



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



## اثر حلال روی جذب غیر خطی نانولوله‌های چند جداره کربنی با عامل کربوکسیل

اکبر جعفری، محسن کریمی، رحمان نجفی

دانشگاه ارومیه، دانشکده علوم، گروه فیزیک

چکیده-اثر حلال روی جذب غیر خطی نانولوله‌های کربنی چند جداره با عامل کربوکسیل در حلال‌های تولوئن و دی‌متیل‌فرم‌آمید مورد مطالعه قرار گرفته است. نانولوله‌های کربنی چند جداره به صورت سوسپانسیون در این حلال‌ها خاصیت محدودکنندگی نوری از خود نشان می‌دهند. برای بررسی جذب غیر خطی از روش جاروب-z و از خط هارمونیک دوم با طول موج  $532\text{ nm}$  یک لیزر  $Nd:YAG$  استفاده شد. و نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که نمونه به صورت سوسپانسیون در حلال تولوئن نسبت به حلال دی‌متیل‌فرم‌آمید جذب غیر خطی بیشتری را از خود نشان می‌دهد.

کلیدواژه- جاروب-z، جذب غیر خطی، محدودکنندگی اپتیکی، نانولوله کربنی چند جداره

## The effect of solvent on nonlinear absorption of multi-walled carbon nanotube functionalized with carboxylic acid group

Akbar Jafari, Mohsen Karimi, Rahman Najafi

Urmia university, faculty of Science, Department of Physics,

Abstract-The effect of solvent on the nonlinear absorption of multi-walled carbon nanotube functionalized with carboxylic acid group was studied. The multi-walled carbon nanotube show optical limiting effect. The study of absorption nonlinearity was studied by z-scan technique and by second harmonic line of a Nd:YAG laser. Our results showed that the nonlinear absorption of the sample suspended in toluene shows better than DMF.

**Keywords:** Optical limiting, Multi-wall carbon nanotubes, Nonlinear absorption, Z-scan

## مقدمه

نانولوله‌های کربنی (CNT) از زمانی که کشف شده‌اند به خاطر خواص فیزیکی و پتانسیل کاربردی بالا، توجه قابل ذکری را به طرف خود جذب کرده‌اند [۱، ۲، ۳]. CNTها بزرگترین مولکول کربن یک بعدی هستند که هر اتم کربن با سه اتم کربن دیگر از طریق پیوند کوالانسی ارتباط دارد. الکترون والانس هر یک از اتم‌های کربن برای تشکیل یک پیوند  $\pi$  در امتداد تیوب آزاد است. وجود پیوند دوگانه  $C=C$  در CNTها الکترون  $\pi$  را در اطراف دیوارهای CNTها ایجاد می‌کند. این اشاره می‌کند که مطالعه خواص اپتیک غیر خطی CNTها قابل پیش بینی است [۴]. برای مطالعه‌ی خواص اپتیک غیر خطی CNTها آنها را به صورت سوسپانسیون در حلال‌های آلی در می‌آوریم. عمده مشکل در ارتباط با حل کردن CNTها عدم حل شدن این مواد در حلال‌ها است که ما برای این کار از نانو تیوب‌های کربنی چند جداره با عامل کربوکسیل استفاده کرده‌ایم. عامل کربوکسیل (COOH) در حلال‌های قطبی راحت‌تر حل می‌شود. لذا نانو تیوب‌های کربنی چند جداره با عامل کربوکسیل به راحتی در حلال‌های آلی پراکنده شده و سوسپانسیون تشکیل می‌دهند. CNTها به صورت سوسپانسیون از خود خاصیت محدودکنندگی نشان می‌دهند، یعنی به عنوان یک محدودکننده‌ی اپتیک عمل می‌کنند. محدودکنندگی اپتیک یک پدیده مهم غیر خطی است که می‌تواند برای محافظت از وسایل ظریف اپتیک، من جمله چشم انسان از تابش قوی لیزری استفاده شود. جذب غیر خطی که در این جا منجر به محدودکنندگی اپتیک می‌شود قبلاً توسط محققین زیادی بر روی نانو ذرات مختلف بررسی شده است در این مقاله هدف ما بررسی این پدیده بر روی نانو لوله‌های کربنی است [۵]. در این تحقیق جذب غیر خطی نانولوله‌های چند جداره با عامل کربوکسیل به صورت سوسپانسیون در حلال‌های تولوئن و دی متیل فرم‌آمید را گزارش کردیم. برای بررسی جذب غیر خطی نانولوله‌های کربنی از تکنیک جاروب-Z با استفاده از هارمونیک دوم لیزر پیوسته Nd:YAG در طول موج ۵۳۲ nm استفاده کردیم. مشاهده شد که نانولوله‌های کربنی به صورت سوسپانسیون در حلال تولوئن نسبت به نانولوله‌های کربنی به صورت سوسپانسیون در حلال دی

متیل فرم‌آمید جذب غیر خطی بیشتری را از خود نشان می‌دهند.

## نتایج آزمایشگاهی

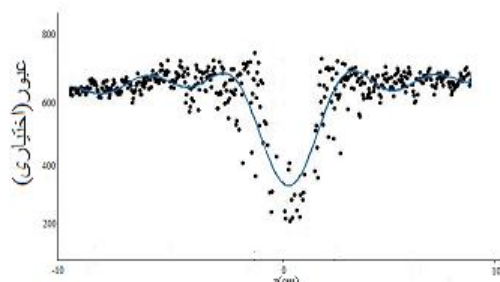
## ۱- مواد مورد استفاده

در مرحله اول نانولوله‌های کربنی چند جداره با عامل کربوکسیل با درجه خلوص ۹۵٪ و قطر بیرونی ۱۵-۵nm و قطر داخلی ۳-۵nm از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان تهیه شد. این نانولوله‌ها به وسیله روش CDV درست شده‌اند و حلال‌های دی متیل فرم‌آمید با نقطه جوش ۱۵۳ درجه سانتیگراد و تولوئن با نقطه جوش ۱۱۰/۶ درجه سانتیگراد تهیه و برای این کار مورد استفاده قرار گرفتند.

## ۲- اندازه گیری اپتیک غیر خطی

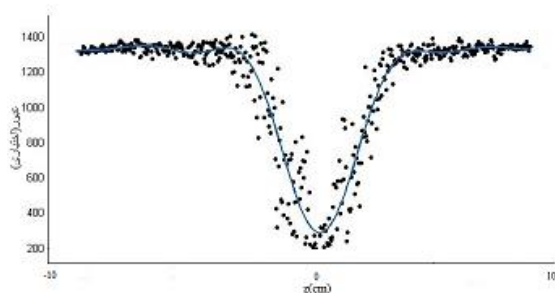
برای مطالعه خواص اپتیک غیر خطی نانوتیوب‌های کربنی چند جداره با عامل کربوکسیل می‌توان از تکنیک جاروب-Z استفاده کرد. روش جاروب-Z روشی برای تعیین علامت و اندازه ضریب شکست و ضریب جذب غیر خطی است. این روش، بعد از اینکه توسط شیخ بهایی و همکارانش در سال ۱۹۸۹ معرفی شد، به طور موثر برای اندازه گیری غیر خطی‌های اپتیک مورد استفاده قرار گرفته است [۶]. در مقایسه با روش‌های دیگر، این روش دارای حساسیت بسیار بالا و ساده بوده و همزمان می‌تواند اندازه و علامت پارامترهای غیر خطی مواد را اندازه بگیرد. در این روش، یک پرتو با توزیع شدت گوسی در جهت-Z توسط یک عدسی کانونی می‌شود. نمونه در جهت Z از میان کانون حرکت داده می‌شود و شدت عبوری از یک روزنه توسط یک فوتودیود در میدان دور به صورت تابعی از Z اندازه گیری می‌شود. وقتی نمونه در امتداد کانونی شدن پرتو حرکت می‌کند، خود کانونی ( $n_2 > 0$ ) یا خود وا کانونی ( $n_2 < 0$ ) جبهه موج پرتو و در نتیجه شدت پرتو عبوری از روزنه را تغییر می‌دهد. برای ( $n_2 < 0$ ) منحنی عبور دارای یک قله برای برای نمونه واقع در قبل از کانون و یک دره برای نمونه واقع در بعد از کانون خواهد بود. برای ( $n_2 > 0$ ) حالت برعکس اتفاق می‌افتد. برای اندازه گیری ضریب جذب غیر خطی از روش جاروب-Z با روزنه باز استفاده می‌شود به طوریکه با جاروب نمونه در حوالی کانون مقدار جذب آن توسط یک

حلال دی متیل فرم آمید با درصد ۰/۵mg در ۱۰ml با توان ۱۲mw در طول موج ۵۳۲nm رسم شده است.

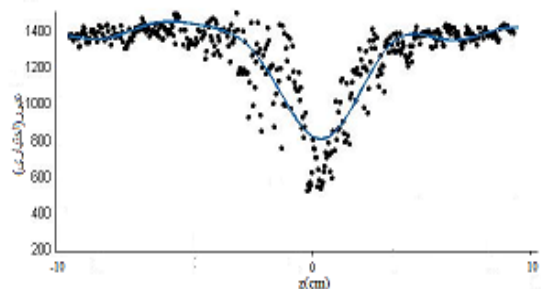


شکل ۲: نمودار جذب غیر خطی نمونه در دی متیل فرم آمید

در مرحله بعد با ثابت نگاه داشتن غلظت نمونه‌ها شدت لیزر فرودی را افزایش دادیم و آزمایش را تکرار کردیم و نتایج بدست آمده را ثبت کردیم. شکل ۳ و ۴ برای نمونه‌ی حل شده به ترتیب در تولوئن و دی متیل فرم آمید در توان لیزری ۱۸mw، در طول موج ۵۳۲ nm برحسب فاصله رسم شده است.



شکل ۳: نمودار جذب غیر خطی برای نمونه در تولوئن



شکل ۴: نمودار جذب غیر خطی برای نمونه‌ی حل شده در دی متیل فرم آمید

باتوجه به شکل‌های ۱ و ۲ که در توان ۱۲mw رسم شده‌اند مشاهده می‌شود که جذب غیر خطی نمونه در حلال تولوئن نسبت به نمونه در حلال دی متیل فرم آمید بیشتر است. همچنین با مقایسه شکل‌های ۳ و ۴ به نتیجه مشابه‌ای می‌رسیم که به دو علت است:

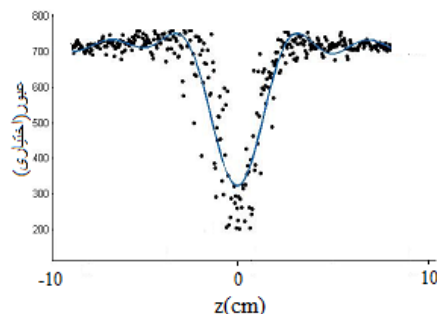
۱- در توان‌های پایین لیزری، تشکیل و توسعه حباب‌های جوش حلال به خاطر انتقال انرژی حرارتی از

فوتودیود به صورت تابعی از Z اندازه‌گیری می‌شود. برای ضریب جذب غیر خطی مثبت ( $\alpha_2 > 0$ ) منحنی حاصل دارای یک دره در هنگام عبور نمونه از کانون خواهد بود و برای حالت ( $\alpha_2 < 0$ ) منحنی جذب دارای یک قله خواهد بود. ما برای این کار نانولوله‌های کربنی با عامل کربوکسیل را به ترتیب در حلال‌های دی متیل فرم آمید و تولوئن به صورت سوسپانسیون در آوردیم، البته باید توجه کرد که عامل کربوکسیل (COOH) کمک می‌کند که CNTها به راحتی در حلال‌های آلی پراکنده شوند. پرتو لیزر Nd:YAG توسط یک عدسی ۱۰ سانتیمتری کانونی شد. نمونه‌ها روی یک پایه متحرک سوار شده بودند که توسط یک کامپیوتر به منظور تنظیم موقعیت نمونه‌ها در امتداد محور-Z نسبت به موقعیت کانون، کنترل می‌شدند.

### ۳- نتایج و بحث

حلال‌های دی متیل فرم آمید و تولوئن به خاطر قطبی بودن حلال مناسبی برای پراکنده کردن نانولوله‌های چند جداره عامل‌دار کربوکسیل هستند. در این تحقیق ۰/۵mg از نانولوله‌های کربنی را در ۱۰ml از حلال‌ها به صورت سوسپانسیون در آوردیم. غلظت نمونه‌ها در هر دو حلال یکسان بود و به مدت چند ساعت پایدار بودند. نتایج بدست آمده از روش جاروب-Z را ثبت کردیم.

شکل ۱- نمودار جاروب Z- مربوط به عبور از روزنه باز (که نشان دهنده جذب غیرخطی است) برای نمونه در حلال تولوئن با درصد ۰/۵mg در ۱۰ml با توان لیزری ۱۲mw در طول موج ۵۳۲ nm برحسب فاصله رسم شده است.



شکل ۱: نمودار جذب غیر خطی برای نمونه در تولوئن

شکل ۲- نمودار جاروب Z- مربوط به عبور از روزنه باز (که نشان دهنده جذب غیر خطی است) برای نمونه در

**nm ۵۳۲** انجام شد و از نتایج بدست آمده مشاهده شد که نانولوله‌های چند جداره‌ی عامل‌دار با کربوکسیل به صورت سوسپانسیون در تولوئن با نقطه جوش پایین نسبت حلال دی متیل فرم آمید جذب غیر خطی بیشتری را از خود نشان می‌دهد.

مراجع:

- [۱] Endo.M,Iijima.S,Dresslhaus.S.M,CarbonNanotubes, **Pergamon, Oxford**, ۱۹۹۶.
- [۲] Ebbesen.W.T,Carbon Nanotubes: Preparation And Properties,**CRC Press**, Boca Raton, FL, ۱۹۹۷.
- [۳] Dresselhaus.S.M,Dresselhaus. G, Eklund.C. P, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, **Academic Press, San Diego**, CA, ۱۹۹۶.
- [۴] Jena.c.kaiash,Bishtb.Prem,Shaijumon.M.M,Ramaprabhu. s, Study of optical nonlinearity of functionalized multi-wall carbon-nanotubes by using degenerate Fourwavemixingandz-scan techniques,Dpartmen of physics, Indian Institut of **Technology Madras,January**,(۲۰۰۷).
- [۵] Eslamifar.M,Mansour.N,Optical Limiting Properties of Colloids Enhanced byGold Nanoparticles Based on Thermal Nonlinear Refraction, Physics Dept, BehbahanKhatam Al- Anbia University of Technology, Behbahan, IranPhysicsDept, ShahidBeheshti University, Tehran, Iran, **Winter-Spring**, Vol. ۶, No,۲۰۱۲.
- [۶] Sheikbahe.M,A.Said.Ali,Van.Stryland.W.E,High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurement **OPTICS LETTERS** ts,Vol.۱۴.NO. ۱۷,۱۹۸۹.
- [۷] Waangjun andBlau j. Werner,solvent **effect on optical** limiting properties of single-walled carbon-Nanotube dispersions,School of physics,Trinitycollege Dublin, Dublin۲,Ireland.**PhysChem**.۱۱۲,۲۲۹۸-۲۳۰۳,۲۰۰۸

نانوتیوب‌های کربنی به حلال ۲- در توان‌های بالای لیزری، تشکیل و رشد حباب‌های بخار نانولوله‌های کربنی، دو اثر ذاتی نیز روی محدودکنندگی اپتیکی وجود دارد: ۱- ساختار ۲- خواص حلال، در ارتباط با ساختار می‌توان گفت که اثر محدودکنندگی نسبت به قطر مجموعه‌ای نانولوله‌ها حساس است. نانولوله‌ها با اندازه مجموعه‌ای بزرگ، تاثیر بیشتری نسبت به اثر انتقال حرارتی از نانولوله به حلال که در بالا اشاره شد را دارد. حلال میزبان نیز سهم ویژه‌ای در نشان دادن اثر محدودکنندگی دارد. برای مثال نانولوله کربنی پراکنده شده در حلال با نقطه جوش پایین آستانه محدودکنندگی پایین و اثر محدودکنندگی بهتری را از خود نشان می‌دهند. که این در نمودارهای مربوط به حلال تولوئن با نقطه جوش پایین نسبت به حلال دی متیل فرم آمید مشاهده شد. در توضیح باید گفت که حباب‌های جوش القایی در حلال‌ها با نقطه جوش پایین سریع رشد می‌کنند، بنابراین باعث می‌شوند که نقطه جوش‌های حلال سریع‌تر به اندازه‌ی بحرانی در زمان کوتاه برسند که منجر به پاسخ محدودکنندگی سریع می‌شوند [۷]. ضمناً جذب غیر خطی مشاهده شده از نوع جذب دو فوتونی می‌باشد، علت جذب غیرخطی بیشتر نمونه در تولوئن نسبت به نمونه در دی متیل فرم آمید را می‌توان در جذب خطی آنها جستجو کرد. بررسی طیف جذبی نمونه‌ها توسط اسپکتروفوتومتر UV-VISIBLE نشان می‌دهد که می‌دهد که ماکزیمم جذب نمونه‌های تولوئن و دی متیل فرم آمید بترتیب می  $\lambda_{max} = 297 \text{ nm}$  و  $\lambda_{max} = 303 \text{ nm}$  اتفاق می‌افتد. این طول موج‌ها نشان می‌دهند که نمونه تولوئن با گذار  $\lambda_{max} = 297 \text{ nm}$  استعداد بیشتری برای جذب دو فوتونی غیر خطی در طول موج  $532 \text{ nm}$  لیزر مورد استفاده دارد. در حالی که نمونه دی متیل فرم آمید با گذار  $\lambda_{max} = 303 \text{ nm}$  فاصله زیادی با جذب دو فوتونی غیر خطی در طول موج  $532 \text{ nm}$  لیزر مورد استفاده را دارد.

#### ۴- نتیجه گیری

مطالعه‌ی اثر حلال روی جذب غیر خطی نانولوله‌های چند جداره‌ی عامل‌دار با کربوکسیل به صورت سوسپانسیون در حلال‌های تولوئن و دی متیل فرم آمید توسط روش جاروب  $Z$ - با لیزر پیوسته در طول موج