آمید	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	پودر سفید رنگ
آمونیم پرسولفات	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	پودر سفید رنگ
تترامتیل اتیلن دی آمین	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$	محلول بی رنگ
آب	H_2O	مایع

۲-۳-۲ تهیه محلول های پلیمر

برای تهیه محلول پلی (آکریل آمید) ۴۰ درصد وزنی مقدار ۳۸/۶۷ گرم پودر آکریل آمید در بشر ریخته شد. مقدار ۱/۳۳ گرم از پودر بیس آکریل آمید به آن اضافه شد و برای رساندن مقدار به ۱۰۰ گرم، ۶۰ میلی لیتر آب به آن افزوده شد.

برای سنتز پلیمر، محلول آمونیوم پرسولفات ۱۰ درصد نیز تهیه شد. برای بهتر حل شدن، این محلول در آلتراسونیک قرار داده شد. لازم به ذکر است که جهت تهیه ی تمام محلول های پلیمر از آب مقطر به عنوان حلال استفاده شد.

از محلول پلی (آکریل آمید) ۴۰ درصد و آمونیوم پرسولفات ۱۰ درصد به دست آمده، برای تهیه پلیمرهایی با درصدهای متفاوت طبق جدول (۲-۴) استفاده خواهیم کرد.

۳-۳-۲ آماده کردن سل پلیمر

دو عدد شیشه کاملاً صاف با ابعاد یکسان برداشته و با استون، الکل و آب مقطر تمیز شسته و با استفاده از سیمی فضای خالی بین آنها ایجاد کردیم. سپس با موم داغ از سه طرف درزگیری کردیم.

۲-۳-۴ تهیه پلیمر

در این کار تجربی پلیمرهایی با پیوندهای عرضی مختلف مورد نیاز است. برای این منظور در جدول (۲-۴) مقدار و ترتیب افزایش محلول‌ها ارائه شده است که به ترتیب مواد را داخل بشر ریخته و بلافاصله در پلیت شیشه‌ای که درست کرده بودیم، تزریق نمودیم. لازم به ذکر است که در سنتز پلیمر مواد حتماً به ترتیب جدول باید اضافه شود.

در تشکیل پلیمر، آمونیوم پرسولفات آغازگر واکنش بوده و تترامتیل‌اتیلن‌دی‌آمین کاتالیزور می‌باشد. از بیس‌آکریل‌آمید هم به عنوان عامل شبکه‌ای کننده استفاده می‌شود.

جدول (۲-۴) مقدار و ترتیب مواد اولیه در سنتز پلیمر

درصد پلیمر	٪۱۰	٪۲۰	٪۳۰	٪۴۰
آب (میلی لیتر)	۷/۵	۵	۲/۵	۰
آکریل‌آمید ۴۰ درصد (میلی لیتر)	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰
آمونیوم پرسولفات ۱۰ درصد (میکرولیتر)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
تترامتیل‌اتیلن‌دی‌آمین (میکرو لیتر)	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
حجم کل پلیمر تمیز شده (میلی لیتر)	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰

پس از ۳۰ دقیقه واکنش پلیمر شدن کامل شد. پلیمر تشکیل یافته را در قطعاتی با ابعاد کاملاً یکسان بریده و در بشر حاوی آب مقطر قرار دادیم. لازم به ذکر است که این پلیمرها به مدت یک هفته قابل استفاده بوده و در غیاب آب خاصیت خود را از دست می‌دهند.

در تمامی نمونه‌های مورد استفاده در این کار تجربی، قطر فضا ساز و ابعاد پلیمر مورد استفاده یکسان بوده است.

۲-۴ آماده کردن محلول‌های رنگینه

در این کار تجربی غلظت‌های 2×10^{-4} ، 5×10^{-5} و 2×10^{-5} مولار محلول رنگینه در حلال آب تهیه شدند. به عنوان نمونه، برای تهیه غلظت 2×10^{-4} مولار، مقدار معینی از رنگینه با توجه به جرم مولکولی آن در بالن پیمانه‌ای ۵۰ میلی‌لیتری ریختیم سپس با آب مقطر به حجم رساندیم. برای تهیه غلظت کمتر بعدی (5×10^{-5} مولار)، $12/5$ میلی‌لیتر از محلول 2×10^{-4} مولار برداشته و در بالن پیمانه‌ای ۵۰ میلی‌لیتر ریخته و با اضافه کردن حلال آن را به حجم رساندیم. به همین ترتیب برای تهیه غلظت 2×10^{-5} مولار، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول 5×10^{-5} مولار را برداشته و در بالن پیمانه‌ای ۵۰ میلی‌لیتری به حجم رساندیم.

۲-۵ طیف‌سنجی

۲-۵-۱ نحوه طیف‌گیری جذبی از نمونه محلول آبی رنگینه

دو سل کوارتز مشابه به ابعاد $1 \times 1/5 \times 3/5$ سانتیمتری، که هر دو حاوی حلال مورد استفاده است، در مسیر دو پرتو قرار داده شد و خط زمینه به دست آمد (این کار برای حذف اثر حلال مورد استفاده در نمونه می‌باشد). سپس بدون اینکه سلول حاوی حلال خالص از جایگاه مرجع خارج شود، سلول حاوی نمونه‌ها در مسیر (۱) قرار داده شد. سپس از نمونه مورد نظر طیف گرفته شد. در این حالت طیف جذبی اندازه‌گیری شده مربوط به طیف ماده مورد نظر بدون احتساب حلال و سل مورد استفاده می‌باشد.

۲-۵-۲ نحوه طیف‌گیری جذبی از نمونه پلیمری

برای ثبت خط زمینه از دو نمونه پلیمری بدون رنگینه استفاده شد. سپس پلیمر قرار گرفته در محل نمونه (جایگاه ۱) را برداشته و در بازه‌های زمانی ۵ دقیقه‌ای در محلول رنگینه‌های مورد نظر قرار دادیم با این کار محلول رنگینه داخل هیدروژل کپسوله شد. سپس نمونه رنگینه - پلیمر را با آب مقطر شستشو داده و به ثبت طیف‌های جذبی آنها در زمان‌های مختلف (از ۵ تا ۱۴۰ دقیقه) پرداختیم.

۲-۵-۳ نحوه طیف‌گیری فلوئورسانسی از نمونه‌ها

پس از این که طیف‌های جذبی نمونه‌های پلیمر-رنگینه و محلول آبی رنگینه‌ها مطابق بخش ۲-۵-۲ در دقایق متوالی گرفته شد، طیف‌های گسیلی نمونه‌ها در ۱۴۰ دقیقه با قرار دادن طول‌موج ماکزیمم به عنوان طول‌موج تحریک ثبت شدند.

۲-۶ نرم افزارهای مورد استفاده برای آنالیز داده‌های طیفی

در این پروژه برای تجزیه و تحلیل نتایج آزمایشگاهی نرم افزارهای مختلفی مورد استفاده قرار گرفت. از نرم افزارهای Excel 2007، Origin 5، Decom و Matlab برای محاسبه ثابت تعادل، تفکیک داده‌های اصلی به مونومر و دایمر، یافتن ماکزیمم باند جذبی، رسم طیف‌های جذبی و گسیلی و همچنین انجام سایر محاسبات مورد نیاز استفاده شد.

۲-۷ اصول محاسبه ثابت تعادل

چون در این بررسی در مورد شکل‌گیری دایمر بحث خواهیم کرد لازم است به معرفی تعادل مونومر-دایمر که از مدل مولکولی زیر تبعیت می‌کند، بپردازیم:



که در آن $[M]$ و $[D]$ به ترتیب غلظت‌های مونومر و دایمر می‌باشد. اگر چه این تعادل در هر دو جهت رفت و برگشت مورد بررسی قرار گرفته است، با تحلیل نهایی به نتایج یکسانی می‌رسیم و ثابت‌های

تبادل با هم نسبت عکس دارند. ثابت تجمع دimer (K_d) به صورت زیر بیان می‌شود:

$$K_d = \frac{[D]}{[M]^2} \quad (2-2)$$

دو معادله موازنه جرم و جذب کلی را به صورت زیر در نظر می‌گیریم:

$$[C] = [M] + 2[D] = \text{غلظت کل رنگینه} \quad (2-3)$$

همچنین داریم:

$$Abs_{total}(\lambda) = Abs_{monomer}(\lambda) + Abs_{dimer}(\lambda) = \varepsilon_m(\lambda)[M]l + \varepsilon_d(\lambda)[D]l \quad (2-4)$$

که در این رابطه $\varepsilon_m(\lambda)$ و $\varepsilon_d(\lambda)$ به ترتیب ضریب جذب مولی مونومر و دimer در طول موج مربوطه و l طول مسیر نوری می‌باشد. لازم به ذکر است که از حل دو معادله دو مجهولی فوق (موازنه جرم و قانون بیر) غلظت‌های دimer و مونومر به دست می‌آید. چون این تعادل حتی در غلظت‌های پایین هم وجود دارد، ضریب جذب مولی گونه‌های مونومر و دimer خالص در طول موج مشخص و غلظت‌های آنها را نمی‌توان به طور مستقیم به دست آورد. سه روش عمده شامل فیت بهینه خطی و غیرخطی^۱ و تجزیه ماتریس طیف‌های جذبی به ماتریس فرآورده و پیش‌بینی شده برای ارزیابی پارامترهای مجهول وجود دارد. روش فیت خطی و غیرخطی شامل دو بخش اساسی تعیین ثابت دimerیزاسیون و تجزیه طیف‌هاست [۱۲۳]. چون در این تحقیق از روش خطی برای محاسبات مورد نیاز استفاده کردیم به معرفی مختصر این روش می‌پردازیم:

۲-۷-۱ روش فیت خطی

پارامتر α را به عنوان کسر مولی مولکول‌های مونومر موجود در رنگینه به صورت زیر تعریف

می‌کنیم:

۱- Linear and nonlinear least squares fitting

$$\alpha = \frac{[M]}{[C]} \quad (5-2)$$

با قرار دادن معادله (5-2) در رابطه (2-2) داریم:

$$K_d = \frac{(1-\alpha)[C]}{2\alpha^2[C]^2} \quad (6-2)$$

با تقسیم رابطه (2-4) به $[C]l$ و جایگذاری رابطه (5-2) در آن معادله زیر حاصل می‌شود:

$$\varepsilon_{total}(\lambda) = \varepsilon_m(\lambda)\alpha + \varepsilon_d(\lambda)\left(\frac{1-\alpha}{2}\right) = \left(\varepsilon_m(\lambda) - \frac{\varepsilon_d(\lambda)}{2}\right)\alpha + \frac{\varepsilon_d(\lambda)}{2} \quad (7-2)$$

با فرض اینکه $\varepsilon_m(\lambda)$ و $\varepsilon_d(\lambda)$ مستقل از غلظت باشند، باید تغییرات $\varepsilon_{total}(\lambda)$ بر حسب α با قطع

کردن $\varepsilon_m(\lambda)$ برای $\alpha = 1$ و $\frac{\varepsilon_d(\lambda)}{2}$ برای $\alpha = 0$ خط راست باشد. با تغییر سیستماتیک K_d و آنالیز

فیت خطی سری طول‌موج‌ها، مقدار کمینه ثابت تعادل و همچنین طیف‌های مونومر و دایمر به دست

می‌آید [۱۲۳].

۸-۲ محاسبه پارامترهای اکسایتونی از روی منحنی‌های طیف جذبی

همان‌طوری که در فصل قبل مورد بحث قرار گرفت، در تشکیل دایمر، نوار طیفی دایمر به دو نوار

شکافته می‌شود. در تجمع مولکولی U و α از مهم‌ترین پارامترهای اکسایتونی هستند. U ، انرژی

برهم‌کنش بین مولکول‌های رنگینه در گونه‌های دایمر ناشی از تداخل تشدید بین سطوح پایه‌ی

مونومرهاست که به انرژی تداخل تشدید نیز معروف است. مقدار کمی پارامتر انرژی اکسایتونی، U ،

برابر با نصف اختلاف عدد موجی‌های دو ماکزیمم باندهای جذبی مجاور می‌باشد، به طوری که [۱۲۱]:

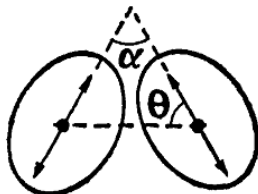
$$U(\text{cm}^{-1}) = \frac{\bar{\nu}_H - \bar{\nu}_J}{2} \quad (8-2)$$

در رابطه‌ی فوق $\bar{\nu}_H$ ، $\bar{\nu}_J$ به ترتیب عدد موجی دایمر H و J می‌باشد و اندیس‌های H و J به ترتیب

مربوط به باندهای جذبی در طول‌موج‌های کوتاه‌تر و بلندتر هستند. $\bar{\nu}_H$ ، $\bar{\nu}_J$ و U بر حسب cm^{-1}

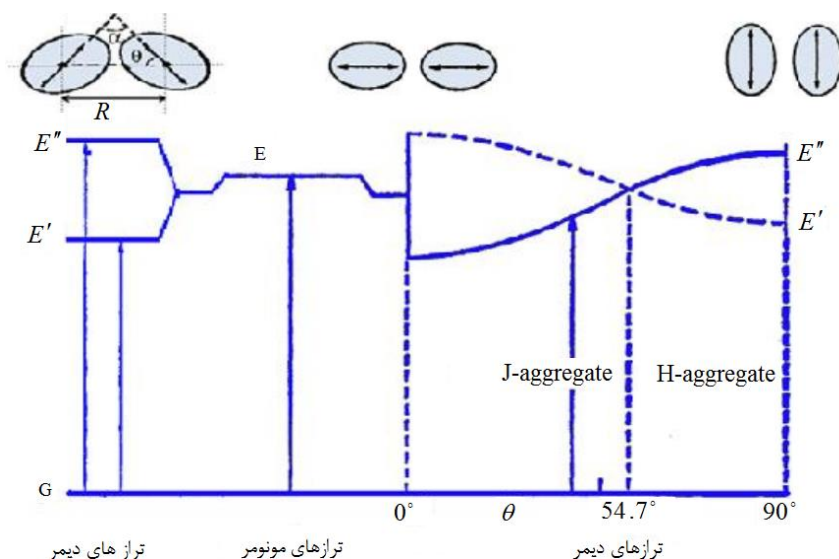
می‌باشند.

یکی دیگر از پارامترهای اکسایتونی زاویه بین ممان گذارهای دو کروموفور در دایمر یعنی زاویه α می‌باشد. شکل (۲-۲) این زاویه را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۲) زوایای موجود در دایمر مورب [۹۹]

زاویه α مقداری بین ۰ تا ۱۸۰ درجه اختیار می‌کند. در $\alpha = 70.6^\circ$ ، تغییر تجمع از نوع J به H صورت می‌گیرد. به‌طوری‌که زاویه α بزرگتر از 70.6° تجمع نوع J و کمتر از آن مربوط به تجمع H می‌باشد. در این حالت پارامتر θ که زاویه بین ممان گذارها و محور واصل مراکز مونومرها می‌باشد، مقدار 54.7° می‌گیرد [۱۲۴]. شکل (۳-۲) ارتباط بین پارامترهای اکسایتونی و تغییر نوع تجمع را به طور واضح نشان می‌دهد.



شکل (۳-۲) نمایش کلی از پارامترهای اکسایتونی و تغییر نوع تجمع با تغییر آن پارامترها [۹۹]

مقدار کمی α (زاویه بین ممان گذارهای کروموفورها) به صورت زیر محاسبه می‌شود [۱۲۵]:

$$\alpha = 2 \arctan \sqrt{\frac{\bar{\nu}_H f_J}{\bar{\nu}_J f_H}} \quad (9-2)$$

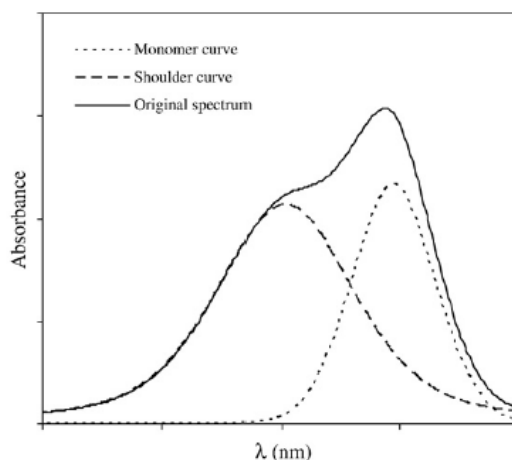
در معادله (۹-۲)، $\bar{\nu}_J$ و $\bar{\nu}_H$ بیانگر موقعیت برحسب cm^{-1} و f_H و f_J قدرت نوسانگر^۱ گذارهای مربوطه می باشد.

قدرت نوسانگر متناظر با گذارهای الکترونی از رابطه‌ی (۲-۱۰) به دست می آید [۱۲۶]:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (10-2)$$

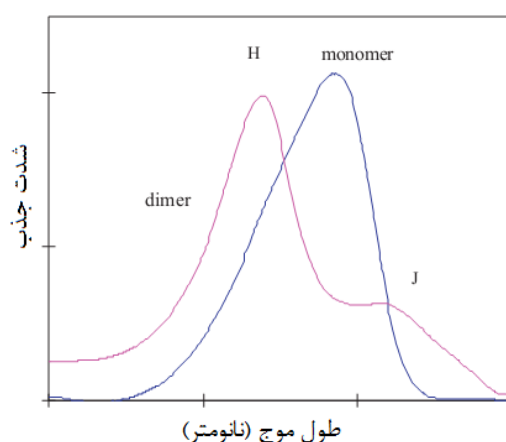
که در این معادله ε ضریب جذب مولی، $\bar{\nu}$ مقدار عدد موجی در هر واحد فاصله می باشد و $\int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ مقدار تجربی انتگرال جذب متناظر می باشد. شدت کل یک نوار با وسعت سطح زیر منحنی جذبی، برابر است [۱۰۱]. لازم به ذکر است که برای محاسبه‌ی قدرت نوسانگر برای دیمر H و J ضریب $1/2$ نیز در رابطه‌ی فوق وارد می شود.

برای به دست آوردن سطح زیر پیک‌های منحنی جذب، با استفاده از نرم افزار Origin 5 به آنالیز گاوسی طیف اصلی پرداخته و به این ترتیب سطح زیر پیک مربوط به مونومر و دیمر به دست می آید. همان‌طوری که از شکل (۲-۴) مشاهده می شود نوار قوی گاوسی شکل که در ماکزیمم طیف جذبی قرار گرفته مربوط به مونومر بوده و با کم کردن آن از طیف مرئی کل، طیف مربوط به دیمر حاصل می شود.



شکل (۲-۴) طرح کلی تجزیه طیف اصلی به دو شکل گاوسی [۱]

نتیجه نهایی حاصل از آنالیز گاوسی طیف‌های جذبی به مونومر و دایمر نوع H و J در شکل (۲-۵) نشان داده شده است. موقعیت (عدد موجی) گونه‌های مونومر و دایمرهای H و J نیز با فیت کردن طیف‌های جذبی با نرم افزار Origin 5 به دست می‌آید.



شکل (۲-۵) طیف مونومر و دایمر نوع H و J حاصل از آنالیز طیف جذبی [۱۲۶]

مقدار کمی زاویه θ از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\theta = \frac{180 - \alpha}{2} \quad (۲-۱۱)$$

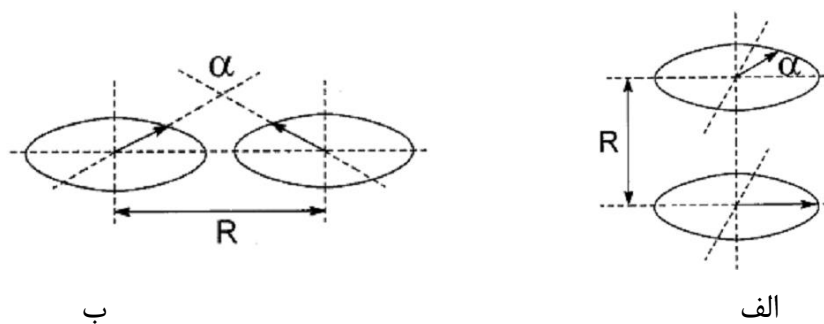
فاصله بین مونومرها در دایمر (R بر حسب Å) از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۲۵]:

$$R = \sqrt[3]{\frac{2.14 \times 10^{10} \cos \alpha f_M}{\Delta \bar{\nu} \bar{\nu}_M}} \quad (۲-۱۲)$$

f_M مربوط به قدرت نوسانگر در گونه مونومر خالص می‌باشد و برای به دست آوردن $\Delta \bar{\nu}$ (بر حسب cm^{-1}) از رابطه زیر استفاده می‌شود [۱۲۵]:

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_H - \bar{\nu}_J \quad (۲-۱۳)$$

فاصله بین کروموفورها در گونه‌های دایمری (R) در شکل (۲-۸) نشان داده شده است.



شکل (۲-۶) فاصله بین کروموفورها در دایمر (الف) نوع H و (ب) نوع J [۱۲۵]

به همین ترتیب برای محاسبه ممان دوقطبی گذار (μ) داریم [۱۲۶]:

$$|\mu|^2 = \frac{3e^2 h f}{8\pi^2 m \nu} \quad (۲-۱۴)$$

که در رابطه فوق m و e به ترتیب جرم و بار الکترون، h ثابت پلانک و ν فرکانس در ماکزیمم جذب می‌باشد.

فصل سوم

نتایج تجربی

در این فصل نتایج تجربی به دست آمده از نفوذ رنگینه‌های یونی متیلن‌بلو و تایونین در درون پلیمر هیدروژل مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهای اکسایتونی رنگینه‌ها به دست آمد.

ابتدا محلول‌های آبی از رنگینه‌ی متیلن‌بلو با غلظت‌های مختلف (2×10^{-4} ، 5×10^{-5} و 2×10^{-5} مولار) تهیه و طیف‌های جذبی مربوطه ثبت شدند. در مرحله بعد پلیمر هیدروژل داخل این محلول‌ها قرار گرفت و در زمان‌های مشخص به ثبت طیف‌های جذبی مربوط به نفوذ رنگینه در پلیمر و محلول آبی مربوطه‌اش پرداخته شد. طیف‌های گسیلی نمونه‌ها نیز ثبت گردیدند و با استفاده از تئوری اکسایتونی کاشا رفتار تجمعی این رنگینه در محیط‌های آب و پلیمر مورد بررسی قرار گرفتند. برای رنگینه‌ی تایونین نیز به همین صورت کلیه‌ی این مراحل انجام شد و نتایج تجربی به دست آمد و به انجام محاسبات مورد نیاز پرداخته شد. سپس طیف‌های جذبی رنگینه‌ها در محیط آبی و پلیمری پلی‌هما مورد مقایسه قرار گرفتند و پس از یک نتیجه‌گیری به مقایسه محیط‌های پلیمری با ترکیب درصدهای متفاوتی از مواد تشکیل دهنده پرداخته شد.

همان‌طوری که گفته شد، برای مطالعه‌ی اثر محیط پلیمری بر روی تجمع رنگینه‌ها ابتدا لازم است رفتار تجمعی رنگینه‌ها در محیط آب مورد بررسی قرار گیرد.

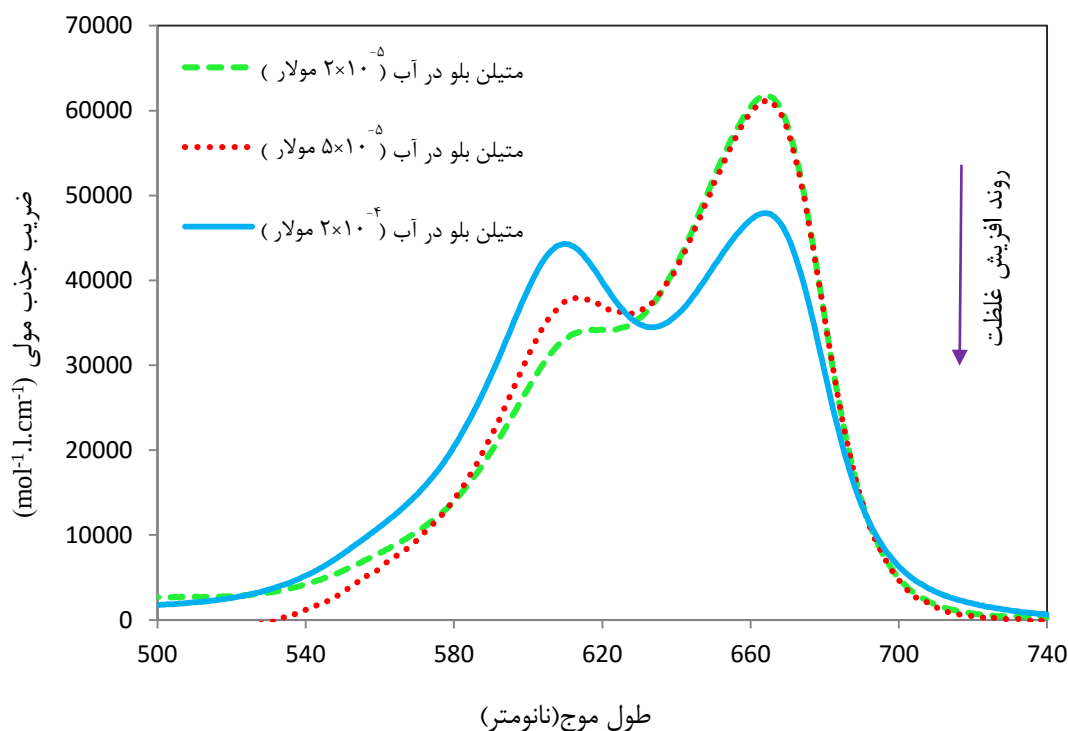
۳-۱ رنگینه‌ی یونی متیلن‌بلو در محیط آبی و هیدروژلی

در این بخش نتایج به دست آمده از طیف‌های جذبی رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محلول‌های آبی و پلیمری مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهای اکسایتونی ارائه شدند.

۳-۱-۱ رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط آبی

محلول‌های آبی از رنگینه‌ی متیلن‌بلو با غلظت‌های ($10^{-4} \sim 10^{-5}$ مولار) تهیه شدند و سپس

طیف‌های جذبی مربوط به غلظت‌های مختلف رنگینه ثبت گردید. شکل (۱-۳) طیف‌های جذبی رنگینه متیلن‌بلو در محیط آبی با غلظت‌های متفاوت رنگینه 2×10^{-4} تا 2×10^{-5} مولار را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۳) طیف‌های جذبی رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط آبی با غلظت متفاوت رنگینه

همان‌گونه که در شکل (۱-۳) مشاهده می‌شود هر کدام از طیف‌ها شامل یک نوار دو تایی به صورت یک پیک ماکزیمم با طول‌موج بالاتر (۶۶۴ نانومتر) و یک پیک شانه با طول‌موج کوتاه‌تر (۶۰۹/۵ نانومتر) است. با کاهش غلظت رنگینه در محلول، شدت پیک مربوط به طیف شانه کاهش یافته و شدت پیک ماکزیمم افزایش می‌یابد.

با توجه به روند کاهشی شدت پیک در شانه با کاهش غلظت رنگینه در محلول متوجه می‌شویم که این پیک مربوط به دimer می‌باشد و با مشاهده روند افزایشی شدت پیک ماکزیمم با کاهش غلظت رنگینه مشخص می‌شود که این پیک مربوط به مونومر می‌باشد. تجمع بسیار بالای رنگینه‌ی متیلن‌بلو در غلظت 2×10^{-5} مولار و بالاتر در شکل (۱-۳) مشاهده می‌شود.

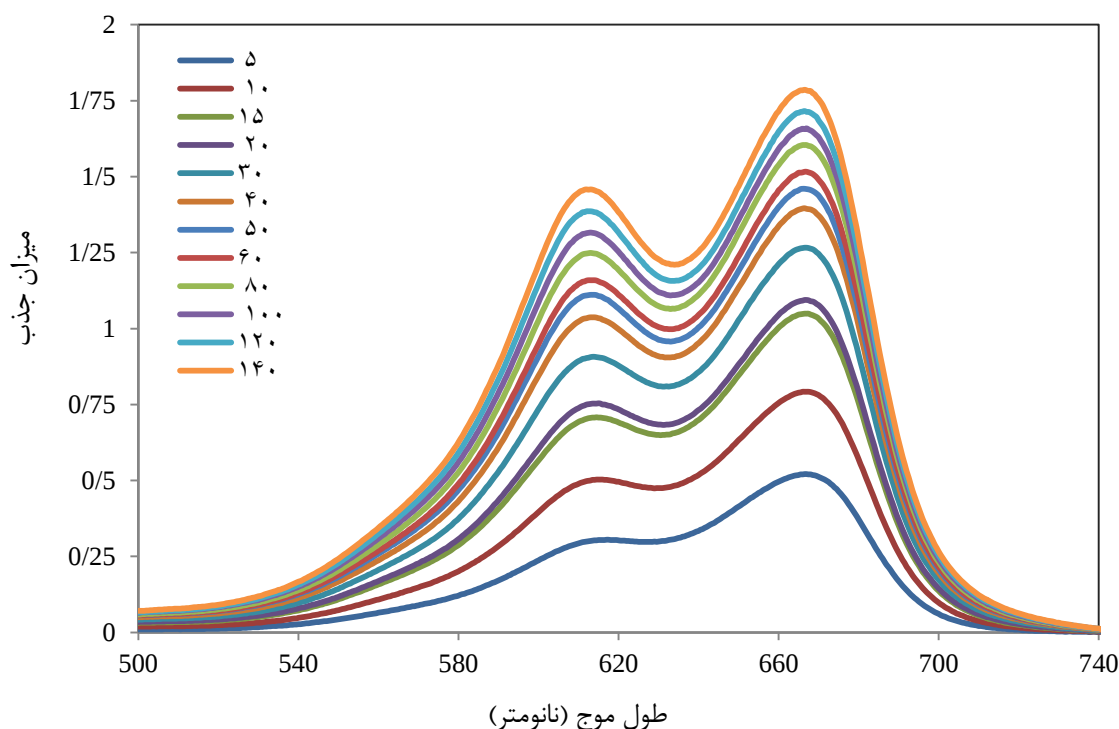
در ادامه به بررسی اثر محیط‌های پلیمری با درصدهای مختلف بر روی رنگینه‌ی متیلن‌بلو پرداخته می‌شود.

۳-۱-۲ رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط هیدروژلی

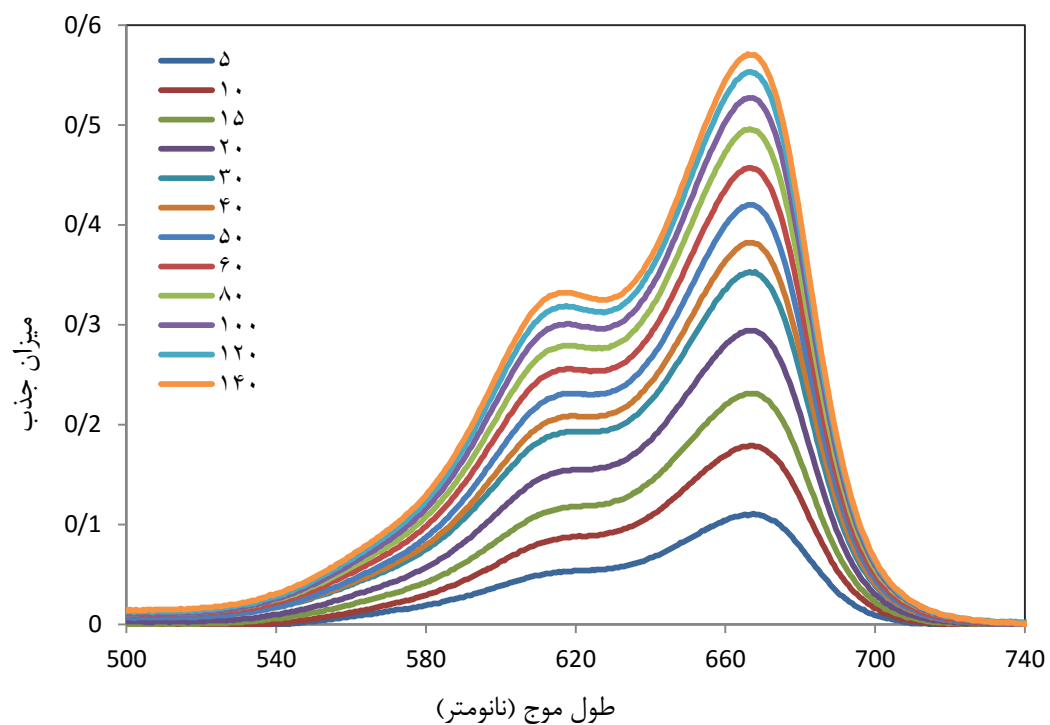
۳-۱-۲-۱ رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط پلیمری پلی‌همای آکریل آمید ۱۰٪

ابتدا محیط پلیمری هیدروژلی ۱۰٪ سنتز شده، انتخاب شد سپس محلول‌های آبی رنگینه‌ی متیلن‌بلو تهیه گردید. در مرحله‌ی بعد پلیمرهای سنتز شده به طور مجزا در غلظت‌های مختلف محلول‌های آبی رنگینه وارد شدند.

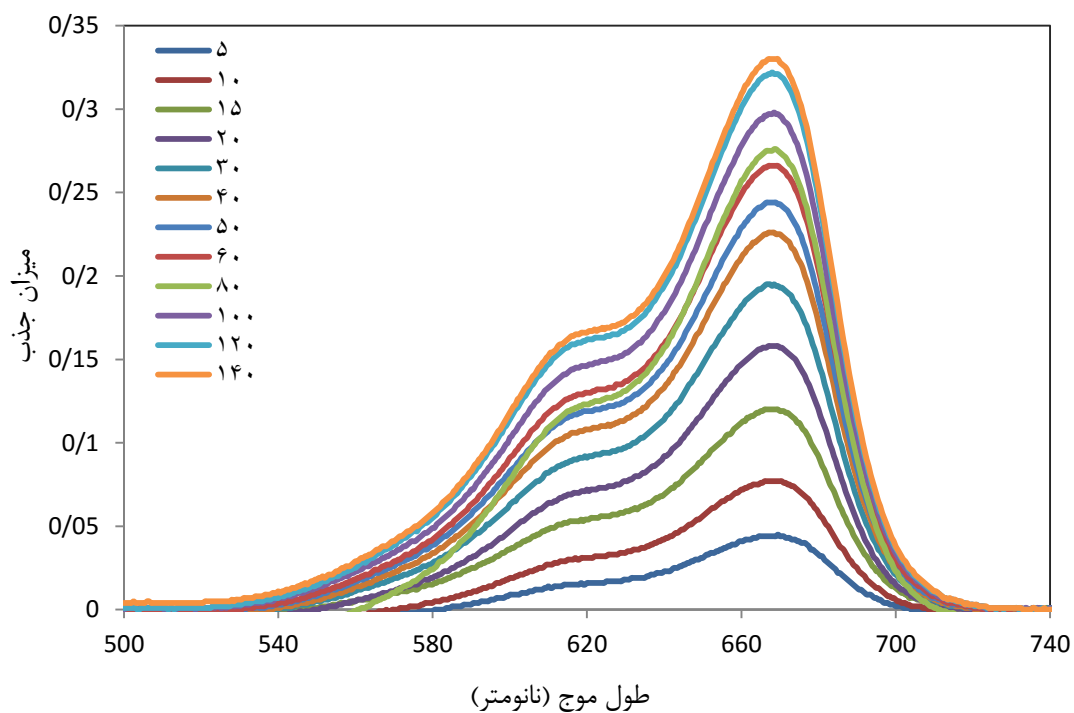
طیف‌های جذبی حاصل از نفوذ رنگینه با غلظت‌های 2×10^{-5} ، 5×10^{-5} و 2×10^{-4} مولار در محیط پلیمری ۱۰ درصد در بازه زمانی ۵ تا ۱۴۰ دقیقه به ترتیب در شکل‌های (۳-۲) تا (۳-۴) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-4} مولار و پلیمر ۱۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۳-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۱۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۳-۴) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۱۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه

همان‌گونه که در شکل‌های (۲-۳) تا (۴-۳) دیده می‌شود با افزایش زمان قرارگیری پلیمر در داخل محلول رنگینه، نفوذ رنگینه به داخل پلیمر افزایش می‌یابد.

اطلاعات طیفی و پارامترهای اکسایتونی متیلن‌بلو در محیط‌های آبی و هیدروژلی با درصدهای ترکیبی متفاوت از پلی‌آکریل‌آمید در جدول‌های (۱-۳) الی (۴-۳) ارائه شده و در انتهای فصل مورد بررسی و مقایسه قرار می‌گیرد.

اطلاعات مربوط به طیف‌های جذبی و پارامترهای اکسایتونی متیلن‌بلو در محیط آبی و پلیمری ۱۰٪ در جدول (۱-۳) ارائه شده است.

جدول (۱-۳) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط پلیمری ۱۰٪ و آب

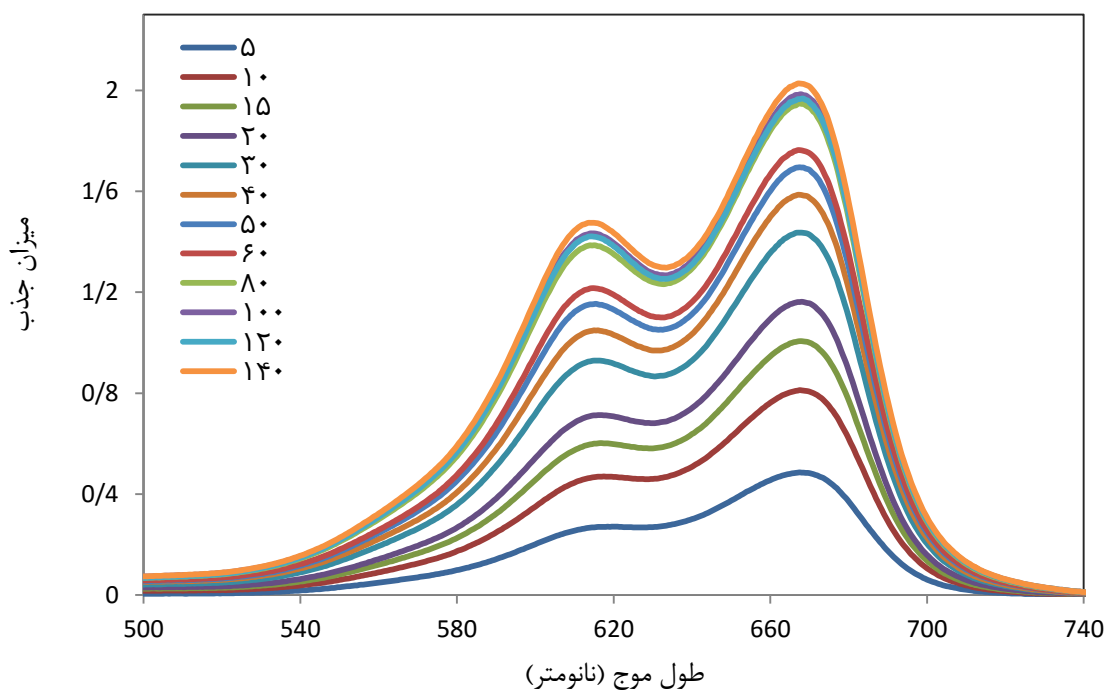
زمان خیساندن (دقیقه)	logk _d	Area-m	v _M (cm ⁻¹)	Area-h	v _H (cm ⁻¹)	Area-j	v _J (cm ⁻¹)	F _M	F _H	F _J	Δν(cm ⁻¹)	α°	θ°	R(Å)	μ _M (D)	μ _H (D)	μ _J (D)	U(cm ⁻¹)
۵	۱/۷	۶/۲۹×۱۰ ^۷	۱۴۹۹۳	۱/۵۴×۱۰ ^۸	۱۶۵۰۳	۱/۶۶×۱۰ ^۷	۱۴۲۲۱	۰/۲۷۲	۰/۳۳۳	۰/۰۳۶	۲۲۸۲	۳۹	۷۱	۵/۱	۶/۲۱	۶/۵۴	۲/۳۲	۱۱۴۱
۱۰	۱/۹	۷/۰۱×۱۰ ^۷	۱۵۰۰۴	۱/۶۳×۱۰ ^۸	۱۶۵۰۴	۱/۶۶×۱۰ ^۷	۱۴۲۱۸	۰/۳۰۳	۰/۳۵۱	۰/۰۳۶	۲۲۸۷	۳۸	۷۱	۵/۳	۶/۵۵	۶/۷۲	۲/۳۲	۱۱۴۳/۳۴
۱۵	۲/۳	۷/۲۹×۱۰ ^۷	۱۵۰۰۰	۱/۷۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۰۳	۱/۷۶×۱۰ ^۷	۱۴۲۰۹	۰/۳۱۵	۰/۳۳۷	۰/۰۳۸	۲۲۹۴	۳۸	۷۱	۵/۴	۶/۶۸	۶/۹۷	۲/۳۸	۱۱۴۷
۲۰	۲/۸۳	۷/۸۸×۱۰ ^۷	۱۴۹۸۱	۱/۸۲×۱۰ ^۸	۱۶۵۰۳	۲/۰۸×۱۰ ^۷	۱۴۲۰۷	۰/۳۴۰	۰/۳۹۳	۰/۰۴۵	۲۲۹۶	۴۰	۷۰	۵/۵	۶/۹۵	۷/۱۱	۲/۵۹	۱۱۴۷/۹۹
۳۰	۲/۸۴	۹/۳۲×۱۰ ^۷	۱۵۰۰۴	۲/۳۴×۱۰ ^۸	۱۶۵۲۵	۲/۴۶×۱۰ ^۷	۱۴۱۹۷	۰/۴۰۳	۰/۵۰۵	۰/۰۵۳	۲۳۲۸	۳۹	۷۱	۵/۸	۷/۵۵	۸/۰۶	۲/۸۲	۱۱۶۳/۹۳
۴۰	۲/۸۷	۱/۰۳×۱۰ ^۸	۱۴۹۸۱	۲/۶۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۲۷	۲/۸۹×۱۰ ^۷	۱۴۱۸۶	۰/۴۴۵	۰/۵۷۲	۰/۰۶۲	۲۳۴۱	۳۹	۷۰	۵/۹	۷/۹۴	۸/۵۸	۳/۰۶	۱۱۷۰/۶۲
۵۰	۳/۱	۱/۱۹×۱۰ ^۸	۱۴۹۸۱	۲/۰۸×۱۰ ^۸	۱۶۵۲۳	۲/۴۳×۱۰ ^۷	۱۴۱۷۸	۰/۵۱۴	۰/۴۴۸	۰/۰۵۲	۲۳۴۶	۴۱	۷۰	۶/۲	۸/۵۴	۷/۵۹	۲/۸۰	۱۱۷۲/۹
۶۰	۳/۱	۱/۲۳×۱۰ ^۸	۱۴۹۹۳	۲/۲۸×۱۰ ^۸	۱۶۴۹۶	۲/۸۱×۱۰ ^۷	۱۴۱۸۲	۰/۵۳۲	۰/۴۹۳	۰/۰۶۱	۲۳۱۴	۴۱	۶۹	۶/۳	۸/۶۹	۷/۹۷	۳/۰۲	۱۱۵۷/۰۷
۸۰	۳/۲	۱/۳۴×۱۰ ^۸	۱۴۹۹۳	۲/۳۴×۱۰ ^۸	۱۶۵۱۵	۲/۷۴×۱۰ ^۷	۱۴۱۷۲	۰/۵۷۹	۰/۵۰۶	۰/۰۵۹	۲۳۴۴	۴۱	۷۰	۶/۴	۹/۰۶	۸/۰۷	۲/۹۸	۱۱۷۱/۸۶
۱۰۰	۳/۳۱	۱/۴۴×۱۰ ^۸	۱۴۹۸۱	۲/۳۴×۱۰ ^۸	۱۶۵۱۱	۲/۸۵×۱۰ ^۷	۱۴۱۶۲	۰/۶۲۳	۰/۵۰۵	۰/۰۶۱	۲۳۴۹	۴۱	۶۹	۶/۶	۹/۴۰	۸/۰۷	۳/۰۴	۱۱۷۴/۵۸
۱۲۰	۳/۳۵	۱/۵۴×۱۰ ^۸	۱۴۹۹۳	۲/۳۱×۱۰ ^۸	۱۶۵۰۷	۲/۵۳×۱۰ ^۷	۱۴۲۰۳	۰/۶۶۳	۰/۴۹۹	۰/۰۵۵	۲۳۰۵	۳۹	۷۰	۶/۸	۹/۷۰	۸/۰۱	۲/۸۶	۱۱۵۲/۳۸
۱۴۰	۳/۳۵	۱/۵۲×۱۰ ^۸	۱۵۰۱۵	۲/۸۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۱۰	۳/۳۸×۱۰ ^۷	۱۴۱۶۷	۰/۶۵۷	۰/۶۱۵	۰/۰۷۳	۲۳۴۳	۴۱	۷۰	۶/۷	۹/۶۴	۸/۹۰	۳/۳۱	۱۱۷۱/۴۹
آب	۳/۴	۱/۰۷×۱۰ ^۸	۱۵۰۶۰	۲/۳۸×۱۰ ^۸	۱۶۶۴۹	۱/۸۷×۱۰ ^۷	۱۴۲۹۴	۰/۴۶۲	۰/۵۱۵	۰/۰۴۰	۲۳۵۵	۳۴	۷۳	۶/۱	۸/۰۷	۸/۱۱	۲/۴۵	۱۱۷۷/۴۳

همان‌گونه که در جدول (۱-۳) ملاحظه می‌شود، مقادیر $R, \log k_d$ ، زاویه‌ی بین کروموفورها و انرژی برهم‌کنش بین دو مونومر با افزایش زمان قرارگیری پلیمر در داخل رنگینه افزایش می‌یابد. مقادیر قدرت نوسانگر و ممان گذارهای مونومر، دایمر نوع H و نوع J نیز با زمان روند افزایشی دارد. از طرفی زاویه‌ی θ با گذر زمان کاهش می‌یابد.

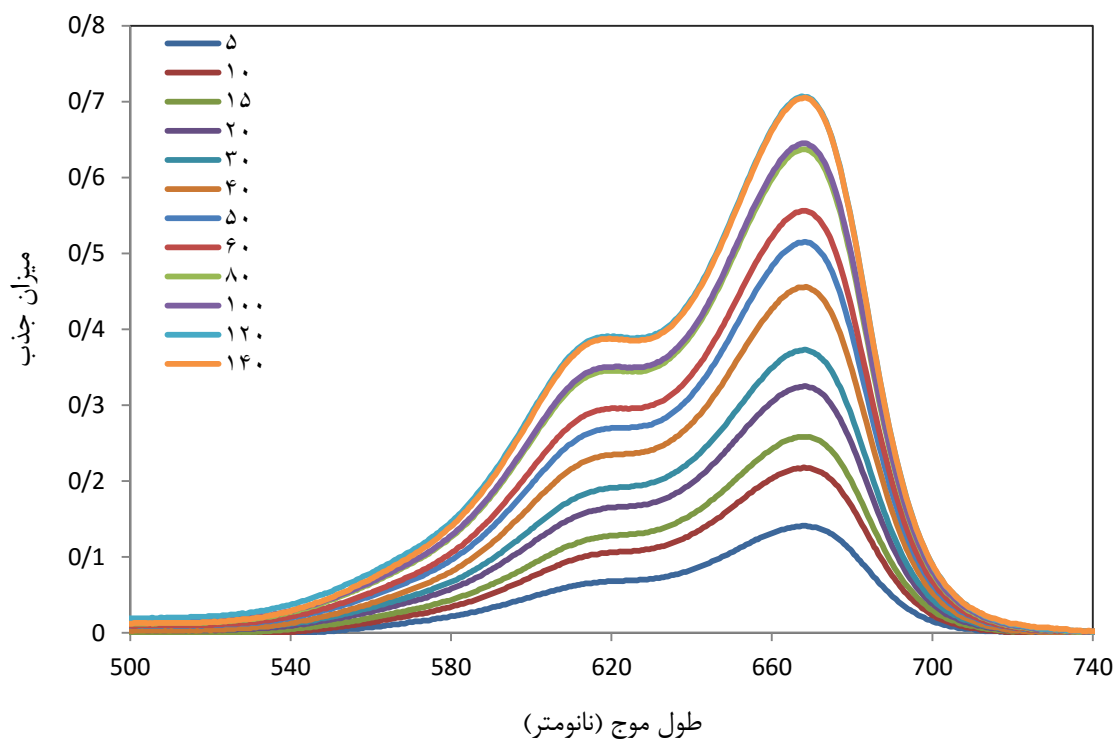
پارامترهای طیفی و شکل‌گیری تجمع رنگینه در میزبان هیدروژلی وابسته به زمان قرارگیری آن در محلول رنگینه می‌باشد. به عبارت دیگر مقدار تجمع با افزایش زمان تغییر می‌کند. زوایای تجمعی نیز در محیط آبی و پلیمری متفاوت از یکدیگر بوده است که با توجه به اختلاف انرژی برهم‌کنش بین مولکول‌های رنگینه در این دو محیط، این امر قابل پیش‌بینی بود.

۳-۲-۱-۲-۲ رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط پلیمری پلی‌همای آکریل آمید ۲۰٪

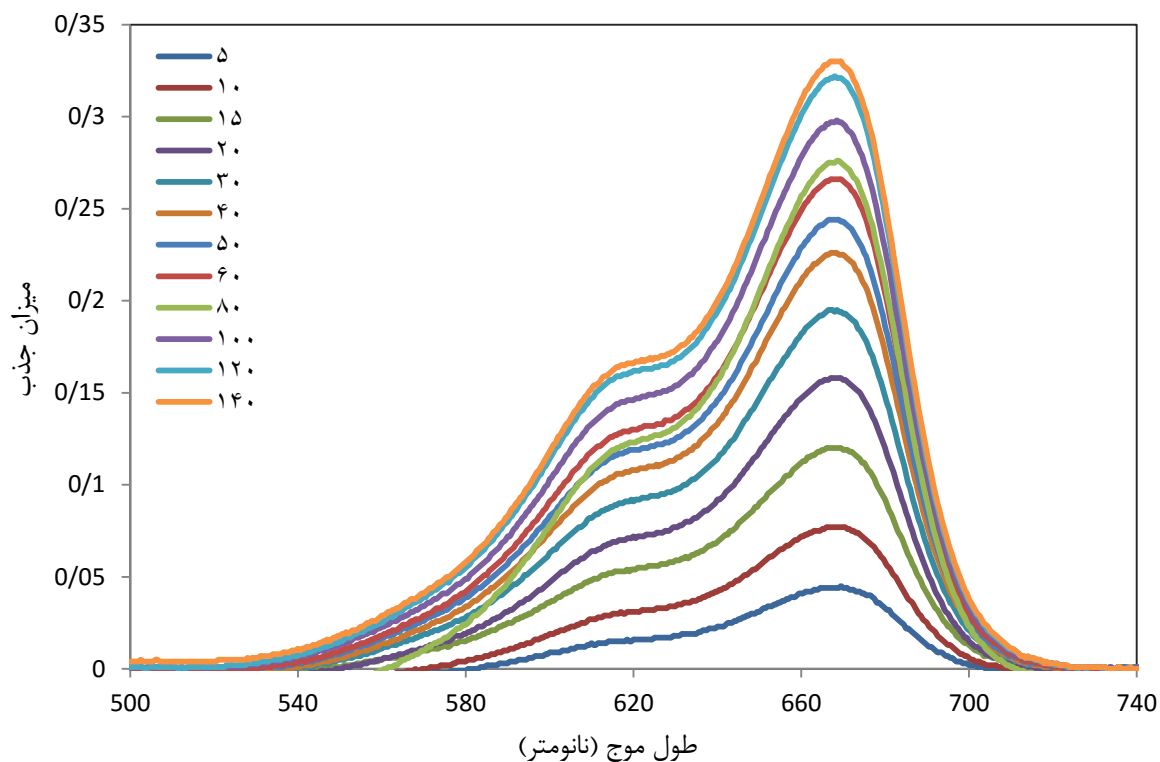
پلیمرهای هیدروژلی ۲۰٪ سنتز شده، به طور مجزا در غلظت‌های مختلف محلول‌های آبی رنگینه وارد شده و طیف‌های جذبی حاصل از نفوذ رنگینه به داخل پلیمر در بازه زمانی ۵ تا ۱۴۰ دقیقه (مطابق بخش ۱-۲-۱-۳) ثبت گردید. طیف‌های جذبی مربوط به نفوذ رنگینه در محیط پلیمری ۲۰ درصد در شکل‌های (۳-۵) الی (۳-۷) ارائه شده است.



شکل (۵-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-4} مولار و پلیمر ۲۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۶-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۲۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۷-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۲۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه

همان‌گونه که در شکل‌های (۵-۳) الی (۷-۳) دیده می‌شود، در این مورد نیز با افزایش زمان قرارگیری پلیمر در داخل محلول رنگینه، نفوذ رنگینه به داخل پلیمر افزایش می‌یابد.

اطلاعات مربوط به طیف‌های جذبی و پارامترهای اکسایتونی متیلن‌بلو در محیط پلیمری ۲۰٪ و محلول آبی در جدول (۲-۳) ارائه شده است.

جدول (۲-۳) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی متیلن‌بلو در میزبان آب و محیط پلیمری ۲۰٪

زمان خیساندن (دقیقه)	logk _d	Area-m	v _M (cm ⁻¹)	Area-h	v _H (cm ⁻¹)	Area-j	v _J (cm ⁻¹)	F _M	F _H	F _J	Δv(cm ⁻¹)	α°	θ°	R(Å)	μ _M (D)	μ _H (D)	μ _J (D)	U(cm ⁻¹)
۵	۱/۸	۲/۷۴×۱۰ ^۷	۱۴۹۳۷	۱/۵۷×۱۰ ^۸	۱۶۵۱۴	۱/۷۳×۱۰ ^۷	۱۴۲۸۳	۰/۱۱۸	۰/۳۳۹	۰/۰۳۷	۲۲۳۱	۳۹	۷۰	۳/۹	۴/۱۰	۶/۶۱	۲/۳۶	۱۱۱۵/۲۵
۱۰	۲/۶	۴/۵۶×۱۰ ^۷	۱۴۹۷۰	۱/۲۰×۱۰ ^۸	۱۶۴۵۵	۱/۴۶×۱۰ ^۷	۱۴۳۵۳	۰/۱۹۷	۰/۲۹۵	۰/۰۳۲	۲۱۰۱	۴۱	۶۹	۴/۷	۵/۲۹	۵/۷۸	۲/۱۶	۱۰۵۰/۷
۱۵	۲/۷	۶/۷۰×۱۰ ^۷	۱۵۰۰۴	۱/۵۴×۱۰ ^۸	۱۶۴۸۷	۱/۶۹×۱۰ ^۷	۱۴۱۹۶	۰/۲۹۰	۰/۳۳۴	۰/۰۳۷	۲۲۹۱	۳۹	۷۰	۵/۲	۶/۴۱	۶/۵۶	۲/۳۴	۱۱۴۵/۲۸
۲۰	۳/۱۳	۹/۱۲×۱۰ ^۷	۱۴۹۵۹	۱/۰۱×۱۰ ^۸	۱۶۴۹۳	۱/۱۶×۱۰ ^۷	۱۴۱۸۴	۰/۳۹۴	۰/۲۱۸	۰/۰۲۵	۲۳۰۹	۴۰	۷۰	۵/۷	۷/۴۸	۵/۳۰	۱/۹۴	۱۱۵۴/۶۴
۳۰	۳/۰۶	۱/۱۰×۱۰ ^۸	۱۴۹۵۹	۱/۴۹×۱۰ ^۸	۱۶۴۸۸	۱/۶۸×۱۰ ^۷	۱۴۱۷۵	۰/۴۷۳	۰/۳۲۳	۰/۰۳۶	۲۳۱۳	۴۰	۷۰	۶/۱	۸/۲۰	۶/۴۵	۲/۳۳	۱۱۵۶/۴۴
۴۰	۳/۲۵	۱/۳۵×۱۰ ^۸	۱۴۹۵۹	۱/۴۱×۱۰ ^۸	۱۶۵۰۰	۱/۵۳×۱۰ ^۷	۱۴۱۵۹	۰/۵۸۲	۰/۳۰۴	۰/۰۳۳	۲۳۴۱	۳۹	۷۰	۶/۵	۹/۰۹	۶/۲۶	۲/۲۳	۱۱۷۰/۴
۵۰	۳/۲۹	۱/۵۱×۱۰ ^۸	۱۴۹۷۰	۱/۴۸×۱۰ ^۸	۱۶۴۹۷	۱/۷۳×۱۰ ^۷	۱۴۱۴۱	۰/۶۵۱	۰/۳۲۰	۰/۰۳۷	۲۳۵۶	۴۱	۷۰	۶/۷	۹/۶۲	۶/۴۲	۲/۳۷	۱۱۷۷/۹۵
۶۰	۳/۳۱	۱/۶۸×۱۰ ^۸	۱۴۹۵۹	۱/۳۸×۱۰ ^۸	۱۶۴۸۳	۱/۵۵×۱۰ ^۷	۱۴۱۴۳	۰/۷۲۸	۰/۲۹۷	۰/۰۳۴	۲۳۴۰	۴۰	۷۰	۷/۰	۱۰/۱۷	۶/۱۹	۲/۲۵	۱۱۷۰/۰۸
۸۰	۳/۳۲	۱/۷۱×۱۰ ^۸	۱۴۹۵۹	۲/۳۰×۱۰ ^۸	۱۶۵۴۴	۲/۱۵×۱۰ ^۷	۱۴۱۸۳	۰/۷۴۰	۰/۴۹۶	۰/۰۴۶	۲۳۶۱	۳۷	۷۲	۷/۱	۱۰/۲۶	۷/۹۸	۲/۶۴	۱۱۸۰/۵۶
۱۰۰	۳/۳۲	۱/۹۱×۱۰ ^۸	۱۴۹۵۹	۱/۷۵×۱۰ ^۸	۱۶۴۸۵	۱/۹۳×۱۰ ^۷	۱۴۱۳۰	۰/۸۲۴	۰/۳۷۸	۰/۰۴۲	۲۳۵۵	۳۹	۷۰	۷/۳	۱۰/۸۲	۶/۹۸	۲/۵۰	۱۱۷۷/۶۴
۱۲۰	۳/۳۳	۲/۲۲×۱۰ ^۸	۱۴۹۷۰	۱/۳۹×۱۰ ^۸	۱۶۴۷۹	۱/۶۷×۱۰ ^۷	۱۴۱۳۱	۰/۹۶۱	۰/۳۰۰	۰/۰۳۶	۲۳۴۸	۴۱	۶۹	۷/۶	۱۱/۶۸	۶/۲۲	۲/۳۳	۱۱۷۴/۰۵
۱۴۰	۳/۳۳	۲/۲۳×۱۰ ^۸	۱۴۹۵۹	۱/۴۲×۱۰ ^۸	۱۶۴۶۴	۱/۷۰×۱۰ ^۷	۱۴۱۳۱	۰/۹۶۲	۰/۳۰۸	۰/۰۳۷	۲۳۳۳	۴۱	۷۰	۷/۶	۱۱/۶۹	۶/۳۰	۲/۳۵	۱۱۶۶/۳۹
آب	۳/۴	۱/۰۷×۱۰ ^۸	۱۵۰۶۰	۲/۳۸×۱۰ ^۸	۱۶۶۴۹	۱/۸۷×۱۰ ^۷	۱۴۲۹۴	۰/۴۶۲	۰/۵۱۵	۰/۰۴۰	۲۳۵۵	۳۴	۷۳	۶/۱	۸/۰۷	۸/۱۱	۲/۴۵	۱۱۷۷/۴۳

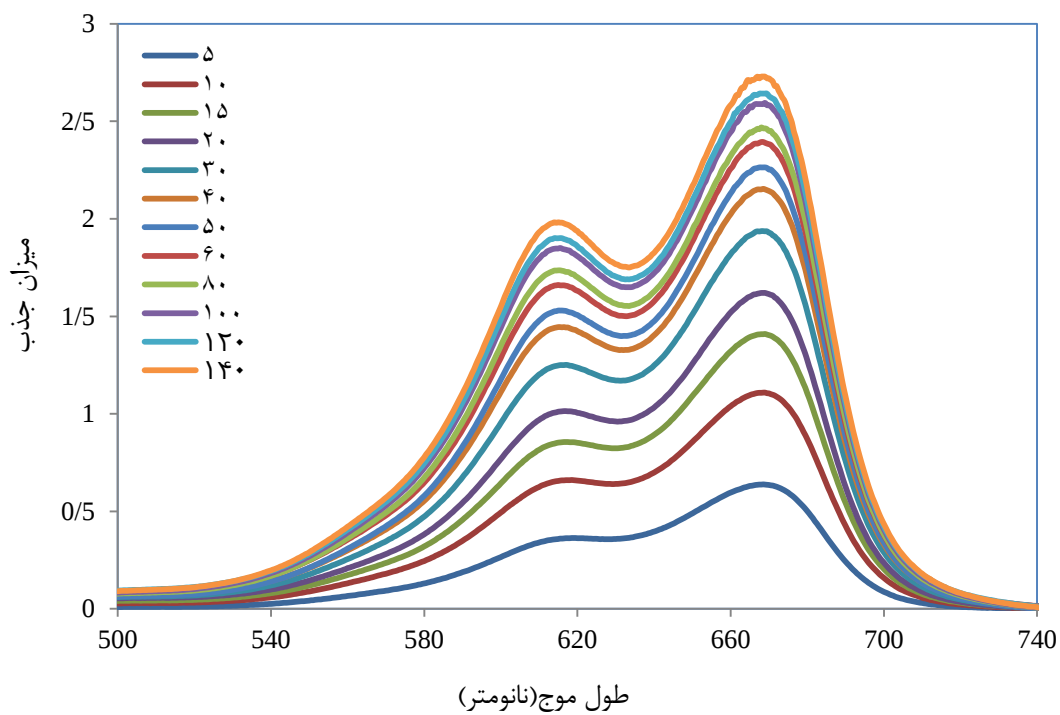
در مورد رنگینه‌ی متیلن‌بلو در داخل محیط پلیمری ۲۰٪ نیز با توجه به جدول (۲-۳) مشاهده می‌شود که تمام پارامترهای اکسایتونی در زمان‌های مختلف خیساندن پلیمر با یکدیگر و محیط آبی متفاوت می‌باشد.

مقادیر $\log k_d$ قدرت نوسانگر گونه‌های مونومری و دیمرها، فاصله‌ی بین کروموفورها، ممان گذارهای مونومر و گونه‌های دیمری و انرژی برهم‌کنش بین دو تا مونومر برای این درصد از پلیمر نیز با گذر زمان روند افزایشی دارد. زاویه‌ی α با زمان افزایش می‌یابد. زوایای α و θ برای این درصد از پلیمر در همه‌ی زمان‌ها تشکیل دimer ساندویچی را نشان می‌دهد.

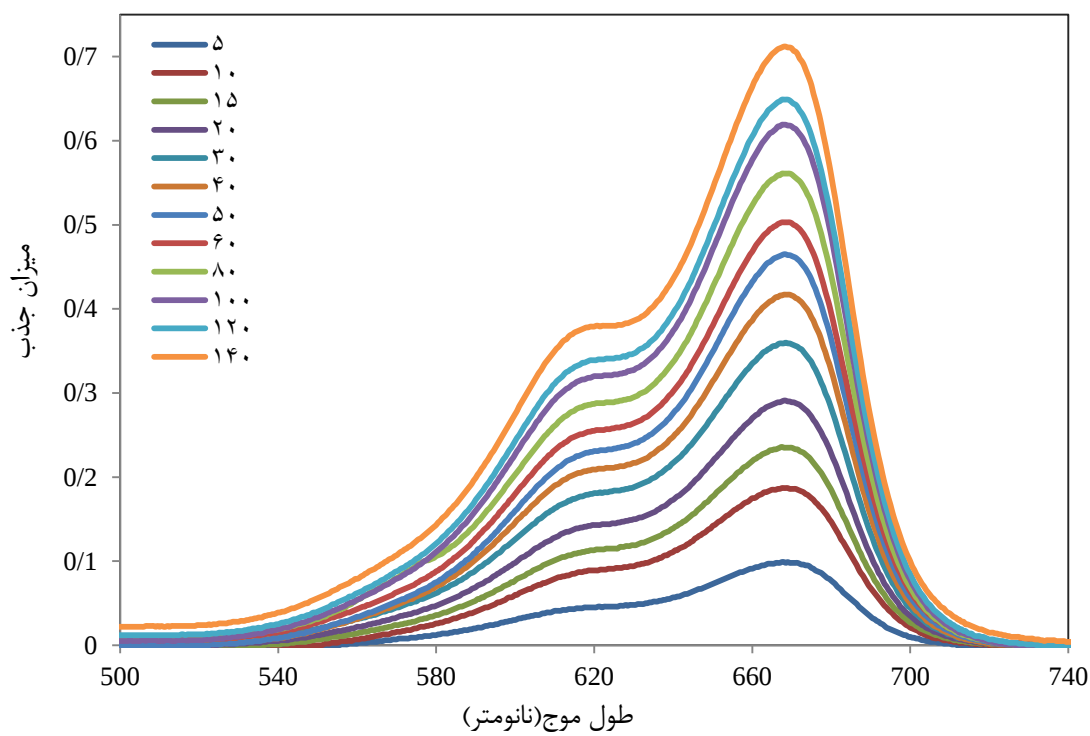
همانند بخش ۱-۲-۱-۳ در این درصد از پلیمر نیز تغییرات $\log k_d$ در زمان‌های اولیه چشمگیر بوده ولی در زمان‌های پایانی این تغییرات کم شده تا این که در زمان آخر به مقدار آب نزدیک می‌شود.

۳-۲-۱-۳ رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط پلیمری پلی‌همای آکریل آمید ۳۰٪

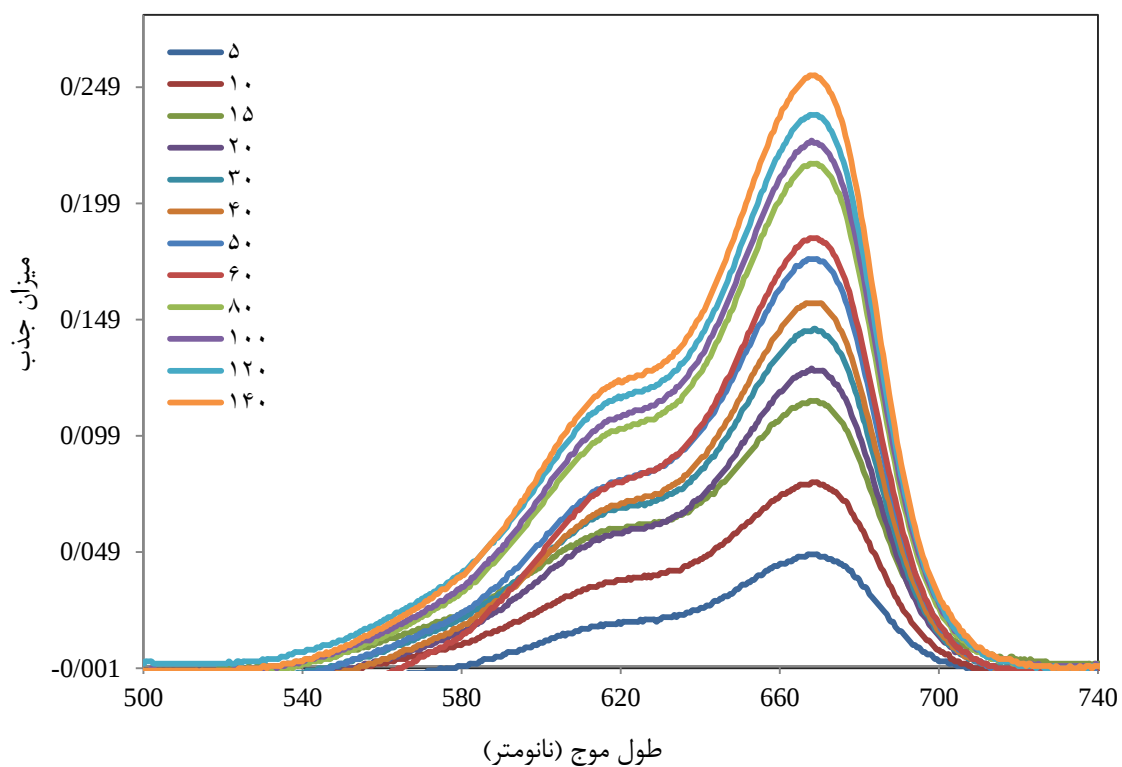
همانند قسمت ۲-۲-۱-۳ پلیمرهای ۳۰٪ سنتز شده، به طور مجزا در غلظت‌های مختلف محلول های آبی رنگینه وارد شدند و طیف‌های جذبی حاصل از نفوذ رنگینه به داخل پلیمر در بازه زمانی ۵ تا ۱۴۰ دقیقه ثبت گردید. طیف‌های جذبی مربوط به نفوذ رنگینه در محیط پلیمری ۳۰ درصد در شکل‌های (۸-۳) الی (۱۰-۳) ارائه شده است.



شکل (۸-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-4} مولار و پلیمر ۳۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۹-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۳۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۳-۱۰) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۳۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه

اطلاعات مربوط به طیف‌های جذبی و پارامترهای اکسایتونی متیلن‌بلو در محلول آبی و محیط

پلیمری ۳۰٪ در جدول (۳-۳) ارائه شده است.

جدول (۳-۳) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط آب و پلیمری ۳۰ درصد

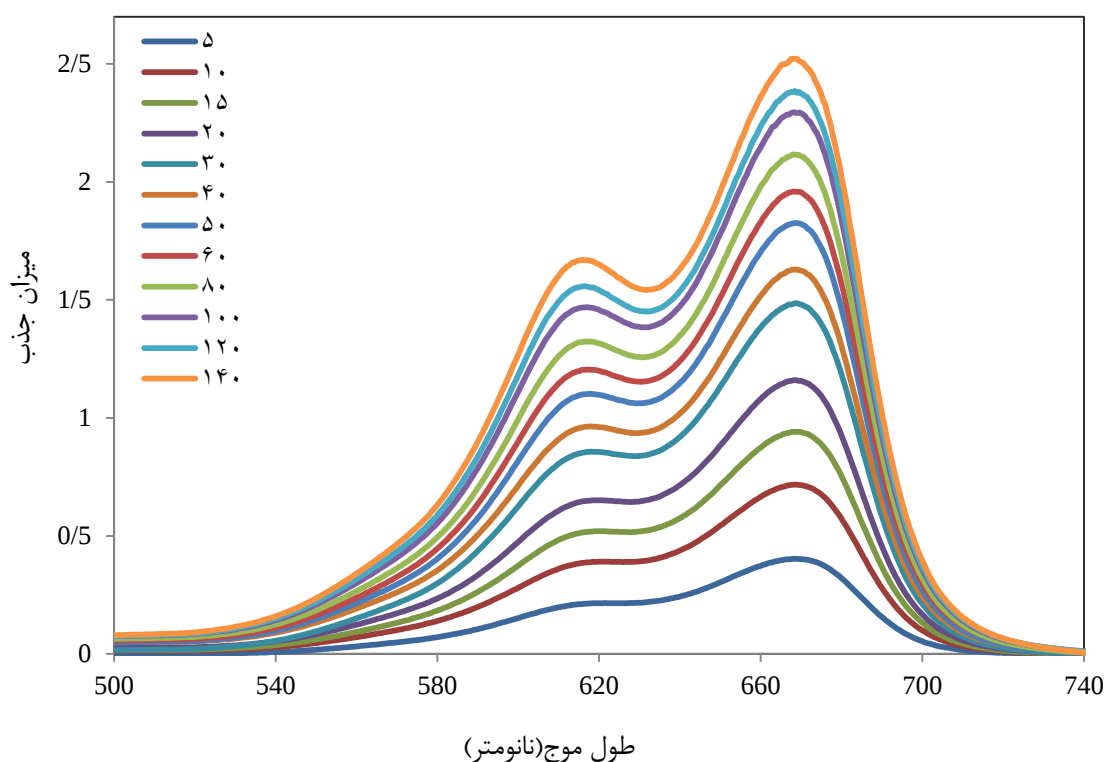
زمان خیساندن (دقیقه)	logk _d	Area-m	v _M (cm ⁻¹)	Area-h	v _H (cm ⁻¹)	Area-j	v _J (cm ⁻¹)	F _M	F _H	F _J	Δv(cm ⁻¹)	α°	θ°	R(Å)	μ _M (D)	μ _H (D)	μ _J (D)	U(cm ⁻¹)
۵	۱/۸	۲/۷۴×۱۰ ^۷	۱۴۹۳۷	۱/۵۸×۱۰ ^۷	۱۶۵۰۳	۱/۶۰×۱۰ ^۶	۱۴۳۰۷	۰/۱۱۸	۰/۰۳۴	۰/۰۰۳	۲۱۹۶	۳۸	۷۱	۳/۹	۴/۱۰	۲/۱۰	۰/۷۲	۱۰۹۷/۸۵
۱۰	۲/۶	۴/۵۶×۱۰ ^۷	۱۴۹۷۰	۲/۱۲×۱۰ ^۷	۱۶۵۰۶	۲/۰۳×۱۰ ^۶	۱۴۲۳۲	۰/۱۹۷	۰/۰۴۶	۰/۰۰۴	۲۲۷۳	۳۷	۷۲	۴/۶	۵/۲۹	۲/۴۳	۰/۸۱	۱۱۳۶/۶۲
۱۵	۲/۸	۶/۷۰×۱۰ ^۷	۱۵۰۰۴	۳/۳۸×۱۰ ^۷	۱۶۴۷۷	۳/۶۱×۱۰ ^۶	۱۴۲۱۶	۰/۲۹۰	۰/۰۷۳	۰/۰۰۸	۲۲۶۱	۳۹	۷۱	۵/۲	۶/۴۱	۳/۰۷	۱/۰۸	۱۱۳۰/۴۱
۲۰	۳/۱	۹/۱۲×۱۰ ^۷	۱۴۹۵۹	۴/۷۸×۱۰ ^۷	۱۶۴۳۸	۵/۰۴×۱۰ ^۶	۱۴۲۸۲	۰/۳۹۴	۰/۱۰۳	۰/۰۱۱	۲۱۵۶	۳۸	۷۱	۵/۹	۷/۴۸	۳/۶۶	۱/۲۷	۱۰۷۷/۸۴
۳۰	۳/۰۶	۱/۱۰×۱۰ ^۸	۱۴۹۵۹	۷/۵۴×۱۰ ^۷	۱۶۴۶۹	۷/۴۵×۱۰ ^۶	۱۴۲۰۷	۰/۴۷۳	۰/۱۶۳	۰/۰۱۶	۲۲۶۲	۳۷	۷۱	۶/۲	۸/۲۰	۴/۵۸	۱/۵۵	۱۱۳۱/۰۵
۴۰	۳/۲	۱/۳۵×۱۰ ^۸	۱۴۹۵۹	۶/۷۹×۱۰ ^۷	۱۶۴۵۰	۷/۱۶×۱۰ ^۶	۱۴۱۵۸	۰/۵۸۲	۰/۱۴۷	۰/۰۱۵	۲۲۹۳	۳۹	۷۱	۶/۶	۹/۰۹	۴/۳۵	۱/۵۲	۱۱۴۶/۲۸
۵۰	۳/۲	۱/۵۱×۱۰ ^۸	۱۴۹۷۰	۱/۱۴×۱۰ ^۸	۱۶۴۲۹	۱/۱۴×۱۰ ^۷	۱۴۱۶۹	۰/۶۵۱	۰/۲۴۶	۰/۰۲۵	۲۲۶۱	۳۸	۷۱	۶/۹	۹/۶۲	۵/۶۴	۱/۹۲	۱۱۳۰/۲۵
۶۰	۳/۲۵	۱/۶۸×۱۰ ^۸	۱۴۹۵۹	۱/۴۳×۱۰ ^۸	۱۶۴۸۸	۱/۴۰×۱۰ ^۷	۱۴۱۲۴	۰/۷۲۸	۰/۳۱۰	۰/۰۳۰	۲۳۶۴	۳۷	۷۱	۷/۰	۱۰/۱۷	۶/۳۲	۲/۱۳	۱۱۸۲/۲۱
۸۰	۳/۲۹	۱/۷۱×۱۰ ^۸	۱۴۹۵۹	۱/۱۱×۱۰ ^۸	۱۶۴۴۰	۱/۱۶×۱۰ ^۷	۱۴۱۴۵	۰/۷۴۰	۰/۲۴۰	۰/۰۲۵	۲۲۹۵	۳۸	۷۱	۷/۱	۱۰/۲۶	۵/۵۷	۱/۹۴	۱۱۴۷/۳۸
۱۰۰	۳/۳۱	۱/۹۱×۱۰ ^۸	۱۴۹۵۹	۱/۸۷×۱۰ ^۸	۱۶۵۰۳	۱/۸۸×۱۰ ^۷	۱۴۱۲۲	۰/۸۲۴	۰/۴۰۳	۰/۰۴۱	۲۳۸۱	۳۸	۷۱	۷/۳	۱۰/۸۲	۷/۲۱	۲/۴۷	۱۱۹۰/۳۴
۱۲۰	۳/۳۱	۲/۲۲×۱۰ ^۸	۱۴۹۷۰	۲/۴۴×۱۰ ^۸	۱۶۶۳۷	۲/۵۵×۱۰ ^۷	۱۴۱۲۱	۰/۹۶۱	۰/۵۲۶	۰/۰۵۵	۲۵۱۶	۳۹	۷۱	۷/۵	۱۱/۶۸	۸/۲۰	۲/۸۸	۱۲۵۷/۸
۱۴۰	۳/۳۱	۲/۲۳×۱۰ ^۸	۱۴۹۵۹	۲/۲۳×۱۰ ^۸	۱۶۶۰۷	۲/۲۸×۱۰ ^۷	۱۴۱۳۶	۰/۹۶۲	۰/۴۸۱	۰/۰۴۹	۲۴۷۱	۳۸	۷۱	۷/۶	۱۱/۶۹	۷/۸۵	۲/۷۲	۱۲۳۵/۶
آب	۳/۴	۱/۰۷×۱۰ ^۸	۱۵۰۶۰	۲/۳۸×۱۰ ^۸	۱۶۶۴۹	۱/۸۷×۱۰ ^۷	۱۴۲۹۴	۰/۴۶۲	۰/۵۱۵	۰/۰۴۰	۲۳۵۵	۳۴	۷۳	۶/۱	۸/۰۷	۸/۱۱	۲/۴۵	۱۱۷۷/۴۳

همان‌طوری که از جدول (۳-۳) مشاهده می‌شود، مقادیر $\log k_d$ ، قدرت نوسانگر مونومر و دیمرها ممان‌گذارهای مونومر و دیمرها، زاویه‌ی α ، فاصله‌ی بین دو مونومر و U برای رنگینه‌ی متیلن‌بلو در پلی‌آکریل‌آمید ۳۰ درصد نیز با افزایش زمان خیساندن پلیمر در محلول رنگینه روند افزایشی دارد. زاویه‌ی θ تقریباً ثابت می‌ماند.

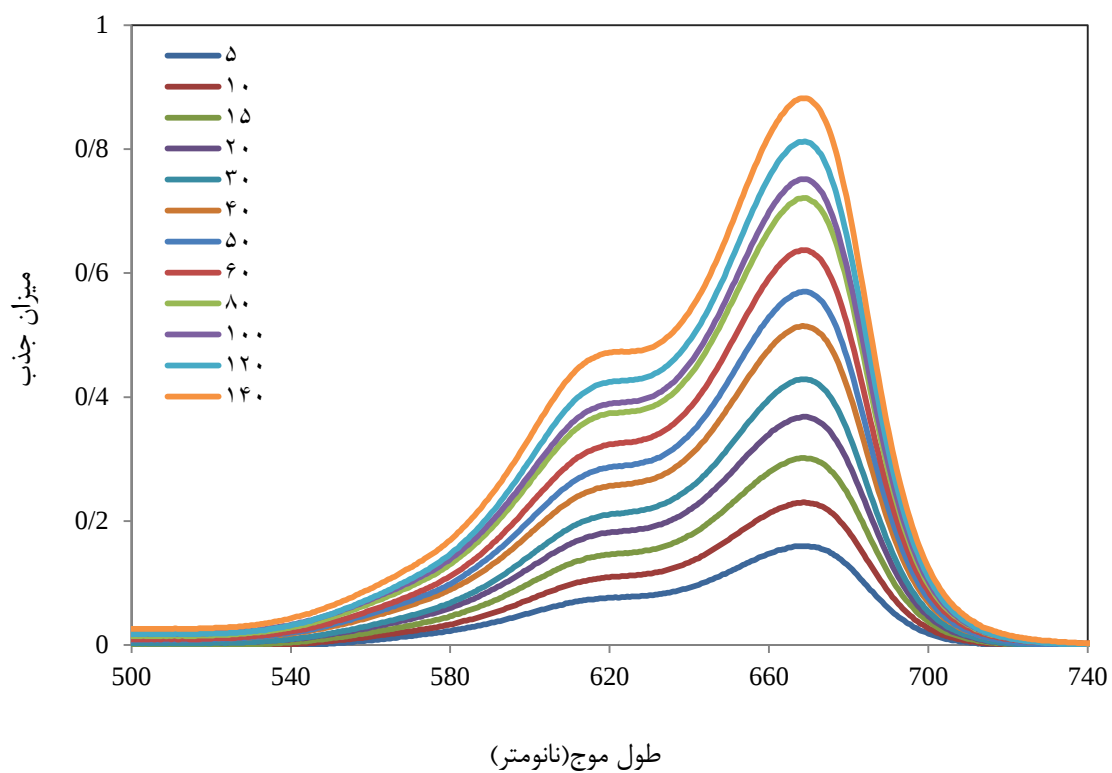
تمام نتایج بیان شده در قسمت‌های قبل برای این درصد از پلیمر نیز صادق است.

۳-۲-۱-۴ رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط پلیمری پلی‌همای آکریل‌آمید ۴۰٪

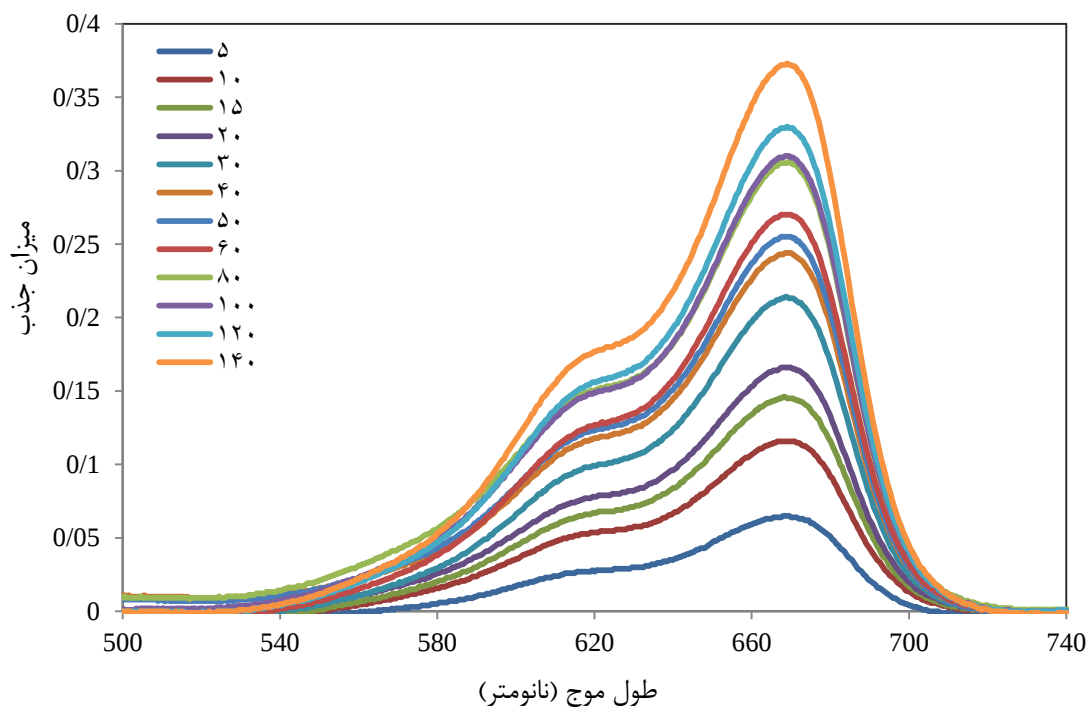
داده‌های طیف جذبی غلظت‌های مختلف محلول آبی رنگینه در غلظت ۴۰٪ پلیمر نیز در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه در شکل‌های (۳-۱۱) تا (۳-۱۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۱) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-4} مولار و پلیمر ۴۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۱۲-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۴۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۱۳-۳) طیف‌های جذبی متیلن‌بلو با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۴۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه

طیف‌های جذبی مشاهده شده در قسمت فوق باز هم نتیجه ذکر شده در قسمت‌های قبل را تایید می‌کنند.

اطلاعات مربوط به طیف‌های جذبی و پارامترهای اکسایتونی متیلن‌بلو در محلول آبی و محیط پلیمری ۴۰٪ در جدول (۳-۴) ارائه شده است.

جدول (۳-۴) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی متیلن‌بلو در محیط پلیمری ۴۰٪ و آب

زمان خیساندن (دقیقه)	logk _d	Area-m	v _M (cm ⁻¹)	Area-h	v _H (cm ⁻¹)	Area-j	v _J (cm ⁻¹)	F _M	F _H	F _J	Δv(cm ⁻¹)	α(°)	θ(°)	R(Å)	μ _M (D)	μ _H (D)	μ _J (D)	U(cm ⁻¹)
۵	۱/۸۵	۴/۶۹×۱۰ ^۷	۱۴۹۳۷	۱/۵۸×۱۰ ^۷	۱۶۵۰۴	۱/۶۰×۱۰ ^۶	۱۴۳۰۷	۰/۲۰۲	۰/۰۳۴	۰/۰۰۳	۲۱۹۷	۳۸	۷۱	۴/۷	۵/۳۷	۲/۱۰	۰/۷۲	۱۰۹۸/۳۵
۱۰	۲/۳	۷/۵۷×۱۰ ^۷	۱۴۹۵۹	۲/۱۲×۱۰ ^۷	۱۶۵۰۶	۲/۰۳×۱۰ ^۶	۱۴۲۳۲	۰/۳۲۷	۰/۰۴۶	۰/۰۰۴	۲۲۷۳	۳۷	۷۲	۵/۵	۶/۸۲	۲/۴۳	۰/۸۱	۱۱۳۶/۶۲
۱۵	۲/۷	۹/۲۵×۱۰ ^۷	۱۴۹۷۰	۳/۳۸×۱۰ ^۷	۱۶۴۷۷	۳/۶۱×۱۰ ^۶	۱۴۲۱۶	۰/۳۳۹	۰/۰۷۳	۰/۰۰۸	۲۲۶۱	۳۹	۷۱	۵/۸	۷,۵۳	۳/۰۷	۱/۰۸	۱۱۳۰/۴۱
۲۰	۳/۱	۱/۰۶×۱۰ ^۸	۱۴۹۳۷	۴/۷۸×۱۰ ^۷	۱۶۴۳۸	۵/۰۴×۱۰ ^۶	۱۴۲۸۲	۰/۴۵۶	۰/۱۰۳	۰/۰۱۱	۲۱۵۶	۳۸	۷۱	۶/۲	۸/۰۶	۳/۶۶	۱/۲۷	۱۰۷۷/۸۴
۳۰	۳/۱	۱/۲۹×۱۰ ^۸	۱۴۹۴۸	۷/۵۴×۱۰ ^۷	۱۶۴۶۹	۷/۴۵×۱۰ ^۶	۱۴۲۰۷	۰/۵۵۷	۰/۱۶۳	۰/۰۱۶	۲۲۶۲	۳۷	۷۱	۶/۵	۸/۹۰	۴/۵۸	۱/۵۵	۱۱۳۱/۰۵
۴۰	۳/۲	۱/۵۸×۱۰ ^۸	۱۴۹۵۹	۶/۷۹×۱۰ ^۷	۱۶۴۵۰	۷/۱۶×۱۰ ^۶	۱۴۱۵۸	۰/۶۸۲	۰/۱۴۷	۰/۰۱۵	۲۲۹۳	۳۹	۷۱	۶/۹	۹/۸۴	۴/۳۵	۱/۵۲	۱۱۴۶/۲۸
۵۰	۳/۲۵	۱/۶۶×۱۰ ^۸	۱۴۹۳۷	۱/۱۴×۱۰ ^۸	۱۶۴۲۹	۱/۱۴×۱۰ ^۷	۱۴۱۶۹	۰/۷۱۶	۰/۲۴۶	۰/۰۲۵	۲۲۶۱	۳۸	۷۱	۷/۱	۱۰/۰۹	۵/۶۴	۱/۹۲	۱۱۳۰/۲۵
۶۰	۳/۲۳	۱/۷۲×۱۰ ^۸	۱۴۹۴۸	۱/۴۳×۱۰ ^۸	۱۶۴۸۷	۱/۴۰×۱۰ ^۷	۱۴۱۲۴	۰/۷۴۵	۰/۳۱۰	۰/۰۳۰	۲۳۶۳	۳۷	۷۱	۷/۱	۱۰/۲۹	۶/۳۲	۲/۱۳	۱۱۸۱/۷۱
۸۰	۳/۳۱	۲/۰۸×۱۰ ^۸	۱۴۹۳۷	۱/۱۱×۱۰ ^۸	۱۶۴۳۸	۱/۱۶×۱۰ ^۷	۱۴۱۴۵	۰/۸۹۹	۰/۲۴۰	۰/۰۲۵	۲۲۹۳	۳۸	۷۱	۷/۶	۱۱/۳۱	۵/۵۸	۱/۹۴	۱۱۴۶/۳۸
۱۰۰	۳/۳	۲/۰۵×۱۰ ^۸	۱۴۹۴۸	۱/۸۷×۱۰ ^۸	۱۶۵۰۳	۱/۸۸×۱۰ ^۷	۱۴۱۲۲	۰/۸۸۴	۰/۴۰۳	۰/۰۴۱	۲۳۸۱	۳۸	۷۱	۷/۵	۱۱/۲۱	۷/۲۱	۲/۴۷	۱۱۹۰/۳۴
۱۲۰	۳/۲۹	۲/۱۶×۱۰ ^۸	۱۴۹۴۸	۲/۴۴×۱۰ ^۸	۱۶۶۳۷	۲/۵۵×۱۰ ^۷	۱۴۱۲۱	۰/۹۳۴	۰/۵۲۶	۰/۰۵۵	۲۵۱۶	۳۹	۷۱	۷/۵	۱۱/۵۳	۸/۲۰	۲/۸۸	۱۲۵۷/۸
۱۴۰	۳/۳	۲/۵۱×۱۰ ^۸	۱۴۹۴۸	۲/۲۳×۱۰ ^۸	۱۶۶۰۷	۲/۲۸×۱۰ ^۷	۱۴۱۳۶	۱/۰۸۶	۰/۴۸۱	۰/۰۴۹	۲۴۷۱	۳۸	۷۱	۷/۹	۱۲/۴۲	۷/۸۵	۲/۷۲	۱۲۳۵/۶
آب	۳/۴	۱/۰۷×۱۰ ^۸	۱۵۰۶۰	۲/۳۸×۱۰ ^۸	۱۶۶۴۹	۱/۸۷×۱۰ ^۷	۱۴۲۹۴	۰/۴۶۲	۰/۵۱۵	۰/۰۴۰	۲۳۵۵	۳۴	۷۳	۶/۱	۸/۰۷	۸/۱۱	۲/۴۵	۱۱۷۷/۴۴

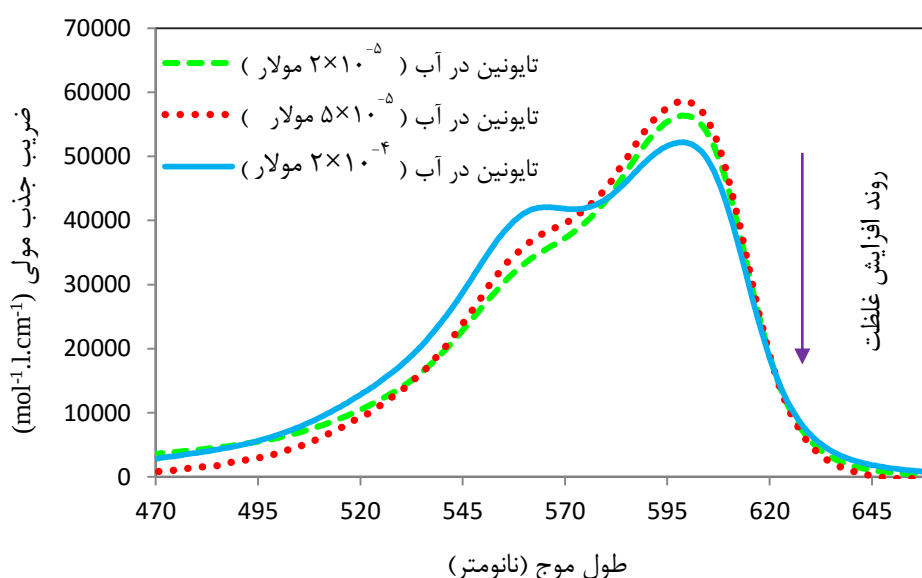
با توجه به محاسبات انجام گرفته تمام نتایج بیان شده در قسمت‌های پیش در مورد محیط پلیمری ۴۰٪ نیز صادق است.

۲-۳ رنگینه‌ی یونی تاینین در محیط آبی و هیدروژلی

در این بخش نتایج به دست آمده از طیف‌های جذبی رنگینه‌ی تاینین در محلول‌های آبی و پلیمری مورد بررسی قرار گرفتند و پارامترهای اکسایتونی ارائه شدند.

۱-۲-۳ رنگینه‌ی تاینین در محیط آبی

این بار محلول‌های آبی از رنگینه‌ی تاینین با غلظت‌های ($10^{-4} \sim 10^{-5}$ مولار) تهیه شدند. سپس طیف‌های جذبی مربوط به غلظت‌های مختلف رنگینه ثبت گردید. شکل (۳-۱۴) طیف‌های جذبی رنگینه تاینین در محیط آبی با غلظت‌های 2×10^{-4} تا 2×10^{-5} مولار رنگینه را نشان می‌دهد.



شکل (۳-۱۴) طیف‌های جذبی رنگینه‌ی تاینین در محیط آبی با غلظت‌های متفاوت رنگینه

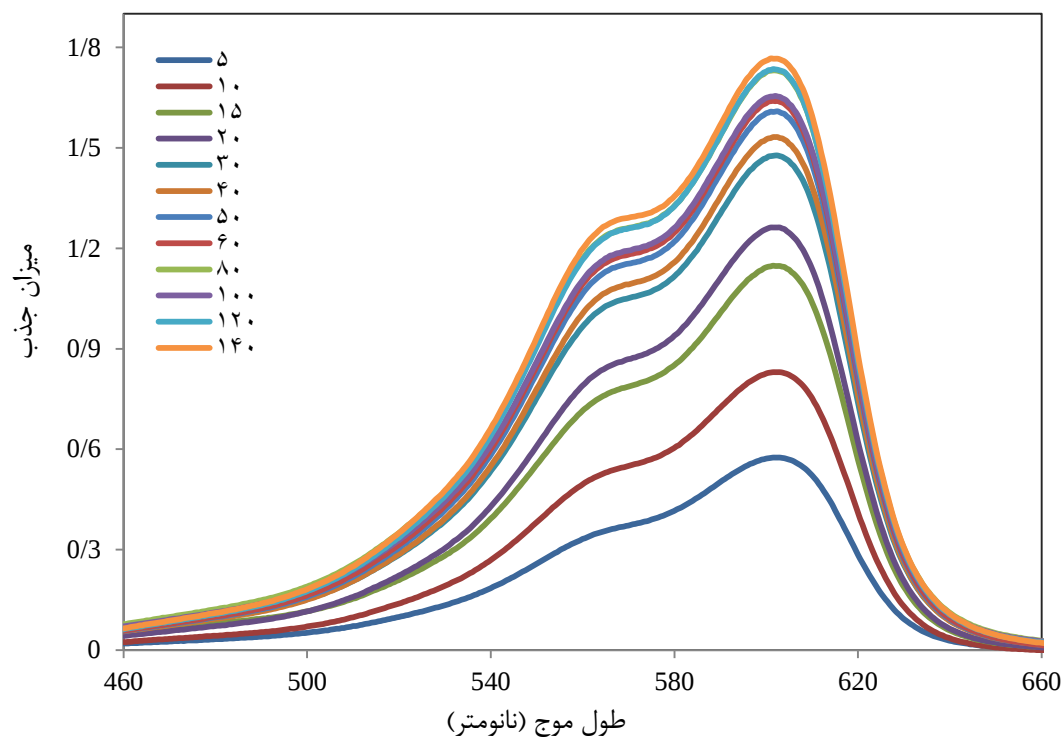
با توجه به روند کاهشی شدت پیک در طول موج پایین (۵۶۶ نانومتر) در شکل (۳-۱۴) با کاهش غلظت

رنگینه متوجه می‌شویم که این پیک مربوط به دimer می‌باشد و با مشاهده‌ی روند کاهشی شدت پیک در طول موج بالاتر (۵۹۹ نانومتر) با افزایش غلظت رنگینه مشخص می‌شود که این پیک مربوط به مونومر است. تجمع بسیار بالای رنگینه تایونین در غلظت 2×10^{-5} مولار و بالاتر در شکل (۳-۱۴) کاملاً مشخص است. در ادامه به بررسی اثر محیط‌های پلیمری با درصدهای مختلف بر روی رنگینه‌ی تایونین پرداخته می‌شود.

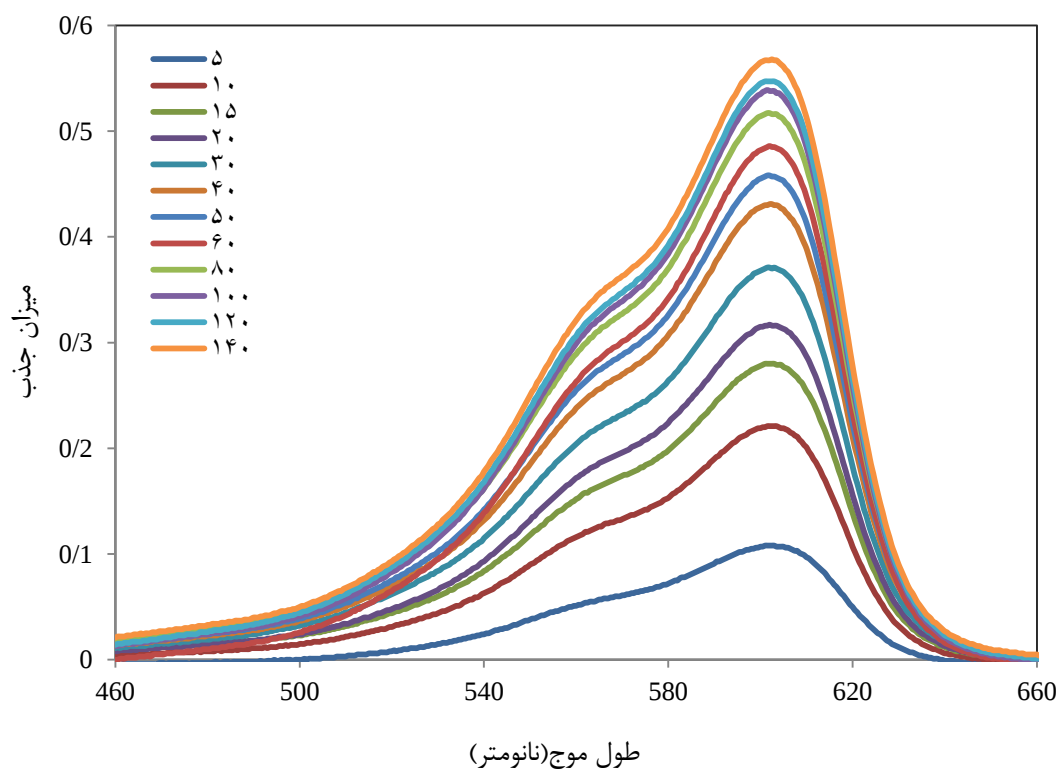
۳-۲-۲ رنگینه‌ی تایونین در محیط هیدروژلی

۳-۲-۲-۱ رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری پلی‌همای آکریل آمید ۱۰٪

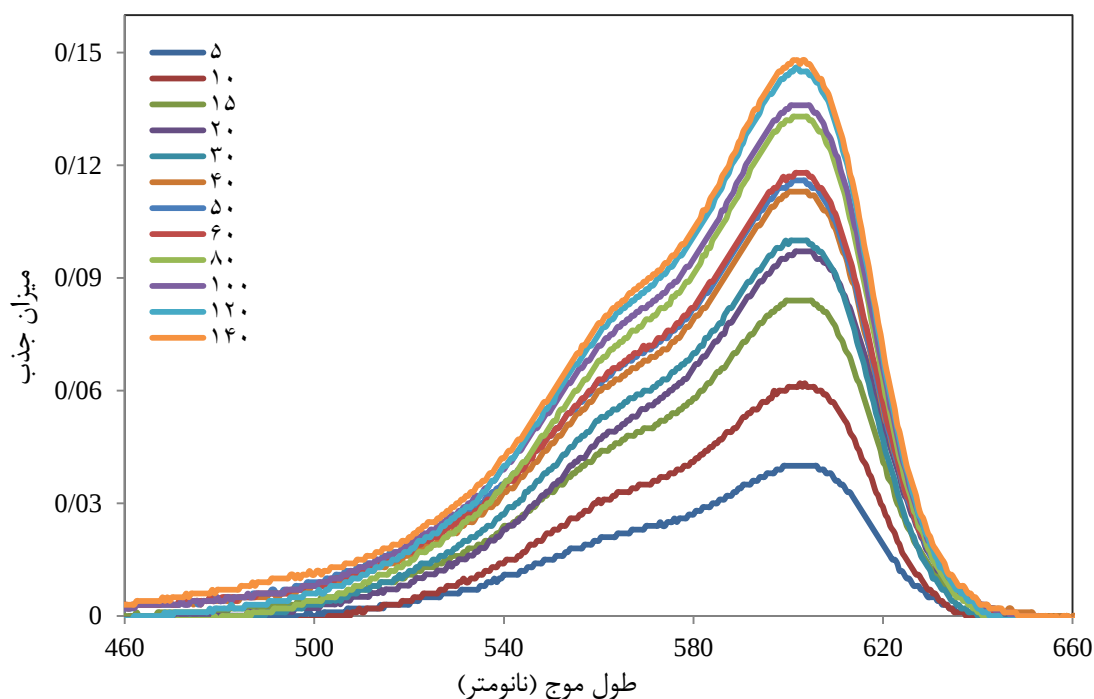
پلیمرهای پلی‌همای ۱۰٪ سنتز شده درون محلول‌های آبی رنگینه‌ی تایونین در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه قرار داده شدند. این کار برای غلظت‌های مختلف رنگینه به طور جداگانه تکرار شد و در طول این مدت طیف‌های جذبی مربوطه در زمان‌های مختلف قرارگیری پلیمر در محلول ثبت گردید. طیف‌های جذبی مربوط به نفوذ رنگینه در محیط پلیمری ۱۰ درصد در شکل‌های (۳-۱۵) الی (۳-۱۷) ارائه شده است.



شکل (۳-۱۵) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 2×10^{-4} مولار و پلیمر ۱۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۳-۱۶) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۱۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۳-۱۷) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۱۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه

با افزایش زمان قرارگیری پلیمر در داخل محلول آبی، نفوذ رنگینه به داخل پلیمر افزایش می‌یابد. این اثر با مشاهده طیف‌های موجود در شکل‌های (۳-۱۵) الی (۳-۱۷) و دقت به روند افزایشی زمان قابل ملاحظه است.

همانند آنچه در قسمت (۳-۱-۲) در مورد متیلن‌بلو گفته شد در این قسمت نیز ابتدا جدول پارامترهای اکسایتونی مربوط به هر درصد آورده می‌شود و در نهایت نتایج مورد تحلیل قرار می‌گیرند.

اطلاعات مربوط به طیف‌های جذبی و پارامترهای اکسایتونی تایونین در محیط پلیمری ۱۰٪ در جدول (۳-۵) ارائه شده است.

جدول (۳-۵) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری ۱۰٪ و آب

زمان خیساندن (دقیقه)	logk _d	Area-m	v _M (cm ⁻¹)	Area-h	v _H (cm ⁻¹)	Area-j	v _J (cm ⁻¹)	F _M	F _H	F _J	Δv(cm ⁻¹)	α°	θ°	R(Å)	μ _M (D)	μ _H (D)	μ _J (D)	U(cm ⁻¹)
۵	۲	۱/۱۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۴۲	۳/۸۲×۱۰ ^۸	۱۷۸۹۵	۵/۸۲×۱۰ ^۷	۱۵۶۶۹	۰/۴۹۶	۰/۸۲۵	۰/۱۲۶	۲۲۲۷	۴۵	۶۷	۵/۹	۷/۹۹	۹/۹۰	۴/۱۳	۱۱۱۳/۲۹
۱۰	۲	۱/۱۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۴۳	۳/۸۲×۱۰ ^۸	۱۷۸۸۸	۵/۵۲×۱۰ ^۷	۱۵۶۷۰	۰/۴۹۶	۰/۸۲۵	۰/۱۱۹	۲۲۱۹	۴۴	۶۸	۵/۹	۷/۹۹	۹/۹۰	۴/۰۲	۱۱۰۹/۲۹
۱۵	۲	۱/۴۲×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۷۳×۱۰ ^۸	۱۷۸۹۰	۵/۵۰×۱۰ ^۷	۱۵۶۲۶	۰/۶۱۳	۰/۸۰۷	۰/۱۱۹	۲۲۶۴	۴۵	۶۸	۶/۳	۸/۸۷	۹/۷۹	۴/۰۲	۱۱۳۱/۸۹
۲۰	۲/۳	۱/۷۸×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۲۷×۱۰ ^۸	۱۷۹۰۳	۴/۸۸×۱۰ ^۷	۱۵۶۴۰	۰/۷۷۰	۰/۷۰۷	۰/۱۰۵	۲۲۶۳	۴۵	۶۸	۶/۸	۹/۹۴	۹/۱۶	۳/۷۸	۱۱۳۱/۴۸
۳۰	۲/۲	۱/۸۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۸۴	۳/۳۹×۱۰ ^۸	۱۷۹۲۰	۴/۹۷×۱۰ ^۷	۱۵۶۴۴	۰/۷۹۸	۰/۷۳۳	۰/۱۰۷	۲۲۷۶	۴۵	۶۸	۶/۹	۱۰/۱۲	۹/۳۳	۳/۸۲	۱۱۳۸/۲۳
۴۰	۲/۵	۱/۵۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۴۳	۳/۸۲×۱۰ ^۸	۱۷۸۸۸	۵/۵۲×۱۰ ^۷	۱۵۶۷۰	۰/۶۶۹	۰/۸۲۵	۰/۱۱۹	۲۲۱۹	۴۴	۶۸	۶/۵	۹/۲۷	۹/۹۰	۴/۰۲	۱۱۰۹/۲۹
۵۰	۲/۵۵	۱/۷۲×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۷۳×۱۰ ^۸	۱۷۹۰۱	۵/۵۰×۱۰ ^۷	۱۵۶۲۶	۰/۷۴۲	۰/۸۰۷	۰/۱۱۹	۲۲۷۵	۴۵	۶۸	۶/۷	۹/۷۶	۹/۷۹	۴/۰۲	۱۱۳۷/۳۹
۶۰	۲/۷	۱/۹۱×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۱۸×۱۰ ^۸	۱۷۹۵۲	۳/۶۸×۱۰ ^۷	۱۵۷۲۱	۰/۸۲۵	۰/۶۸۸	۰/۰۸۰	۲۲۳۱	۴۰	۷۰	۷/۲	۱۰/۲۹	۹/۰۲	۳/۲۸	۱۱۱۵/۵۵
۸۰	۲/۷	۲/۲۸×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۲/۲۷×۱۰ ^۸	۱۷۸۵۳	۲/۸۸×۱۰ ^۷	۱۵۶۴۰	۰/۹۸۶	۰/۴۹۱	۰/۰۶۲	۲۲۱۳	۴۲	۶۹	۷/۵	۱۱/۲۴	۷/۶۴	۲/۹۱	۱۱۰۶/۴۸
۱۰۰	۲/۷۹	۲/۲۸×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۱	۲/۲۷×۱۰ ^۸	۱۷۸۴۴	۲/۸۸×۱۰ ^۷	۱۵۶۸۱	۰/۹۸۶	۰/۴۹۱	۰/۰۶۲	۲۱۶۳	۴۲	۶۹	۷/۶	۱۱/۲۴	۷/۶۴	۲/۹۰	۱۰۸۱/۴۸
۱۲۰	۲/۸۳	۲/۲۶×۱۰ ^۸	۱۶۵۸۴	۱/۷۳×۱۰ ^۸	۱۷۸۵۹	۱/۹۶×۱۰ ^۷	۱۵۶۸۳	۰/۹۷۸	۰/۳۷۴	۰/۰۴۲	۲۱۷۶	۳۹	۷۰	۷/۷	۱۱/۲۰	۶/۶۸	۲/۳۹	۱۰۸۸/۰۷
۱۴۰	۲/۸۴	۲/۲۶×۱۰ ^۸	۱۶۵۸۵	۱/۷۳×۱۰ ^۸	۱۷۸۵۰	۱/۹۶×۱۰ ^۷	۱۵۶۸۴	۰/۹۷۸	۰/۳۷۴	۰/۰۴۲	۲۱۶۶	۳۹	۷۰	۷/۷	۱۱/۲۰	۶/۶۸	۲/۳۹	۱۰۸۳/۰۷
آب	۲/۹	۱/۰۷×۱۰ ^۸	۱۶۷۰۸	۳/۴۹×۱۰ ^۸	۱۸۱۲۳	۲/۸۰×۱۰ ^۷	۱۵۷۵۸	۰/۴۶۲	۰/۷۵۵	۰/۰۶۰	۲۳۶۵	۳۴	۷۳	۵/۹	۷/۶۶	۹/۴۱	۲/۸۵	۱۱۸۲/۶۵

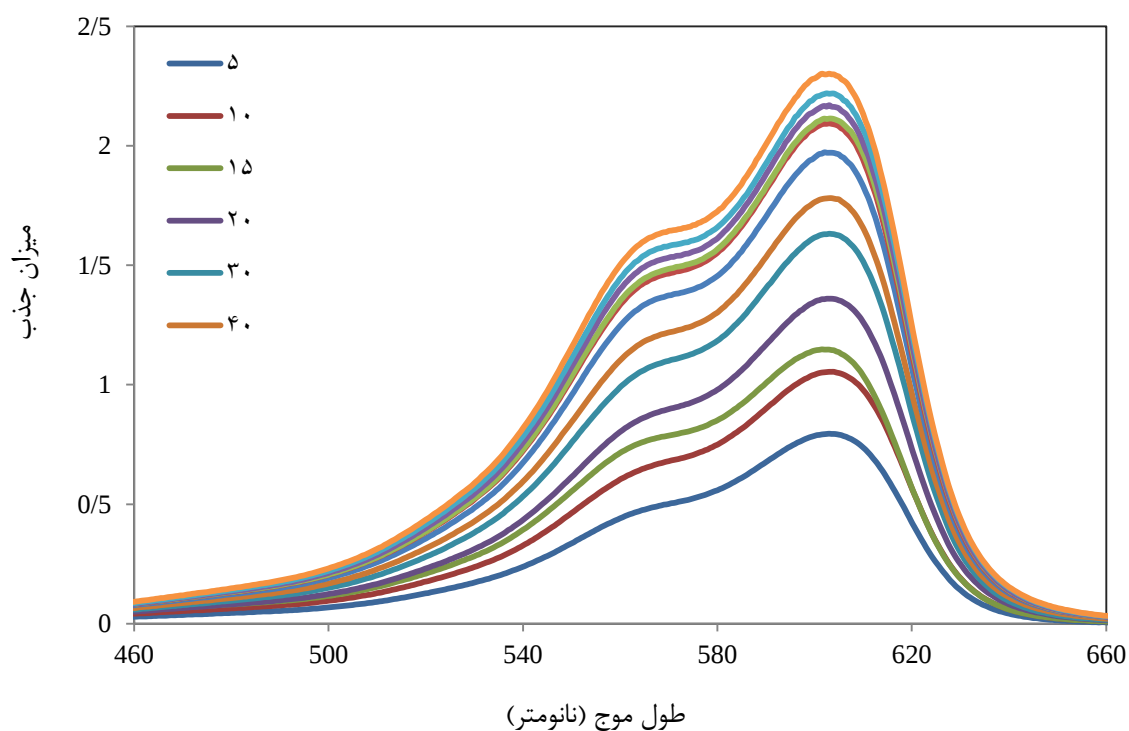
با توجه به داده‌های موجود در جدول (۳-۵)، با گذر زمان مقدار ثابت تشکیل دیمری افزایش می‌یابد. فاصله‌ی بین مونومرها و زاویه‌ی θ نیز زیاد می‌شود ولی زاویه α کاهش می‌یابد. با نفوذ رنگینه در شبکه‌ی پلیمر برای مقادیر شدت نوسانگر مونومر روند افزایشی و برای گونه‌های دیمری روند کاهشی مشاهده می‌شود. ممان‌گذارهای مونومری افزایش ولی ممان‌گذارها در هر دو گونه‌ی دیمری کاهش می‌یابد.

انرژی برهم‌کنش مونومرهای رنگینه با یکدیگر در داخل محیط پلیمری متفاوت از محیط آبی است و این انرژی در محیط هیدروژلی با گذر زمان کم می‌شود. از طرفی تجمع رنگینه در غلظت‌های $10^{-5} \times 2$ و بالاتر در محیط پلیمری کمتر از محیط آبی است. همچنین زوایای تجمعی در محیط آبی و محیط پلیمری متفاوت از یکدیگر می‌باشد.

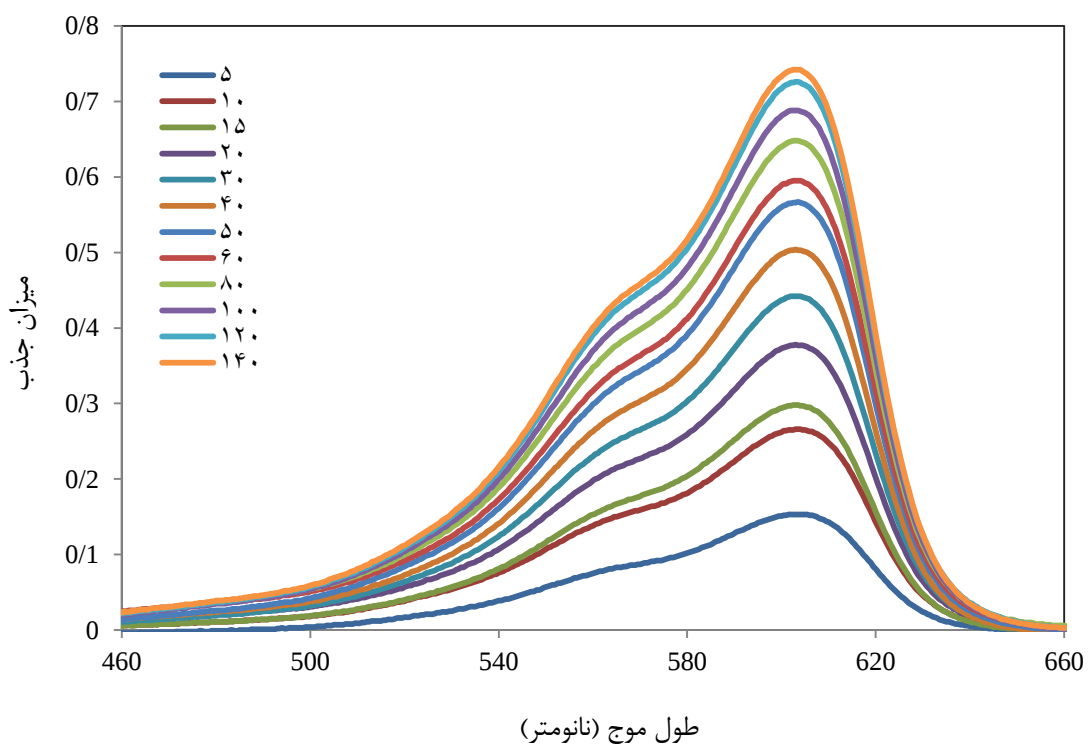
۳-۲-۲-۲-۲ رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری پلی‌همای آکریل آمید ۲۰٪

این بار پلیمر ۲۰٪ در محلول‌های آبی رنگینه‌ی تایونین با غلظت‌های متفاوت وارد شد و طیف‌های جذبی آنها در طی زمان‌های مختلف ثبت گردید.

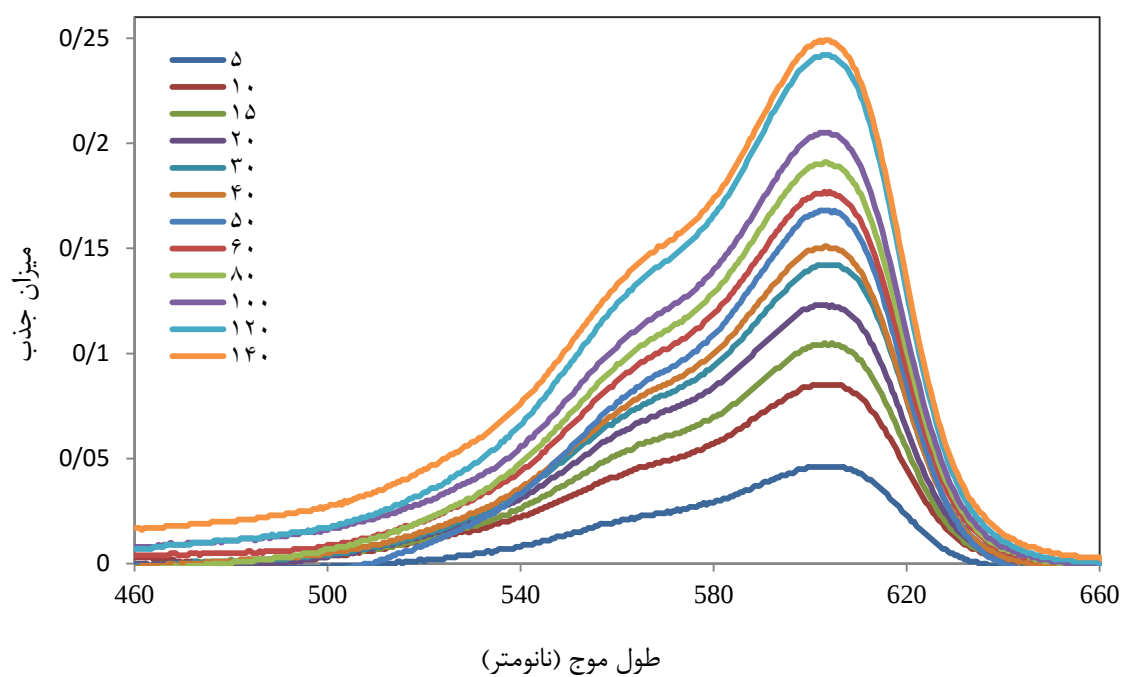
طیف‌های جذبی مربوط به نفوذ رنگینه در محیط پلیمری ۲۰ درصد در شکل‌های (۳-۱۸) الی (۳-۲۰) ارائه شده است.



شکل (۳-۱۸) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 2×10^{-4} مولار و پلیمر ۲۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۲۰ دقیقه



شکل (۳-۱۹) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۲۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۳-۲۰) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۲۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه

جدول (۳-۶) اطلاعات مربوط به طیف‌های جذبی و پارامترهای اکسایتونی رنگینه‌ی تایونین در

محیط پلیمری ۲۰٪ را نشان می‌دهد.

جدول (۳-۶) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری ۲۰٪ و آب

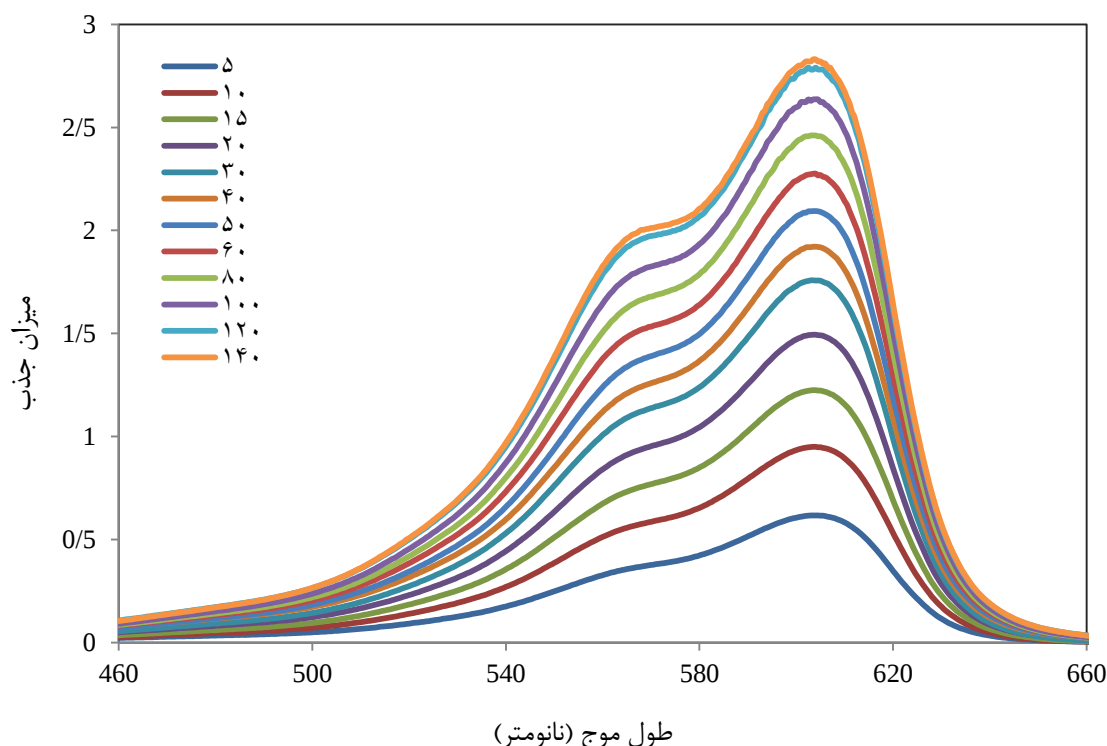
زمان خیساندن (دقیقه)	logk _d	Area-m	v _M (cm ⁻¹)	Area-h	v _H (cm ⁻¹)	Area-j	v _J (cm ⁻¹)	F _M	F _H	F _J	Δv(cm ⁻¹)	α°	θ°	R(A°)	μ _M (D)	μ _H (D)	μ _J (D)	U(cm ⁻¹)
۵	۱/۹	۹/۴۸×۱۰ ^۷	۱۶۵۸۴	۴/۳۹×۱۰ ^۸	۱۷۹۲۰	۱/۱۰×۱۰ ^۸	۱۵۶۴۴	۰/۴۱۰	۰/۹۴۹	۰/۲۳۷	۲۲۷۶	۵۶	۶۲	۵/۱	۷/۲۵	۱۰/۶۱	۵/۶۷	۱۱۳۸/۲۳
۱۰	۱/۹۵	۱/۱۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۴۳	۳/۸۲×۱۰ ^۸	۱۷۸۸۸	۵/۵۲×۱۰ ^۷	۱۵۶۷۰	۰/۴۹۶	۰/۸۲۵	۰/۱۱۹	۲۲۱۹	۴۴	۶۸	۵/۹	۷/۹۹	۹/۹۰	۴/۰۲	۱۱۰۹/۲۹
۱۵	۲	۱/۴۲×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۷۳×۱۰ ^۸	۱۷۹۰۱	۵/۵۰×۱۰ ^۷	۱۵۶۲۶	۰/۶۱۳	۰/۸۰۷	۰/۱۱۹	۲۲۷۵	۴۵	۶۸	۶/۳	۸/۸۷	۹/۷۹	۴/۰۲	۱۱۳۷/۳۹
۲۰	۲/۳	۱/۷۸×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۲۷×۱۰ ^۸	۱۷۹۰۳	۳/۸۸×۱۰ ^۷	۱۵۶۴۰	۰/۷۷۰	۰/۷۰۷	۰/۰۸۴	۲۲۶۳	۴۰	۷۰	۶/۹	۹/۹۴	۹/۱۶	۳/۳۷	۱۱۳۱/۴۸
۳۰	۲/۲	۱/۸۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۸۴	۳/۳۹×۱۰ ^۸	۱۷۹۲۰	۴/۹۷×۱۰ ^۷	۱۵۶۴۴	۰/۷۹۸	۰/۷۳۳	۰/۱۰۷	۲۲۷۶	۴۵	۶۸	۶/۹	۱۰/۱۲	۹/۳۳	۳/۸۲	۱۱۳۸/۲۳
۴۰	۲/۵	۱/۵۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۴۳	۳/۸۲×۱۰ ^۸	۱۷۸۸۸	۵/۵۲×۱۰ ^۷	۱۵۶۷۰	۰/۶۶۹	۰/۸۲۵	۰/۱۱۹	۲۲۱۹	۴۴	۶۸	۶/۵	۹/۲۷	۹/۹۰	۴/۰۲	۱۱۰۹/۲۹
۵۰	۲/۵۵	۱/۷۲×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۷۳×۱۰ ^۸	۱۷۹۰۱	۵/۵۰×۱۰ ^۷	۱۵۶۲۶	۰/۷۴۲	۰/۸۰۷	۰/۱۱۹	۲۲۷۵	۴۵	۶۸	۶/۷	۹/۷۶	۹/۷۹	۴/۰۲	۱۱۳۷/۳۹
۶۰	۲/۷	۱/۹۱×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۱۸×۱۰ ^۸	۱۷۹۵۲	۳/۶۸×۱۰ ^۷	۱۵۷۲۱	۰/۸۲۵	۰/۶۸۸	۰/۰۸۰	۲۲۳۱	۴۰	۷۰	۷/۲	۱۰/۲۹	۹/۰۲	۳/۲۸	۱۱۱۵/۵۵
۸۰	۲/۷	۲/۲۸×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۲/۲۷×۱۰ ^۸	۱۷۹۰۳	۲/۸۸×۱۰ ^۷	۱۵۶۴۰	۰/۹۸۶	۰/۴۹۱	۰/۰۶۲	۲۲۶۳	۴۲	۶۹	۷/۵	۱۱/۲۴	۷/۶۳	۲/۹۱	۱۱۳۱/۴۸
۱۰۰	۲/۷۹	۲/۲۸×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۱	۲/۲۷×۱۰ ^۸	۱۷۹۰۴	۲/۸۸×۱۰ ^۷	۱۵۶۸۱	۰/۹۸۶	۰/۴۹۱	۰/۰۶۲	۲۲۲۳	۴۲	۶۹	۷/۵	۱۱/۲۴	۷/۶۳	۲/۹۰	۱۱۱۱/۴۸
۱۲۰	۲/۸	۲/۲۶×۱۰ ^۸	۱۶۵۸۴	۱/۷۳×۱۰ ^۸	۱۷۸۷۹	۱/۹۶×۱۰ ^۷	۱۵۶۸۳	۰/۹۷۸	۰/۳۷۴	۰/۰۴۲	۲۱۹۶	۳۹	۷۰	۷/۶	۱۱/۲۰	۶/۶۷	۲/۳۹	۱۰۹۸/۰۷
۱۴۰	۲/۸	۲/۲۶×۱۰ ^۸	۱۶۵۸۵	۱/۷۳×۱۰ ^۸	۱۷۸۸۰	۱/۹۶×۱۰ ^۷	۱۵۶۸۴	۰/۹۷۸	۰/۳۷۴	۰/۰۴۲	۲۱۹۶	۳۹	۷۰	۷/۶	۱۱/۲۰	۶/۶۷	۲/۳۹	۱۰۹۸/۰۷
آب	۲/۹	۱/۰۷×۱۰ ^۸	۱۶۷۰۸	۳/۴۹×۱۰ ^۸	۱۸۱۲۳	۲/۸۰×۱۰ ^۷	۱۵۷۵۸	۰/۴۶۲	۰/۷۵۵	۰/۰۶۰	۲۳۶۵	۳۴	۷۳	۵/۹	۷/۶۶	۹/۴۱	۲/۸۵	۱۱۸۲/۶۵

با دقت در پارامترهای اکسایتونی محاسبه شده‌ی موجود در جدول (۳-۶) برای این درصد از پلیمر نیز با گذر زمان مقادیر مربوط به $\log k_d$, F_M , θ , R و μ_M افزایش می‌یابد. از طرفی با افزایش زمان برای F_H , U , α , μ_J و μ_H روند کاهشی مشاهده می‌شود.

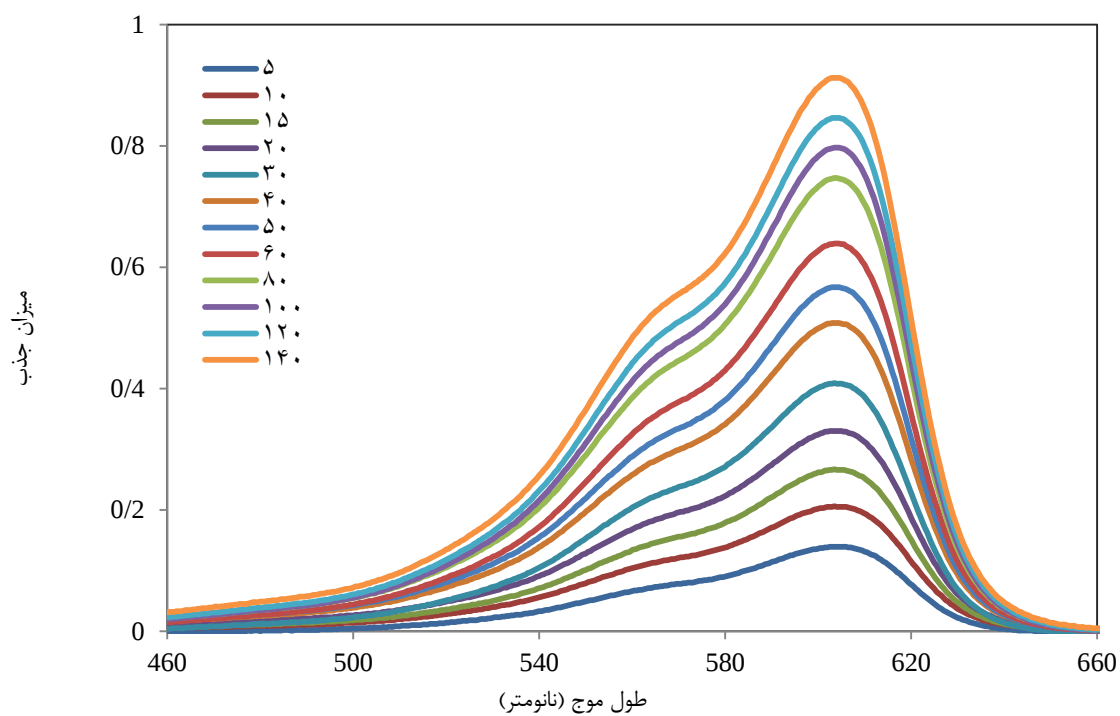
نتایج بیان شده در قسمت ۳-۲-۲-۱ در مورد پلیمر ۲۰٪ نیز صادق است.

۳-۲-۲-۳ رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری پلی‌همای آکریل آمید ۳۰٪

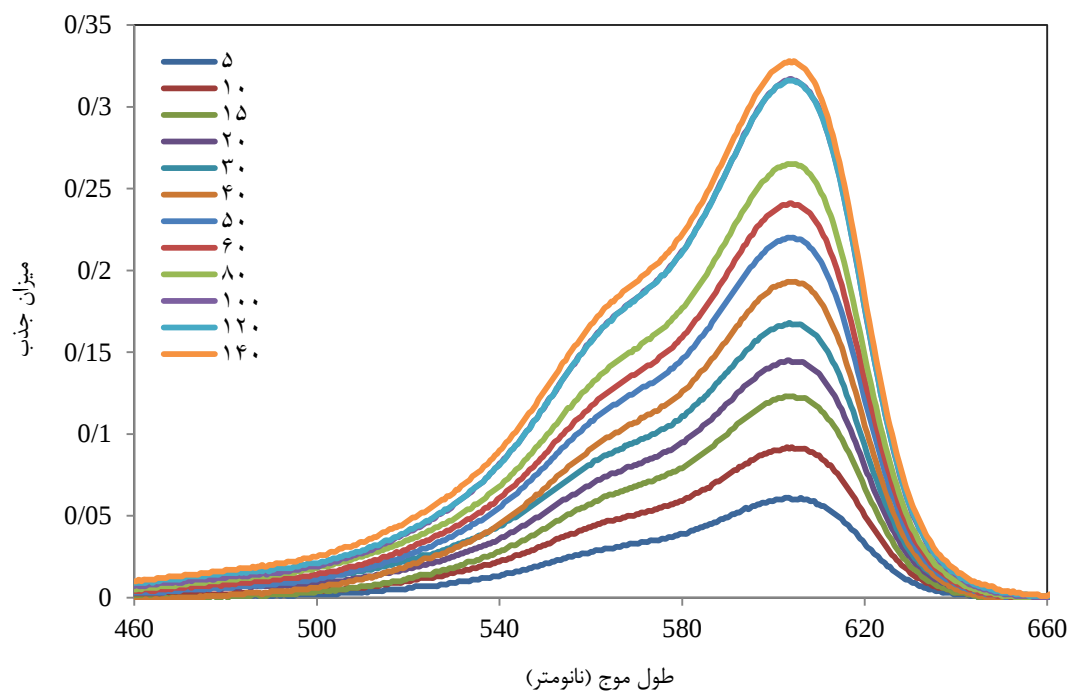
در این قسمت، پلیمر ۳۰٪ سنتز شده، در محلول‌های آبی رنگینه‌ی تایونین با غلظت‌های متفاوت وارد می‌شود و طیف‌های جذبی نمونه‌ی پلیمری در طی زمان‌های مختلف نفوذ رنگینه ثبت می‌شود. شکل‌های (۳-۲۱) الی (۳-۲۳) طیف‌های جذبی مربوط به نفوذ رنگینه در محیط پلیمری ۳۰ درصد را نشان می‌دهند.



شکل (۳-۲۱) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 2×10^{-4} مولار و پلیمر ۳۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۳-۲۲) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۳۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۳-۲۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۳۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه

اطلاعات مربوط به طیف‌های جذبی و پارامترهای اکسایتونی رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری ۳۰٪ در جدول (۷-۳) ارائه شده است.

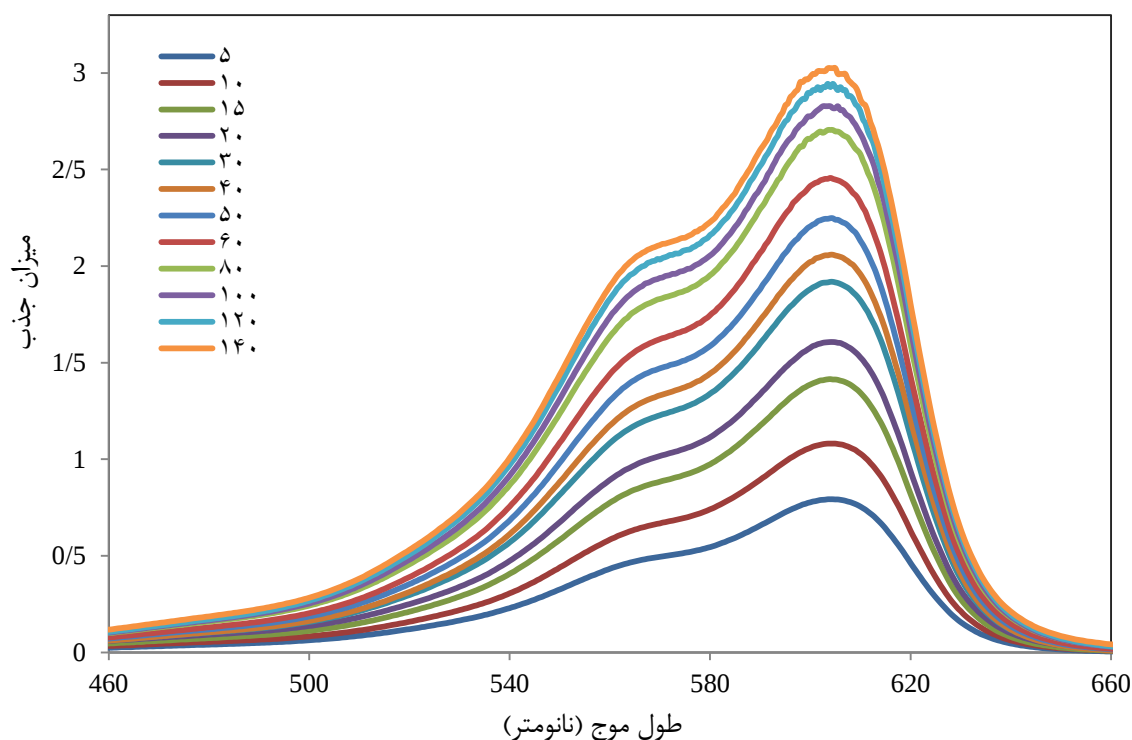
جدول (۷-۳) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری ۳۰٪ و آب

زمان خیساندن (دقیقه)	logk _d	Area-m	v _M (cm ⁻¹)	Area-h	v _H (cm ⁻¹)	Area-j	v _J (cm ⁻¹)	F _M	F _H	F _J	Δv(cm ⁻¹)	α°	θ°	R(Å)	μ _M (D)	μ _H (D)	μ _J (D)	U(cm ⁻¹)
۵	۱/۹۹	۹/۴۸×۱۰ ^۷	۱۶۵۸۴	۵/۳۹×۱۰ ^۸	۱۷۹۲۰	۱/۱۰×۱۰ ^۸	۱۵۶۶۷	۰/۴۱۰	۱/۱۶۵	۰/۲۳۷	۲۲۵۳	۵۱	۶۴	۵/۳	۷/۲۵	۱۱/۷۶	۵/۶۷	۱۱۲۶/۷۳
۱۰	۲	۱/۱۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۴۳	۳/۸۲×۱۰ ^۸	۱۷۸۸۸	۵/۵۲×۱۰ ^۷	۱۵۶۷۰	۰/۴۹۶	۰/۸۲۵	۰/۱۱۹	۲۲۱۹	۴۴	۶۸	۵/۹	۷/۹۹	۹/۹۰	۴/۰۲	۱۱۰۹/۲۹
۱۵	۲/۲	۱/۴۲×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۷۳×۱۰ ^۸	۱۷۹۰۱	۵/۵۰×۱۰ ^۷	۱۵۶۲۶	۰/۶۱۳	۰/۸۰۷	۰/۱۱۹	۲۲۷۵	۴۵	۶۸	۶/۳	۸/۸۷	۹/۷۹	۴/۰۲	۱۱۳۷/۳۹
۲۰	۲/۲	۱/۳۱×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۱۸×۱۰ ^۸	۱۷۹۵۲	۳/۶۸×۱۰ ^۷	۱۵۷۲۱	۰/۵۶۶	۰/۶۸۸	۰/۰۸۰	۲۲۳۱	۴۰	۷۰	۶/۳	۸/۵۲	۹/۰۲	۳/۲۸	۱۱۱۵/۵۵
۳۰	۲/۳	۱/۷۸×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۲۷×۱۰ ^۸	۱۷۹۰۳	۲/۸۸×۱۰ ^۷	۱۵۶۴۰	۰/۷۷۰	۰/۷۰۷	۰/۰۶۲	۲۲۶۳	۳۵	۷۲	۷/۱	۹/۹۴	۹/۱۶	۲/۹۱	۱۱۳۱/۴۸
۴۰	۲/۳۳	۱/۳۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۸۴	۳/۳۹×۱۰ ^۸	۱۷۹۲۰	۲/۹۷×۱۰ ^۷	۱۵۶۴۴	۰/۵۸۲	۰/۷۳۳	۰/۰۶۴	۲۲۷۶	۳۵	۷۲	۶/۵	۸/۶۴	۹/۳۳	۲/۹۵	۱۱۳۸/۲۳
۵۰	۲/۳۱	۱/۵۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۴۳	۳/۶۲×۱۰ ^۸	۱۷۸۸۸	۲/۵۲×۱۰ ^۷	۱۵۶۲۷	۰/۶۶۹	۰/۷۸۲	۰/۰۵۴	۲۲۶۲	۳۲	۷۴	۶/۹	۹/۲۷	۹/۶۴	۲/۷۲	۱۱۳۰/۷۹
۶۰	۲/۴۴	۱/۷۲×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۷۳×۱۰ ^۸	۱۷۹۰۱	۳/۵۰×۱۰ ^۷	۱۵۶۲۶	۰/۷۴۲	۰/۸۰۷	۰/۰۷۶	۲۲۷۵	۳۶	۷۲	۷/۰	۹/۷۶	۹/۷۹	۳/۲۰	۱۱۳۷/۳۹
۸۰	۲/۶۴	۲/۰۱×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۱۸×۱۰ ^۸	۱۷۹۵۲	۳/۶۸×۱۰ ^۷	۱۵۷۲۱	۰/۸۶۸	۰/۶۸۸	۰/۰۸۰	۲۲۳۱	۴۰	۷۰	۷/۳	۱۰/۵۵	۹/۰۲	۳/۲۸	۱۱۱۵/۵۵
۱۰۰	۲/۷۱	۲/۲۸×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۲/۲۷×۱۰ ^۸	۱۷۹۰۳	۲/۷۸×۱۰ ^۷	۱۵۶۴۰	۰/۹۸۶	۰/۴۹۱	۰/۰۶۰	۲۲۶۳	۴۱	۶۹	۷/۵	۱۱/۲۴	۷/۶۳	۲/۸۶	۱۱۳۱/۴۸
۱۲۰	۲/۷۶	۲/۳۴×۱۰ ^۸	۱۶۵۸۴	۲/۸۲×۱۰ ^۸	۱۸۰۰۲	۲/۸۰×۱۰ ^۷	۱۵۶۶۳	۱/۰۰۹	۰/۶۰۹	۰/۰۶۰	۲۳۳۹	۳۷	۷۱	۷/۶	۱۱/۳۷	۸/۴۸	۲/۸۶	۱۱۶۹/۴۴
۱۴۰	۲/۷۶	۲/۵۱×۱۰ ^۸	۱۶۵۴۳	۲/۶۱×۱۰ ^۸	۱۷۸۸۳	۲/۵۲×۱۰ ^۷	۱۵۶۹۵	۱/۰۸۴	۰/۵۶۵	۰/۰۵۴	۲۱۸۸	۳۷	۷۲	۸	۱۱/۸۰	۸/۱۹	۲/۷۱	۱۰۹۴/۲۴
آب	۲/۹	۱/۰۷×۱۰ ^۸	۱۶۷۰۸	۳/۴۹×۱۰ ^۸	۱۸۱۲۳	۲/۸۰×۱۰ ^۷	۱۵۷۵۸	۰/۴۶۲	۰/۷۵۵	۰/۰۶۰	۲۳۶۵	۳۴	۷۳	۵/۹	۷/۶۶	۹/۴۱	۲/۸۵	۱۱۸۲/۶۵

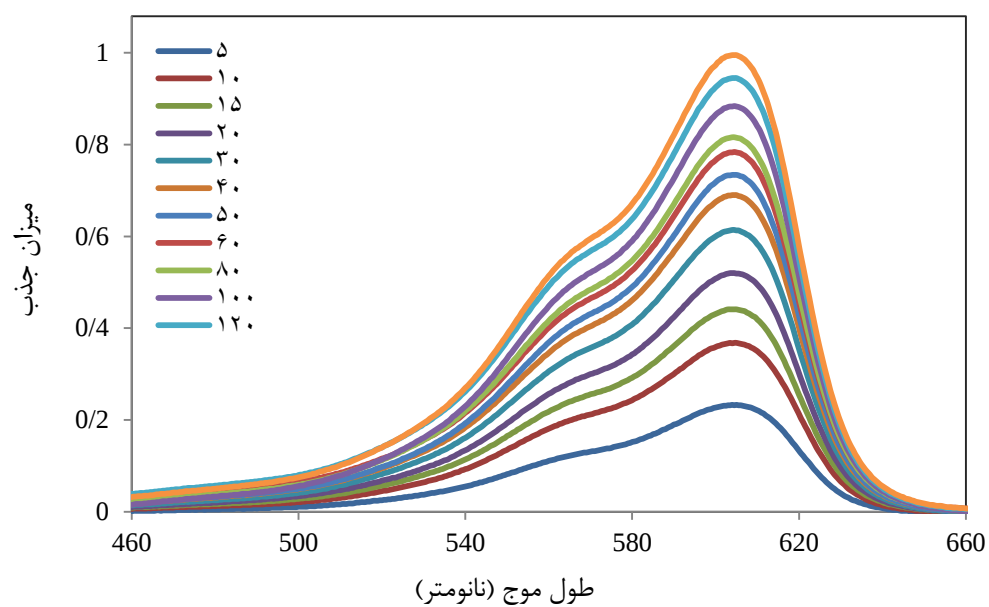
همان‌طوری که از جدول (۷-۳) نیز مشاهده می‌شود، روند تغییرات پارامترهای اکسایتونی در این درصد از پلیمر نیز همانند درصدهای قبلی بوده و نتایج بحث شده در قسمت‌های قبل در مورد رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری ۳۰٪ نیز صادق است.

۴-۲-۲-۳ رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری پلی‌همای آکریل آمید ۴۰٪

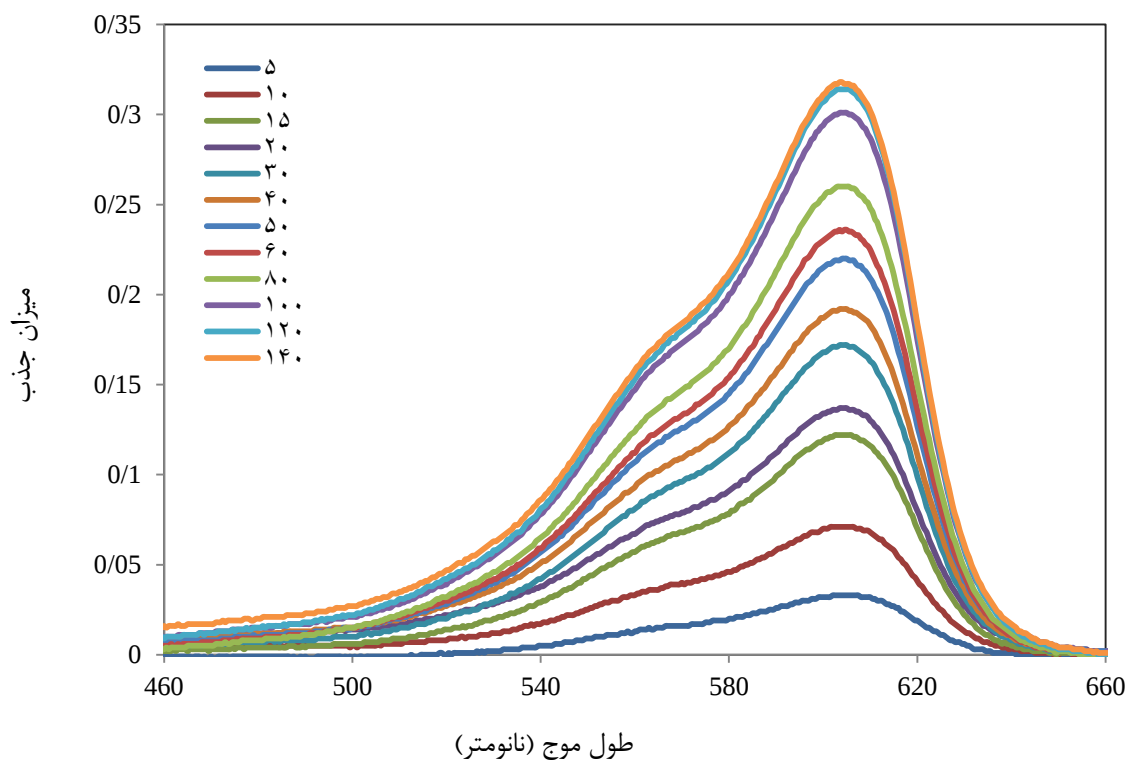
آخرین غلظت پلیمر سنتز شده، پلیمر ۴۰٪ است که درون محلول‌های آبی با غلظت‌های مختلف رنگینه قرار داده شد و داده‌های طیفی جذبی در زمان‌های مختلف به دست آمد. طیف‌های جذبی نمونه‌ی پلیمری در غلظت‌های مختلف رنگینه طی زمان نفوذ رنگینه در شکل‌های (۳-۲۴) الی (۳-۲۶) ارائه شده‌اند.



شکل (۳-۲۴) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت $10^{-4} \times 2$ مولار و پلیمر ۴۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۲۵-۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 5×10^{-5} مولار و پلیمر ۴۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه



شکل (۲۶-۳) طیف‌های جذبی تایونین با غلظت 2×10^{-5} مولار و پلیمر ۴۰ درصد در بازه زمانی ۵ الی ۱۴۰ دقیقه

با مطالعه و بررسی طیف‌های به دست آمده، به نتایج مورد انتظار که در قسمت‌های قبل نیز توضیح داده شدند، رسیدیم. جهت روشن‌تر شدن مطلب، نتایج پارامترهای اکسایتونی و اسپکتروسکوپی برای این درصد از پلیمر در جدول (۳-۸) ارائه می‌شود.

جدول (۳-۸) پارامترهای اکسایتونی و طیف جذبی رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری ۴۰٪ و آب

زمان خیساندن (دقیقه)	logk _d	Area-m	v _M (cm ⁻¹)	Area-h	v _H (cm ⁻¹)	Area-j	v _J (cm ⁻¹)	F _M	F _H	F _J	Δv(cm ⁻¹)	α°	θ°	R(Å)	μ _M (D)	μ _H (D)	μ _J (D)	U(cm ⁻¹)
۵	۱/۷	۱/۷۸×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۲۷×۱۰ ^۸	۱۷۹۰۳	۳/۸۸×۱۰ ^۸	۱۵۶۴۰	۰/۷۷۰	۰/۷۰۷	۰/۰۸۴	۲۲۶۳	۴۰	۷۰	۶/۹	۹/۹۴	۹/۱۶	۳/۳۷	۱۱۳۱/۴۸
۱۰	۱/۸	۱/۳۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۸۴	۳/۳۹×۱۰ ^۸	۱۷۹۲۰	۳/۸۷×۱۰ ^۷	۱۵۶۴۴	۰/۵۸۲	۰/۷۳۳	۰/۰۸۴	۲۲۷۶	۴۰	۷۰	۶/۳	۸/۶۴	۹/۳۳	۳/۳۷	۱۱۳۸/۲۳
۱۵	۲/۱	۱/۵۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۴۳	۳/۶۲×۱۰ ^۸	۱۷۸۸۸	۳/۵۲×۱۰ ^۷	۱۵۶۷۰	۰/۶۶۹	۰/۷۸۲	۰/۰۷۶	۲۲۱۹	۳۷	۷۲	۶/۸	۹/۲۷	۹/۶۴	۳/۲۱	۱۱۰۹/۲۹
۲۰	۲/۱	۲/۰۱×۱۰ ^۸	۱۶۵۷۰	۳/۱۸×۱۰ ^۸	۱۷۹۵۲	۳/۵۸×۱۰ ^۷	۱۵۷۲۱	۰/۸۶۸	۰/۶۸۸	۰/۰۷۷	۲۲۳۱	۳۹	۷۰	۷/۳	۱۰/۵۵	۹/۰۲	۳/۲۳	۱۱۱۵/۵۵
۳۰	۲/۳	۱/۴۰×۱۰ ^۸	۱۶۵۵۶	۳/۱۰×۱۰ ^۸	۱۷۸۵۸	۳/۲۷×۱۰ ^۷	۱۵۵۸۸	۰/۶۰۴	۰/۶۷۰	۰/۰۷۱	۲۲۷۰	۳۸	۷۱	۶/۵	۸/۸۱	۸/۹۳	۳/۱۰	۱۱۳۵/۱۱
۴۰	۲/۳۳	۱/۳۵×۱۰ ^۸	۱۶۵۲۹	۲/۷۹×۱۰ ^۸	۱۷۸۲۹	۲/۹۲×۱۰ ^۷	۱۵۶۲۵	۰/۶۹۲	۰/۶۰۲	۰/۰۶۳	۲۲۰۴	۳۸	۷۱	۶/۸	۹/۴۴	۸/۴۷	۲/۹۳	۱۱۰۲/۰۹
۵۰	۲/۴۵	۱/۷۹×۱۰ ^۸	۱۶۵۲۹	۳/۱۸×۱۰ ^۸	۱۷۹۴۲	۲/۶۱×۱۰ ^۷	۱۵۶۶۵	۰/۷۷۴	۰/۶۸۶	۰/۰۵۶	۲۲۷۷	۳۴	۷۳	۷/۱	۹/۹۸	۹/۰۲	۲/۷۷	۱۱۳۸/۵۷
۶۰	۲/۳۵	۱/۹۰×۱۰ ^۸	۱۶۵۴۳	۴/۳۳×۱۰ ^۸	۱۷۸۵۴	۴/۰۱×۱۰ ^۷	۱۵۶۱۹	۰/۸۲۱	۰/۹۳۵	۰/۰۸۷	۲۲۳۵	۳۶	۷۲	۷/۳	۱۰/۲۷	۱۰/۵۵	۳/۴۳	۱۱۱۷/۵۲
۸۰	۲/۱۸	۲/۰×۱۰ ^۸	۱۶۵۵۶	۴/۱۷×۱۰ ^۸	۱۷۸۸۰	۴/۶۳×۱۰ ^۷	۱۵۶۰۳	۰/۸۶۵	۰/۹۰۱	۰/۱۰۰	۲۲۷۷	۳۹	۷۰	۷/۲	۱۰/۵۴	۱۰/۳۵	۳/۶۹	۱۱۳۸/۷
۱۰۰	۲/۶۳	۲/۲۹×۱۰ ^۸	۱۶۵۴۳	۳/۸۳×۱۰ ^۸	۱۷۹۰۴	۳/۸۱×۱۰ ^۷	۱۵۶۱۱	۰/۹۹۰	۰/۸۲۷	۰/۰۸۲	۲۲۹۳	۳۷	۷۱	۷/۶	۱۱/۲۸	۹/۹۱	۳/۳۵	۱۱۴۶/۶۰
۱۲۰	۲/۶۸	۲/۴۶×۱۰ ^۸	۱۶۵۵۶	۳/۹۴×۱۰ ^۸	۱۷۹۰۸	۳/۶۹×۱۰ ^۷	۱۵۶۶۲	۱/۰۶۳	۰/۸۵۱	۰/۰۸۰	۲۲۴۷	۳۶	۷۲	۷/۹	۱۱/۶۸	۱۰/۰۵	۳/۲۹	۱۱۲۳/۲۵
۱۴۰	۲/۶۹	۲/۵۷×۱۰ ^۸	۱۶۵۵۶	۳/۸۵×۱۰ ^۸	۱۷۸۸۵	۳/۵۵×۱۰ ^۷	۱۵۶۹۷	۱/۱۰۸	۰/۸۳۱	۰/۰۷۷	۲۱۸۸	۳۶	۷۲	۸/۱	۱۱/۹۳	۹/۹۴	۳/۲۲	۱۰۹۴
آب	۲/۹	۱/۰۷×۱۰ ^۸	۱۶۷۰۸	۳/۴۹×۱۰ ^۸	۱۸۱۲۳	۲/۸۰×۱۰ ^۷	۱۵۷۵۸	۰/۴۶۲	۰/۷۵۵	۰/۰۶۰	۲۳۶۵	۳۴	۷۳	۵/۹	۷/۶۶	۹/۴۱	۲/۸۵	۱۱۸۲/۶۵

با توجه به جدول (۳-۸) ثابت‌های تعادل، قدرت نوسانگرها، ممان‌گذارها، زاویه‌ی θ و فاصله بین دو کروموفور برای رنگینه‌ی تایونین در محیط پلیمری ۴۰ درصد با گذر زمان افزایش یافته درحالیکه انرژی برهم‌کنش بین دو مونومر و زاویه‌ی α کاهش می‌یابد.

در ادامه به تحلیل نتایج حاصل از آنالیز طیف‌های جذبی متیلن‌بلو در میزبان آب و پلیمری با غلظت‌های مختلف می‌پردازیم.

ثابت‌های تعادل محاسبه شده به صورت لگاریتمی برای رنگینه متیلن‌بلو در آب و هیدروژل با درصدهای مختلف در زمان‌های مختلف قرارگیری نمونه هیدروژل در محلول آبی رنگینه در جدول‌های (۳-۱) تا (۴-۳) آورده شده است.

همان‌طوری که گفته شد در همه‌ی موارد داده‌های به دست آمده در محیط‌های آبی و هیدروژلی و همچنین در زمان‌های مختلف، متفاوت می‌باشند. پس محیط و زمان روی رفتار تجمعی رنگینه اثرگذار است. مقدار ثابت تعادل در تمام درصدهای پلیمر در زمان‌های اولیه کم و با افزایش زمان روند افزایشی دارد و این تغییرات در همه‌ی درصدها در زمان‌های اولیه زیاد ولی در زمان‌های نهایی به این تغییرات کم شده و به مقدار آب نزدیک می‌شود و این بیانگر کامل شدن برهم‌کنش در زمان‌های نهایی می‌باشد. از طرفی در پایین‌ترین درصد هیدروژل (۱۰٪) مقدار ثابت تعادل تقریباً با محیط آب برابر است و این بیانگر وجود مقدار زیاد مولکول‌های آب آزاد در حفرات هیدروژل با درصد پایین‌تر می‌باشد.

با توجه به پارامترهای اکسایتونی موجود در جدول‌ها، این رنگینه در درصدهای مختلف پلیمری و همچنین در محیط آبی تجمع نوع H را نشان می‌دهد. از طرف دیگر در تمام درصدهای پلیمر با افزایش زمان قرارگیری پلیمر در داخل محلول رنگینه فاصله‌ی بین مونومرها (R) برحسب آنگستروم (Å)، زاویه α و همچنین انرژی برهم‌کنش بین دو مونومر افزایش می‌یابد. در تمام درصدهای پلیمری شیب تغییرات زاویه‌ی بین ممان‌گذارها به دلیل اسكلت ساختاری کوچک رنگینه کمتر است.

فاصله‌ی بین مونومرها در محیط پلیمری در زمان نهایی بیشتر از محیط آبی است. به علاوه مقادیر انرژی هم در تمام درصد‌های هیدروژلی در زمان‌های اولیه کم بوده و با گذر زمان افزایش یافته و در زمان نهایی نزدیک به مقدار آب رسیده است. در تمام درصد‌های پلیمری ممانعت فضایی بین حفرات هیدروژل و مولکول‌های MB تجمع یافته، زاویه α را در محیط پلیمری در مقایسه با محیط آبی افزایش می‌دهد. از طرفی مقدار ثابت تعادل در محیط آبی بیشتر از محیط‌های هیدروژلی است بنابراین محیط پلیمری آکريل‌آمید باعث کاهش تجمع می‌شود.

در مورد MB قرار گرفته در داخل هیدروژل، داده‌های محاسبه شده نشان می‌دهند که در زمان‌های اولیه مولکول‌های رنگینه با عامل‌های فعال هیدروژل روی زنجیرهای پلیمری و مولکول‌های آب پیوندی در حفره‌های هیدروژل واکنش می‌دهند. با افزایش زمان سایت‌های فعال پلیمر و مکان‌های آب پیوندی مسدود می‌شوند و مولکول‌های رنگینه‌ی باقیمانده با آب آزاد موجود در حفره‌های هیدروژل واکنش می‌دهند.

حال طیف‌های جذبی و پارامترهای اکسایتونی تایونین در میزبان آب و پلیمری با غلظت‌های مختلف مورد تحلیل و بررسی قرار می‌گیرند.

با دقت در جدول‌های (۳-۵) تا (۳-۸) می‌توان توضیحات گفته شده در مورد ثابت‌های تعادل به دست آمده برای رنگینه‌ی متیلن‌بلو را برای رنگینه‌ی تایونین نیز در نظر گرفت.

پارامترهای اکسایتونی محاسبه شده، وابسته به میزبان و زمان قرارگیری پلیمر در محلول رنگینه است و این پارامترها در مورد رنگینه‌ی تایونین در محیط آبی و پلیمری با درصد‌های مختلف در همه‌ی زمان‌ها، تجمع نوع H را نشان می‌دهند. در تمام درصد‌ها با افزایش زمان فاصله‌ی بین مونومرها (R) افزایش یافته و انرژی برهم‌کنش بین دو تا مونومر (U) و زاویه‌ی α کاهش می‌یابد.

زیاد بودن مقادیر ثابت تعادل و U و کم بودن زاویه‌ی α و R در آب نسبت به محیط پلیمری در

تمام درصدها، درجه‌ی بالای تجمع را در این محیط نشان می‌دهد. پارامترهای اکسایتونی در تمام درصدها در زمان‌های آغازین نشان می‌دهد که تایونین با آب آزاد موجود در حفره‌ها واکنش داده و با افزایش زمان با گروه‌های عاملی فعال در زنجیر پلیمری و مولکول‌های آب پیوندی واکنش می‌دهد. ممانعت فضایی که توسط حفره‌های درون شبکه‌ی هیدروژل ایجاد می‌گردد، با گذر زمان و افزایش حضور رنگینه در محیط پلیمری باعث کاهش تحرک و انرژی برهم‌کنش بین مونومرها می‌شود.

فصل چہارم

بحث و نتیجہ گیری

در این فصل به تحلیل نهایی نتایج تجربی به دست آمده از نفوذ رنگینه‌های یونی تiazin در درون پلیمر هیدروژل و پارامترهای اکسایتونی پرداخته شده و رفتار طیفی دو رنگینه با هم مقایسه می‌شود.

۴-۱ طیف‌های جذبی رنگینه‌های تiazin در محیط آبی و هیدروژلی

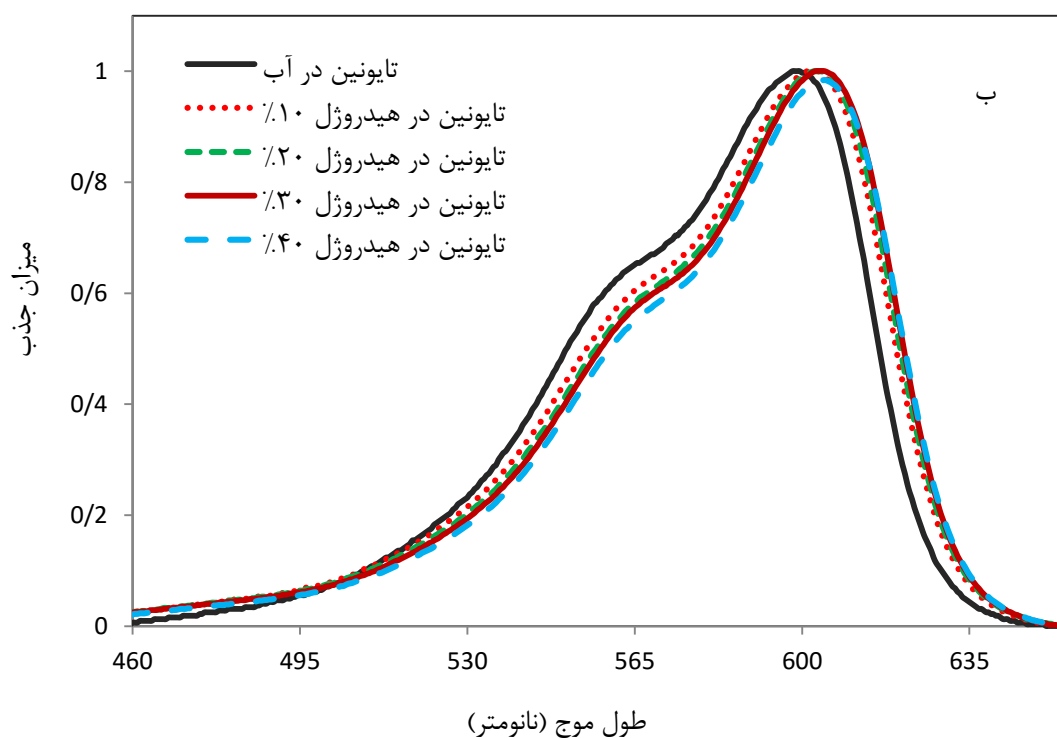
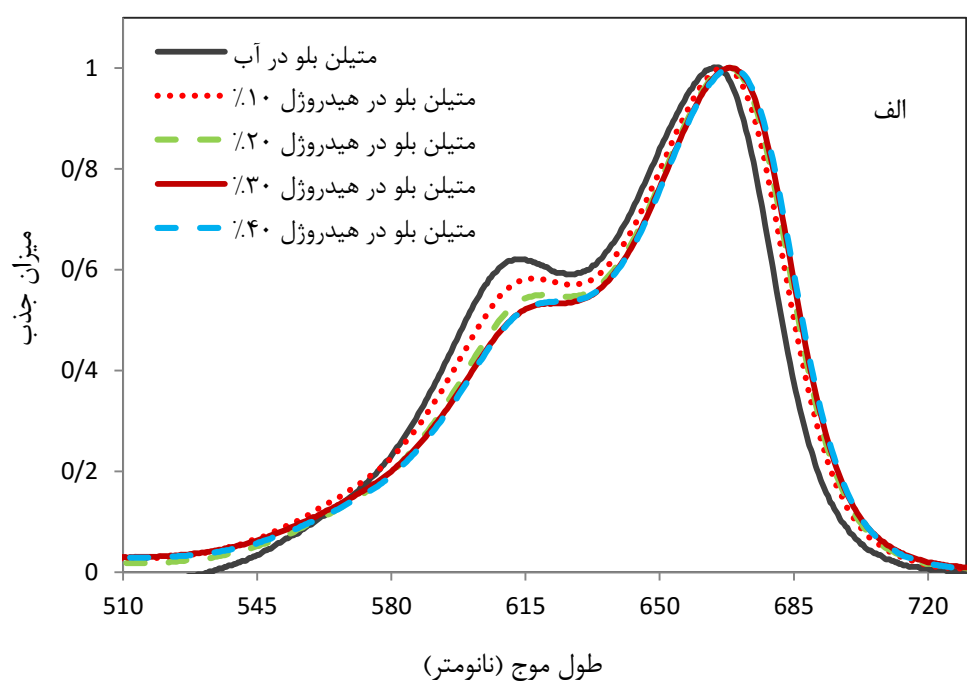
طیف‌های جذبی رنگینه‌های تiazin در محیط آبی و هیدروژلی (۱۰٪ تا ۴۰٪) در شکل (۴-۱) (الف) و (ب) ارائه شده است. اگرچه مقدار آب موجود در ساختار هیدروژل از سایر شبکه‌های پلیمری بیشتر است، اما رنگینه‌ی تiazin در محلول آبی و هیدروژل رفتارهای متفاوتی از خود نشان می‌دهد. طول‌موج‌های جذبی مونومر رنگینه متیلن‌بلو در محیط هیدروژلی (۲ تا ۴ نانومتر) و تایونین (۴ تا ۶ نانومتر) (مطابق با افزایش درصد پلیمر) نسبت به محیط آبی به طرف طول‌موج‌های بلندتر (قرمز)^۱ جابه‌جا شده است.

جابه‌جایی طول‌موج مونومری در رنگینه تایونین نسبت به متیلن‌بلو (به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی توسط گروه‌های عاملی تایونین) بیشتر است و همچنین این جابه‌جایی زیاد بیانگر این است که مولکول‌های TH در زمان‌های اولیه با مولکول‌های آب آزاد در حفره‌های هیدروژل واکنش می‌دهند ولی در زمان‌های نهایی با مکان‌های فعال روی زنجیر پلیمری برهم‌کنش دارند.

در مورد MB نتایج دلالت بر تمایل قوی این رنگینه برای برهم‌کنش با گروه‌های فعال پلیمری در حفرات پلیمر است. با گذر زمان این مکان‌ها مسدود می‌شوند و مولکول‌های رنگینه باقیمانده با آب آزاد موجود در حفرات هیدروژل واکنش می‌دهند.

به علاوه مقدار تغییرات پیک جذبی (هر چند به مقدار جزئی) در محیط هیدروژلی با ترکیب درصد پلیمری بالاتر آکريل آمید (۳۰٪ و ۴۰٪) در مقایسه با درصد پایین‌تر نشانگر این است که شدت برهم‌کنش‌های رنگینه-هیدروژل به اندازه‌ی حفرات پلیمر نیز وابسته است.

^۱ - Red Shift



شکل (۴-۱) طیف‌های جذبی نرمال شده‌ی (الف) متیلن‌بلو و (ب) تایونین در محیط آبی و هیدروژلی (۱۰٪ تا ۴۰٪) با غلظت 5×10^{-5}

۴-۲ تاثیر غلظت‌های مختلف پلیمر بر تجمع رنگینه‌های تiazin

در اینجا لازم است به نتایج اثر درصدهای مختلف پلیمر پلی‌همای آکریل‌آمید بر روی پارامترهای تجمعی، اسپکتروسکوپی و اکسایتونی رنگینه‌ها پرداخته شود. برای این منظور، به تحلیل نتایج طیف‌نمایی جذبی رنگینه با غلظت‌های مختلف آن و در محیط‌های پلیمری با پیوندهای عرضی متفاوت می‌پردازیم. جدول (۴-۱) و (۴-۲) تاثیر غلظت‌های مختلف پلیمری بر رفتار رنگینه را نشان می‌دهد.

جدول (۴-۱) تاثیر غلظت‌های مختلف پلیمر بر تجمع رنگینه‌ی متیلن‌بلو

پارامترهای تجمعی و اکسایتونی	%۱۰	%۲۰	%۳۰	%۴۰
$\log k_d$	۳/۳۵	۳/۳۳	۳/۳۱	۳/۳
Area-m	$1/52 \times 10^8$	$2/23 \times 10^8$	$2/23 \times 10^8$	$2/51 \times 10^8$
$\nu_m(\text{cm}^{-1})$	۱۵۰۱۵	۱۴۹۵۹	۱۴۹۵۹	۱۴۹۴۸
Area-h	$2/85 \times 10^8$	$1/42 \times 10^8$	$2/23 \times 10^8$	$2/23 \times 10^8$
$\nu_H(\text{cm}^{-1})$	۱۶۵۱۰	۱۶۴۶۴	۱۶۶۰۷	۱۶۶۰۷
Area-j	$3/38 \times 10^7$	$1/70 \times 10^7$	$2/28 \times 10^7$	$2/28 \times 10^7$
$\nu_j(\text{cm}^{-1})$	۱۴۱۶۷	۱۴۱۳۱	۱۴۱۳۶	۱۴۱۳۶
F_M	۰/۶۵۷	۰/۹۶۲	۰/۹۶۲	۱/۰۸۶
F_H	۰/۶۱۵	۰/۳۰۸	۰/۴۸۱	۰/۴۸۱
F_j	۰/۰۷۳	۰/۰۳۷	۰/۰۴۹	۰/۰۴۹
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	۲۳۴۳	۲۳۳۳	۲۴۷۱	۲۴۷۱
α	۴۱	۴۱	۳۸	۳۸
θ	۷۰	۷۰	۷۱	۷۱
$R(A^\circ)$	۶/۷	۷/۶	۷/۶	۷/۹
$\mu_M(D)$	۹/۶۴	۱۱/۶۹	۱۱/۶۹	۱۲/۴۲
$\mu_H(D)$	۸/۹۰	۶/۳۰	۷/۸۵	۷/۸۵
$\mu_j(D)$	۳/۳۱	۲/۳۵	۲/۷۲	۲/۷۲
$U(\text{cm}^{-1})$	۱۱۷۱/۴۹	۱۱۶۶/۳۹	۱۲۳۵/۶	۱۲۳۵/۶

جدول (۴-۲) تاثیر غلظت‌های مختلف پلیمر بر تجمع رنگینه‌ی تایونین

پارامترهای تجمعی و اکسایتونی	%۱۰	%۲۰	%۳۰	%۴۰
$\log k_d$	۲/۸۴	۲/۸	۲/۷۶	۲/۶۹
Area-m	$۲/۲۶ \times ۱۰^{-۸}$	$۲/۲۶ \times ۱۰^{-۸}$	$۲/۵۱ \times ۱۰^{-۸}$	$۲/۵۷ \times ۱۰^{-۸}$
$\nu_M(\text{cm}^{-1})$	۱۶۵۸۵	۱۶۵۸۵	۱۶۵۴۳	۱۶۵۵۶
Area-h	$۱/۷۳ \times ۱۰^{-۸}$	$۱/۷۳ \times ۱۰^{-۸}$	$۲/۶۱ \times ۱۰^{-۸}$	$۳/۸۵ \times ۱۰^{-۸}$
$\nu_H(\text{cm}^{-1})$	۱۷۸۵۰	۱۷۸۸۰	۱۷۸۸۳	۱۷۸۸۵
Area-j	$۱/۹۶ \times ۱۰^{-۷}$	$۱/۹۶ \times ۱۰^{-۷}$	$۲/۵۲ \times ۱۰^{-۷}$	$۳/۵۵ \times ۱۰^{-۷}$
$\nu_J(\text{cm}^{-1})$	۱۵۶۸۴	۱۵۶۸۴	۱۵۶۹۵	۱۵۶۹۷
F_M	۰/۹۷۸	۰/۹۷۸	۱/۰۸۴	۱/۱۰۸
F_H	۰/۷۳۴	۰/۳۷۴	۰/۵۶۵	۰/۸۳۱
F_J	۰/۰۴۲	۰/۰۴۲	۰/۰۵۴	۰/۰۷۷
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	۲۱۶۶	۲۱۹۶	۲۱۸۸	۲۱۸۸
α	۳۹	۳۹	۳۷	۳۶
θ	۷۰	۷۰	۷۲	۷۲
$R(A^\circ)$	۷/۷	۷/۶	۸	۸/۱
$\mu_M(D)$	۱۱/۲۰	۱۱/۲۰	۱۱/۸۰	۱۱/۹۳
$\mu_H(D)$	۶/۶۸	۶/۶۷	۸/۱۹	۹/۹۴
$\mu_J(D)$	۲/۳۹	۲/۳۹	۲/۷۱	۳/۲۲
$U(\text{cm}^{-1})$	$۱۰۸۳/۰۷$	$۱۰۹۸/۰۷$	$۱۰۹۴/۲۴$	۱۰۹۴

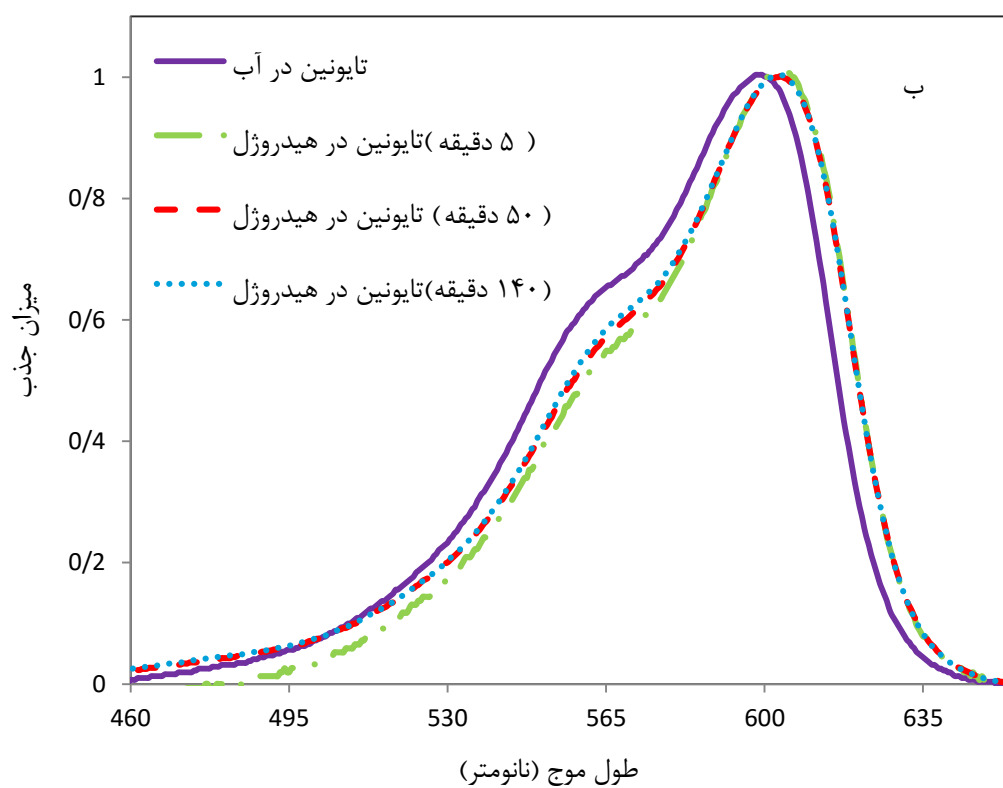
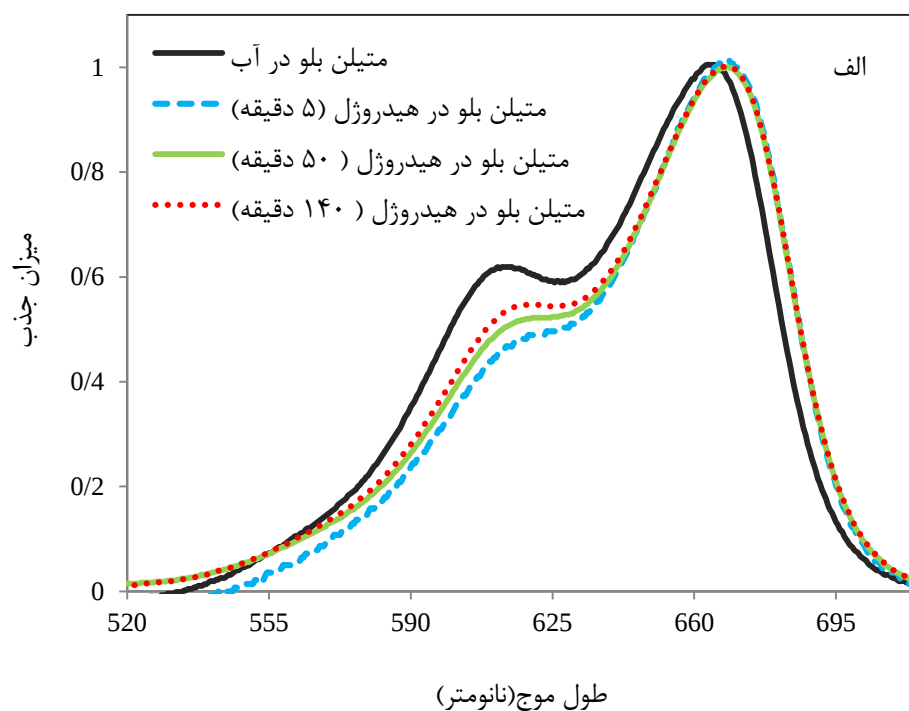
با توجه به جدول‌های (۱-۴) و (۲-۴) پارامترهای اکسایتونی در درصدهای مختلف پلیمری مقادیر متفاوتی دارند و این به دلیل وجود تعداد متفاوت از مکانهای فعال پلیمری، آبهای آزاد و پیوندی در ساختار هر درصد از هیدروژل است. با افزایش درصد پلیمر ممانعت فضایی برای مولکول‌های رنگینه افزایش می‌یابد و این عاملی برای افزایش فاصله‌ی بین مونومرها در درصد بالای هیدروژل (۴۰٪) می‌باشد. از طرفی مقدار U هم درصد بالای هیدروژل بیشتر از درصد پایین است.

مقادیر ثابت تعادل با افزایش درصد پلی(آکریل‌آمید) کاهش می‌یابد. با تراکم و بهم فشردگی که در ساختار هیدروژل روی می‌دهد، می‌توان این تغییرات را توضیح داد. در هیدروژل با درصد بالای آکریل‌آمید سائز حفرات کاهش می‌یابد در نتیجه ثابت‌های تفکیک دیمری افزایش می‌یابد. تغییرات کلیه‌ی پارامترهای اکسایتونی کاهش درجه‌ی تجمع رنگینه را در درصد بالای پلیمر نشان می‌دهد.

۳-۴ اثر زمان خیساندن بر رفتار تجمعی رنگینه‌های تیاژین

طیف‌های جذبی نرمال شده‌ی رنگینه‌های تیاژین در میزبان آب و هیدروژل در زمان‌های مختلف در شکل (۲-۴) (الف) و (ب) ارائه شده است. شدت بالای پیک دیمری در محیط آبی نسبت به هیدروژلی دلالت بر تجمع بالا در محیط آبی دارد و این صحت پارامترهای اکسایتونی محاسبه شده را نشان می‌دهد.

همان‌طوری که از شکل مشاهده می‌شود با افزایش زمان قرارگیری هیدروژل در محلول رنگینه، نفوذ رنگینه به داخل پلیمر زیاد شده و تجمع افزایش می‌یابد. در زمان‌های پایین اندازه‌ی حفره و خواص تورمی هیدروژل باعث کاهش درجه‌ی تجمع می‌شود. بنابراین خواص طیفی و تشکیل تجمع رنگینه در هیدروژل به زمان خیساندن وابسته است.



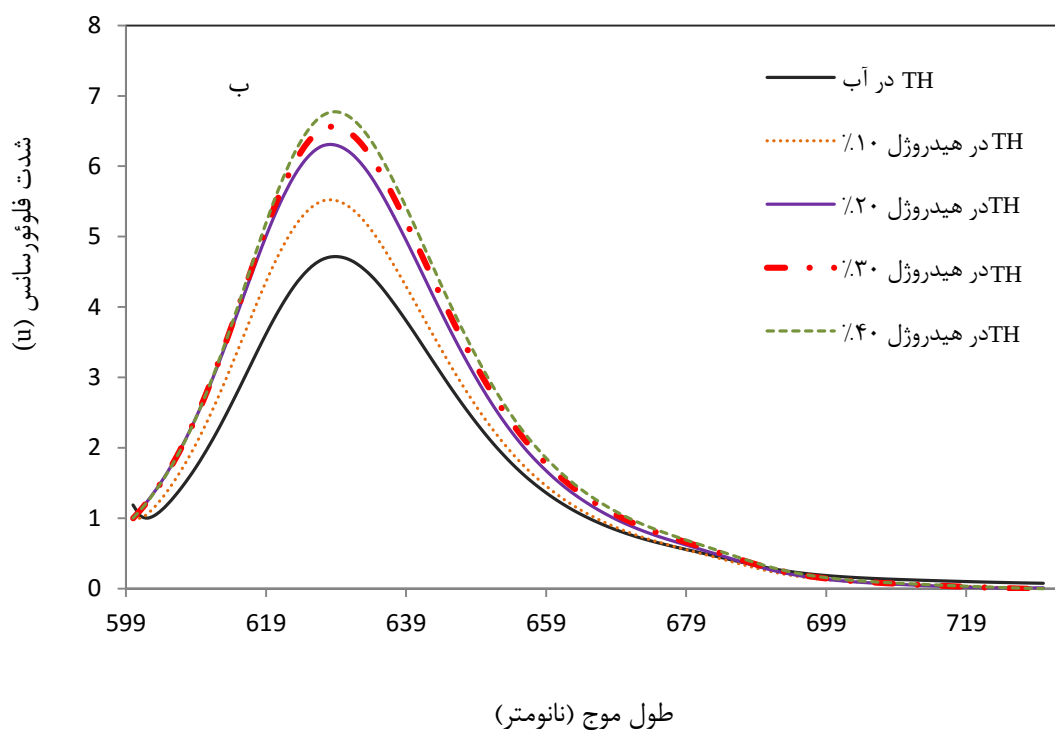
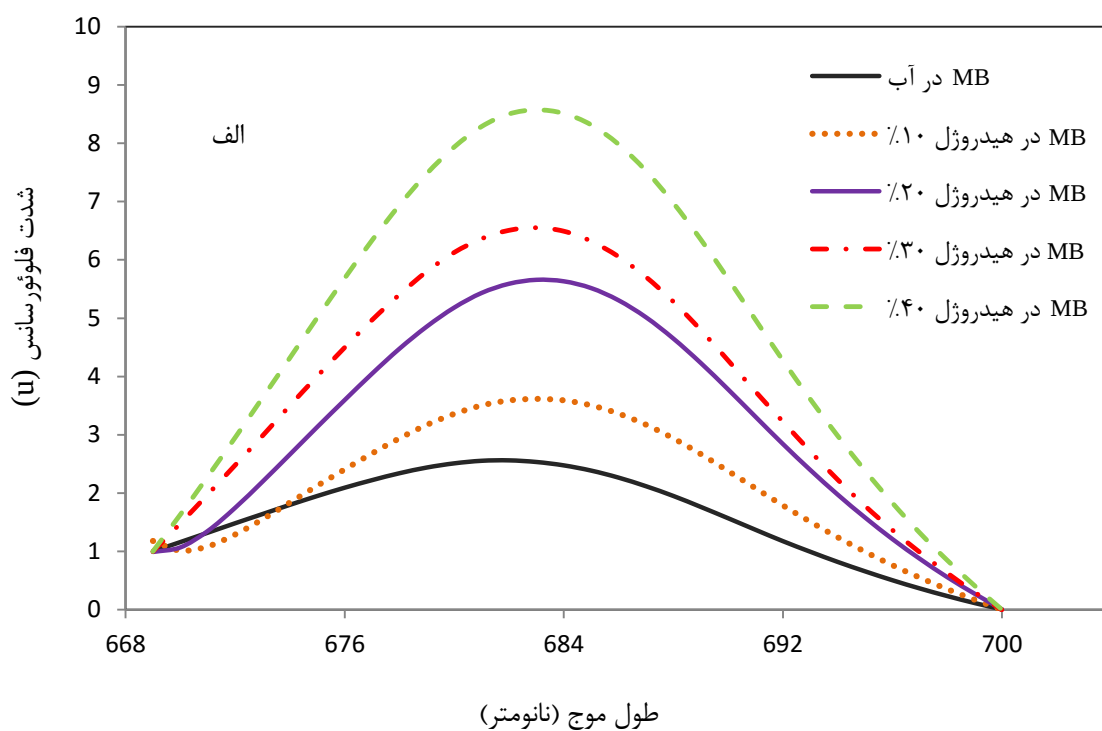
شکل (۴-۲) طیف‌های جذبی مرئی نرمال‌شده‌ی متیلن‌بلو و تایونین در آب و هیدروژل پلی‌هما در زمان‌های مختلف

۴-۴ بررسی نتایج حاصل از مشاهده طیف‌های نشری رنگینه‌ها

طیف‌های فلوئورسانسی رنگینه‌های متیلن‌بلو و تایونین در تمام غلظت‌های رنگینه و نیز در تمام محیط‌های پلیمری با ترکیب درصد‌های متفاوت از مواد تشکیل دهنده و در محلول آبی ثبت گردید. برای همه‌ی درصد‌های پلی(آکریل‌آمید) از طول‌موج تحریک مونومری و روش استاندارد برای آشکارسازی شدت فلوئورسانسی نمونه‌ها استفاده شده است.

طیف‌های گسیلی رنگینه‌های تیاژین در محیط آبی و هیدروژلی با ترکیب درصد‌های متفاوت در شکل (۳-۴) (الف) و (ب) آورده شده‌اند. در اینجا از غلظت میانی رنگینه استفاده شده است.

نتایج حاصل از طیف‌های فلوئورسانسی رنگینه‌ها، به روشنی تفاوت دو محیط آبی و هیدروژلی را نشان می‌دهد. شدت طیف فلوئورسانسی رنگینه‌ها در محلول آبی به دلیل تجمع زیاد مولکول‌های رنگینه کمتر است. نتایج حاصل از طیف‌های جذبی نیز بر این نکته تاکید دارند. کپسوله شدن رنگینه‌ها در محیط هیدروژلی و وجود برهم‌کنش بین رنگینه-رنگینه و رنگینه-هیدروژل موجب تغییر پارامترهای اکسایتونی و رفتار فلوئورسانسی نسبت به محیط آب می‌شود و در نتیجه میزان تجمع کمتر از محلول آبی خواهد بود. از طرفی با افزایش غلظت هیدروژل شدت نور فلوئورسانسی بیشتر می‌شود.



شکل (۳-۴) طیف‌های گسیلی رنگینه‌ی (الف) متیلن‌بلو و (ب) تایونین در محیط هیدروژلی با درصدهای مختلف و محیط آب

۴-۵ نتیجه‌گیری کلی

در قسمت‌های قبل به بررسی اثر درصدهای مختلف پلیمر پلی‌همای آکریل‌آمید بر روی رفتار پارامترهای تجمعی، اسپکتروسکوپی و اکسایتونی رنگینه‌های متیلن‌بلو و تایونین پرداخته شد و نتایج حاصل نشان می‌دهد که محیط پلیمری PAAM از لایه‌های مختلف پلیمری با خواص فیزیکی و شیمیایی مختلف تشکیل شده است. به طور کلی سه لایه‌ی (زنجیره پلیمری حاوی گروه‌های عاملی فعال، آب پیوندی و آب آزاد) برای هیدروژل آکریل‌آمید با توجه به رفتار و ساختار آن می‌توان در نظر گرفت.

متیلن‌بلو و تایونین اسکلت تقریباً مشابهی دارند با این تفاوت که تایونین حاوی گروه‌های NH_2 بوده ولی متیلن‌بلو حاوی گروه‌های حجیم $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ می‌باشد و این باعث رفتار کاملاً متفاوت این دو رنگینه در محیط پلیمری می‌باشد. به طوری که تایونین رنگینه‌ای به شدت آبدوست ولی متیلن‌بلو آب گریز است.

پارامترهای اکسایتونی به دست آمده در مورد TH قرار گرفته در داخل هیدروژل نشان می‌دهد که مولکول‌های TH در زمان‌های اولیه با آب آزاد در حفره‌های هیدروژل واکنش می‌دهند با افزایش زمان با گروه‌های عاملی فعال هیدروژلی روی زنجیرهای پلیمری و مولکول‌های آب پیوندی موجود در حفره‌های هیدروژل واکنش می‌دهند. ولی در مورد رنگینه MB نتایج نشان می‌دهد که در زمان‌های اولیه مولکول‌های آن با گروه‌های عاملی فعال روی زنجیرهای پلیمری و مولکول‌های آب پیوندی در حفره‌های هیدروژل واکنش می‌دهند. با افزایش زمان با آب آزاد موجود در حفره‌های هیدروژل واکنش می‌دهند. پس این دو رنگینه به دلیل داشتن گروه‌های عاملی متفاوت با لایه‌های مختلف پلیمر واکنش می‌دهند.

در هر دو رنگینه و همه‌ی درصدهای پلیمری با افزایش زمان ثابت‌های تعادل دیمری و فاصله‌ی بین مونومرها (R)، افزایش می‌یابد. انرژی برهم‌کنش بین دو مونومر (U) در متیلن‌بلو روند افزایشی

ولی در تایونین روند کاهشی دارد. هر دو رنگینه در محیط پلیمری در مقایسه با محیط آبی به طرف طول موج‌های بلندتر (قرمز) جابه‌جا شده‌اند. بنابراین ماهیت میزبان قویا روی موقعیت و شدت پیک های جذبی دوگانه تاثیر می‌گذارد.

پارامترهای اکسایتونی برای هر دو رنگینه هم در میزبان آبی و هم در میزبان پلیمری تشکیل تجمع نوع H را نشان می‌دهد و نرخ تغییرات زاویه به دلیل کوچکی ساختار مولکولی رنگینه‌های مربوطه بسیار کمتر است. در مورد رنگینه تایونین روند کاهشی زاویه‌ی α با زمان نشان می‌دهد که تجمع نوع H محبوب‌تر است.

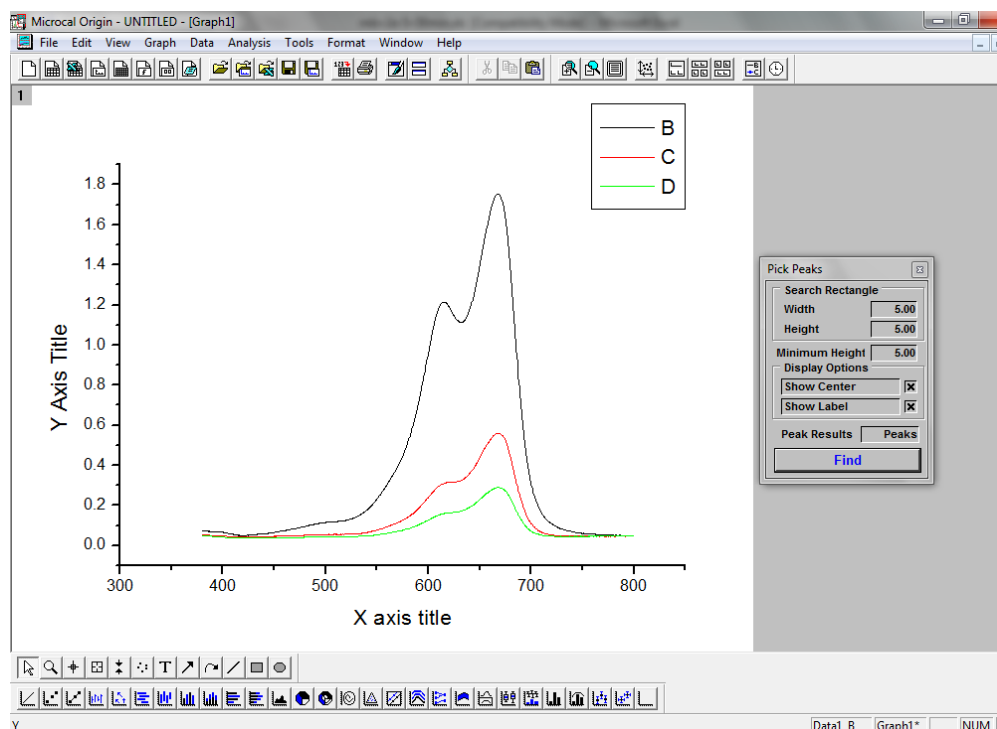
ثابت‌های تشکیل دیمری رنگینه‌های تیاژین در درصد پایین آکریل‌آمید در هیدروژل (۱۰٪) در مقایسه با محیط آبی مقدار تقریباً یکسانی را نشان می‌دهد و ثابت‌های تعادل با افزایش غلظت پلیمر، کاهش می‌یابد. بنابراین تشکیل ساختارهای تجمعی آشکارا با اندازه‌ی حفره‌ها و خواص تورمی میزبان هیدروژل کنترل می‌شود. همچنین مقدار ثابت دیمریزاسیون همواره در محیط آبی بیشتر از پلیمر بوده و این کاهش درجه تجمع در محیط پلیمری را تایید می‌کند.

تجمع زیاد رنگینه‌های تیاژین در محیط آبی نسبت به محیط پلی‌همای آکریل‌آمید موجب خاموشی فلوئورسانسی می‌شود. از طرفی افزایش درصد پلی(آکریل‌آمید) در بافت هیدروژل، مقدار مولکول‌های آب آزاد را در محیط هیدروژل کاهش می‌دهد و توانایی محیط را برای انحلال‌پذیری تیاژین در گونه دیمری را کم کرده و به حلالیت آن در شبکه‌ی هیدروژل در گونه مونومری کمک می‌کند. بنابراین افزایش شدت فلوئورسانسی انتظار می‌رود.

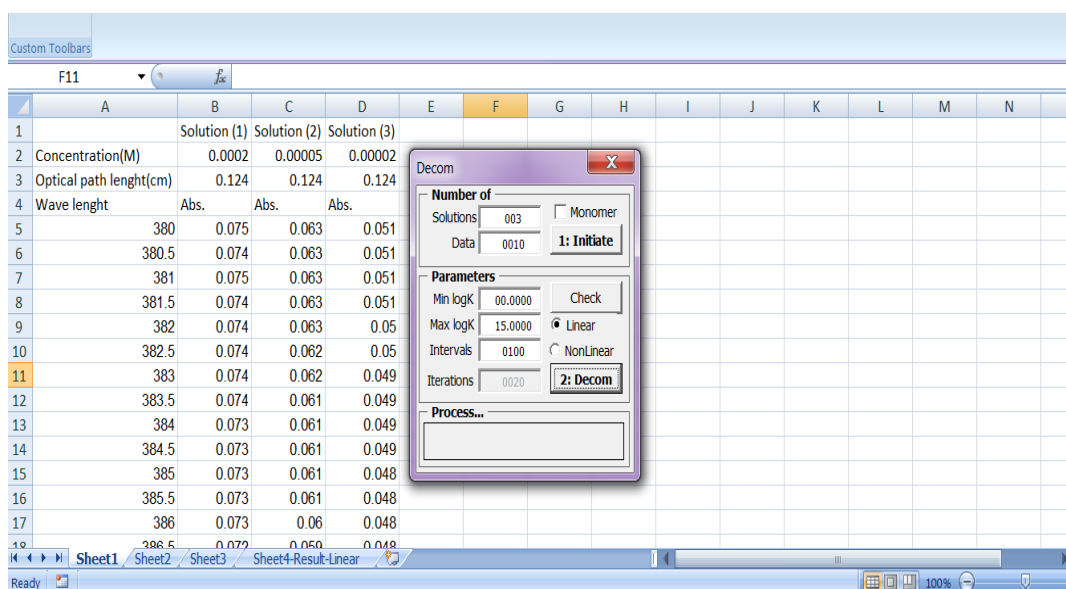
پیشنهادهات

- ۱- استفاده از رنگینه‌های یونی خانواده‌های دیگر برای بررسی رفتار هیدروژل بر روی رفتار تورمی آنها
- ۲- استفاده از محیط‌های سرامیکی برای بررسی رفتار تجمعی رنگینه‌های یونی
- ۳- استفاده از تکنیک‌های ضریب دی‌الکتریک برای آنالیز نتایج به دست آمده از تکنیک‌های اسپکتروسکوپی
- ۴- تغییر پارامترهای محیطی مانند pH و دما برای بررسی رفتار تجمعی رنگینه‌های یونی در محیط هیدروژلی
- ۵- استفاده از سایر پلیمرهای هیدروژلی برای مطالعه رفتار تجمعی رنگینه‌ها و محاسبه پارامترهای اکسایتونی

پیوست



شکل (۱) نمایش صفحه کاری نرم افزار 5 origin



شکل (۲) نمایش نرم افزار Decom در اکسل 2007

منابع

- [1] A. Ghanadzadeh Gilani, H. Tajalli, M. S. Zakerhamidi, (2008), "Photo-physical behavior of thiazine dyes with or without surfactants into poly-HEMA hydrophilic gel matrix", *J. Mol. Liq.*, 143, 81-88.
- [2] P. Kofinas, D. R. Kioussis, (2003), "Reactive phosphorus removal from aquaculture and poultry productions systems using polymeric hydrogels", *J. Environ. Sci. Technol.*, 37, 423–427.
- [3] R. Vogel, P. Meredith, M. D. Harvey, H. Rubinsztein-Dunlop, "Absorption and fluorescence spectroscopy of rhodamine 6G in titanium dioxide nanocomposites", (2004), *Spectrochim. Acta, Part A*, 60, 245–249.
- [4] F. L. Arbeloa, I. L. Gonzales, P. R. Ojeda, I. L. Arbeloa, (1982), "Aggreate formation of Rhodamine 6G in aqueous solution", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 78, 989–994.
- [5] F. L. Arbeloa, P. R. Ojeda, I. L. Arbeloa, (1988), "Dimerization and trimerization of rhodamine 6G in aqueous solution. Effect on the fluorescence quantum yield", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 84, 1903–1912.
- [6] E. Grabowska, J. Tyrzyk, C. Bojarski, (1980), "The influence of association of rhodamine 6G molecules in solutions on the concentration dependence of the fluorescence decay time", *Acta Phys. Pol. A*, 57, 753–764.
- [7] H. Khoshsima, A. Ghanadzadeh, H. Tajalli, (2006), "Kerr effect of low melting nematic liquid crystals with negative dielectric anisotropy", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39, 1495.
- [8] S. Wu, H. Li, J. P. Chen, (2004), "Modeling investigation of volume variation kinetics of fast response hydrogels", *J. Macromol. Sci. Part C*, 44, 113–130.
- [9] Y. Osada, J. P. Gong, Y. Tanaka, (2004), "Polymer gels", *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, 44, 87–112.
- [10] Y. Bar-Cohen, (2001), "*Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles: reality, potential, and challenges*", Vol. 136, 2th ed, SPIE Press Monograph pp. 236.

- [11] V. Bekiari, M. Sotiropoulou, G. Bokias, P. Lianos, (2008), "Use of poly(N,N, dimethylacrylamide-co-sodium acrylate) hydrogel to extract cationic dyes and metals from water", *Colloids Surf., A*, 312, 214–218.
- [12] K. Kemnitz, K. Yoshihara, T. Tani, (1990), "Short and excitation-independent fluorescence lifetimes of J-aggregates adsorbed on silver(I) bromide and silica", *J. Phys. Chem.*, 94, 3099–3104.
- [13] M. L. Ferrer, F. del Monte, D. Levy, (2001), "Rhodamine 19 fluorescent dimers resulting from dye aggregation on the porous surface of sol-gel silica glasses", *Langmuir*, 17, 4812–4817.
- [14] S. Yilmaz and A. Bozkurt, (2008), "Spectroscopic measurement of liquid crystal anisotropy in the ultraviolet- visible region", *Mater. Chem. Phys.*, 107, 410-412
- [15] S. Kim, Y. Kim, A. Srivastava, S. Oh, G. Lee, S. Lee, "Improvement of voltage-dependent dynamics through an oblique electric field in vertically aligned liquid crystal director surrounded by patterned polymer walls", (2008), *Curr. Appl Phys.*, 8, 142-145.
- [16] Y. C. Wong, Y. S. Szeto, W. H. Cheung, G. Mckay, (2003), "Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan", *Langmuir*, 19, 7888–7894.
- [17] M. F. Refojo, (1972), "A critical review of properties and applications of soft hydrogel contact lenses", *Arch Ophthalmol.*, 88, 553-574.
- [18] G. Pitarresi, F. Saiano, G. Cavallaro, D. Mandracchia, F. S. Palumbo, (2007), "A new biodegradable and biocompatible hydrogel with polyaminoacid structure", *Int. J. Pharm.*, 335, 130–137.
- [19] V. L. Levshin, E. G. Baranova, (1959), "Concentrational quenching of dye luminescence in various solutions and division of different kinds of quenching", *Opt. i Spek*, 6, 55–64.
- [20] G. Fu, K. Shi, Z. Yuan, B. He, B. Liu, B. Shen, Q. Wang, (2003), "Preparation of tryptophan modified chitosan beads and their adsorption of low density lipoprotein", *Chin. Sci. Bull*, 48, 2303–2307.

- [21] G. S. Luo, F. Chen, Y. J. Wang, (2005), "Mass transport and modeling of emulsion phase-inversion coating of hydrogel beads", *Chem. Eng. Sci.*, 60, 1995–2003.
- [22] U. S. Raikar, C. G. Renuka, Y. F. Nadaf, B. G. Mulimani, A. M. Karguppikar, M. K. Soudagar, (2006), "Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of coumarins 6 and 7 molecules: Determination of ground and excited state dipole moment", *Spectrochim. Acta, Part A*, 65, 673–677.
- [23] H. Yoshida, S. Kobinata, (1985), "A Study of orientational characteristic of nematics by means of polarized fluorescence", *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 131, 209-216.
- [24] W. Shin-Tson and W. Qiong-Hua, (2002), "Liquid crystal microlens arrays with switchable positive and negative focal lengths", *J. Appl. Phys.*, 92, 12.
- [25] Nietzki R., (1988), PH. D. thesis, "Chemistry of the organic dye stuffs", University of Basle, London.
- [26] K. Hunger , (2003), "*Industrial dyes chemistry, properties, applications*", 3th ed, Wiley-vch Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, pp. 2.
- [27] P. Gregory, (1990), "*In the chemistry and application of dyes*", D. R. Waring and G. Hallas , Plenum, New York, pp. 17-47.
- [28] P. Gregory, (1991), "*High technology applications of organic colorants*", Plenum Press, New York, Seite 15-25.
- [29] G. W. Gray, (1962), "*Molecular structure and the properties of liquid crystals*", 1th ed, Academic Press, London, pages 314.
- [30] K. Hunger , (2003), "*Industrial dyes chemistry, properties, applications*", Wiley-Vch Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp. 70–77.
- [31] R. N. Shreve, G. T. Austin, (1984), "*Shreve's chemical process industries*", 5th ed, McGraw-Hill, New York.
- [32] G. R. Chatwal, (1988), "*Synthetic dyes*", Second Revised and Enlarged Edition, Himalaya Publishing House, pp. 45.

- [۳۳] جساس م، (۱۳۸۶)، "اثر میزبان ناهمسانگرد در خواص طیف‌های جذبی و نشری رنگینه‌های کومارین"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز.
- [34] C. N. R. Rao, (1964), "*Ultra-violet and visible spectroscopy: chemical applications*", Second Impression, Butterworths, London, pp. 250.
- [35] Ch. Amitabha, A. Moazzam, K. Swapansaha, (2010), "Molecular interaction of organic dyes in bulk and confined media", *Spectrochim. Acta, Part A*, 75, 1577–1583.
- [36] R. N. Dsouza, W. Pischel and W. M. Nau, (2011), "Fluorescent dyes and their supramolecular host-guest complexes with macrocycles in aqueous solution", *Chem Rev.*, 111, 7941–7980.
- [37] F. Cai, (2011), Master of science thesis, "Photostability of surface bound dyes", Faculty of North Carolina State University.
- [38] O. Yazdani, M. Irandoust, Jahan B. Ghasemi, Sh. Hooshmand , (2012), "Thermodynamic study of the dimerization equilibrium of methylene blue, methylene green and thiazole orange at various surfactant concentrations and different ionic strengths and in mixed solvents by spectral titration and chemometric analysis", *Dyes Pigm.*, 92, 1031-1041.
- [39] L. Yi, W. Wenbo, J. Yeling and W. Aiqin, (2011), "Adsorption behavior of Methylene blue from aqueous solution by the hydrogel composites based on attapulgite", *Sep. Sci. Technol.*, 46, 858–868.
- [۴۰] معصومی ب وانتظامی ع، (۱۳۸۶)، "مبانی شیمی پلیمر"، چاپ اول، تهران، ص ۲.
- [41] koll1.chem.u-szeged.hu/colloids/staff/zoli/...
- [42] W. E. Hennink and C. F. Van Nostrum, (2002), "Novel crosslinking methods to design hydrogels", *Adv. Drug Delivery Rev.*, 54, 13-36.
- [43] R. R. David, V. N. Ashveen and R. J. Khurma, (2004), "Swelling properties of chitosan hydrogels", *J. Natu. Sci.*, 22, 32–35.
- [44] X. Bengang, Y. Chun-Wing, C. Kin-Hung, H. Pak-Leung, F. Degang and X. Bing,

- (2002), "Hydrophobic interaction and hydrogen bonding cooperatively confer a vancomycin hydrogel: A potential candidate for biomaterials", *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 14846-14847.
- [45] B. V. Slaughter, Sh. S. Khurshid, O. Z. Fisher, A. Khademhosseini, and N. A. Peppas, (2009), "Hydrogels in regenerative medicine", *J. Adv. Mater.*, 21, 3307–3329.
- [46] W. Siriawatwechakul, N. Teraphongphom, V. Ngaotheppitak and S. Kunataned, (2008), "Thermo-Sensitive hydrogel: control of hydrophilic-hydrophobic transition", *W.A.S.E.T.*, 47, 429-434.
- [47] IAEA, (2005), "*Radiation synthesis of stimuli-responsive membranes, hydrogels and adsorbents for separation purposes*", IAEA, Vienna, pp. 17.
- [48] N. A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung and H. Ichikawa, (2000), "Hydrogels in pharmaceutical formulations", *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 50, 3, 27-46.
- [49] H. Ji, H. Mourad, E. Fried, J. Dolbow, (2006), "Kinetics of thermally induced swelling of hydrogels", *Int. J. Solids Struct.*, 43, 1878-1907.
- [50] J. Dolbow, E. Fried, Ji. Huidi, (2005), "A numerical strategy for investigating the kinetic response of stimulus-responsive hydrogels", *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.*, 194, 4447-4480.
- [51] N. A. Peppas, (1986), "*Hydrogels in medicine and pharmacy*", Fundamentals, CRC Press, Boca Raton, FL, Vol. 1, 180 pages .
- [52] N. A. Peppas, Y. Huang, M. Torres-Lugo, J. H. Ward and J. Zhang, (2000) "Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology", *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 2, 9-29.
- [53] T. Coviello, M. Grassi, R. Lapasin, A. Marino and F. Alhaique, (2003), "Scleroglucan/borax: characterization of a novel hydrogel system suitable for drug delivery", *Biomaterials*, 24, 2789–2798.
- [54] N. Kashyap, N. Kumar and R. Kumar, (2004), "Smart gels for drug delivery application", *Drug Deliv. Technol.*, 4 , 32-39.

- [55] X. Z. Zhang, R. X. Zhuo, (2002), "Synthesis and properties of thermosensitive poly (N-isopropylacrylamide-co-methyl methacrylate) hydrogel with rapid response", *Mater. Lett.*, 52, 5-9.
- [56] Datta A., (2005), Master of science thesis, "Characterization of polymethylene glycol hydrogels for biomedical applications", Agricultural and Mechanical College, Louisiana State University.
- [57] M. E. Byrne, K. Park, N. A. Peppas, (2002), "Molecular imprinting within hydrogels", *Adv. Drug Delivery Rev.*, 54, 149-161.
- [58] M. Negishi, A. Hiroki, M. Miajima, M. Yoshida, M. Asano, R. Katakai, (1999), "In vitro release control of ketoprofen from pH-sensitive gels consisting of poly(acryloyl-L-prolinemethyl ester) and saturated fatty acid sodium salts", *Radiat. Phys. Chem.*, 55, 167-172.
- [59] T. Canal and N. A. Peppas, (1989), "Correlation between mesh size and equilibrium degree of swelling of polymeric network", *J. Biomed. Mater. Res.*, 23, 1183-1189.
- [60] B. Stubbe, W. E. Hennink, S. De Smedt and J. Demeester, (2004), "Swelling pressure of hydrogels that degrade through different mechanisms", *Macromolecules*, 37, 8739-8744.
- [61] M. Khorram, E. Vasheghani-Farahani and N. Golshan Ebrahimi, (2003) "Fast responsive thermosensitive hydrogels as drug delivery systems", *Iran. Polym. J.*, 12, 315-322.
- [62] H. Hagerstrom, (2003), PhD. thesis, "Polymer gels as pharmaceutical dosage forms: rheological performance and physicochemical interactions at the gel-mucus interface for formulations intended for mucosal drug delivery", Uppsala, Uppsala University.
- [63] Y. Zheng, M. Micic, S. V. Mello, M. Mabrouki, M. Andreopoulos, F. M. Konka, Si M. Pham and R. M. Leblanc, (2002), "PEG-based hydrogel synthesis via the photodimerization of anthracene groups", *Macromolecules*, 35, 5228-5234.

[۶۴] قنادزاده گیلانی ع، تجلی ح، ذاکرحمیدی م. ص، مقدم م، (۱۳۸۷)، ”بررسی قابلیت‌های فوتوفیزیکی رنگینه‌های تiazin در حضور و عدم حضور سورفاکتانت‌ها در شبکه آبدوست پلی‌هما“، گزارش نهایی طرح تحقیقاتی، پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره‌شناسی، دانشگاه تبریز.

[65] B. M. Huglin, B. Zakaria, (1986), “Swelling properties of copolimeric hydrogels prepared by gama irradiation”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 457-475.

[66] D. Eagland, N. J. Crowther, C. J. Butler, (1994), “Complexation between polyoxyethylene and polymethacrylic acid the importance of the molar mass of polyoxyethylene”, *Eur. Polym. J.*, 30, 767-773.

[67] J. C. Gayet, G. Fortier, (1996), “High water content BSA-PEG hydrogel for controlled release device: Evaluation of the drug release properties”, *Controlled Release*, 38, 177-184.

[68] A. S. Hoffman, (2002), “Hydrogels for biomedical applications”, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 54, 3-12.

[69] V. M. Nivasu, Th. T. Reddy and Sh. Tammishetti, (2004), “In situ polymerizable polyethyleneglycol containing polyesterpolyol acrylates for tissue sealant applications”, *Biomaterials*, 25, 3283-3291.

[70] Y. Y. Liu and X. D. Fan, (2005), “Synthesis, properties and controlled release behaviors of hydrogel networks using cyclodextrin as pendant groups”, *Biomaterials*, 26, 6367—6374.

[71] K. Park, (2002), “Superporous hydrogels for pharmaceutical and other applications”, *Drug Deliv. Technol.*, 2, 38-44.

[72] N. A. Peppas and P. Colombo, (1997), “Analysis of drug release behavior from swellable polymer carriers using the dimensionality index”, *J. Controlled Release*, 45, 35-40.

[73] K. Pal, A. K. Banthia and D. K. Majumdar, (2009), “Polymeric hydrogels: characterization and biomedical applications –amini review”, *Des. Monomers Polym.*, 12, 197-220.

- [74] H. He, X. Cao and L. J. Lee, (2004), "Design of novel hydrogel-based intelligent system for controlled drug release", *J. Controlled Release*, 95, 391-402.
- [75] G. Bos, R. Verrijck, O. Franssen, J. Besemer, W. E. Hennink and D. J. A. Crommelin, (2001), "Hydrogels for controlled release of pharmaceutical proteins", *Biopharm Europe*, 13, 64-74.
- [76] www.niazemarkazi.com/article2file/10002358.
- [77] A. L. Izyumnikov, L. V. Mineyev, V. A. Maslennikov, L. S. Sidorina, O. S. Samsonova and A. D. Abkin(dec), (1988), "Unperturbed dimensions and properties of dilute polyacrylamide solutions", *Polym.Sci., U. S. S. R.*, 30, 1062-1071.
- [78] G. R. Mahdavinia, S. B. Mousavi, F. Karimi, G. B. Marandi, H. Garabaghi, S. Shahabvand, (2009), "Synthesis of porous poly(acrylamide) hydrogels using calcium carbonate and its application for slow release of potassium nitrate", *Express Polym. Lett.*, 3, 279-285.
- [79] Scifun.chem.wisc.edu/chemweek/PDF/Polymers.
- [80] M. Bassil, M. Ibrahim, R. Habchi, J. Davenas, G. Boiteux, (2010), "Molecular dynamics in smart hydrogel systems", *J. Non-Crystalline Solids*, 356, 754-756.
- [81] K. Suman Patel, F. Rodriguez and C. Cohen, (1989), "Mechanical and swelling properties of polyacrylamide gel spheres", *Polymer*, 30, 2198-2203.
- [82] C. Ozeroglu, A. Birdal, (2009), "Swelling properties of acrylamide-N,N'-methylenebis(acrylamide) hydrogels synthesized by using meso-2,3-dimercaptosuccinic acid-cerium(IV) redox couple", *Express Polym. Lett.*, 3, 168-176.
- [83] L. Chalker-Scott, "The myth of polyacrylamide hydrogels revisited: Are polyacrylamide hydrogels environmentally safe substances that reduce irrigation needs?", Puyallup research and extension center, Washington State University.
- [84] W. M. Kulicke, R. Kniewske and J. Klein, (1982), "Preparation, characterization, solution properties and rheological behaviour of polyacrilamide", *Prog. Polym. Sci.*, 8, 373-468.

- [85] www.hellabio.com/pdf/polyacrylamide.
- [86] M. L. McGlashan, (1979), "Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units", *Pure Appl. Chem.*, 51, 1-41.
- [87] D. M. Heyes, (1998), "*The liquid state: applications of molecular simulations*", J. Wiley and Sons, Chichester, England, p. 207.
- [88] K. C. James, (1972), "Solubility of organic compounds", *Educ. Chem.*, 9, 220-224.
- [89] C. M. Previtali, (1995), "Solvent effects on intermolecular electron transfer processes", *Pure Appl. Chem.*, 67, 127-134.
- [90] C. Reichardt, (2004), "*Solvents and solvent effects in organic chemistry*", 3rd edn, J. Wiley and Sons, Chapter1.
- [91] N. Menshutkin, (1890), "Über die Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der Amine", *Z. Phys. Chem.*, 6, 41-57
- [92] R. L. Amey, (1968), "The extent of association in liquid dimethyl sulfoxide", *J. Phys. Chem.*, 72, 3358-3359.
- [93] F. London, (1937), "The general theory of molecular forces", *Trans. Faraday Soc.*, 33, 8-26.
- [94] C. Sandorfy, R. Buchet, L. S. Lussier, P. Menassa and L. Wilson, (1986), "Intermolecular and surface forces", *Pure Appl. Chem.*, 58, 1115.
- [95] T. Lazaridis, (2001), "Solvent size vs cohesive energy as the origin of hydrophobicity", *Acc. Chem. Res.*, 34, 931-937
- [96] W. Kauzmann, (1959), "Some factors in the interpretation of protein denaturation", *Adv. Protein Chem.*, 14, 1-63.
- [97] A. Ghanadzadeh, M. S. Zakerhamidi, (2004), "Absorption anisotropy and molecular association of some ionic dyes in liquid crystalline solution", *J. Mol. Liq.*, 109, 149-154.
- [98] R. Sariri, M. S. Zakerhamidi, K. Baharpaima, A. Ghanadzadeh, (2004), "The anion

effect and molecular association of rhodamine dyes in isotropic and anisotropic solvents", *J. Mol. Liq.*, 115, 55–61.

[99] M. Kasha, H. R. Rawls and M. A. El – Bayoumi, (1965), "The exciton model in molecular spectroscopy", *Pure Appl. Chem.*, 11, 371- 392.

[100] Society of dyers and colourists, (1971), "Colour index", vol. 3, 3rd ed., Bradford, , England, pp. 4388.

[101] J. M. Hollas, (1987), "*Modern spectroscopy*", 3rd edn, John Wiley and sons, New York, pp. 322.

[102] C. N. Banwell, (1994), "*Fundamentals of Molecular Spectroscopy*", Tata McGraw-Hill Company, India, 308 pages.

[103] www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch10/ch10-1-1.

[۱۰۴] پاویا د، لمپمن گ، کریز ج، (۱۳۸۷)، "نگرشی بر طیف‌سنجی"، ترجمه برهمن موثق، چاپ هفتم، انتشارات علمی و فنی، تهران، فصل ۶.

[۱۰۵] وست اسکوک، (۱۳۷۰)، "مبانی شیمی تجزیه"، ترجمه عبدالرضا سلاجقه و ابولقاسم نجفی، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، فصل ۱۳.

[106] S. E. Sheppard, (1942) "For a survey of older work on solvent effects on UV–visspectra", *Rev. Mod. Phys.*, 14, 303-340.

[۱۰۷] حسینی نسب ن، (۱۳۸۷)، پایان نامه ارشد، "بررسی طیف‌های جذبی و گسیلی رنگینه‌های لیزری یونی در محیط پلیمری هیدروژل"، دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز.

[108] Md. Naziruddin Khan, A. S. Al Dwayyan, (2008), "Influence of solvent on the physical and lasing properties of dye doped sol gel host", *J. Lumin.*, 128, 1767– 1770.

[109] W. Liptay, B. Bunsenges, (1976), "Optical absorption of molecules in liquid solutions in an applied external electric field", *J. Phys. Chem.*, 80, 207–217.

[110] http://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue.

[111] <http://www.chemdat.merck.de/sweden/chemicals/thionine-acetate>.

[112] A. Niazi, A. Yazdanipour, J. Ghasemi, M. Kubista, (2006), "Spectrophotometric

and thermodynamic study on the dimerization equilibrium of ionic dyes in water by chemometrics method”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 65, 73–78.

[113] K. Senthilkumar, P. Paul, Ch. Selvarajuand, P. Natarajan, (2010), “Preparation, characterization, and photophysical study of Thiazine dyes within the nanotubes and nanocavities of silicate host: influence of titanium dioxide nanoparticle on the protonation and aggregation of dyes”, *J. Phys. Chem. C*, 114, 7085–7094.

[114] K. Sugawara, R. Kato, T. Shirotori, H. Kuramitz, S. Tanaka, (2002), “Voltammetric behavior of avidin-biotin interaction at a biotin/thionine modified Au electrode”, *J. Electroanal. Chem.*, 536, 93-96.

[115] Li. Qingwen, J. Zhang, H. Yan, H. Maoshuai, L. Zhongfan, (2004), “Thionine-mediated chemistry of carbon nanotubes”, *Carbon*, 42, 287–291.

[116] www.merckmillipore.com/.../ViewProductDocuments-File?...

[117] A. V. Deshpande, E. B. Namdas, (1996), “Efficient lasing action of Rhodamine 6G in Nafion membranes”, *Chem. Phys. Lett.*, 263, 449 – 455.

[118] H. Tajalli, A. Ghanadzadeh Gilani, M. S. Zakerhamidi, (2009), M. Moghadam, “Effects of urfactants on the molecular aggregation of rhodamine dyes in aqueous solutions”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 72, 697–702.

[119] S. Barazzouk, H. Lee, S. Hotchandani and P. V. Kamat, (2000), “Photosensitization aspects of pinacyanol H-Aggregates. charge injection from singlet and triplet excited states into SnO₂ nanocrystallites”, *J. Phys. Chem. B*, 104, 3616-3623.

[120] A. V. Deshpande, E. B. Namdas, (1997), “Lasing action of rhodamine B in polyacrilic acid films ”, *Appl. Phys. B*, 64, 419 – 422.

[121] M. S. Zakerhamidi, H. Tajalli, A. Ghanadzadeh, K. Mianchian, N. Hosseini Nasab, M. Moghadam, (2010), “Effect of hydrophilic gel composition on photo-physical behavior of Oxazine720”, *J. Mol. Liq.*, 154,18 – 22.

[122] C. Bojarski, G. Obermueller, (1976) “Association and photoluminescence quenching of rhodamine 6G in solutions”, *Acta Phys. Pol. A*, 50, 389-411.

[123] A. Ghanadzadeh Gilania, M. Moghadam, M. S. Zakerhamidi, (2011), “Dimeric

spectra analysis in microsoft excel: a comparative study”, *Comput. Meth. Prog. Bio.*, 104, 175-181.

[124] M. S. Zakerhamidi, M. Moghadam, A. Karimi, (2012), “Aggregative properties of Rhodamine dyes in polyacrylamide hydrophilic gel media”, *J. Mol. Struct.*, Accepted.

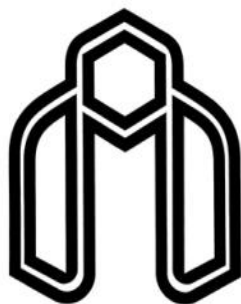
[125] L. Antonov, G. Gergov, V. Petrov, M. Kubista, J. Nygren, (1999), “UV–Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water”, *Talanta*, 49, 99–106.

[126] A. Ghanadzadeh Gilani, M. Moghadam, S. E. Hosseini, M. S. Zakerhamidi, (2011), “A comparative study on the aggregate formation of two oxazine dyes in aqueous and aqueous urea solutions”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 83, 100-105.

Abstract

Demand for high efficiency in laser dyes requests high emission from them. To obtain this, there is need for high concentration of them in the selected solvents, which limited by molecular aggregation. To control this limitation, we used hydrogel polymer environment with different size of pores to control dye – polymer interaction and dye–dye aggregation, in which aggregation decreases by capsulation of dye in polymer matrix. In this thesis, we have studied the above effect, experimentally, by emission and absorption spectroscopy. Absorption spectra of Methylene blue and Thionine dyes with different concentration in water and polymers media was obtained with different soaking times. Analysis of spectra data indicates that use of polymers media have well effect in decrease of molecular aggregation and an increase in the intensity of fluorescence of Thiazine dyes.

Key words: Dye aggregation, Kasha exciton theory, Hydrophilic polymers, Absorption spectroscopy, Thiazine dyes, Guest-host interactions



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**Study of the effect of hydrophilic polymer network on the
aggregative behavior of some laser dyes**

Fatemeh Khadem Kalan

Supervisors:

Dr. Hossein Nikoofard

Dr. Mohammad Sadegh Zakerhamidi

December 2012