



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران.
۱۵-۱۶ بهمن ۱۳۹۸



بررسی تاثیر PVA بر ویژگی‌های اپتیک خطی و غیرخطی محلول‌های حاوی رنگ اسید فیوشن

محمد برزن^۱، نوشین السادات حسینی تهرانی^{۲*}، عطااله کوهیان محمدآبادی^۲

^۱پژوهشکده فوتونیک و فناوری‌های کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

^۲دانشکده فیزیک، دانشگاه تهران

*hosseini96@ut.ac.ir

چکیده - در این مقاله به بررسی تاثیر پلی‌ونیل‌الکل (PVA) بر ویژگی‌های اپتیک خطی و غیرخطی محلول‌های حاوی رنگ اسید فیوشن می‌پردازیم. محلول رنگ در غلظت ۰/۱ میلی مولار تهیه و سپس ۳۰۰ میلی گرم پودر PVA به آن اضافه شده است. بیناب لومینسانس نمونه‌ها با استفاده از لیزر دیودی با طول موج ۵۳۲ نانومتر به عنوان چشمه‌ی تحریک، اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهند افزودن PVA، علاوه بر افزایش ضریب جذب و شدت لومینسانس، جابجایی طول موج بی‌شینه به سمت قرمز (Red shift) را به همراه دارد، همچنین پهنای نوار جذب ثابت و پهنای نوار لومینسانس افزایش می‌یابد و نمونه‌ها رفتار غیرخطی گرمایی از خود نشان می‌دهند. ضرایب شکست و جذب غیرخطی نمونه‌ها به ترتیب به دلیل پدیده‌های خود واکانونی و جذب اشباعی، منفی به دست آمدند. همچنین، افزودن پلیمر به محلول رنگ رفتارهای اپتیکی خطی و غیرخطی آن را تقویت می‌کند.

کلید واژه-، اسید فوشین (Fuchsin acid)، پلی‌ونیل‌الکل (PVA)، رنگدانه (Dye)، لومینسانس، روبش - Z، اپتیک غیرخطی.

Investigation the effect of PVA on the linear and nonlinear optical properties of Acid Fusion dye solutions

Mohammad Barzan¹, Nooshin. S. Hosseini^{2,*}, Ataallah Koohian².

¹Department of Photonics and Quantum Technologies, Institute of Nuclear Science and Technology, Tehran, Iran.

²Physics department, university of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract- In this paper, we investigate the effect of PVA on the linear and nonlinear optical properties of solution containing fusion acid dye. Samples were prepared in concentration of 0.1 mM. The luminescence spectra of the samples were measured by a diode laser at a wavelength of 532 nm as excitation source. The results show that presence of PVA, in addition to increasing the absorption coefficient and the luminescence intensity, leads to the redshift of the peak wavelength, the absorption and luminescence bandwidth were increased and the samples show nonlinear thermal behavior. The nonlinear refractive index and absorption coefficients of samples were obtained negative due to the self-defocusing and saturable absorption, respectively. Also, presence of PVA were enhanced the linear and nonlinear optical behaviors of the dye solution.

Keywords: Fuchsin acid, PVA, dye, luminescence, Z-scan technique.

۱- مقدمه

پلی وینیل الکل (PVA) دارای پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، انعطاف پذیری خوب، عدم سمیت و حلالیت عالی در آب است [۱]. خواص الکتریکی و نوری پلیمرها می‌تواند با افزودن آلاینده‌های مناسب و واکنش‌پذیری آنها با بستر پلیمر میزبان، تغییر یابد [۲]. PVA مورد مناسبی برای استفاده در لایه‌های سلول‌های خورشیدی آلی است. همچنین این پلیمر می‌تواند با افزودن رنگ‌های لومینسانس به آن، به عنوان بخشی از یک حسگر استفاده شود [۳]. اسید فیوشن نوعی رنگ سمی، قرمز رنگ، محلول در آب و از خانواده تری فنیل متان با فرمول شیمیایی $C_{20}H_{17}N_3O_9S_3Na_2$ و جرم مولی $585/538 \text{ g/mol}$ می‌باشد. از نام‌های دیگر این رنگ می‌توان به روبین-اس و اسید وایولت ۱۹ اشاره کرد [۴].

زمان آرام شدن رنگ‌های تری فنیل متان (TPM) متناسب با پهنای تپ لیزر و با تغییر گرانشی محلول، به راحتی قابل تنظیم است. طول عمر فلورسانس (τ_f) رنگ‌های TPM به شدت با گرانشی محلول متناسب است و از چند پیکوثانیه تا ۴ نانوثانیه می‌تواند تغییر کند [۵، ۶]. حساسیت شدید (τ_f) به گرانشی دلیل اصلی کاربرد رنگ‌های TPM به عنوان پوششگرهای مولکولی برای بررسی مواد چگال است. همچنین، طول موج‌های نوسان لیزرهای تپی فوق کوتاه موجود با بیشینه‌ی جذب رنگ‌های TPM مطابقت دارد [۷]. سال ۲۰۱۲ ماریا و همکاران در آمریکا، نانوکپسول‌های PVA آلاینده با اسید فیوشن را برای تهیه یک حسگر نوری چندمنظوره بکار بردند [۸]. در این مقاله به بررسی تاثیر PVA بر رنگ اسید فیوشن در آب دوبار یونیزه، و رفتار خطی و غیر خطی آن می‌پردازیم.

۲- مواد و روش‌ها

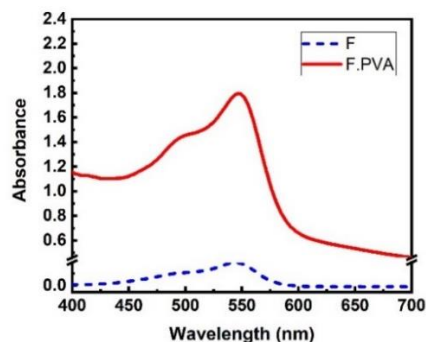
برای تهیه نمونه‌ها، ابتدا پودرهای رنگ و آب دوبار یونیزه در غلظت ۰/۱ میلی مولار تهیه و مقدار ۳۰۰ میلی گرم پودر PVA به آن اضافه کردیم. سپس به مدت ۶ ساعت در دستگاه التراسونیک قرار داد شد تا کاملاً یکنواخت شود. بیناب

جذب نمونه‌ها با بیناب‌نگاری جذبی مرئی-فرابنفش دستگاه اسپکترومتر AvaSpec-ULS2048L و بیناب لومینسانس آن‌ها با کمک لیزر دیودی در طول موج ۵۳۲ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت. ضرایب جذب و شکست غیرخطی به کمک روش شناخته شده روبش-Z و با استفاده از لیزر دیودی دارای توان خروجی ۷۰ میلی‌وات و طول موج ۵۳۲ نانومتر، عدسی با فاصله کانونی ۱۰ سانتی‌متر و روزنه به قطر ۱ میلی‌متر اندازه‌گیری شده‌است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی‌های خطی

نتایج بیناب‌نگاری جذبی مرئی-فرابنفش نشان می‌دهد که با حضور PVA، اگرچه پهنای نوار جذب ثابت می‌ماند اما میزان جذب افزایش می‌یابد و برای طول موج بیشینه جذب جابجایی به سمت قرمز (Red shift) روی می‌دهد. منحنی-های مربوط به بیناب جذب محلول‌ها و نیز نتایج مربوط به آن در شکل ۱ و جدول ۱ نمایش داده شده‌اند.



شکل ۱: بیناب جذب محلول رنگ اسید فیوشن در حضور و غیاب PVA.

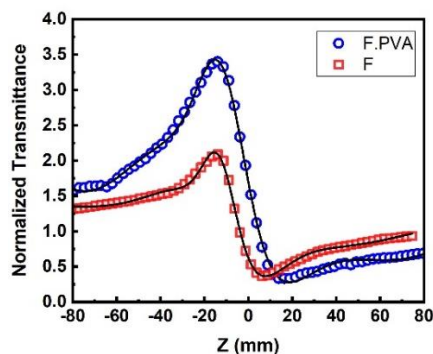
جدول ۱: نتایج مربوط به نمودارهای جذب مرئی-فرابنفش.

نمونه	F	F.PVA
$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	۰/۱۸۱	۱/۶۵
A_{\max}	۰/۲۰۲	۱/۷۹۴
$\lambda_0 \text{ (nm)}$	۵۴۴	۵۴۷
$\Delta\lambda \text{ (nm)}$	۶۱	۶۱

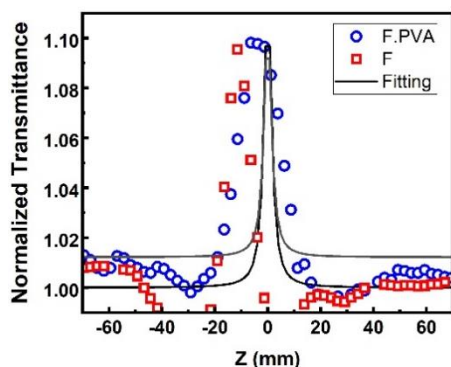
مجدد و گسیل مجدد حاصل از افزایش هم‌پوشانی لبه طول-
 موج بلند بیناب جذب و طول‌موج کوتاه بیناب گسیل
 در حضور PVA است.

۳-۲- ویژگی‌های غیرخطی

نمودارهای حاصل از آزمایش روبش-Z در شکل‌های ۳ و ۴
 نشان داده شده‌اند که نتایج حاصل از آن‌ها در جدول ۳ قابل
 مشاهده است. اثرات اپتیک غیرخطی ظاهر شده از نوع
 غیرخطیت گرمایی هستند، دلیل ایجاد خواص اپتیکی
 غیرخطی گرمایی این است که کسری از توان لیزر فرودی
 هنگام عبور از ماده جذب شده و دمای ماده را بالا می‌برد
 که این امر به تغییر ضریب شکست ماده منجر می‌شود [۹].

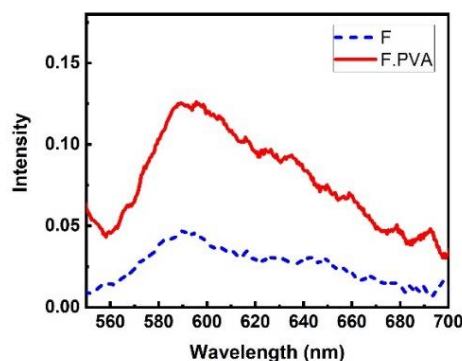


شکل ۳: منحنی روبش-Z روزنه بسته برای محلول رنگ اسید فیوشن در
 حضور و غیاب PVA.



شکل ۴: منحنی روبش-Z روزنه بسته برای محلول رنگ اسید فیوشن در
 حضور و غیاب PVA.

شکل ۲ و جدول ۲ به ترتیب، بیناب لومینسانس محلول رنگ
 اسید فیوشن در حضور و غیاب PVA و نتایج حاصل از آن
 را نشان می‌دهد. با افزودن PVA، پهنای نوار گسیل کاهش
 یافته و شدت لومینسانس افزایش می‌یابد. همچنین،
 افزودن PVA به محلول رنگ، سبب جابجایی به سمت قرمز
 (Red shift) برای طول‌موج قله لومینسانس می‌شود.



شکل ۲: بیناب لومینسانس محلول رنگ اسید فیوشن در حضور و غیاب
 PVA

جدول ۲: نتایج مربوط به نمودارهای بیناب لومینسانس.

نمونه	F	F.PVA
I_{max}	۰/۱۰۳	۰/۲۲۴
λ_0 (nm)	۵۸۹	۵۹۴
$\Delta\lambda$ (nm)	۹۸	۶۱
Stokes shift (nm)	۴۵	۴۷/۴

با توجه به تعریف جابه‌جایی استوکس به صورت تفاوت بین
 طول‌موج‌های بیشینه‌ی بیناب‌های جذب و گسیل، افزودن
 PVA، سبب افزایش جابجایی استوکس می‌شود. از آنجایی
 که رنگ در غلظت‌های پایین به صورت مونومر می‌باشد،
 بنابراین، اندرکنش رنگ-رنگ قابل چشم‌پوشی است اما
 حضور پلیمر موجب می‌شود احتمال گذارهای تابشی از
 ترازهای ممنوعه افزایش یابد که در نتیجه، افزایش شدت
 لومینسانس را شاهد هستیم. همچنین جابجایی قرمز در
 طول‌موج قله لومینسانس با افزودن PVA، ناشی از جذب

اندازه ضریب شکست و تغییر فاز غیرخطی نمونه افزایش و اندازه ضریب جذب غیرخطی آن کاهش می‌یابد. همانطور که از نتایج مشاهده می‌شود، وجود پلیمر باعث تقویت رفتار اپتیک خطی و غیرخطی محلول رنگ، از جمله افزایش جذب خطی، افزایش شدت لومینسانس، افزایش ضریب شکست غیرخطی و نیز افزایش ضریب جذب کلی می‌شود.

مرجع‌ها

- [1] K. Deshmukh, M. B. Ahamed, R. R. Deshmukh, S. K. Pasha, K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, and K. Chidambaram, "Synergistic effect of vanadium pentoxide and graphene oxide in polyvinyl alcohol for energy storage application," *European Polymer Journal*, vol. 76, pp. 14-27, 2016.
- [2] C. U. Devi, A. Sharma, and V. N. Rao, "Electrical and optical properties of pure and silver nitrate-doped polyvinyl alcohol films," *Materials letters*, vol. 56, no. 3, pp. 167-174, 2002.
- [3] X. Lu, and M. A. Winnik, "Luminescence quenching in polymer/filler nanocomposite films used in oxygen sensors," *Chemistry of materials*, vol. 13, no. 10, pp. 3449-3463, 2001.
- [4] R. W. Sabnis, *Handbook of acid-base indicators*: CRC Press, 2007.
- [5] D. Ben-Amotz, and C. Harris, "Ground-and excited-state torsional dynamics of a triphenylmethane dye in low-viscosity solvents," *Chemical physics letters*, vol. 119, no. 4, pp. 305-311, 1985.
- [6] D. Ben-Amotz, R. Jeanloz, and C. Harris, "Torsional dynamics of molecules on barrierless potentials in liquids. III. Pressure dependent picosecond studies of triphenylmethane dye solutions in a diamond anvil cell," *The Journal of chemical physics*, vol. 86, no. 11, pp. 6119-6127, 1987.
- [7] M. Ishikawa, J. Y. Ye, Y. Maruyama, and H. Nakatsuka, "Triphenylmethane dyes revealing heterogeneity of their nanoenvironment: Femtosecond, picosecond, and single-molecule studies," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, no. 22, pp. 4319-4331, 1999.
- [8] M. D. Kim, S. A. Dergunov, E. Lindner, and E. Pinkhassik, "Dye-loaded porous nanocapsules immobilized in a permeable polyvinyl alcohol matrix: a versatile optical sensor platform," *Analytical chemistry*, vol. 84, no. 6, pp. 2695-2701, 2012.
- [9] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*: Elsevier, 2003.

جدول ۳: نتایج مربوط به نمودارهای آزمایش روبش-Z

نمونه	F	F.PVA
ضریب شکست غیرخطی $n_2 \text{ (cm}^2/\text{W)} \times 10^{-9}$	-۵/۱۳	-۸/۴
تغییر فاز غیرخطی $ \Delta\phi_0 $	۷/۷۲	۷/۷۹
ضریب جذب غیرخطی $\beta \text{ (cm/W)} \times 10^{-4}$	-۵/۶۸	-۳/۰۵

برای محلول‌های اسید فیوشن در حضور و عدم حضور PVA ضریب شکست غیرخطی گرمایی، به دلیل اثر خود واکانونی، منفی و از مرتبه‌ی 10^{-6} می‌باشد. همچنین، ضریب جذب غیرخطی برای تمامی نمونه‌ها به دلیل پدیده‌ی جذب اشباعی، منفی و از مرتبه‌ی 10^{-4} می‌باشند. با افزودن PVA اندازه ضریب شکست و تغییر فاز غیرخطی نمونه افزایش می‌یابد، درحالی که اندازه ضریب جذب غیرخطی آن کاهش می‌یابد. می‌دانیم که ضریب جذب کلی برابر با $\alpha(I) = \alpha + \beta I$ است و بنابراین دلیل منفی بودن ضریب جذب غیرخطی، با افزایش غلظت ضریب جذب کل کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، تاثیر PVA بر ویژگی‌های اپتیک خطی و غیرخطی محلول رنگ اسید فیوشن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهند افزودن PVA، علاوه بر افزایش ضریب جذب و شدت لومینسانس، جابجایی طول‌موج بیشینه به سمت قرمز (Red shift) را به همراه دارد. در حضور PVA پهنای نوار جذب، ثابت و پهنای نوار لومینسانس افزایش می‌یابد. نمونه‌ها رفتار غیرخطی گرمایی از خود نشان می‌دهند که ضریب شکست غیرخطی آن‌ها، به دلیل اثر خود واکانونی، منفی و نیز ضریب جذب غیرخطی آن‌ها به دلیل پدیده‌ی جذب اشباعی، منفی می‌باشد. با اضافه شدن PVA