بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی

اندازه‌گیری ضریب شکست غیرخطی رنگینه DR1 درون نانوکپسول‌های پلیمری با استفاده از روش جاروب-Z دوبازویی

محمدرضا شریفی‌مهر[۱و۲]، کاظم ایوبی[۲] و عزالدین مهاجرانی[۱]

[۱] آزمایشگاه فوتونیک مواد آلی و پلیمرها، پژوهشکده لیزر، دانشگاه شهید بهشتی، تهران
[۲] گروه پژوهشی نانو اپتیک، تهران

چکیده – با مطالعهٔ پاسخ اپتیک غیرخطی تک‌تک اجزای تشکیل دهندهٔ ترکیبی از مواد گوناگون، علاوه بر بررسی رفتار یک مادهٔ خاص در حالت‌های مختلف، می‌توان بهترین ترکیب و در نتیجه بیشترین پاسخ اپتیکی را برای مادهٔ مورد نظر به‌دست آورد. در این مقاله با استفاده از روش جاروب-Z دوبازویی، ضریب شکست غیرخطی مولکول‌های رنگینهٔ *Disperse Red-1* موجود درون هستهٔ نانوکپسول‌های پلیمری به‌دست آورده و با حالت کلی مقایسه شده است.

کلید واژه- جاروب-Z دوبازویی، رنگینه DR1، ضریب شکست غیرخطی، نانوکپسول پلیمری

Nonlinear Refractive Index Measurement of DR1 Organic Dye inside Polymeric Nanocapsules Using Dual-arm Z-scan Technique

M.R. Sharifimehr[a,b], K.Ayoubi[b] and E.Mohajerani[a]

[a] Laser Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran
[b] Nano-Optics Research Group, Tehran, Iran

Abstract- Studying nonlinear optical response of each part of a compound, not only leads to investigation of a specific material in various conditions, but also could be a way to find the best mixture and optimum concentration of additives for optical response enhancement. In this work, using dual-arm Z-scan technique, the nonlinear refractive index of Disperse-Red-1 organic dye molecules inside of polymeric nanocapsules was measured and compared with total condition.

Keywords: DR1 organic dye, dual-arm Z-scan, nonlinear refractive index, polymeric nanocapsules

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-20]

۱- مقدمه

در دو دهۀ اخیر، مطالعات فراوانی در زمینۀ پلیمرهای حاوی رنگینه‌های اپتیک غیرخطی شده است که محور اصلی این مطالعات، بررسی ویژگی‌های مواد مختلف و تکمیل فرآیندهای بهینه سازی می‌باشد [۱].در این زمینه با طرح مواد آلی که پاسخ غیرخطی بالایی از خود نشان می‌دهند، فرصت‌ها و موارد استفادۀ جدیدی برای تکنولوژی های آینده در زمینۀ اپتیک و مخصوصاً اپتیک غیرخطی به‌وجود آمد [۲]. رنگینه‌های آلی را می‌توان درون نانوکپسول‌های پلیمری کپسوله نمود که این کار باعث بهبود کارایی این مولکول‌ها از جمله افزایش ثبات نوری و امکان پخش رنگینه‌های آلی در حلال‌های غیر سمی و غیر فرّار خواهد شد. بررسی‌های چند سال اخیر در زمینه استفاده از نانوذرات درون محیط‌های اپتیکی، بهبود و افزایش قابل توجه پارامترهای اپتیکی را نشان داده است [۳] ولی تاکنون موارد بسیار کمی از بررسی کاربرد نانوکپسول‌های پلیمری در اپتیک گزارش شده و پیش‌بینی می‌شود که با استفاده از نانوکپسول‌های حاوی رنگینه، علاوه بر بالا بردن ایمنی کار با رنگینه‌ها، بتوان با کاهش شدّت پرتوی مورد نیاز نقطه کار سیستم‌های اپتیکی، کارایی این‌گونه سیستم‌ها را نیز افزایش داد. در این مقاله به اندازه‌گیری ضریب شکست غیرخطی مولکول‌های رنگینه Disperse Red 1 (DR1) درون نانوکپسول‌های پلیمری تهیه شده پرداخته شده است.

۲- تهیه نمونه‌ها

نانوکپسول‌ها محصول فرآیندی هستند که در آن ذرات ریز مایع یا جامد با یک لایه نازک پیوسته از مواد پلیمری پوشش داده شده و احاطه گردیده‌اند، این نانو ذرات دارای حفره‌ای میان خود بوده و مواد مختلفی (مانند رنگینه‌ها، داروها، مواد خوشبو کننده، سلول‌های زیستی و ....) را می‌توان در این حفره‌ها قرارداد [۴]. روش‌های متنوعی برای تهیۀ نانوکپسول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد ولی فقط تعداد معدودی از آنها قادر به بدام انداختن مقادیر زیادی از مادۀ مورد نظر در داخل هستۀ نانوکپسول هستند. محلول نانوکپسول‌های حاوی رنگینۀ DR1 مورد استفاده در این بررسی، به روش جدایش فازی تهیه شده و پلیمر PMMA به عنوان پوستۀ نانوکپسول‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۵]. قطر میانگین نانوکپسول‌های پلیمری مورد استفاده برابر ۲۰۰ نانومتر می‌باشد و بصورت محلول در آب با غلظت رنگینۀ در حدود 10^{-4} M/L مورد استفاده قرار گرفته است.

به‌دلیل وجود مواد مختلف درون هسته و حتی در محلول نانوکپسول‌های تهیه شده و از آنجا که بررسی رفتار رنگینۀ DR1 به تنهایی در ساختار این نانوکپسول‌ها مورد نظر می‌باشد، نمونه‌ای از نانوکپسول‌های پلیمری بعنوان مادۀ مرجع تهیه گردید که تنها تفاوت آن با نمونۀ اصلی، عدم وجود رنگینۀ DR1 در مراحل تهیۀ این نانو کپسول‌ها می‌باشد و بقیۀ شرایط دقیقاً مشابه نمونه قبلی است. این نمونۀ مرجع، جهت حذف اثرات اپتیک غیرخطی مواد، غیر از رنگینۀ DR1 مورد استفاده قرار گرفته است.

۳- روش اندازه‌گیری

به‌منظور اندازه‌گیری ضریب شکست غیرخطی نمونه‌ها، روش جاروب-Z که جزء روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر فرآیند خود-کانونی دسته بندی می‌شود مورد استفاده قرار گرفته است. در اندازه‌گیری به‌روش جاروب-Z، نمونۀ موردنظر در راستای تابش پرتوی لیزر به‌سمت نقطۀ تمرکز پرتو حرکت می‌کند. جابجایی نمونه به این صورت، باعث تغییر شدّت پرتوی فرودی به آن و در نتیجه تغییر نمایۀ عرضی ضریب شکست غیرخطی (n_2) نمونه در راستای عمود بر تابش پرتوی لیزر خواهد شد. این روش برای محدودۀ وسیعی از مواد مانند انواع جامدات و مایعات با ضخامت‌های مختلف، قابل استفاده است. در این پروژه، روش جاروب-Z دو بازویی به‌منظور اندازه‌گیری n_2 مولکول‌های رنگینه DR1 درون هستۀ نانوکپسول‌های پلیمری توزیع شده در آب مورد استفاده قرار گرفته است.

۳-۱- روابط ریاضی و تقریب‌های مورد استفاده

با استفاده از روابط پراش فرانهوفر، به‌کارگیری اصل هویگن و البته صرف زمان زیاد، می‌توان محاسبات دقیق مربوط به محاسبۀ ضریب شکست و ضریب جذب غیرخطی نمونه‌های نازک و ضخیم را برای یک پرتوی گاؤسی در روش جاروب-Z انجام داد [۶]. با وجود این، در بیشتر آزمایش‌های عملی، به‌جای استفاده از محاسبات دقیق، از روابط تجربی ساده‌تری که حاصل محاسبات

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-20]

پیچیده است، بهره می‌گیرند. با این توضیح، روابط مورد استفاده برای به‌دست آوردن ضریب شکست غیر خطی در یک محیط بدون جذب غیرخطی (β=0) به‌صورت زیر می‌باشد [۶]:

$$\Delta T_{pv} \cong 0.406(1-S)^{0.27}\left|\Delta\Phi_0\right| \qquad (۱)$$

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \qquad (۲)$$

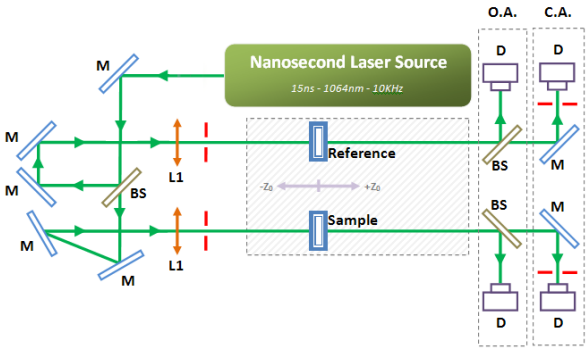
در روابط فوق، $\Delta T_{pv}=T_p-T_v$ برابر تغییر میزان عبور پرتو است که T_p و T_v، مقادیر نرمالیزه شدهٔ به‌ترتیب قلّه و درّه در نمودار جاروب-Z می‌باشند؛ $\Delta\Phi_0$ و I_0 نیز بترتیب، اعوجاج فاز القایی غیرخطی و شدّت پرتو در نقطهٔ تمرکز پرتو (Z=0) می‌باشند. همچنین پارامتر S برابر میزان عبور پرتو از روزنهٔ موجود در هندسهٔ روزنه بسته در غیاب نمونه است. ضخامت مؤثر نمونه L_{eff} نیز برحسب ضخامت L به‌صورت $(1-e^{-\alpha L})/\alpha$ تعریف می‌شود و درصورت استفاده از طول‌موجی که نمونه در آن جذب خطی نداشته باشد (α=0) خواهیم داشت: $L_{eff}=L$.

برای استفاده از روابط (۱) و (۲)، فرض شده که جذب غیرخطی در محیط وجود ندارد و پرتوی لیزر مورد استفاده، هم از نظر زمانی و هم از نظر فضایی دارای نمایهٔ گاؤسی خوبی است ($M^2\approx1$).

۳-۲- چیدمان آزمایش

معمولاً دو هندسهٔ متفاوت برای چیدمان روش جاروب-Z مورد استفاده قرار می‌گیرد که با استفاده از چیدمان روزنه باز می‌توان ضریب جذب غیرخطی و در چیدمان روزنه بسته با اندازه‌گیری تغییرات شدّت در مرکز پرتو، می‌توان ضریب شکست غیرخطی را به‌دست آورد. برای اندازه‌گیری n_2 به‌روش جاروب-Z در ساده‌ترین حالت، یک بار نمونهٔ موردنظر را در چیدمان با هندسهٔ روزنه بسته و بار دیگر در چیدمان با هندسهٔ روزنه باز قرار داده و به‌طور جداگانه اندازه‌گیری انجام می‌شود، سپس نتایج به‌دست آمده پردازش شده و مقادیر نهایی استخراج می‌شود. این چیدمان معمولاً در مواقعی مورد استفاده قرار می‌گیرد که از لیزرهای پیوسته یا لیزرهای پالسی با نرخ تکرار بالا در اندازه‌گیری‌ها استفاده شده باشد و نیازی به حذف اثر نمونهٔ مرجع از اندازه‌گیری‌های انجام شده نباشد.

در مواردی که اثر نمونهٔ مرجع (مانند حلّال‌ها) در مقادیر به‌دست آمده، قابل صرفنظر کردن نباشد، مثلاً در مواردی که اندازه‌گیری ویژگی‌های اپتیک غیرخطی ماده‌ای درون یک محلول مورد نظر باشد و حلّال (های) موجود، دارای اثرات غیرخطی باشند، در این صورت علاوه بر نیاز به پردازش همزمان اطلاعات به‌دست آمده از هر دو هندسهٔ چیدمان، اثر نمونهٔ مرجع نیز باید از اندازه‌گیری‌های انجام شده حذف شود تا مقادیر به‌دست آمده برای مادهٔ مورد نظر، صحیح باشند. در این‌گونه موارد، چیدمان روش جاروب-Z، به‌صورت دو بازویی [۷] مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ با استفاده از این روش می‌توان مقدار پارامترهای غیرخطی تک تک مواد موجود درون یک ترکیب را مورد مطالعه قرار داد. با درنظر گرفتن موارد فوق، در این مقاله چیدمان دوبازویی برای روش جاروب-Z به‌کار گرفته شد که نقشهٔ شماتیک آن در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل ۱: نقشهٔ اپتیکی چیدمان جاروب-Z دوبازویی مورد استفاده. M: آینه بازتاب کامل، BS: تقسیم کنندهٔ پرتو، L: لنز (f=300mm)، D: آشکارساز، OA: هندسهٔ روزنه باز، CA: هندسهٔ روزنه بسته.

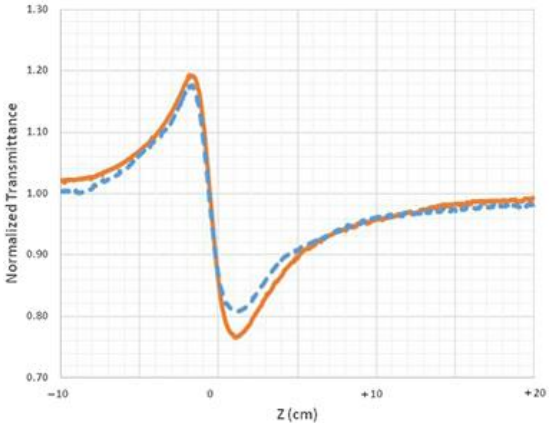
لیزر Nd-YVO4 با طول‌موج ۱۰۶۴nm، قطر پرتوی ۱۰mm، نمایهٔ توزیع شدّت گاؤسی، پهنای زمانی پالس ۲۰ نانوثانیه، نرخ تکرار ۱۰KHz و توان ۱۶۰mW به‌عنوان پرتوی اصلی و به‌منظور اندازه‌گیری تغییرات و سیگنال‌های مورد نظر، پاورمتر مدل S120VC ساخت شرکت Thorlabs مورد استفاده قرار گرفته است. میزان جابه‌جایی نمونه‌ها نیز با در نظر گرفتن $Z_0\approx5mm$ در حدود ±۱۰cm می‌باشد و پارامتر میزان عبور S نیز در هندسهٔ روزنه بسته، در مقدار ۰,۳۴ تنظیم شده است.

۴- بررسی و تحلیل نتایج

با قرار دادن نمونه‌ها در چیدمان جاروب-Z و ثبت اطلاعات مربوط به هر یک از بازوها در هر دو هندسهٔ روزنه باز و روزنه بسته، برای نمونهٔ مرجع نانوکپسول‌ها و

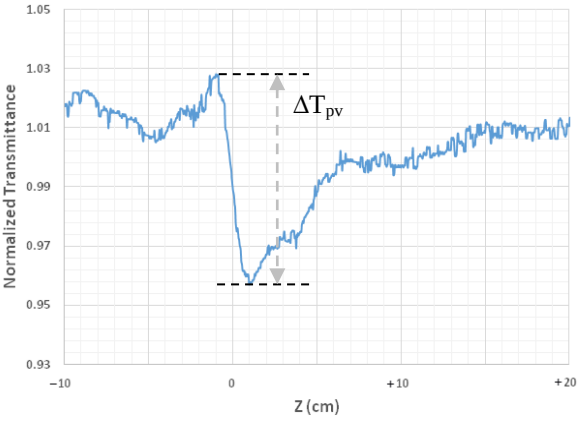
[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-20]

همچنین نمونهٔ نانوکپسول‌های حاوی رنگینه و سپس تقسیم داده‌های مربوط به هندسهٔ روزنه بسته بر داده‌های به‌دست آمده برای هندسهٔ روزنه باز برای هر بازوی چیدمان به‌صورت جداگانه، نمودارهای مربوط به نمونهٔ مرجع و نمونهٔ اصلی به‌دست آورده شد که در شکل زیر مشاهده می‌شود.



شکل ۲: اطلاعات پردازش شده حاصل از انجام آزمایش جاروب-Z دوبازویی. منحنی خط‌چین مربوط به نمونهٔ مرجع و منحنی توپر مربوط به نمونهٔ اصلی نانوکپسول‌ها می‌باشد.

با محاسبهٔ تفاضل نمودار مربوط به نانوکپسول‌های مرجع و نمودار مربوط به نانوکپسول‌های حاوی رنگینه، می‌توان سیگنال خالص مربوط به رنگینهٔ DR1 را به‌دست آورد.



شکل ۳: نمودار حاصل از تفاضل دو منحنی شکل (۲) که سهم خالص رنگینه DR1 را در مقدار n_2 کل نشان می‌دهد.

با استفاده از روابط (۱) و (۲)، استفاده از اطلاعات حاصل از نمودار شکل (۳) و در نظر گرفتن $w_0=40\mu m$ برای شعاع پرتو در نقطهٔ تمرکز، می‌توان n_2 رنگینهٔ DR1 موجود درون نانوکپسول‌ها را به‌صورت زیر محاسبه نمود:

$\Delta T_{pv} = 0.071 \Rightarrow \Delta\Phi_0 = -0.196$

منفی بودن مقدار $\Delta\Phi_0$ به معنی وجود اثر خود-واکانونی برای رنگینهٔ موجود درون نانوکپسول‌ها می‌باشد؛ با استفاده از مقادیر فوق، خواهیم داشت:

$(n_2)_{DR1} = -1.03 \times 10^{-8}\ cm^2/W$

درصورت عدم حذف اثرات نمونهٔ مرجع، مقدار n_2 کلّ مواد تشکیل دهندهٔ محلول نانوکپسول‌های پلیمری مقدار $-6.24 \times 10^{-8}\ cm^2/W$ به‌دست خواهد آمد که تقریباً ۶ برابر مقدار به‌دست آمده برای رنگینهٔ DR1 به‌تنهایی می‌باشد. به‌منظور تأیید کارآمدی روش مورد استفاده، در بررسی پاسخ غیرخطی یک ماده خاص در ترکیب‌های متفاوت، کلیه مراحل آزمایش برای DR1 محلول در دی‌کلرومتان انجام شد که در نهایت مقدار 5.54×10^{-9} برای $(n_2)_{DR1}$ در این ترکیب به‌دست آمد.

۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله، نانوکپسول‌های پلیمری حاوی رنگینهٔ آلی DR1 تهیه شده به روش جدایش فازی با قطر کمتر از ۲۰۰ نانومتر به‌صورت محلول در آب مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از چیدمان جاروب-Z دو بازویی، ضریب شکست غیرخطی مولکول‌های رنگینه DR1 درون هستهٔ نانوکپسول‌های پلیمری و همچنین درون حلال دی کلرومتان، اندازه‌گیری و مقایسه شد. با درنظر گرفتن مقادیر به‌دست آمده، می‌توان نتیجه‌گرفت که قرار دادن مولکول DR1 درون ساختار نانوکپسول‌ها در مقایسه با حل شدن DR1 درون دی‌کلرومتان، باعث تغییر علامت n_2 مربوط به آن شده و نقش رنگینه از حالت خود کانونی، به حالت خود واکانونی تبدیل خواهد شد.

مراجع

[1] Michel Dumon, New Developments in Optical Ordering of NLO Dyes in Polymers, **SPIE**, Vol. 4461 (2001).

[2] Thierry Verbiest, Andre Persoons, *Nonlinear optical properties of polymeric materials and polymer*, **Macromol. Symp**. 102,347-354 (1996).

[3] sudheesh palengara, Chandrasekharan Keloth, *Metal Nanoparticle Induced Enhancement in Third-Order Optical Nonlinearity*, **International Conference on Fibre Optics and Photonics**, India (2012).

[۴] حسن سلیمی، سید محمد یوسف طاهری، عماد احمدوند، *آشنایی با فناوری نانو*، جلد ۱، نشر تهران، ۱۳۸۹.

[5] M.R. Sharifimehr, Polymeric nanocapsules preparation containing DR1 organic dye, **ICNN**, TMU, Iran (2014).

[6] Eric W. Van Stryland, Mansoor Sheik-Bahae, **Marcel Dekker, Inc.**, PP. 655-692 (1998).

[7] Manuel R. Ferdinandus, Matthew Reichert, etc., **OPTICAL MATERIALS EXPRESS,** 1776 ,Vol. 2, No. 12 (2012).

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-20]