

مروری بر دینامیک نانومایسل های حاوی رنگینه و طیف سنجی فلورسانس رنگینه درون

نانومایسل ها

محمد الماسی کاشی^۱، عباس رهدار^{۲*}، زهرا یعقوبی^۳، سمیه سلمانی^۴

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کاشان

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زابل

۳- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۴- دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران

چکیده

در این کار، ساختار انواع میکرومولسیون و تاثیر مقدار آب ($W=[H_2O]/[AOT]$) بر روی اندازه نانومایسل های حاوی رنگینه رودامین بی و همچنین رفتار طیف سنجی فلورسانس رنگینه درون نانومایسل ها بررسی شد. نانومایسل ها با استفاده از میکرومولسیون آب در روغن در حضور سورفکتانت آنیونی AOT در مقدار W های مختلف ۷ و ۲۰ و ۴۰ سنتز شدند. نتیجه مطالعه دینامیک نانومایسل ها حاوی رنگینه با استفاده از دستگاه پراکندگی نور دینامیک (DLS) نشان داد که ضریب نفوذ جمعی و اندازه هیدرودینامیکی نانومایسل ها وابسته به مقدار W می باشد. مطالعه رفتار فلورسانس رنگینه رودامین بی درون نانومایسل ها با استفاده از دستگاه فلورسانس نشان داد که میزان تغییرات در شدت فلورسانس رنگینه رودامین بی در نانومایسل ها با $W=7$ خیلی بیشتر از میزان تغییرات در شدت فلورسانس رنگینه در نانومایسل ها با $W=20$ و $W=40$ بود که به متفاوت بودن شکل نانومایسل ها در W های کمتر و بیشتر از ۱۰ نسبت داده می شود.

واژه های کلیدی: پراکندگی نور دینامیکی، رودامین بی، فلورسانس، کسر جرمی نانوقطرات آب، نانومایسل.

ایمیل نویسنده مسئول: a.rahdarnanophysics@gmail.com

۱-مقدمه

در سال ۱۹۵۹، ساختار میکرومولسیون توسط Schulman و همکارانش به کمک میکروسکوپ الکترونی بررسی و تأیید گردید و واژه "میکرو امولسیون" را برای توصیف سیستم های مایع شفاف که با تیت کردن امولسیون های معمولی با الکل های با زنجیره متوسط به دست می آید به کار برده شد [۱-۴].

میکرومولسیون ها سیستم های همسانگرد و پایدار از نظر ترمودینامیکی هستند که حاوی مقادیر زیادی سورفکتانت هستند. میکرومولسیون ها به سه دسته ی آب در روغن، روغن

در آب و هم پیوسته تقسیم می شوند [۱-۴]. در سیستم های میکرومولسیون روغن در آب، آب به عنوان فاز پیوسته و روغن به عنوان فاز پراکنده می باشد. در سیستم های میکرومولسیون آب در روغن، روغن به عنوان فاز پیوسته و آب به عنوان فاز پراکنده می باشد. میکرومولسیون هم پیوسته یک سیستم میکرومولسیون آب و روغن بوده که در آن آب و روغن به یک میزان به کار رفته است (ساختار bicontinuous) [۱-۴]. یکی از خواص ویژه ی میکرومولسیون ها اندازه قطرات پراکنده شده در آن هاست که در حد مقیاس نانومتری است [۱-۴]. اندازه



در مخلوط شدن سامانه‌ی آب، روغن و سورفکتانت، مولکول آمفیفیلیک خود را در سطح مشترک آب/روغن قرار داده و تنش سطحی را کاهش می‌دهد. سورفکتانت یک لایه خودآرا بین دو فاز آب و روغن تشکیل می‌دهد؛ بطوری‌که سر آبدوست آن به سمت محیط آبی و سر آبگریز آن در روغن قرار می‌گیرد. این لایه خودآرا به صورت منسجم است و تنش‌های بین دو منطقه‌ی آب و روغن را کاهش می‌دهد. عرض لایه‌ی خودآرا در مقایسه با اندازه‌ی محیط آب و روغن کوچک است؛ مگر اینکه غلظت سورفکتانت بسیار زیاد باشد [۱-۴].

از طرف دیگر، در اغلب سیستم‌های میکروامولسیون حضور یک سورفکتانت کمکی ضروری می‌باشد. سورفکتانت کمکی مولکول‌های با فعالیت سطحی پایین هستند که در ترکیب با سورفکتانت‌ها به منظور افزایش توانایی آنها در کاهش کشش بین سطحی و تقویت تشکیل میکروامولسیون به کار می‌روند [۱-۴]. در واقع سورفکتانت کمکی سیالیت فیلم‌های سورفکتانتی حول قطرات میکروامولسیون را افزایش می‌دهند [۱-۴]. نقش سورفکتانت کمکی‌ها غلبه بر نیروهای جاذبه‌ی فازهای مشابه و ایجاد سیالیت بین آب و روغن و افزایش نفوذپذیری دو فاز در هم به منظور تولید میکروامولسیون است [۱-۴]. به حداقل رسیدن کشش بین سطحی آب و روغن شرایط اصلی و لازم برای تشکیل میکروامولسیون است.

در میکروامولسیون آب در روغن در حضور سورفکتانت آنیونی AOT، نانوقطرات آب (فاز پراکنده میکروامولسیون) در محیط روغن (فاز پیوسته میکروامولسیون) پراکنده شده و توسط یک پوسته بیرونی تشکیل شده از مولکول‌های سورفکتانت AOT محافظت می‌شوند. در این سیستم، گروه‌های سر مولکول‌های سورفکتانت AOT به سمت درون نانو قطرات آب و دنباله مولکول‌های سورفکتانت به سمت روغن قرار می‌گیرند [۱-۴].

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که اندازه و شکل نانومایسل (نانوقطرات) به میزان W ([سورفکتانت]/[آب]) که نشان

قطرات و چگونگی توزیع قطرات خصوصیت مهم میکروامولسیون‌ها است. این خصوصیت سایر خصوصیات امولسیون از قبیل پایداری، گرانیروی، رنگ و بافت میکروامولسیون را تحت تاثیر قرار می‌دهد. از این رو کنترل اندازه قطرات و چگونگی توزیع آن‌ها ضروری است [۱-۴]. هرچه که اندازه‌ی قطرات یک امولسیون کوچکتر باشد، پایداری آن در برابر ته نشین شدن یا خامه‌ای شدن افزایش می‌یابد. زیرا با کوچک شدن اندازه‌ی ذرات تاثیر نیروی جاذبه و حرکت براونی کاهش پیدا کرده و در نتیجه احتمال کلوخه شدن و به هم پیوستن ذرات به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد [۱-۴].

یکی از عوامل مهمی که در تعیین اندازه قطرات تاثیر به سزایی دارد نوع سورفکتانت است. [۱-۴].

سورفکتانت‌ها مولکول‌های آمفیفیلیک^۱ (دوگانه دوست) کوچکی با دو دنباله یا دم می‌باشند، یکی آبگریز^۲ و دیگری آبدوست^۳. بنابراین مولکول می‌تواند در هر دو حلال قطبی و غیرقطبی حل شود. مقدار مورد نیاز آمفیفیل^۴ (دو پهلوی) به قدرت آن بستگی دارد. هر چه مولکول آمفیفیل دارای زنجیره‌ی طولانی‌تری باشد قدرت بیشتری دارد همچنین قدرت آمفیفیل به تعداد گروه‌های سر آبدوست در مولکول بستگی دارد. با کاهش کشش سطحی آب و روغن توسط آمفیفیل، اختلاط کامل می‌شود. همین موضوع، علت نامگذاری مولکول آمفیفیل به سورفکتانت یعنی عامل فعال کننده‌ی سطحی می‌باشد. این مواد از چندین نظر دسته بندی می‌شوند. یک نوع دسته بندی آن‌ها به بار سر قطبی شان بستگی دارد. که از این نظر سورفکتانت‌ها به ۴ دسته کاتیونی، آنیونی، غیر یونی و خنثی تقسیم می‌شوند [۴-۱].

^۱-Amphipjilic
^۲-Hydrophobic
^۳-Hydrophilic
^۴-Amphil

دهنده وجود H_2O در سیستم میکروامولسیون است) و کسر-جرمی نانو قطرات آب $MFD=(M_{nanodroplet})/(M_{total})$ که بستگی به جرم سه ترکیب سورفکتانت، فاز پراکنده آب و فاز پیوسته روغن دارد) وابسته است [۵۶].

در سال‌های اخیر، مطالعات فوتوفیزیکی نانومایسل‌های سنتز شده در حضور سورفکتانت AOT بدلیل کاربردهای بسیاری از جمله مدلسازی غشا زیستی سلولی، دارو رسانی و ... توجهی بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است [۶-۱]. یک موضوع جالب در مطالعه میکروامولسیون‌های آب در روغن، مطالعه میکروامولسیون آب در روغن حاوی رنگینه آبدوست می‌باشد. مطالعه میکروامولسیون حاوی رنگینه از این جهت مورد توجه هست که مولکولهای سورفکتانت به عنوان عامل ترکنده، یکنواخت کننده و افزایش دهنده حل شوندگی مواد رنگزای آلی با انحلال پذیری کم در آب بکار می‌روند [۱۹] در این مورد، مطالعه تاثیر مقدار W (سورفکتانت/[آب]) $W=[$ (در مقادیر کمتر از ۱۰ و بیشتر از ۱۰ بر روی اندازه نانومایسل-ها حاوی رنگینه و همچنین خواص طیف سنجی رنگینه درون نانومایسل‌ها با مقادیر W مختلف جالب توجه خواهد بود. بطور گسترده اعتقاد بر این است که شکل نانومایسل‌های AOT در W بزرگتر از ۱۰ کروی است در حالیکه شکل نانومایسل-های AOT در W کوچکتر از ۱۰ تغییر می کند [۵ و ۱۵].

دینامیک مولکول‌های آب در سیستم‌های نانومقیاس (نانوقطرات آب) در مقایسه با مولکول‌های آب مشابه در مقیاس حجمی متفاوت خواهد بود که دلیل آن اثرات سطح به حجم در نانو ساختارها می باشد. از طرف دیگر، بر هم کنش الکتروستاتیکی بین مولکول‌های رنگینه و ماده سورفکتانت (تشکیل جفت یون رنگینه-سورفکتانت) در سیستم میکروامولسیون باعث تغییرات مهمی در خواص طیف سنجی رنگینه نسبت به خواص طیف سنجی رنگینه محلول در آب در مقیاس حجمی می‌شود که جابجایی در طول موج رنگینه به سمت طول‌های موج‌های بزرگتر یا کوچکتر و یا تغییر در شدت

فلورسانس رنگینه از جمله این تغییرات است [۱۴-۵]. به همین دلیل مطالعه رنگینه درون میکروامولسیون‌ها جذاب به نظر می رسد. بر این اساس، در کار حاضر، مروری بر کارهای تجربی انجام شده توسط رهدار و همکاران [۱۳ و ۱۱، ۹-۵]. بر روی خواص فوتوفیزیکی رودامین بی درون نانومایسل‌های سنتز شده با مقادیر W مختلف (۴۰، ۲۰، ۷، $W=$ در مقدار W کمتر و بیشتر از ۱۰) تابعی از کسر جرمی نانومایسل (MFD) می باشد که با تکنیک‌های پراکندگی نور دینامیکی (DLS) و فلوئورسانس مطالعه شده است.

۲- روش آماده سازی نانوقطرات آب حاوی رنگینه رودامین بی رهدار و همکاران [۱۳ و ۱۱، ۹-۵] جهت سنتز نانو مایسل‌ها حاوی رنگینه رودامین بی با استفاده از میکروامولسیون آب در روغن با کمک سورفکتانت AOT، در ابتدا مقدار معینی از رنگینه رودامین بی در آب دیونیزه حل کرده که به عنوان غلظت رنگینه در نانومایسل تعریف شده است. سپس نانومایسل‌ها از آمیخته شدن سورفکتانت AOT، محلول آبی حاوی رودامین بی و روغن دکان با همدیگر بر اساس نسبت مولی آب به سورفکتانت معین آماده شدند. در مرحله آخر محلول آماده شده با روغن دکان با توجه به MFD‌های معین در دمای اتاق (RT) رقیق شدند [۹-۵].

۳- مطالعه ضریب نفوذ تجمع‌ی و اندازه هیدرودینامیکی نانومایسل‌ها با استفاده از دستگاه پراکندگی نور دینامیکی (DLS) پراکندگی نور دینامیک یک ابزار ارزشمند جهت مطالعه دینامیک نانومایسل بر مبنای اندازه‌گیری نوسانات در شدت نور پراکنده شده از سطح نانومایسل‌های موجود در محلول کلونیدی است که بستگی به اندازه نانومایسل، حرکت براونی، رفتار نفوذی نانومایسل در محلول و همچنین ویسکوزیته فاز توده دارد. این مقادیر را می‌توان از تابع خودهمبستگی نرمالیزه شده تحلیل کرد. میدان الکتریکی پراکنده شده برای زمان تاخیر



K ثابت بولتزمن هست، T دمای کلین و η ویسکوزیته‌ی حلال است.

بر اساس مطالعات انجام شده توسط رهدار و همکاران [۱۳] و [۵-۹]، تابع خود همبستگی (Autocorrelation function) نانوقطرات آب حاوی رنگینه رودامین بی در غلظت‌های ۰/۰۰۱ و ۰/۰۰۰۶۲۵ تابعی از زمان واپاشی (Decay rate) اندازه‌گیری شده با استفاده از تکنیک پراکندگی نور پویا (نانوزتاسایزر) برای نانومایسل با مقادیر مختلف W (۴۰ و ۲۰ و $W=[H_2O]/[AOT]=7$) و همچنین مقادیر مختلف نسبت جرمی نانوقطره (۱/۰ و ۰/۰۴ و ۰/۰۱) (MFD=) مورد بررسی قرار گرفت. شکل‌های ۱ و ۲ نمونه‌هایی از منحنی تابع خود همبستگی (autocorrelation) برای نانومایسل حاوی رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۱، نسبت به زمان واپاشی برای مایسل معکوس در $W=7$ و ۴۰ و مقادیر مختلف ۱/۰ و ۰/۰۴، MFD= ۰/۰۱ می‌باشد [۵-۹].

رهدار و همکاران بر اساس تجزیه و تحلیل تابع خود همبستگی نانومایسل‌ها نشان دادند که رفتار تابع خود همبستگی نانومایسل‌ها با زمان برای نانومایسل‌ها با مقادیر W مختلف (۷، ۲۰ و ۴۰)، غلظت یکسان رودامین بی و مقادیر یکسان MFD، یک رفتار نمایی یگانه بوده ولی شکل رفتار تابع خودهمبستگی نانومایسل‌ها در غلظت رودامین یکسان و مقدار MFD مشابه وابسته به مقدار W می‌باشد [۵-۹]. آن‌ها برای یافتن دلیل این تفاوت در شکل رفتار تابع خودهمبستگی نانومایسل‌ها حاوی رنگینه رودامین بی در غلظت یکسان و مقادیر W مختلف در مقدار MFD یکسان، پارامترهای ضریب نفوذ تجمعی و سپس شعاع هیدرودینامیکی نانومایسل‌ها را با استفاده از تابع خودهمبستگی نانوقطرات و فرمول‌های ۱ تا ۴ محاسبه کردند [۵-۹].

آن‌ها در تحقیق شان تابع خودهمبستگی نانومایسل‌ها را با یک تابع نمایی جهت کسب آهنگ واپاشی نانومایسل‌ها فیت

τ ، حاوی اطلاعاتی درباره ساختار و دینامیک ذرات پراکنده شده می‌باشد [۵-۱۲ و ۱۴-۱۹].

$$g^1(q, \tau) = \frac{\langle E(q, t) E^*(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t) \rangle} \quad (1)$$

که E^* مزدوج شده‌ی E است. در شرایط آزمایشگاهی، شدت تابع همبستگی $g^2(q, \tau)$ با فرمول (۲) محاسبه می‌شود [۱۹-۵].

$$g^2(q, \tau) = \frac{\langle E(q, t) E^*(q, t) E(q, t + \tau) E^*(q, t + \tau) \rangle}{\langle I^2(q, t) \rangle} \quad (2)$$

تابع خودهمبستگی نرمالیزه شده (فرمول (۳)) بوسیله‌ی رابطه‌ی Siegert به تابع خودهمبستگی میدان الکتریکی نور پراکنده شده $g^1(q, \tau)$ تبدیل می‌شود [۵-۱۲ و ۱۴-۱۹].

$$g^2(q, \tau) = 1 + |A \exp(-\Gamma \tau)|^2 \quad (3)$$

در اینجا، A ثابت دستگاه است. برای محلول کلئیدی که حاوی ذرات یکنواخت است، تابع $g^1(q, \tau)$ با یک منحنی نمایی همانند فرمول (۴) برازش می‌شود [۵-۱۲ و ۱۴-۱۹].

$$g^1(q, \tau) = A \exp(-\Gamma \tau) \quad (4)$$

آهنگ واپاشی Γ ، با فرمول (۵) به ضریب نفوذ نانوذرات تبدیل می‌شود [۵-۱۲ و ۱۴-۱۹].

$$D = \Gamma / q^2 \quad (5)$$

که q بردار پراکندگی است. سرانجام، ضریب نشت تجمعی نانو قطرات آب می‌تواند به عنوان شعاع هیدرودینامیکی با رابطه استوکس-انیشتن (فرمول (۶)) بیان شود [۵-۱۲ و ۱۴-۱۹].

$$r_h = \frac{K_B T}{6 \eta \pi D} \quad (6)$$

معکوس AOT حاوی غلظت‌های مختلف رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۰۰۶۲۵ در دمای اتاق [۵ و ۹]

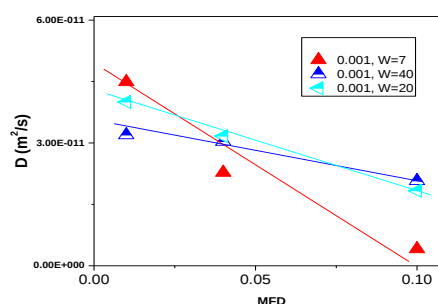
از شکل ۲ به وضوح مشخص است که تغییرات شیب ضریب نفوذ تجمعی تابعی از MFD برای نانومایسل‌ها حاوی رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۰۰۶۲۵ با مقدار $W=7$ همچنان منفی است در حالی که تغییرات شیب ضریب نفوذ تجمعی تابعی از MFD برای نانومایسل‌ها حاوی رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۰۰۶۲۵ با مقدار $W=20$ و $W=40$ مثبت است [۵-۹]. به عبارت دیگر، مشاهده می‌شود که برهمکنش‌های بین نانو قطره‌ای برای مقدار آب ۷ با تغییر غلظت رودامین بی از ۰/۰۰۱ به ۰/۰۰۰۰۶۲۵ همچنان به صورت جاذبه ثابت باقی مانده ولی برای مقدار آب ۲۰ و ۴۰ با تغییر غلظت رنگینه درون نانومایسل از ۰/۰۰۱ به ۰/۰۰۰۰۶۲۵، برهمکنش‌های بین نانو قطره‌ای از جاذبه به دافعه تغییر کرده است [۵-۹].

رهدار و همکاران رفتار متفاوت نانومایسل‌ها در $W=7$ نسبت به ۴۰ و ۲۰ حاوی غلظت مشابه رودامین بی را به تغییر در شکل ساختاری نانوقطرات از کروی به استوانه‌ای تابعی از کسر جرمی نانوقطرات آب در مقادیر W کمتر از ۱۰ در مایسل معکوس آب/AOT/روغن دکان نسبت دادند [۵-۹]. شایان ذکر است که برای نانومایسل‌ها که به شکل استوانه هستند، برهمکنش آب/سورفکتانت نسبت به برهمکنش آب/آب و سورفکتانت/سورفکتانت به دلیل نسبت سطح به حجم بزرگتر در سیستم نانومتري، بیشتر قابل توجه هستند [۹ و ۱۴].

از طرف دیگر برهم کنش جاذبه بین نانوقطرات به برهمکنش قوی الکتروستاتیکی بین رنگینه کاتیونی رودامین بی و گروه سر منفی سورفکتانت AOT در غلظت ۰/۰۰۱ رودامین بی در میکرومولسیون نسبت داده شد [۵-۹].

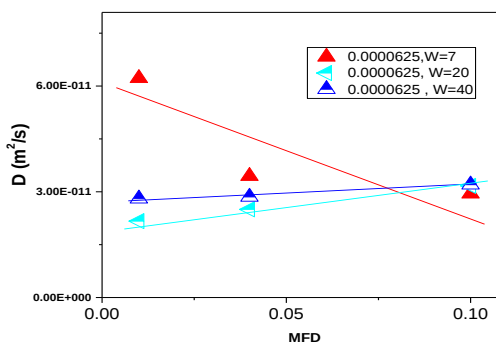
رهدار و همکاران اندازه میانگین نانومایسل را با استفاده از تبدیل ضریب نفوذ تجمعی به شعاع هیدرودینامیکی به کمک

کردند [۵-۹]. سپس ضریب نفوذ تجمعی نانومایسل‌ها حاوی رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۱ برای مقادیر مختلف آب با استفاده از رابطه (۴) محاسبه شد [۸-۱۵]. ضریب نفوذ تجمعی نانومایسل‌ها تابعی از MFD، برای مقادیر مختلف آب (۷، ۲۰ و ۴۰) در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است [۵-۹].



شکل ۱. ضریب نفوذ تجمعی مقادیر متفاوت MFD برای مایسل معکوس AOT حاوی غلظت‌های مختلف رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۱ در دمای اتاق [۵ و ۹]

از نتایج ارایه شده در شکل ۱ به وضوح مشخص است که تغییرات شیب ضریب نفوذ تجمعی تابعی از MFD برای همه-ی نانومایسل‌ها حاوی رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۱ منفی است. رهدار و همکاران بیان کردند که برهمکنش‌های بین نانو قطره‌ای در این غلظت رودامین بی (۰/۰۰۱) برای نانومایسل‌ها با مقادیر W مختلف به صورت جاذبه است [۵-۹]. از طرف دیگر برای نانومایسل‌ها با $W=7$ ، شیب نسبت به نانومایسل‌ها با ۴۰ و ۲۰ منفی تر است [۵].



شکل ۲. ضریب نفوذ تجمعی مقادیر متفاوت MFD برای مایسل



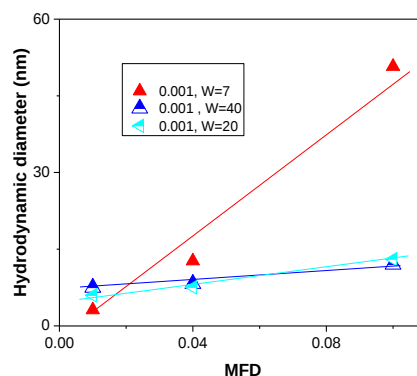
۴۰ و $W=20$ تابعی از MFD کاهش می‌یابند در حالیکه برای نانومایسل‌ها با $W=7$ با تغییر در غلظت رنگینه از ۰/۰۰۱ به ۰/۰۰۰۶۲۵ اندازه نانومایسل‌ها کم‌تر می‌یابد [۵-۹]. تغییرات شیب اندازه‌ی نانوقطرات حاوی رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۱ در مقایسه با نانوقطرات حاوی غلظت ۰/۰۰۰۶۲۵ تیزتر است. این مشاهدات متفاوت در نانومایسل‌ها با $W=7$ نسبت به نانومایسل‌ها با ۴۰ و ۲۰ به شکل استوانه‌ای نانوقطرات در W های کوچک‌تر از ۱۰ و در نتیجه تجمع نانومایسل‌ها که موجب برهمکنش‌های جاذبه ای قوی بین نانوقطرات آب استوانه ای می‌شود، نسبت داده شد [۱۴ و ۵-۹].

نتایج مطالعه دینامیکی نانومایسل‌ها توسط رهدار و همکاران نشان داد که رفتار متفاوت تابع خودهمبستگی نانومایسل‌ها تابعی از MFD برای مقادیر مختلف W (۷، ۲۰ و ۴۰) به مقادیر مختلف نفوذ تجمعی، شعاع هیدرودینامیکی نانومایسل بستگی دارد [۵-۹].

۴- طیف نشری رودامین بی در نانومایسل‌ها با مقدار W مختلف

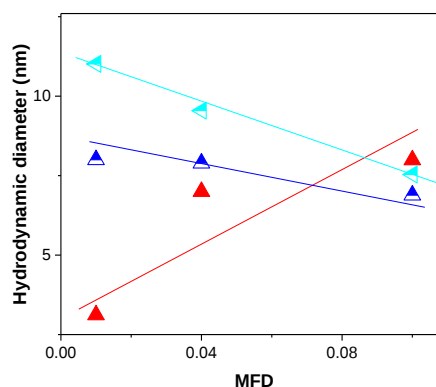
رهدار و همکاران در بخش دیگری از تحقیقاتشان تاثیر مقدار W را بر روی رفتار فلورسانس رودامین بی در غلظت‌های ۰/۰۰۱ و ۰/۰۰۰۶۲۵ درون نانومایسل‌ها را مورد مطالعه قرار دادند. طول موج گسیل ماکزیمم رنگینه رودامین بی در غلظت‌های ۰/۰۰۱ و ۰/۰۰۰۶۲۵ درون نانومایسل‌ها با مقدار W مختلف بر اساس طیف نشری رنگینه اندازه گیری شده با دستگاه فلورسانس در شکل‌های ۵ و ۶ نمایش داده شده است [۵-۹].

رابطه‌ی استوکس- انیشتن محاسبه کردند که نتایج در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است [۵-۹].



شکل ۳. شعاع هیدرودینامیکی بدست آمده از رابطه‌ی استوکس- انیشتن نسبت به MFD برای نانومایسل حاوی رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۱ [۵-۹ و ۷]

همانطور که از شکل ۳ مشخص است، قطر هیدرودینامیکی نانوقطرات آب حامل رنگینه رودامین بی (غلظت ۰/۰۰۱) تابعی از نسبت جرمی نانوقطرات آب برای همه نانومایسل‌ها، و مقادیر مختلف W افزایش یافته ولی تغییرات در اندازه نانوقطرات برای $W=7$ نسبت به ۴۰ و ۲۰ قابل ملاحظه تر است [۵-۹].



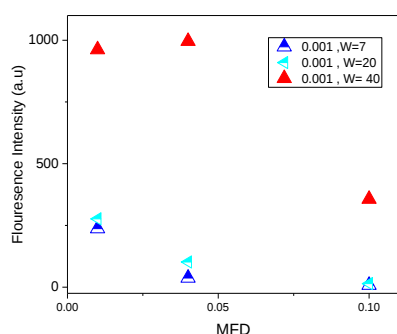
شکل ۴. شعاع هیدرودینامیکی بدست آمده از رابطه‌ی استوکس- انیشتن نسبت به MFD برای نانومایسل حاوی رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۰۶۲۵ [۵ و ۹]

از شکل ۳ و ۴ دیده می‌شود که با کاهش غلظت رودامین بی از ۰/۰۰۱ به ۰/۰۰۰۶۲۵، شعاع هیدرودینامیکی نانوقطرات با

این مشاهده به برهمکنش‌های جاذبه بین نانوقطرات حاوی رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۱ نسبت داده شد [۵-۹].

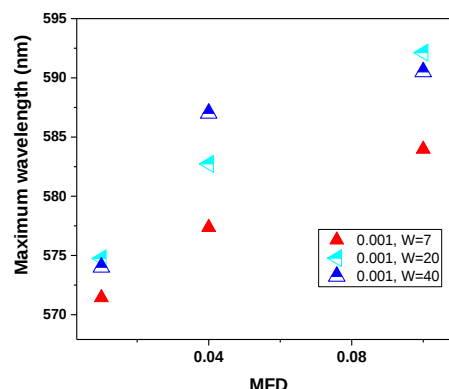
نتایج نشان داد که میزان تغییر در طول موج گسیل فلورسانس رودامین بی تابعی از نسبت جرمی نانوقطرات، با افزایش غلظت رنگینه در نانومایسل افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر جابجایی به سمت طول موج‌های بزرگ تر همراه با افزایش غلظت رنگینه رودامین بی در نانومایسل های AOT اتفاق می‌افتد [۵-۹].

تغییرات شدت گسیل فلورسانس رودامین بی (غلظت ۰/۰۰۱ و ۰/۰۰۰۶۲۵) در نانوقطرات آب تابعی از نسبت جرمی نانوقطرات با مقادیر W مختلف در شکل‌های ۷ و ۸ نمایش داده شده است.

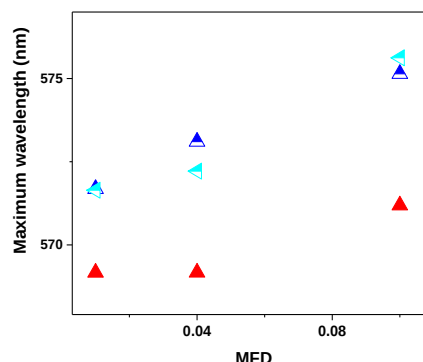


شکل ۷. تغییرات شدت گسیل فلورسانس رودامین بی در نانوقطرات آب بر حسب نسبت جرمی نانوقطره برای نانومایسل ها با مقدار مختلف W حاوی رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۱ [۵ و ۹]

شکل ۷ نشان می‌دهد که شدت نشر فلوئورسانس رنگینه در غلظت ۰/۰۰۱ برای نانومایسل با $W=7$ از $MFD=0.1$ تا $MFD=0.04$ افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در حالی که برای نانومایسل‌ها با $W=20$ و $W=40$ ، مشاهده شد که شدت نشر فلوئورسانس رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۱ تابعی از MFD کاهش می‌یابد [۵-۹]. رهدار و همکاران نتایج حاصل را به دلیل تغییر در شکل ساختاری نانومایسل‌ها از کروی (بیشتر از ۱۰



شکل ۵. طیف نشری فلوئورسانس رودامین بی ($\lambda_{ex}=554 \text{ nm}$) در نانومایسل حاوی رنگینه رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۱ و W های مختلف [۵ و ۹]



شکل ۶. طیف نشری فلوئورسانس رودامین بی ($\lambda_{ex}=554 \text{ nm}$) در نانومایسل حاوی رنگینه رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۰۶۲۵ و W های مختلف [۵ و ۹]

از مقایسه نتایج بدست آمده از شکل‌های ۵ و ۶ مشخص است که میزان تغییرات در طول موج ماکزیمم گسیل فلورسانس رنگینه آبدوست رودامین بی در غلظت‌های معین در میکروامولسیون آب در روغن در حضور عامل فعال سطحی انیونی AOT، با افزایش مقدار آب (W از ۷ تا ۲۰) افزایش می‌یابد. از طرف دیگر میزان تغییرات در طول موج ماکزیمم گسیل فلورسانس رنگینه در غلظت ۰/۰۰۱ نسبت به غلظت ۰/۰۰۰۶۲۵ برای W های یکسان قابل ملاحظه تر می‌باشد که

علاوه بر این، تغییر در میزان طول موج نشر رودامین بی درون نانومایسل تابعی از MFD را می توان به تفاوت در نسبت ممان قطبی حالت پایه به حالت برانگیخته (μ_g/μ_e) رنگینه رودامین بی درون نانومایسل نسبت داده شود [۵-۹].

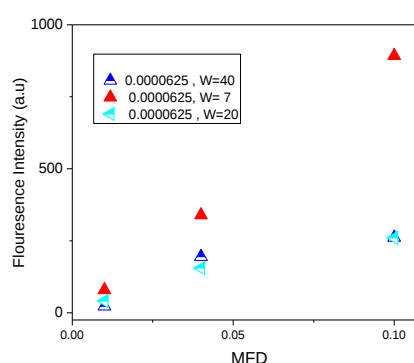
۵- نتیجه گیری

در این پژوهش، مروری بر تاثیر مقدار نسبت مولی آب به سورفکتانت (مقادیر Wهای ۷، ۲۰ و ۴۰) بر روی اندازه نانومایسلها در میکرومولسیون آب در روغن در حضور سورفکتانت آنیونی AOT و همچنین رفتار طیف سنجی فلورسانس رنگینه درون میکرومولسیونها صورت گرفت. نتیجه مطالعاتی که بر روی دینامیک نانومایسلها حاوی رنگینه با استفاده از دستگاه پراکندگی نور دینامیک (DLS) صورت گرفت، نشان داد که ضریب نفوذ تجمعی و اندازه هیدرودینامیکی نانو مایسلها علی رغم ثابت بودن غلظت رنگینه وابسته به مقدار W می باشد. رفتار دینامیکی نانومایسلها حاوی رنگینه در $W=7$ نسبت به نانومایسلها با Wهای دیگر، متفاوت بود. بررسی خصوصیات فلورسانس رنگینه رودامین بی درون نانومایسلها مشخص کرد که در غلظت ۰/۰۰۱ از رنگینه، میزان تغییرات در طول موج گسیل ماکزیم رنگینه درون نانومایسلها، با افزایش W افزایش می یابد. از طرف دیگر میزان تغییرات در شدت فلورسانس رنگینه رودامین بی در نانومایسلها با $W=7$ خیلی بیشتر از میزان تغییرات در مقادیر ۴۰ و ۲۰ W بود این رفتار متفاوت نانومایسلها در $W=7$ ناشی از ساختار استوانه ای نانو مایسلها در Wهای کمتر از ۱۰ می باشد و همچنین میزان تغییرات کمتر شدت فلورسانس در مقادیر ۴۰ و ۲۰ W نسبت به ۷ $W=$ به ساختار کروی نانومایسلها نسبت داده می شود.

۵. منابع

[1] M.Fanun, CRC press, Microemulsions: properties and applications, (2009).

$W=$ به استوانه ای (کمتر از $W=10$) نسبت دادند. از طرف دیگر مقدار شدت فلورسانس رودامین بی درون نانومایسلها با $W=7$ نسبت به Wهای دیگر قابل ملاحظه تر است که این موضوع به کوچک بودن W و همچنین شکل متفاوت نانومایسلها در $W=7$ نسبت به شکل کروی نانومایسلها در Wهای بزرگ تر از ۱۰ نسبت داده شد [۵-۹].



شکل ۸. تغییرات شدت گسیل فلورسانس رودامین بی در نانوقطرات آب بر حسب MFD برای نانومایسل های با مقدار w مختلف حاوی رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۰۰۶۲۵ [۹ و ۵]

از شکل ۷ و ۸ مشخص می شود که شدت نشر فلورسانس رودامین بی در غلظت ۰/۰۰۰۰۶۲۵ برای همه ی نانومایسلها و با Wهای مختلف به عنوان تابعی از MFD، افزایش می یابد. در حالی که در غلظت ۰/۰۰۱ از رودامین بی، شدت فلورسانس رنگینه روند کاهشی داشت. یک دلیل برای کاهش در شدت فلورسانس رودامین بی (غلظت بالا) در نانومایسلها، تجمع و کلوخه شدن مولکولهای رودامین بی براساس برهمکنش های $\pi-\pi$ می باشد [۵-۹]. شیف طیفی در نشر طول موج رودامین بی درون نانومایسلها به ناهمگونی در قطبیت نانوقطرات آب با MFD نسبت داده می شود [۵-۹]. بنابراین این نتایج نشان داد که تغییر در پیوند هیدروژنی نانوقطرات حاوی رودامین بی تابعی از MFD منجر به تغییر در رفتار اسپکتروسکوپی رودامین بی درون نانومایسلها می شود [۵-۹].



- [14] J. Eastoe, R. K. Heenan, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 3, 487-492, (1994).
- [15] A. M. Khan, F. Shafiq, S. A. Khan, S. Ali, B. Ismail, A. S. Hakeem, A. Rahdar, M. F. Nazar, M. Sayed, A. R. Khan, Journal of Molecular Liquids, 673-680, (2019).
- [16] A. Rahdar, Nanomedicine Research Journal, 4, 206-218, (2019).
- [17] A. Rahdar, M. Almasi-Kashi, Journal of Nanostructures, 2, 202-208, (2018).
- [18] A. Rahdar, P. Taboada, M. R. Hajinezhad, M. Barani, H. Beyzaei, Journal of Molecular Liquids, 624-630,).2019(
- [19] S. Alehyen, F. Bensejjay, M. El Achouri, L. Pérez, M. R. Infante, Journal of surfactants and detergents, 2, 225-231, (2010).
- [2] R. Zana, CRC press, Dynamics of surfactant self-assemblies: micelles, microemulsions, vesicles and lyotropic phases, (2005).
- [3] J. Sjoblom, crc press, Emulsions and emulsion stability: Surfactant science series/61, (2005).
- [4] C. Stubenrauch, Wiley, Microemulsions: background, new concepts, applications, perspectives, (2009).
- [5] A. Rahdar, M. Almasi-Kashi, N. Mohamed, Journal of Molecular Liquids, 1264-1269, (2016).
- [6] A. Rahdar, M. Almasi-Kashi, Journal of Molecular Structure, 257-262, (2017).
- [7] A. Rahdar, M. Almasi-Kashi, M. Aliahmad, Journal of Molecular Liquids, 398-402, (2017).
- [8] A. Rahdar, M. Almasi-Kashi, Journal of Molecular Liquids, 220, 395-403, (2016).
- [9] A. Rahdar, M. Almasi-Kashi, A. M. Khan, M. Aliahmad, A. Salimi, M. Guettari, H. E. G. Kohne, Journal of Molecular Liquids, 506-513, (2018).
- [10] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, Wiley-VCH, Molecular Fluorescence, Principles and Applications, (2012).
- [11] A. Rahdar, H. Najafi-Ashtiani, E. Sanchooli, Journal of Molecular Structure, 821-827, (2019).
- [12] T. Bayraktutan, K. Meral, Y. Onganer, Journal of Luminescence, 925-929, (2014).
- [13] A. Rahdar, M. Aliahmad, A. M. Kor, D. Sahoo, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 165-170, (2019).