

سنتز و مطالعه فوتوفیزیکی نانومایسلهای معکوس حامل ماده رنگزا

عادلہ مرادی کر^۱، موسیٰ علی احمد^{۲*}، عباس رهدار^۲

- ۱- کارشناس ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران، صندوق پستی: ۹۸۱۶۷۴۵۷۸۵
 - ۲- دانشیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران، صندوق پستی: ۹۸۱۶۷۴۵۷۸۵
 - ۳- استادیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زابل، زابل، ایران، صندوق پستی: ۹۸۶۱۵-۵۳۸
- تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۶/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۹/۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۶/۳۰

چکیده

برای مطالعه فوتوفیزیکی نانومایسلهای حامل ماده رنگزا بنفش بلوری با استفاده از میکروامولسیون آب در روغن در نسبت مولی آب به ماده فعال سطح ۱۰ ($W = 10$) و مقادیر کسر جرمی مختلف نانو قطرات آب (MFD) از روش‌های طیف‌سنجی استفاده شد. نتایج طیف‌سنجی نشان داد که در غلظت $0.002 M$ ماده رنگزا طیف جذب نمونه‌ها از قانون بیر-لامبرت منحرف شد. شدت نشر ماده رنگزا در میکروامولسیون AOT در غلظت بالای مولکول‌های ماده رنگزا کاهش یافته و انتقال به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر (جابجایی آبی) در بیشینه طول موج فلورسانس مشاهده شد. جابجایی استوکس ماده رنگزا در نانوقطرات تابعی از کسر جرمی نانوقطره در غلظت $0.002 M$ کاهش یافته و در غلظت $0.0003125 M$ رفتار کاملاً منظمی ندارد. عامل قطبیت برای مولکول‌های ماده رنگزا در غلظت بالا اغلب کاهش یافته اما در غلظت‌های پایین عموماً ثابت مانده است. نسبت گشتاور دو قطبی حالت پایه به حالت برانگیخته ماده رنگزا در غلظت بالا کاهش یافته است ولی برای غلظت پایین اغلب افزایش نشان داد.

واژه‌های کلیدی: میکروامولسیون، ماده رنگزا، بنفش بلوری، طیف‌سنجی، جابجایی استوکس.

Synthesis and Photophysical Study of Reverse Nano-Micelles Containing Dye

A. Moradi Kor¹, M. Aliahmad^{*1}, A. Rahdar²

- 1- University of Sistan and Baluchestan, Faculty of Basic Sciences, Department of Physics, P. O. Box: 9816745785, Zahedan, Iran,
- 2- Faculty Member, Zabol University, Faculty of Basic Sciences, Physics Department, P. O. Box: 98615-538, Zabol, Iran.

Received: 06-09-2018

Accepted: 25-11-2019

Available online: 20-09-2020

Abstract

Photophysics of nano-micelles containing crystal violet dye using water-in-oil microemulsion at molar ratio of water- to-surfactant of 10 ($W = 10$) and different values of mass fraction of water nano-droplets (MFD) by means of spectroscopy was studied. Spectroscopy results showed that in 0.002 concentrations of crystal violet within the microemulsion system, the absorption spectrum of dye was deviated from the Beer's law. The fluorescence emission intensity of the dye at high concentrations of the molecules dye within the AOT microemulsion decreased. The Stokes shift of dye at 0.002 concentrations within the AOT nano-droplet decreased and at 0.0003125 concentrations, behavior of fluorescence was not regular. The polarity parameter ($E_T(30)$) for dye molecules at high concentrations often indicated a decrease, while in lower concentrations of dye, it generally remained constant. The ratio of the dipole moment ground state to the excited state of dye at high concentration decreased but for the low concentration, it often increased. *J. Color Sci. Tech.* 14(2020), 191-202©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Microemulsion, Dye, Crystal Violet, Spectroscopy, Stokes Shift.

۱- مقدمه

عنوان اصول شیمی مواد رنگزای جدید^۵ منتشر کرد. در سال‌های بعد نیز برند آیشرت شیمی‌دان آلمانی نظریه شیمیایی رنگ و کاربردهای آن را گسترش داد [۸].

امروزه مواد رنگزای مصنوعی به طور گسترده در صنایع مختلف مانند کاغذ، چرم، پارچه، غذا، لوازم آرایشی و صنایع دارویی استفاده می‌شود. هر ساله هزاران تن از این ترکیبات به طور مداوم وارد محیط زیست می‌شوند. بنفش بلوری^۵ (CV) ماده رنگزا کاتیونی تری فنیل متان است که در آب حل می‌شود و در سراسر جهان به عنوان قارچ‌کش، ضدانگل و ضدعفونی کننده در پرورش آبزی استفاده می‌شود [۹]. در آزمایشگاه، محلول‌های حاوی CV و فرمالین اغلب برای درست کردن و رنگ‌آمیزی سلول‌های رشد در کشت بافت به‌طور هم‌زمان، برای حفظ آن‌ها و ایجاد مشاهده آسان آن‌ها استفاده می‌شود، زیرا که بیش‌تر سلول‌ها بی‌رنگ هستند. هم‌چنین گاهی اوقات به عنوان یک راه ارزان برای نشانه‌گذاری شناسایی بر روی موش‌های آزمایشگاهی استفاده می‌شود. از آن‌جائیکه بسیاری از نژادهای موش‌های آزمایشگاهی زال هستند، رنگ بنفش بر روی پوست آن‌ها برای چند هفته باقی می‌ماند [۱۰]. اضافه کردن حلال‌های قطبی به محلول‌های غیرقطبی CV موجب تغییرات چشم‌گیر در طیف جذب قابل مشاهده می‌شود. تغییرات مشاهده شده در رابطه با CV موجود به عنوان یک جفت یون در محلول‌های غیرقطبی و به عنوان یون مقید در محلول‌های قطبی در سال ۱۹۸۱ به وسیله کورپی تومولا^۶ و همکارانش توضیح داده شده است. نتایج بررسی آنان نشان داد که طیف CV در محلول‌های تولوئن و استن، در یک محدوده دمایی وسیع تقریباً بدون تغییر می‌ماند. با این حال در متانل، مولفه طول موج کوتاه جذب در ناحیه مرئی، با کاهش درجه حرارت، از بین می‌رود. رفتار طیفی در محلول‌های الکلی نشان می‌دهد که کاهش تعادل محلول حلال در اطراف ماده رنگزا کاتیونی به علت افزایش خود-تجمعی مولکول‌های حلال به عنوان دما کاهش می‌یابد [۱۱]. جذب CV در یک نمونه از محلول‌های آبی و یک نمونه از میکروامولسیون‌های سدیم بیس (۲-اتیل هگزیل) سولفوسوکیانات (AOT) / ایزوکتان / آب در سال ۲۰۰۴ به وسیله هائو^۷ و همکارانش تعیین شده است. مدل‌های وابستگی برای تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی برای به دست آوردن ثابت‌های اتصال CV و AOT در دو تحقیق فوق استفاده شده است. نتایج آنان نشان داد که در حدود ۵۷٪، CV با AOT در میکروامولسیون‌های AOT / ایزوکتان / آب همراه است، که سرعت واکنش محوشدگی قلیایی CV در میکروامولسیون را کاهش می‌دهد [۱۲]. تشکیل جفت یون به طور مثبت باردار شده ماده رنگزای CV در مایسل‌های معکوس سدیم

میکروامولسیون‌ها از مخلوط مایع همسان‌گرد شامل روغن، ماده فعال سطح و آب تشکیل شده‌اند. میکروامولسیون‌ها به دلیل داشتن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ویژه مانند اندازه نانومتری، شفافیت، پایداری ترمودینامیکی، آماده‌سازی آسان و گرانروی کم، توجه کافی را به خود جلب کرده‌اند [۱]. میکروامولسیون‌ها به سه دسته آب در روغن، روغن در آب و هم پیوسته تقسیم می‌شوند [۱]. در سیستم‌های میکروامولسیون روغن در آب^۱، آب به عنوان فاز پیوسته و روغن به عنوان فاز پراکنده (نانوقطره روغن) می‌باشد، در سیستم‌های میکروامولسیون آب در روغن^۲ یا همان سیستم‌های مایسل معکوس، روغن به عنوان فاز پیوسته و آب به عنوان فاز پراکنده (نانوقطره آب) می‌باشد و در میکروامولسیون هم پیوسته^۳ یک سیستم میکروامولسیون آب و روغن بوده که در آن آب و روغن به یک میزان به کار رفته است [۱]. مواد فعال سطح در میکروامولسیون به دلیل خاصیت کاهش کشش بین سطحی بین دو فاز آب و روغن به مواد فعال سطحی مشهورند [۱]. در سیستم میکروامولسیون آب در روغن، دنباله آب‌گریز ماده فعال سطح به سمت فاز پیوسته روغن و سر آبدوست آن به درون نانوقطرات آب جهت‌گیری کنند [۱]. روش پراکندگی دینامیکی نور^۴ (DLS) برای تعیین اندازه نانومتری نانومایسل‌های آب در روغن توسط محققان مختلف استفاده شده است [۷-۲]. براساس این مطالعات، در حالی که حوضچه داخلی در نانو قطرات میکروامولسیون ظرفیت حلالیت بالایی برای ترکیبات آب دوست یا آب‌گریز دارد، لایه بیرونی اطراف نانوقطرات (ماده فعال سطح) نیز نقش مهمی در حفاظت از سیستم در برابر تغییرات محیطی ایفا می‌کند. این قابلیت میکروامولسیون‌ها، کاربرد آن‌ها را در حوزه‌های مختلف علم از مواد پیشرفته تا کاربرد بتن افزایش می‌دهد. به عنوان مثال، میکروامولسیون‌ها به عنوان حامل‌های رساننده برای مواد غذایی مختلف و داروهای فعال زیستی شناخته می‌شوند. علاوه بر این، میکروامولسیون‌های با پتانسیل نانومتری به عنوان میکرو راکتور برای بهبود کارایی واکنش‌های آنزیمی و شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. نانو موادهای فلورسنت به عنوان پروب‌سنجش برای بررسی مواد تشکیل دهنده زیستی در شرایط برون تن و درون تن، تحویل مواد مغذی، هدف‌گیری دارو و تصویربرداری تشخیصی، تبدیل به یک زمینه مهم تحقیقاتی شده‌اند [۱]. در سال ۱۸۷۶ ویت اولین نظریه جامع رنگ با عنوان "نظریه گروه رنگ‌سازها و رنگ‌پارها" را منتشر کرد. نیم قرن بعد کونیک خلاصه‌ای با عنوان "مفهوم مواد رنگزای پلی متینی و فرمول‌بندی عمومی مواد رنگزای ناشی از آن را به

- 1- Oil-in-Water
- 2- Water-in-Oil
- 3- Bicontinuous
- 4- Dynamic light scattering

5- Crystal Violet
6- Korppi-Tommola
7- Hao

کسر جرمی مختلف نانو قطرات آب (MFD) مطالعه‌ای گزارش نشده است که در پژوهش حاضر به آن پرداخته شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و وسایل

ماده رنگزای CV با فرمول شیمیایی $C_{25}H_{30}ClN_3$ و جرم مولی 407.99 g/mol (خلوص ۹۹٪) و روغن n-هگزان با فرمول شیمیایی $CH_3(CH_2)_4CH_3$ و جرم مولی 86.18 g/mol (خلوص ۹۵٪) از شرکت مرک آلمان خریداری شد. ماده فعال سطح مورد استفاده نیز سدیم بیس (۲- اتیل هگزیل) سولفوسوکسینات یا همان AOT با فرمول شیمیایی $Na^+SO_3^-C_{20}H_{37}O_4$ و جرم مولی 444.56 g/mol (خلوص ۹۹٪) از شرکت سیگما آلد ریچ آلمان خریداری شد.

طیف فرابنفش - مرئی (UV-Vis) نمونه‌ها به وسیله دستگاه طیف‌سنج شرکت MECASYS مدل OPTIZEN2120UV plus، طیف‌های فلورسانس به وسیله دستگاه طیف‌سنجی فلورسانس مدل Carry Eclipse ساخت شرکت VARIAN و طیف‌گیری زیرقرمز نمونه‌ها با دستگاه FT-IR مدل Perkin Elmer Spectrum Two انجام شد.

۲-۲- روش آماده‌سازی نمونه‌ها

برای شروع کار ابتدا ظروف مورد نیاز شامل بشر، تشتک شیشه‌ای، پیپت، پیست و غیره با آب و سپس با استن شستشو داده شده و خشک شد. با استفاده از ترازو با دقت سه رقم اعشار و تشتک شیشه‌ای مقدار جرم مورد نیاز از ماده رنگزا اندازه‌گیری شده و به آب دوبار تقطیر اضافه شد و به این طریق غلظت مورد نظر از ماده رنگزا تهیه شد. مقدار مورد نیاز از ماده فعال سطح نیز اندازه‌گیری شد و به ظرف شیشه‌ای مورد نظر برای تهیه محلول منتقل شده و بعد مقدار مورد نیاز از روغن هگزان به ماده فعال سطح اضافه گردید و محلول حاصل تا حل شدن کامل ماده فعال سطح تکان داده شد و مقدار مورد نظر از مخلوط ماده رنگزا و آب دوبار تقطیر که قبلاً تهیه شده بود با استفاده از ترازو وزن شد و به مخلوط روغن و ماده فعال سطح اضافه شد و نمونه به دست آمده آن قدر تکان داده شد تا محلول حاصل کاملاً یکنواخت و شفاف شود. به همین روش میکرومولسیون در غلظت‌های گوناگون و مقادیر مختلف W و MFD تهیه شد.

در این تحقیق، برای تهیه نمونه‌ها از نسبت ضریب مولاریته مولکول‌های آب به ماده فعال سطح، رابطه ۱ و کسر جرمی نانوقطره، رابطه ۲ استفاده شد [۲].

$$w = \frac{[H_2O]}{[surf]} \quad (1)$$

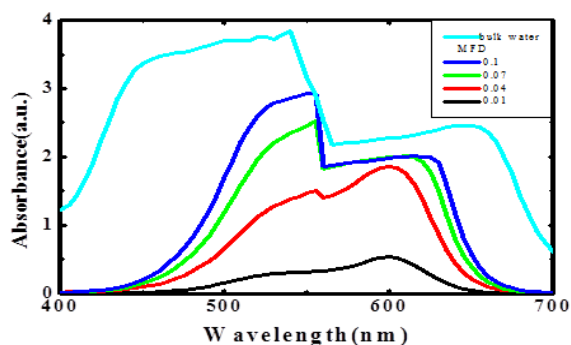
$$MFD = \frac{m_{droplet}}{m_{total}} = \frac{m_{surf} + m_{H_2O}}{m_{surf} + m_{H_2O} + m_{oil}} \quad (2)$$

بیس (۲- اتیل هگزیل) سولفوسوکسینات با استفاده از چندین روش ساختاری و طیفی و با استفاده از محاسبات شیمیایی کوانتوم توسط اولیویرا^۱ و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت. اندازه و شکل مایسل‌های معکوس AOT در حضور CV با پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک بررسی شد و نشان داد که CV به طور قابل توجهی ساختار مایسل‌های معکوس را تغییر نمی‌دهد [۱۳].

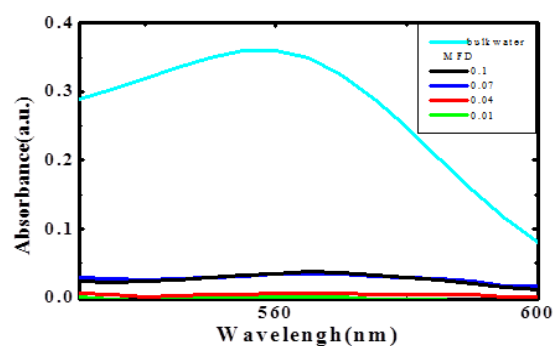
در سال‌های ۲۰۱۶ و ۲۰۱۷ رهدار و همکارانش خواص طیفی ماده رنگزا رودامین ب^۲ (RB) را در نانو قطرات آب در مقادیر مختلف نسبت مولی آب به ماده فعال سطح AOT بررسی کردند [۳، ۴]. با توجه به مطالعه دینامیکی نانوقطرات حامل رودامین ب با استفاده از روش DLS، نتایج آزمایش‌های آن‌ها نشان داد که برای نانو قطرات حامل بیش‌ترین غلظت ماده رنگزا ضریب نشست کاهش و اندازه هیدرودینامیکی آن‌ها افزایش می‌یابد در حالی که برای نانو قطرات حامل کم‌ترین غلظت ماده رنگزا ضریب نشست افزایش و اندازه هیدرودینامیکی کاهش یافته است. در کار این محققان، اندازه نانومتری نانومایسل‌ها حاوی ماده رنگزا با استفاده از دستگاه DLS تعیین شد. نتایج مطالعه طیف‌سنجی جذب و فلورسانس ماده رنگزا رودامین ب در بالاترین غلظت ماده رنگزا درون نانومایسل‌ها نشان داد که طیف جذب ماده رنگزا به سمت طول موج‌های کوچک‌تر جا به جا شده است و هم چنین کاهش شدت در فلورسانس ماده رنگزا تابعی از نسبت جرمی نانو قطره را نشان داد در حالی که برای پایین‌ترین غلظت ماده رنگزا در پژوهش آنان نتایج برعکس بود [۱۳-۴۰]. در پژوهش حاضر، خواص طیف‌سنجی ماده رنگزا CV در دو غلظت بالا و پایین ماده رنگزا (0.0003125 M و 0.002) در آب حجمی و میکرومولسیون آب در روغن با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis)، فلورسانس (Fluorescence) و زیر قرمز (FT-IR) بررسی شد و در ادامه pH نمونه‌های میکرومولسیون تهیه شده و آب حجمی شامل ماده رنگزا CV در دمای اتاق اندازه‌گیری شد که در ادامه کار نتایج بیان شده است. لازم به یادآوری است که در کارهای انجام شده توسط دیگران مبنی بر ماده رنگزای CV، طیف‌سنجی این ترکیبات فقط در محلول‌های آبی، محلول‌های آبی و ماده فعال سطح و میکرومولسیون‌های آب در روغن در مقادیر مختلف مولاریته مولکول‌های آب به ماده فعال سطح (مقادیر مختلف W) مطالعه شده است [۲۰، ۱۲].

تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر طیف‌سنجی این ماده رنگزای بنفش بلوری درون میکرومولسیون آب در روغن در مولاریته مولکول‌های آب به ماده فعال سطح با مقدار ثابت ۱۰ و در مقادیر

1- Oliveira
2- Rhodamine B



شکل ۱: نمودار شدت جذب بر حسب طول موج برای ماده رنگزای CV در غلظت ۰,۰۰۲ در میکرومولسیون با روغن هگزان و $w = 10$ ، به ترتیب از بالا به پایین در آب حجمی (bulk water) و (MFD = ۰,۱-۰,۰۷-۰,۰۴-۰,۰۱).



شکل ۲: نمودار شدت جذب بر حسب طول موج برای ماده رنگزای CV در غلظت ۰,۰۰۰۳۱۲۵ در میکرومولسیون با روغن هگزان و $w = 10$ ، به ترتیب از بالا به پایین در آب حجمی (bulk water) و (MFD = ۰,۱-۰,۰۷-۰,۰۴-۰,۰۱).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- طیفسنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis)

طیف‌های مربوط به جذب تابش فرابنفش - مرئی و فلورسانس به صورت تابعی از طول موج با مقدار ضریب مولاریته $w = 10$ با غلظت‌های ۰,۰۰۲ و ۰,۰۰۰۳۱۲۵ M در MFDهای مختلف تهیه شده با روغن هگزان و آب دوبار تقطیر برای ماده رنگزای CV در سیستم میکرومولسیونی و آب حجمی به ترتیب در شکل‌های ۱-۴ نشان داده شده است.

همان‌طور که از نمودار و جدول ۱ واضح است در شدت و طول موج جذب ماده رنگزای CV در نمونه‌های میکرومولسیونی نسبت به آب حجمی کاهش طول موج یا جابجایی آبی رخ داده است. در نمونه‌های میکرومولسیونی نیز از MFD=۰,۰۱ تا ۰,۱ افزایش در شدت و طول موج جذبی ماده رنگزا یا جابجایی قرمز اتفاق افتاده است.

باتوجه به نمودار ۲ به ترتیب یک کاهش در شدت جذب و افزایش در طول موج جذب ماده رنگزای CV در نمونه‌های میکرومولسیونی نسبت به آب حجمی رخ داده است. در نمونه‌های میکرومولسیونی نیز از MFD = ۰,۰۱ تا ۰,۱ شدت جذب ماده رنگزا افزایش یافته است و طول موج جذب ماده رنگزا نیز از MFD = ۰,۰۱ تا ۰,۱ تقریباً ثابت باقی مانده است.

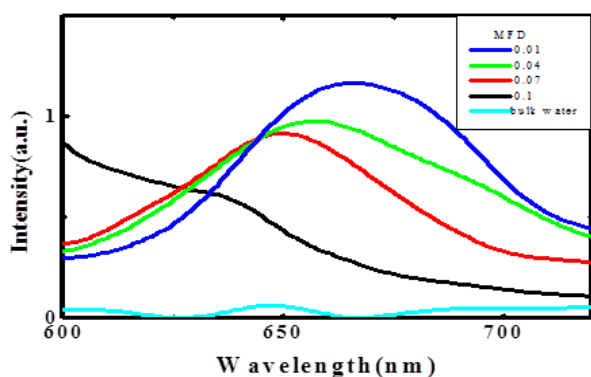
جدول ۱: مقایسه بیشینه شدت و طول موج جذبی ماده رنگزای CV در آب حجمی و میکرومولسیون آب/hexane/AOT در $W = 10$ و غلظت ۰,۰۰۲ M.

MFD=۰,۱	MFD=۰,۰۷	MFD=۰,۰۴	MFD=۰,۰۱	آب حجمی	
۱,۹۹۲	۱,۹۹۲	۱,۸۵۵	۰,۵۴۳	۲,۴۶۲	شدت (a.u.)
۶۲۲,۹۴۷	۶۱۵,۲۹۷	۵۹۹,۴۳۵	۵۹۸,۸۷۱	۶۴۹,۱۵۳	طول موج (nm)

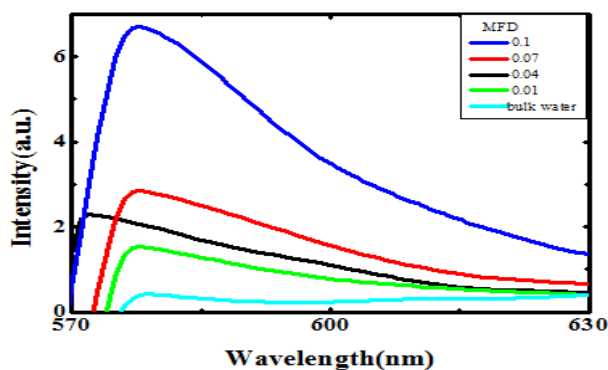
جدول ۲: مقایسه بیشینه شدت و طول موج جذبی ماده رنگزای CV در آب حجمی و میکرومولسیون آب/hexane/AOT در $W = 10$ و غلظت ۰,۰۰۰۳۱۲۵ M.

MFD=۰,۱	MFD=۰,۰۷	MFD=۰,۰۴	MFD=۰,۰۱	آب حجمی	
۰,۰۳۸	۰,۰۳۶	۰,۰۰۷	۰,۰۰۳	۰,۳۵۹	شدت (a.u.)
۵۶۵,۹۳۵	۵۶۵,۹۳۵	۵۶۵,۷۴۷	۵۶۵,۵۴۰	۵۶۰,۱۱۴	طول موج (nm)

همان طور که از شکل های بالا دیده می شود، میزان پهن شدگی طیف جذبی ماده رنگزا به تدریج با کاهش غلظت ماده رنگزا در فاز حجمی (bulk) آب کاهش یافته است و انتقال به سمت طول موج های بلندتر (جابجایی قرمز) در طیف جذبی ماده رنگزای Crystal Violet در غلظت 0.002 M ماده رنگزا به کلوخه ای شدن مولکول های ماده رنگزای CV به دلیل افزایش غلظت ماده رنگزا در آب نسبت داده شده بود. از سوی دیگر، کلوخه ای شدن ماده رنگزا به تغییر در شکل مولکولی ماده رنگزای CV به دلیل افزایش غلظت ماده رنگزا در آب حجمی وابسته است [۱۳-۱۰]. همان طور که در شکل های بالا نشان داده شده است، طیف جذب ماده رنگزای CV در مایسل های AOT در غلظت بالا از قانون بیر - لامبرت در MFD های بزرگ تر منحرف شد، در حالی که در غلظت پایین ماده رنگزا، طیف جذب ماده رنگزای CV نشان دهنده رفتار خطی با MFD است. پهن شدگی طیف جذب و انحراف از قانون بیر ماده رنگزا در غلظت بالا با MFD به کلوخه ای شدن مولکول های ماده رنگزای درون مایسل های معکوس AOT و خود جذبی مولکول های ماده رنگزا نسبت داده شد [۱۰]. با استفاده از روش UV/Vis، می توان نتیجه گرفت که شکل و موقعیت طیف جذب ماده رنگزای CV با تغییر محیط های مختلف ماده رنگزا از آب حجمی به مایسل معکوس AOT و با تغییر مقدار MFD و غلظت ماده رنگزا در مایسل معکوس تحت تاثیر قرار می گیرد. این مشاهدات به تغییر در محیط اطراف ماده رنگزا در آب حجمی نسبت به مایسل های معکوس AOT و تغییر در مقدار روغن و غلظت ماده رنگزا در میکروامولسیون معکوس AOT نسبت داده شد [۱۱].



شکل ۳: نمودار شدت نشر بر حسب طول موج برای ماده رنگزای CV در غلظت 0.002 M در میکروامولسیون با روغن هگزان و $w = 10$ ، به ترتیب از بالا به پایین در $(0.1, 0.07, 0.04, 0.01)$ (MFD) و آب حجمی (bulk water).



شکل ۴: نمودار شدت نشر بر حسب طول موج برای ماده رنگزای CV در غلظت 0.002 M در میکروامولسیون با روغن هگزان و $w = 10$ ، به ترتیب از بالا به پایین در $(0.1, 0.07, 0.04, 0.01)$ (MFD) و آب حجمی (bulk water).

جدول ۳: مقایسه بیشینه شدت و طول موج نشر ماده رنگزای CV در آب حجمی و میکروامولسیون آب/hexane در $W = 10$ و غلظت 0.002 M .

MFD=0.1	MFD=0.07	MFD=0.04	MFD=0.01	آب حجمی	
0.607	0.915	0.978	1.169	0.064	شدت (a.u.)
634.984	649.404	656.827	665.780	646.996	طول موج (nm)

جدول ۴: مقایسه بیشینه شدت و طول موج نشر ماده رنگزای CV در آب حجمی و میکرومولسیون آب/hexane/AOT در $W = 10$ و غلظت $0.0003125 M$.

MFD= 0.1	MFD= 0.07	MFD= 0.04	MFD= 0.01	آب حجمی	
۱,۵۳۶	۲,۲۸۱	۲,۸۵۸	۶,۷۰۶	۰,۴۱۹	شدت (a.u.)
۵۷۸,۰۰۳	۵۷۲,۲۸۵	۵۷۷,۷۰۱	۵۷۷,۷۰۱	۵۷۸,۷۸۴	طول موج (nm)

$$E_T(30)(KCal.mol^{-1}) = hcN_A v_{max} = \frac{28591}{\lambda_{max}} \quad (3)$$

که h ثابت پلانک، c سرعت نور، N_A ثابت آووگادرو، v_{max} عدد موج (cm^{-1}) و λ_{max} بیشینه طول موج جذب (nm) در ناحیه نزدیک فرابنفش - مرئی می‌باشند [۱۵].

مطابق با رابطه‌ها و فرض‌های لیپرت و با استفاده از نظریه اختلال مرتبه دوم مکانیک کوانتومی رابطه‌های زیر برای جابه‌جایی بیشینه فرکانس جذبی (ν_a) و فلورسانسی (ν_f) با واحد عدد موجی بر سانتی‌متر در حلال‌های مختلف با n و ϵ متفاوت به دست می‌آید [۱۶، ۶-۲].

$$\nu_a - \nu_f = m_1 f(\epsilon, n) + const \quad (4)$$

$$\nu_a + \nu_f = -m_2 [f(\epsilon, n) + 2g(n)] \quad (5)$$

$$f(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 1} ((\epsilon - 1/\epsilon + 2) - (n^2 - 1/n^2 + 2)) \quad (6)$$

$$g(n) = (3/2) \left(\frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2} \right) \quad (7)$$

$$\mu_g / \mu_e = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \quad (8)$$

در این مطالعه، تغییرات دینامیکی (ϵ) و تغییرات ضریب شکست (n) مایسل‌های AOT، ناچیز است، زیرا نوع فاز حجمی و پراکنده (روغن) در مایسل‌های AOT تغییر نمی‌کند (فاز حجمی برای تمام نمونه‌ها و در هر دو غلظت یکسان و شامل روغن هگزان بوده است).

1- Quenching

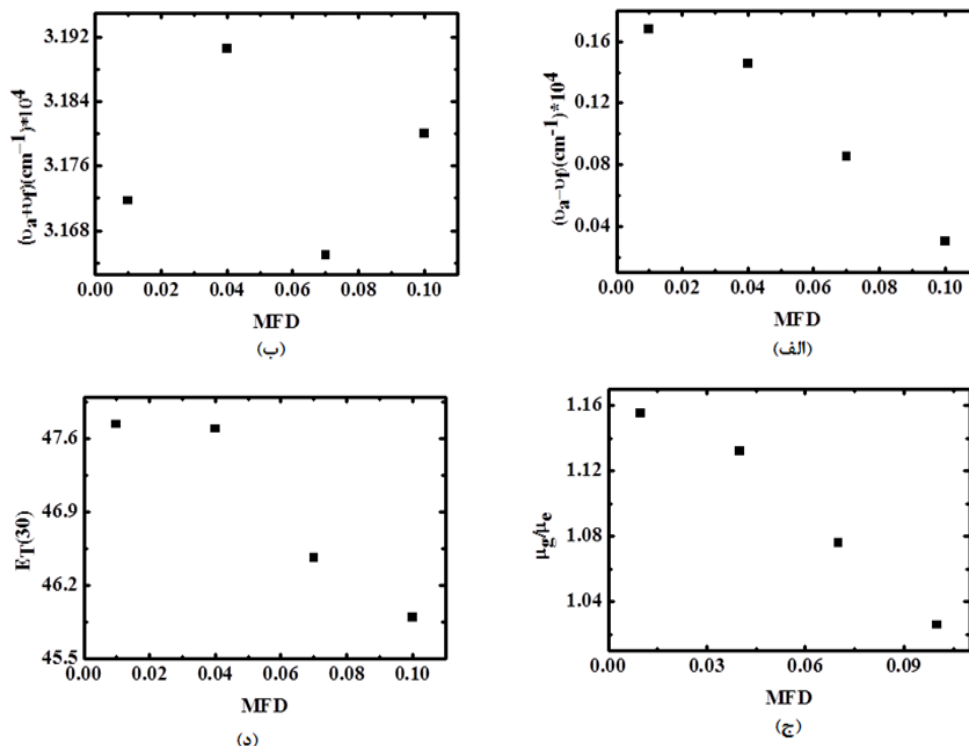
جدول ۵: محاسبه قطبیت، جابه‌جایی استوکس و گشتاور دو قطبی حالت پایه به حالت برانگیخته ماده رنگزای CV در $W = 10$ و غلظت $0.002 M$.

$E_T(30)$	μ_g/μ_e	m_2	m_1	$(\nu_a + \nu_f) \times 10^4$	$(\nu_a - \nu_f) \times 10^4$	MFD
۴۷,۷۴۱۵	۱,۱۵۵۲	۱۸,۷۲۲۱	۱,۳۴۸۴	۳,۱۷۱۷	۰,۱۶۷۸	۰,۰۱
۴۷,۶۹۶۵	۱,۱۳۲۵	۱۸,۸۳۳۵	۱,۱۷۰۹	۳,۱۹۰۶	۰,۱۴۵۷	۰,۰۴
۴۶,۴۶۶۹	۱,۰۷۶۱	۱۸,۶۸۲۴	۰,۶۸۵۴	۳,۱۶۵۰	۰,۰۸۵۳	۰,۰۷
۴۵,۸۹۶۳	۱,۰۲۶۳۳	۱۸,۷۷۰۸	۰,۲۴۳۹	۳,۱۸۰۰	۰,۳۰۳۶	۰,۰۱
۴۴,۰۴۳۵۴	۱,۰۰۱۲۵	۱۸,۱۹۴۰	۰,۰۱۱۳۲	۳,۰۸۲۳	۰,۰۰۱۴۱	آب حجمی

همان‌طور که از شکل‌های بالا واضح است شدت نشر ماده رنگزای CV در غلظت‌های مذکور در نمونه‌های میکرومولسیونی شامل ماده رنگزا نسبت به آب حجمی افزایش یافته و شدت نشر ماده رنگزای CV در غلظت‌های بالای ماده رنگزا کم‌تر از شدت نشر آن در مقادیر غلظت کم ماده رنگزا است. یک دلیل برای کاهش شدت فلورسانس ماده رنگزا در غلظت بالا با MFD در مایسل‌های AOT، تجمع و کلوخه‌ای شدن مولکول‌های ماده رنگزا به علت تعامل $\pi-\pi$ است و دلیل دیگر آن نتیجه‌ای از پدیده خاموشی^۱ است [۱۲]. جابه‌جایی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر (جابه‌جایی آبی) و یا طول موج‌های بلندتر (جابه‌جایی قرمز) ماده رنگزا در مایسل‌های معکوس AOT در مقایسه با فاز حجمی آب نشان داد که محیط اطراف مولکول‌های ماده رنگزا در مایسل‌های AOT متفاوت از آب حجمی است [۱۳]. به علاوه، این مقدار تغییرات در طول موج جذب و فلورسانس ماده رنگزای CV با MFD در مایسل‌های معکوس AOT به تفاوت در گشتاور دو قطبی حالت پایه ماده رنگزا از گشتاور دو قطبی حالت برانگیخته آن (μ_g/μ_e) در مایسل‌های معکوس AOT نسبت داده شد [۱۳-۱۰ و ۲].

۳-۳- محاسبات و نمودارهای جابه‌جایی استوکس، قطبیت و گشتاور دو قطبی بر حسب MFD

مقادیر جابه‌جایی استوکس، قطبیت و گشتاور دو قطبی بر حسب MFD برای ماده رنگزای CV در میکرومولسیون‌ها بر اساس اصول نظری مربوطه و مقادیر تجربی جذب و فلورسانس محاسبه شد که در ادامه جدول‌ها و نمودارهای آن به تفکیک آورده شده است. قطبیت حلال $E_T(30)$ به عنوان انرژی انتقال الکترونیکی مولی ماده رنگزا تعریف می‌شود (رابطه ۳) [۱۴، ۱۵].



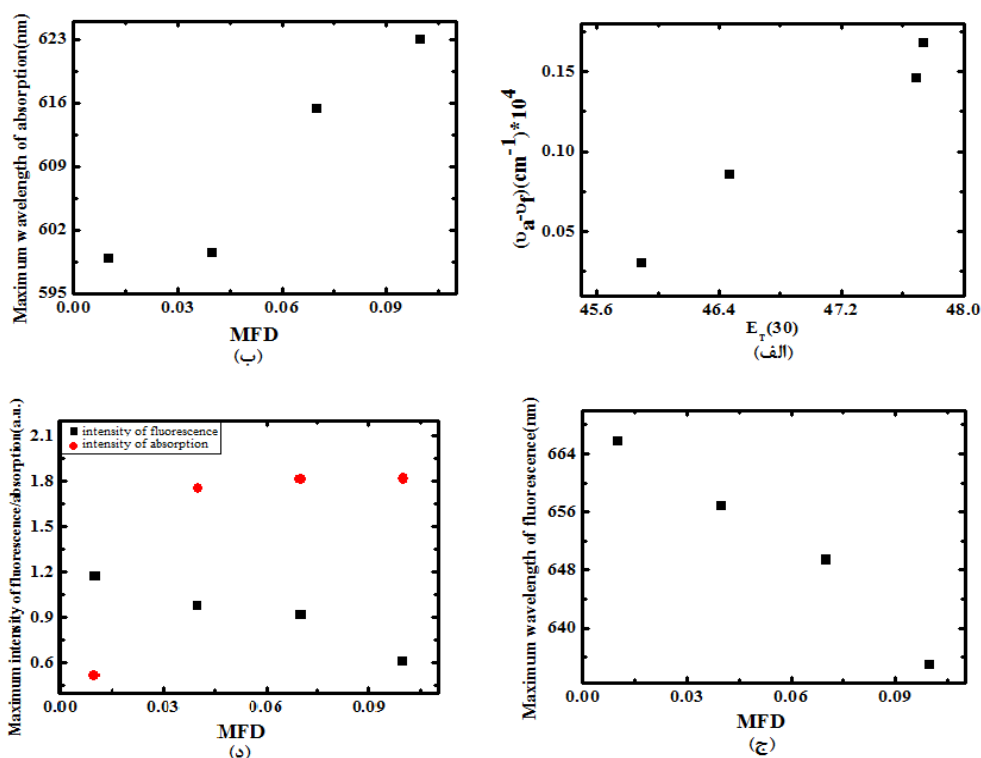
شکل ۵: نمودارهای شکل های (الف) تا (د) به ترتیب مربوط به نمودار جابه جایی استوکس $(v_a - v_r)$ ، $(v_a + v_r)$ ، نمودار گشتاور دو قطبی حالت پایه به حالت برانگیخته (μ_g/μ_e) و نمودار قطبیت $(E_T(30))$ بر حسب MFD برای ماده رنگزای CV در $W = 10$ و غلظت $0.002 M$.

با توجه به نمودارها، تغییرات جابه جایی استوکس بر حسب قطبیت و بیشینه طول موج جذب ماده رنگزای CV بر حسب MFD تقریباً مشابه هم بوده و هر دو رفتار افزایشی را نشان می دهند. بیشینه طول موج فلورسانس ماده رنگزا بر حسب MFD نیز رفتار منظمی داشته و از $MFD = 0.01$ تا 0.1 کاهش یافته است. بیشینه شدت جذب و نشر ماده رنگزا بر حسب MFD نیز رفتاری منظم و خلاف یکدیگر از خود نشان می دهند به گونه ای که شدت جذب ماده رنگزا بر حسب MFD از $MFD = 0.01$ تا 0.1 افزایش و شدت نشر ماده رنگزا نیز بر حسب MFD از $MFD = 0.01$ تا 0.1 رفتار کاهشی نشان می دهند.

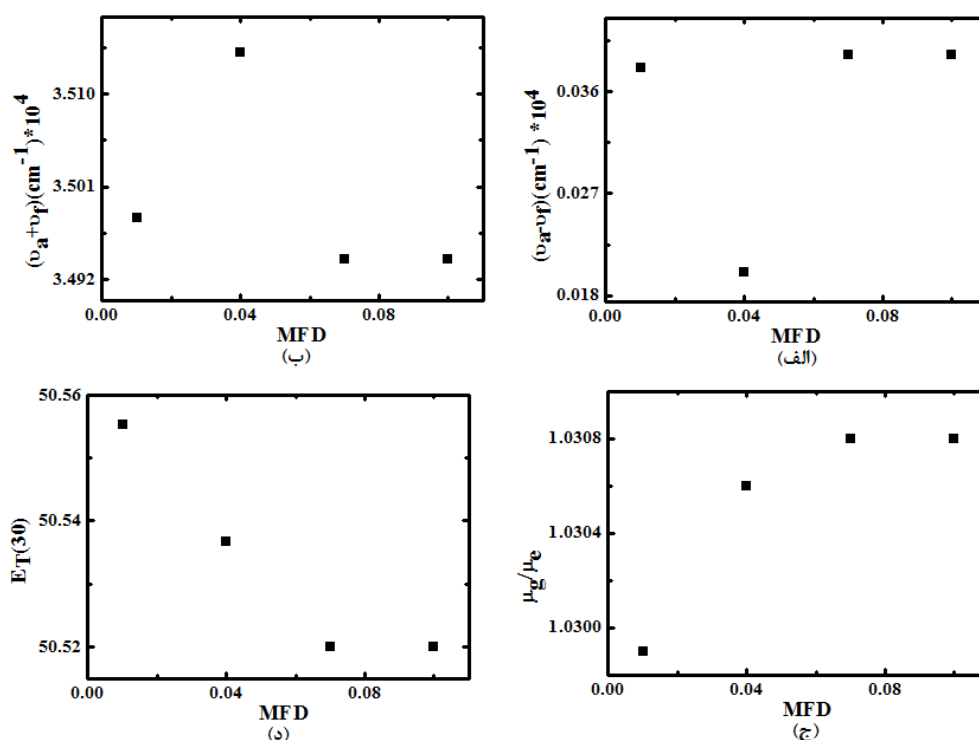
با توجه به جدول و نمودارهای بالا مشاهده می شود که تغییرات جابه جایی استوکس $(v_a - v_r)$ ، گشتاور دو قطبی حالت پایه به حالت برانگیخته (μ_g/μ_e) و قطبیت $(E_T(30))$ بر حسب MFD برای غلظت $0.002 M$ ماده رنگزای CV در نسبت مولاریته $W=10$ از $MFD = 0.01$ تا 0.1 کاهش یافته است. تغییرات $(v_a + v_r)$ بر حسب MFD نیز رفتار منظمی نداشته به طوری که از $MFD = 0.01$ تا 0.04 افزایش و از $MFD = 0.04$ تا 0.07 کاهش و سپس از 0.07 تا 0.1 نیز افزایش در تغییرات $(v_a + v_r)$ نمونه ها نسبت به کسر جرمی آنها مشاهده می شود.

جدول ۶: محاسبه قطبیت، جابه جایی استوکس و گشتاور دو قطبی حالت پایه به حالت برانگیخته ماده رنگزای CV در $W = 10$ و غلظت $0.0003125 M$.

$E_T(30)$	μ_g/μ_e	m_2	m_1	$(v_a + v_r) \times 10^4$	$(v_a - v_r) \times 10^4$	MFD
۵۰.۵۵۵۲	۱.۰۲۹۹	۲۰.۶۴۷	۰.۳۰۶۳	۳.۴۹۸	۰.۳۸۱	۰.۰۱
۵۰.۵۳۶۷	۱.۰۳۰۶	۲۰.۷۴۲	۰.۱۶۲۲	۳.۵۱۴	۰.۲۰۱	۰.۰۴
۵۰.۵۱۹۹	۱.۰۳۰۸	۲۰.۶۲	۰.۳۱۵۶	۳.۴۹۴	۰.۳۹۲	۰.۰۷
۵۰.۵۰۹۹	۱.۰۳۰۸	۲۰.۶۲	۰.۳۱۵۶	۳.۴۹۴	۰.۳۹۲	۰.۱
۵۱.۰۴۴۹۶	۱.۰۴۵۶	۲۰.۷۳۶۸	۰.۴۶۲۷	۳.۵۱۳۱	۰.۵۷۵	آب حجمی



شکل ۶: نمودارهای (الف) تا (د) به ترتیب مربوط به نمودار جابه‌جایی استوکس $(\nu_a - \nu_i)$ بر حسب قطبیت $(E_T(30))$ ، بیشینه طول موج جذب و فلورسانس و بیشینه شدت جذب و نشر ماده رنگزا بر حسب MFD برای ماده رنگزای CV در $W = 10$ و غلظت 0.002 M .



شکل ۷: نمودارهای شکل‌های (الف) تا (د) به ترتیب مربوط به نمودار جابه‌جایی استوکس $(\nu_a - \nu_i)$ ، $(\nu_a + \nu_i)$ ، نمودار گشتاور دو قطبی حالت پایه به حالت برانگیخته $(\mu\text{g}/\mu\text{e})$ و نمودار قطبیت $(E_T(30))$ بر حسب MFD برای ماده رنگزای CV در $W = 10$ و غلظت 0.00003125 M .

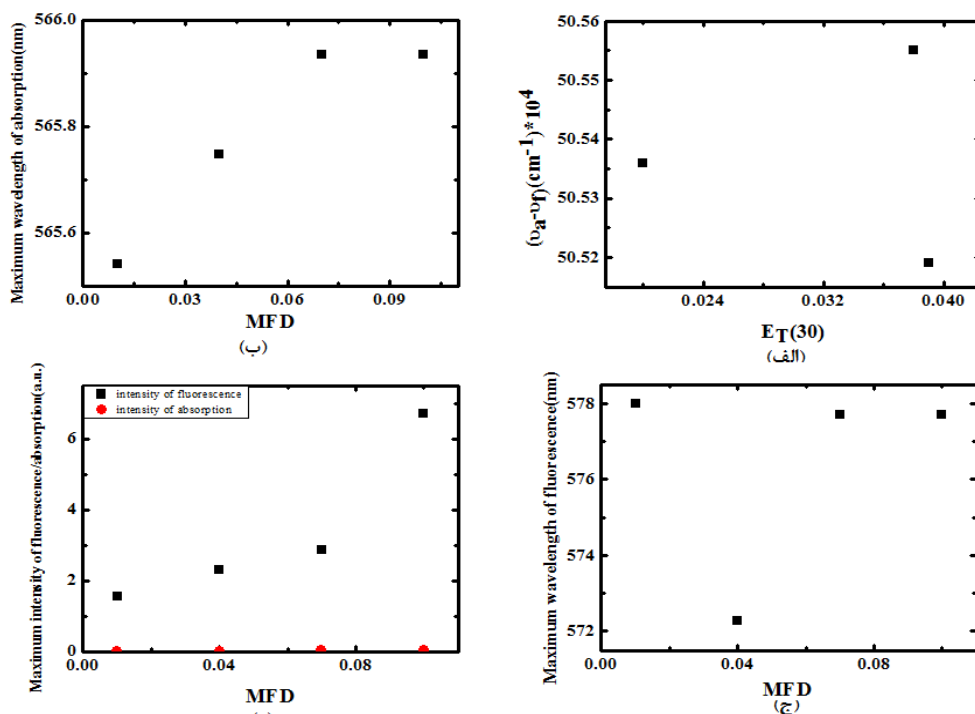
افزایش یافته است و از $MFD = 0.07$ تا 0.1 نیز ثابت مانده است. بیشینه شدت جذب ماده رنگزای CV بر حسب MFD در تمام نمونه‌ها تقریباً ثابت بوده و بیشینه شدت نشر ماده رنگزا بر حسب MFD نیز رفتار افزایشی از $MFD = 0.01$ تا 0.1 نشان می‌دهد.

افزایش قطبیت ($E_T(30)$) بر حسب MFD را می‌توان به افزایش برهم‌کنش‌های دو قطبی نسبت داد [۱۴، ۱۵]. تغییرات جابه‌جایی استوکس با MFD نیز به تغییر در گشتاور دو قطبی ماده رنگزا در حالت برانگیخته نسبت به حالت پایه آن به عنوان یک نتیجه از تغییر در قطبیت محیط، به دلیل تغییر در اندازه هیدرودینامیکی نانوقطرات آب در مایسل‌های معکوس AOT نسبت داده شد [۶-۲]. اگر اختلاف گشتاورهای دو قطبی حالت پایه و برانگیخته ماده رنگزا مثبت باشد (تقریباً در همه غلظت‌ها و نمونه‌های مورد آزمایش)، این به معنی قطبی‌تر بودن حالت برانگیخته ماده رنگزا نسبت به حالت پایه آن است. یک دلیل برای بالاتر بودن گشتاور حالت برانگیخته ماده رنگزا نسبت به حالت پایه آن را می‌توان انتقال بار درون مولکولی در حین تحریک آن دانست [۱۸، ۱۷].

با توجه به نمودار (الف) در شکل‌های ۶ و ۸ مشاهده می‌شود که شیب خط حاصله مثبت است یعنی حلال‌های قطبی حالت برانگیخته پایدارتر از حالت پایه است [۱۴].

با توجه به جدول و نمودارهای شکل بالا مشاهده می‌شود که تغییرات جابه‌جایی استوکس ($\nu_a - \nu_f$) بر حسب MFD برای غلظت $M = 0.0003125$ ماده رنگزای CV در نسبت مولاریته $W=10$ از $MFD = 0.01$ تا 0.04 کاهش و از 0.04 تا 0.07 افزایش یافته است، سپس از $MFD = 0.07$ تا 0.1 نیز ثابت باقی مانده است. تغییرات ($\nu_a + \nu_f$) بر حسب MFD نیز رفتاری خلاف رفتار تغییرات جابه‌جایی استوکس بر حسب MFD از خود نشان می‌دهد. گشتاور دو قطبی حالت پایه به حالت برانگیخته ($\mu g/\mu e$) بر حسب MFD از $MFD = 0.01$ تا 0.1 عموماً افزایش یافته است. تغییرات پارامتر قطبیت ($E_T(30)$) بر حسب MFD ماده رنگزا نیز از $MFD = 0.01$ تا 0.07 کاهش یافته و پس از آن از $MFD = 0.07$ تا 0.1 نیز ثابت باقی مانده است.

با توجه به جدول و نمودارها، تغییرات جابه‌جایی استوکس بر حسب پارامتر قطبیت برای ماده رنگزای CV از $MFD = 0.01$ تا 0.04 کاهش و از 0.04 تا 0.07 افزایش یافته است، سپس از $MFD = 0.07$ تا 0.1 نیز ثابت باقی مانده است. بیشینه طول موج جذب ماده رنگزا بر حسب MFD از $MFD = 0.01$ تا 0.07 افزایش یافته و از $MFD = 0.07$ تا 0.1 ثابت مانده است. بیشینه طول موج فلورسانس ماده رنگزا بر حسب MFD نیز از $MFD = 0.01$ تا 0.04 کاهش و از $MFD = 0.04$ تا 0.07



شکل ۸: نمودارهای (الف) تا (د) به ترتیب مربوط به نمودار جابه‌جایی استوکس ($\nu_a - \nu_f$) بر حسب قطبیت ($E_T(30)$), بیشینه طول موج جذب و فلورسانس و حداکثر شدت جذب و نشر ماده رنگزا بر حسب MFD برای ماده رنگزای CV در $W = 10$ و غلظت $M = 0.0003125$.

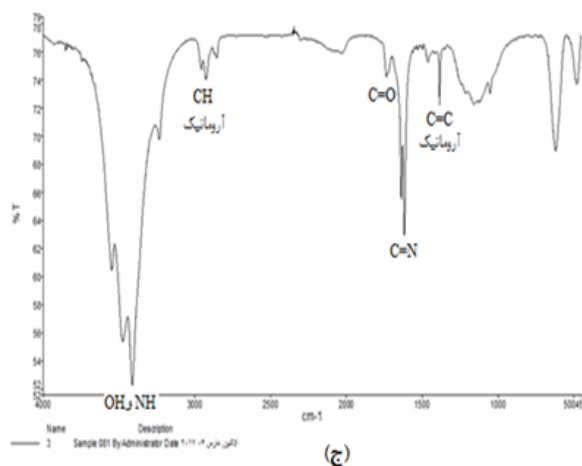
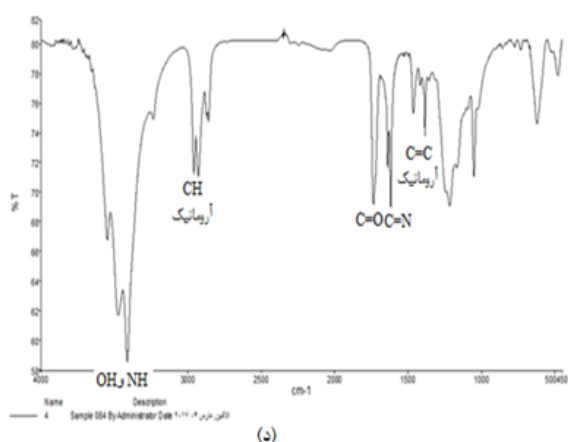
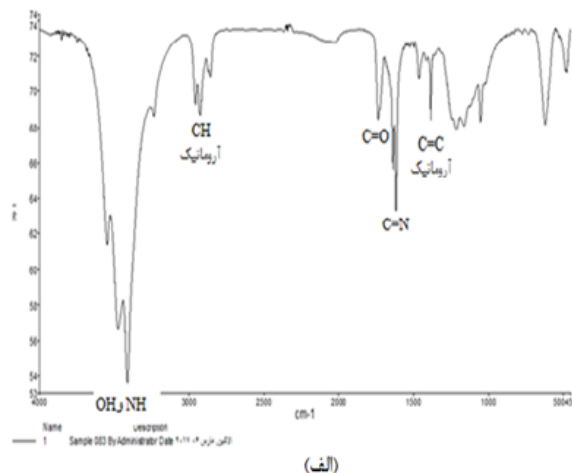
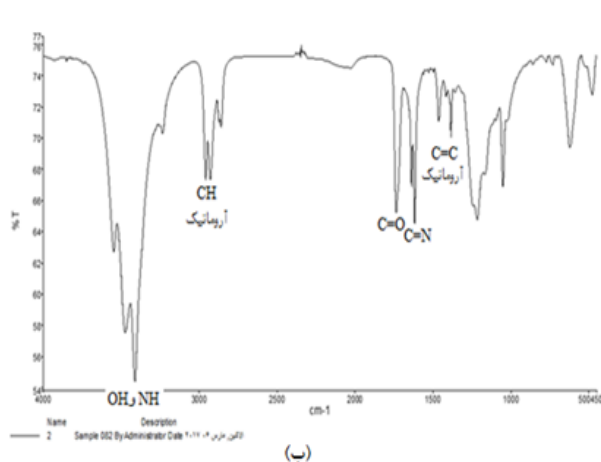
(عبور کم تر) ایجاد خواهد کرد [۱۹]. از طرف دیگر نتایج مطالعه FT-IR (پیک در بازه $3000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) تایید می کند که قسمت اعظم محلول میکرومولسیون روغن می باشد که وجود نوع میکرومولسیون آب در روغن تشکیل شده تایید می شود.

۳-۵- اندازه گیری pH محلول ها

pH ماده رنگزای CV در آب حجمی در غلظت 0.002 و 0.0003125 به ترتیب برابر با 4.11 و 7.31 بود. با توجه به نمودار نیز مشاهده می شود که برای هر دو غلظت بالا و پایین (0.002 و 0.0003125) ماده رنگزا در سیستم میکرومولسیونی با افزایش مقدار MFD از 0.1 تا 0.1 مقدار pH محلول کاهش یافته است و این به معنی افزایش خاصیت اسیدی بودن محلول می باشد.

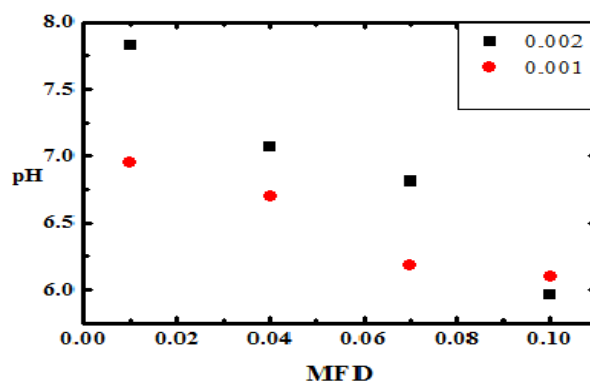
۳-۴- طیف های زیر قرمز (FT-IR)

در طیف های زیر قرمز هر پیک نشان دهنده میزان جذب در عدد موجی متناظر با آن است و به وسیله یک پیوند شیمیایی مشخص تشکیل می شود. بنابراین عدد موجی هر پیک نشان دهنده وجود یک گروه عاملی خاص در نمونه خواهد بود. در طیف های بالا میزان جذب هر عدد موجی و گروه های عاملی نمونه بر روی طیف ها مشخص شده است و همان طور که از نمودارها مشخص است گروه های عاملی نمونه در غلظت های مختلف با توجه به ثابت بودن ترکیب یکسان است و تنها شدت قله ها در مقادیر مختلف اندکی تغییر کرده است که نشان دهنده مقدار تابش عبور کرده در یک عدد موجی مشخص است. هر چه یک عدد موجی مشخص کم تر باشد، میزان جذب تابش توسط پیوند مرتبط بیش تر خواهد بود. یا به طور کلی هر چه یک پیوند قطبی تر باشد میزان جذب بیش تر بوده و در نتیجه پیک بلندتری



شکل ۹: طیف زیر قرمز (FT-IR) نمونه های میکرومولسیونی تهیه شده با روغن هگزان در غلظت 0.001 M (به ترتیب از الف تا د، در $0.1 - 0.07 - 0.04 - 0.01 \text{ MFD}$).

جذب ماده رنگزا CV در تمامی غلظت‌ها نسبت به تابع MFD از $MFD = 0.1$ تا 0.01 افزایش نشان می‌دهد. در غلظت پایین $MFD = 0.01$ تا 0.0003125 طول موج جذب ماده رنگزا از 0.1 تا 0.01 تقریباً ثابت است که نشان می‌دهد با وجود تغییر غلظت مولکول ماده رنگزا (تغییر MFD) ثابت دی الکتریک آب، ثابت دی الکتریک غالب محیط است. نتایج طیف سنجی فلورسانس برای نمونه‌های گوناگون حاوی غلظت‌های مختلف مولکول ماده رنگزا نشان داد که به ازای غلظت‌های مختلف مولکول ماده رنگزا پیک طیف‌های فلورسانس در غلظت $M = 0.02$ از $MFD = 0.1$ تا 0.01 به سمت طول موج‌های کوتاه تر جابه جا شده‌اند (جابجایی آبی). هم‌چنین مشاهده شد با افزایش غلظت مولکول ماده رنگزا در محلول شدت تابش فلورسانس کاهش می‌یابد که نتیجه‌ای از پدیده خاموشی است. افزایش قطبیت ($E_T(30)$) برحسب MFD را می‌توان به افزایش برهم‌کنش‌های دو قطبی نسبت داد. تغییرات جابه‌جایی استوکس با MFD نیز به تغییر در گشتاور دو قطبی ماده رنگزای CV در حالت برانگیخته نسبت به حالت پایه آن به عنوان یک نتیجه از تغییر در قطبیت محیط، به دلیل تغییر در اندازه هیدروپینامیکی نانوقطرات آب در مایسل‌های معکوس AOT نسبت داده شد. نتایج طیف FT-IR نیز حضور تمامی گروه‌های عاملی مورد نظر را در نمونه‌های میکروامولسیون نشان داد. اندازه‌گیری‌های pH محلول نیز نشان داد که برای هر دو غلظت بالا و پایین (0.02 و $0.0003125 M$) با افزایش مقدار MFD از 0.1 تا 0.01 مقدار pH محلول کاهش یافته است.



شکل ۱۰: نمودار pH بر حسب MFD برای ماده رنگزای CV در غلظت $0.002 M$ و $0.001 M$ در دمای اتاق.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج طیف‌سنجی جذب نشان داد که بیشینه شدت جذب ماده رنگزای CV در سامانه میکروامولسیونی نسبت به آب حجمی کاهش یافته است. بیشینه طول موج جذب نیز در غلظت بالا افزایش نشان می‌دهد. در غلظت بالا (0.02) بیشینه طول موج جذب ماده رنگزای CV عموماً به سمت طول موج‌های بالاتر جا به جا شده است (جابجایی قرمز). هم‌چنین در غلظت‌های بالا در بیشینه طول موج جذب ماده رنگزای CV انحراف از قانون بیر - لامبرت مشاهده شد که نشان‌دهنده خود-جذب مولکول‌های ماده رنگزا در غلظت بالا به علت کلوخه‌ای شدن مولکول‌های ماده رنگزا است. بیشینه شدت

۵- مراجع

1. M. Hou, L. Dang, T. Liu, Y. Guo, Z. Wang, Novel fluorescent microemulsion: probing properties, investigating mechanism, and unveiling potential application. *ACS App. Mater Interf.* 9(2017), 25747-25754.
2. A. Rahdar and M. Almasi-Kashi, Photophysics of Rhodamine B in the nanosized water droplets: a concentration dependence study. *J. Mole. Liq.* 220(2016), 395-403.
3. A. Rahdar, M. Almasi-Kashi, Dynamic and spectroscopic studies of nano-micelles comprising dye in water/dioctyl sodium sulfosuccinate/decane droplet microemulsion at constant water content. *Mole. Struc.* 1128(2017), 257-262.
4. A. Rahdar, Study of different capping agent effect on the structural and optical properties of Mn doped ZnS nanostructures. *World App. Pro.* 3(2013), 56-60.
5. M. Aliahmad, A. Rahdar, F. Sadeghfar, S. Bagheri, M. R. Hajinezhad, Synthesis and biochemical effects of magnetite nanoparticle by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system: The current density effect. *Nanomed. Research.* 1(2016), 39-46.
6. A. Rahdar, M. Almasi-Kashi, N. Mohamed, Light scattering and optic studies of Rhodamine B-comprising cylindrical-like AOT reversed micelles. *Mole. Liq.* 223(2016), 1264-1269.
7. A. Rahdar, M. Almasi-Kashi, Dynamic light scattering of nano-gels of xanthan gum biopolymer in colloidal dispersion *Adv. Res.* 7(2016), 635-641.
8. ص. مهویدی، ع. آشتیانی عبدی، ف. نورمحمدیان، ارتباط رنگ و ساختار مواد رنگزای آلی: مروری بر بیش از یک قرن پژوهش. *نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ.* (۱۳۹۳)، ۱۰۳-۸۵.
9. E. Ghasemi, M. Kaykhahi, Application of Micro-cloud point extraction for spectrophotometric determination of Malachite green, Crystal violet and Rhodamine B in aqueous samples. *Spectro Acta Part A.* 164(2016), 93-97.
10. D. G. Bai, G. S. Yoo, J-K. Choi, Counterion-dye staining method for DNA in agarose gels using crystal violet and methyl orange. *Electro.* 22(2001), 855-859.
11. J. Korppi-Tommola, R.W. Yip, Solvent effects on the visible absorption spectrum of crystal violet. *Chem.* 59(1981), 191-194.
12. X. Hao, X. An, Z. Chen, W. Shen, Interactions between crystal violet and AOT in aqueous solutions and in

- AOT/isooctane/water microemulsions. *Bulletin*. 49(2004), 317-320.
13. C. S. Oliveira, E. L. Bastos, E. L. Duarte, R. Itri, M. S. Baptista, Ion pairs of crystal violet in sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate reverse micelles. *Langmuir*. 22(2006), 8718-8726.
۱۴. ف. نورمحمدیان، م. داود زاده غلامی، ع. آشتیانی عبیدی، بررسی اثرات حلال پوشی بر دینامیک مولکولی و جذب و نشر نور مواد رنگزای فوتوکرومیک بر پایه آزواسپیروپیورانها. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. ۹(۱۳۹۴)، ۲۷۱-۲۵۹.
15. J. P. Cerón-Carrasco, D. Jacquemin, Ch. Laurence, A. Planchat, Ch. Reichardt, Kh. Sraïdi, Solvent polarity scales: determination of new ET (30) values for 84 organic solvents. *Phys. Organ. Chem*. 27(2014), 512-518.
16. U. S. Raikar, CG. Renuka, YF. Nadaf, BG. Mulimani, AM. Karguppikar, MK. Soudagar, Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of coumarins 6 and 7 molecules: determination of ground and excited state dipole moment. *Spectro. Acta Part A*. 65(2006), 673-677.
17. J. R. Lombardi, Correlation between structure and dipole moments in the excited states of substituted benzenes. *Chem. Society*. 92(1970), 1831-1833.
18. Ch. Reichardt, Th. Welton, Solvents and solvent effects in organic chemistry, John Wiley & Sons, 2011.
19. F. J. Holler, D. A. Skoog, S. R. Crouch, Principles of instrumental analysis. *Belm. Thomson*. 2007.
20. S. Ghosh, S. Mondal, S. Das, R. Biswas, Spectroscopic investigation of interaction between crystal violet and various surfactants (cationic, anionic, nonionic and gemini) in aqueous solution. *Fluid Phase Equilibria*. 332 (2012), 1-6.