

## بررسی خواص اپتیکی غیرخطی نانو کامپوزیت کربوکسی متیل سلولز

حمیده مطیعی، اکبر جعفری و رحیم نادرعلی

گروه فیزیک دانشگاه ارومیه کیلومتر ۱۱ جاده نازلو صندوق پستی ۱۶۵

چکیده - در این مقاله، خواص نوری غیر خطی (NLO) مرتبه‌ی سوم نانوکامپوزیت اصلاح شده کربوکسی متیل سلولز را ارائه کرده ایم. نانو کامپوزیت کربوکسی متیل سلولز توسط یک تکنیک شیمیایی سنتز شده است. پاسخهای نوری خطی این نمونه ها با استفاده از طیف سنجی UV-vis مطالعه و بررسی گردید. ضرایب جذب و شکست غیرخطی نانوکامپوزیت در حلال N-متیل پیرولیدین (NMP) با روش جاروب Z با استفاده از خط هماهنگ دوم یک لیزر Nd-YAG پیوسته کار در دو شدت ورودی مختلف لیزر به منظور مقایسه نتایج، اندازه گیری شد. مقادیر اندازه گیری شده‌ی ضریب شکست غیر خطی در محلول NMP از مرتبه‌ی  $10^{-9} m^2/w$  بدست آمدند و نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش شدت ورودی لیزر بر نمونه مقدار ضریب شکست و جذب غیرخطی نیز افزایش یافته و همچنین اختلاف فاصله بین قله و دره در منحنی های  $n_2$  افزایش می یابند.

کلید واژه- اپتیک غیرخطی، روش جاروب Z، ضریب شکست غیرخطی، ضریب جذب غیر خطی، نانو کامپوزیت.

## Nonlinear optical properties of carboxymethyl cellulose nanocomposite

Hamideh Motiei, Akbar Jafari, Rahim Naderali

Department of Physics, University of Urmia, Urmia P.B.165

Abstract- In this paper, we present the third-order nonlinear optical (NLO) properties of modified nanocomposite carboxymethyl cellulose (CeCOOH). The nanocomposite of CeCOOH has been synthesized by a chemical technique. Linear optical response of this sample was studied by using ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy. Nonlinear refraction and absorption coefficients of the nanocomposite were measured in solvent N-Methylpyrrolidone (NMP), by Z-scan method using second harmonics line of Nd-YAG laser in two different input laser intensities, in order to compare the results. The measured values of nonlinear refraction in NMP solution was from the order of  $10^{-9} m^2/w$ . By studying the intensity-dependant refraction and absorption coefficients of the nanocomposite it was observed that increasing the intensity leads to increase peak-valley transmittance difference.

Keywords: Nonlinear optics, nonlinear refraction coefficient, nonlinear absorption coefficient, Z-scan technique, Nanocomposite.

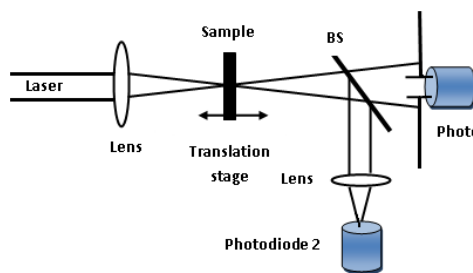
## 1- مقدمه

پلیمرهای رسانا باب جدیدی از علم شیمی هستند که در چند سال اخیر توجه بسیاری از دانشمندان را به خود معطوف کرده اند. و دارای ترکیبی از خواص فلزات و پلاستیک ها بوده و قابلیت انجام واکنش های اکسیداسیون و احیاء به شدت برگشت پذیر را دارند [1]. یکی از انواع پلیمرهای رسانا، پلیمرهای کامپوزیت هستند. مواد جدید پلیمری کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های الکترونیک، خازن‌ها، صفحات نمایش، پنجره‌های الکتروکرومیک، محافظت از خوردگی ایجاد کرده است. به عنوان مثالهایی در مورد کاربردهای پلیمرهای رسانا می‌توان به آبرکاری فلزات توسط پلیمرهای رسانا، استفاده از پلی‌آنیلین به عنوان پلیمر رسانا در باتری‌های قابل شارژ، زدودن کروم از پساب صنایع آبرکاری با استفاده از پلیمرهای رسانا اشاره کرد [2-4]. استفاده از این پلیمرها به دلیل ضعیف بودن فرآیندپذیری و خصلت مکانیکی ضعیف آن باعث شده است که استفاده صنعتی از این پلیمر با مشکلاتی مواجه باشد [5]. با توجه به اهمیت پلی‌آنیلین و اصلاح خواص آن با ساخت کامپوزیت و نیز اهمیت سلولز در ساخت کامپوزیت های تخریب پذیر، با اصلاح ساختار آن و متیل دار کردن آن کوپلیمری در مقیاس نانو از سلولز کربوکسی متیل دار ساخته شده است. فراوانترین پلی ساکارید تولید شده در طبیعت سلولز می باشد. تقریباً  $2 \times 10^{11}$  تن سلولز در سال توسط گیاهان سبز با استفاده از انرژی خورشیدی سنتز میشود. سلولز توسط باکتری نیز تولید میشود [6,7]. چوب نرم و سخت و پنبه منابع اصلی برای سلولزهایی با کیفیت مختلف هستند. بدلیل بکاربردن سلولز کربوکسی متیل دار در کامپوزیت و افزایش خصلت قطبی و با افزایش هر چه بیشتر این پلیمرهای طبیعی در ماتریس پلی آنیلین حلالیت افزایش می یابد بدون اینکه سایر خواص پلیمر نظیر رسانایی و خصوصیات حرارتی آن دچار نقصان قابل توجهی شود. این نانو مواد به طور گسترده در الکترونیک نوری، الکترونیک، پزشکی و فوتونیک به کار گرفته می شوند [8] و نیز در باتریهای نانو به عنوان ماده فعال کننده ی الکتروود ها، تعدیل کننده ها، کلیدهای نوری و غیره کاربرد دارند [9]. غیرخطیت مرتبه ی سوم در مواد رسانا به دلیل خواص متنوع آنها شامل جذب چند فوتونی،

جذب حامل های آزاد، پراکندگی و شکست غیرخطی و غیره بسیار حائز اهمیت است [10]. جذب و شکست نوری غیرخطی نانوکامپوزیت در حلال NMP با استفاده از روش جاروب Z روزنه باز و روزنه بسته بررسی و تحلیل شده و پاسخهای نوری خطی این نمونه ها با استفاده از طیف سنجی UV- vis اندازه گیری گردید.

## ۲- روش اندازه گیری NLO

به منظور اندازه گیری خواص نوری غیرخطی مرتبه ی سوم کامپوزیت (پلی آنیلین/ کربوکسی متیل سلولز) از روش جاروب Z استفاده می کنیم. این روش اولین بار توسط شیخ بهائی و همکارانش ارائه شده است [11]. منبع نور استفاده شده در آزمایش یک پرتو لیزر Nd-YAG پیوسته کار با طول موج ۵۳۲ نانومتر می باشد. چیدمان آزمایشگاهی جاروب Z در شکل ۱ ترسیم شده است که BS شکافنده پرتو است. پرتو لیزر توزیع فضایی گوسین دارد که توسط یک لیزر محدب با فاصله ی کانونی ۱۰ سانتی متر کانونی شده است. کمره باریکه پرتو در کانون در حدود ۳۲۷ میکرومتر می باشد. طول رایلی متناظر آن عبارتست از  $63/25$  که از رابطه ی  $z_0 = k \omega_0^2 / 2$  بدست می آید. از آنجا که ضخامت نمونه ما  $6/89$  میلی متر است که بسیار کمتر از طول پراکندگی پرتو است، می توانیم از تقریب نمونه نازک استفاده کنیم.



شکل ۱: طرح شماتیک از چیدمان آزمایشگاهی جاروب Z

با حرکت نمونه در امتداد فاصله کانونی، تغییر شدت میدان دور در حضور و غیاب روزنه را به عنوان تابعی از مکان Z ثبت می کنیم. در روش روزنه بسته، تغییرات عبور و نیز تغییرات غیرخطی فاز بدلیل اثر کر ایجاد شده در ماده با دقت توسط آشکارساز ۱ اندازه گیری می شود.

ضریب شکست و اثر خود واکانونی است. اندازه و علامت شیفت فازی غیرخطی  $\Delta\phi$  را از تغییر در عبور نرمالیزه  $\Delta T_{p-v}$  و مکان قله و دره می توان تعیین کرد، که از رابطه ی زیر بدست می آید [11-14].

$$\Delta\phi = (\Delta T_{p-v}) / (0.406(1-S)^{0.25}) \quad (1)$$

در این رابطه،  $S$  گذار خطی روزنه است که از رابطه ی زیر محاسبه می شود،

$$S = 1 - \exp(-2r_a^2 / \omega_a^2) \quad (2)$$

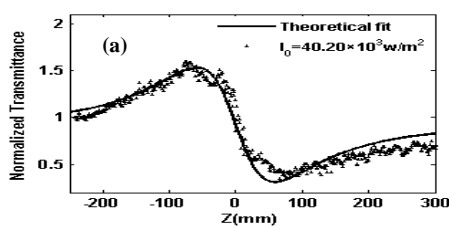
در اینجا،  $r_a$  و  $\omega_a$  به ترتیب شعاع روزنه و شعاع پرتو در روزنه هستند. ضریب شکست غیرخطی با رابطه ی زیر تعیین می شود [11].

$$n_2 = \Delta\phi / kI_0L_{eff} \quad (3)$$

که در آن  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  بردار موج است ( $\lambda$  طول موج لیزر می باشد).  $I_0$  شدت پرتو لیزر در کانون ( $Z = 0$ ) است.

$L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha$  طول موثر نمونه و  $\alpha$  ضریب جذب خطی است. مقادیر اندازه گیری شده ی ضریب شکست غیرخطی  $CeCOOH$  در NMP برای شدت  $40/20 \times 10^3 \text{ w/m}^2$  برابر  $1/31 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{w}$  و برای شدت  $54/21 \times 10^3 \text{ w/m}^2$  برابر  $2/45 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{w}$  می باشند. این ارقام به دلیل اثر کر ایجاد شده وابسته به شدت در کنار اثرات حرارتی بوجود آمده در نمونه متفاوت خواهد بود. با مطالعه ی ضریب شکست وابسته به شدت نانوکامپوزیت  $CeCOOH$  در حلال NMP مشاهده گردید که با افزایش شدت، اختلاف فاصله ی قله- دره افزایش می یابد که رابطه ی نظری بین عبور و فاصله برای روش روزنه بسته جاروب  $Z$  با رابطه ی (۴) بیان می شود که در منحنی های شکل ۳ توافق بین نظریه و تجربه به خوبی نمایش داده شده است [12].

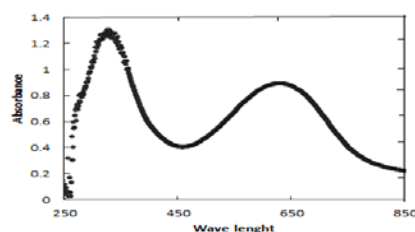
$$T(z) = 1 - \frac{4\Delta\phi(z/z_0)^2}{(1 + (z/z_0)^2)(9 + (z/z_0)^2)} \quad (4)$$



ضرایب غیرخطی حلال به طور جداگانه اندازه گیری شده است، که با توجه به اینکه چندین مرتبه کوچکتر از ضرایب غیرخطی نمونه ما هستند از آنها صرف نظر می کنیم. آشکارساز ۲ بدون روزنه، جذب وابسته به شدت (جذب غیرخطی) را که در اینجا ناشی از جذب دو فوتونی و اثرات حرارتی می باشد را اندازه گیری می کند.

### 3- طیف جذبی UV-vis

محلول نانوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز در ۱-متیل ۲-پیرولیدین (NMP) را پس از تهیه در سل کوارتز ۱ سانتی متری قرار دادیم. جذب خطی نمونه با حذف اثر حلال توسط دستگاه اسپکترومتر UV-vis اندازه گیری شد که در شکل ۲ رسم شده است. پیک های جذبی طیف در ۳۲۳ نانومتر و ۶۲۷ نانومتر می باشند. میزان عبور خطی پرتو در ۵۳۲ نانومتر عبارتست از ۰/۳۹. با استفاده از رابطه ی  $\alpha = -\frac{1}{d} \ln T$  جذب خطی نمونه اندازه گیری شد که عبارتست از  $0/941 \text{ cm}^{-1}$ . در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب خطی نمونه،  $d$  ضخامت سل و  $T$  میزان عبور پرتو فرابنفش از ماده در طول موج مورد نظر می باشد.



شکل ۲: طیف جذب نانوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز در حلال NMP.

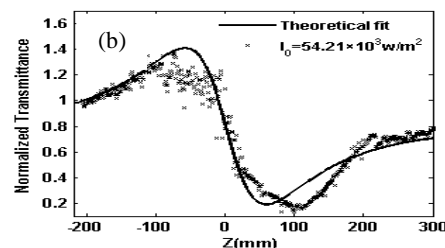
### 4- بحث و بررسی

منحنی های روزنه بسته جاروب  $Z$ ، شکل های ۳-a و ۳-b وابستگی سیگنال پراکنده شده به شدت را برای دو شدت مختلف  $40/20 \times 10^3 \text{ w/m}^2$  و  $54/21 \times 10^3 \text{ w/m}^2$  به منظور مقایسه در شدت های متفاوت را نشان می دهند. به منظور اندازه گیری شدت از یک دستگاه توان سنج در مقابل لیزر استفاده می شود و با تقسیم توان ورودی لیزر بر مساحت لیزر در کمره باریکه مقدار شدت به دست می آید. با توجه به شکل ها یک حداکثر قبل از کانون (قله) و به دنبال آن یک حداقل پس از کانون (دره) داریم که بترتیب نشاندهنده ی منفی بودن

روزنه بسته ی تکنیک جاروب Z شامل لیزر Nd-YAG پیوسته کار با طول موج ۵۳۲ نانومتر به منظور اندازه گیری مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. ضرایب جذب غیرخطی به خوبی از تطابق بین داده های تجربی و نظری در روش روزنه باز بدست آمد. مقادیر ضریب شکست غیرخطی نیز در هر دو شدت از مرتبه ی  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{w}$  بدست آمدند و مشاهده کردیم که با افزایش شدت ورودی لیزر بر نمونه مقدار ضریب شکست و جذب غیرخطی نیز افزایش یافته و همچنین اختلاف فاصله بین قله و دره در منحنی های  $n_2$  افزایش می یابند. این منحنی ها دلالت بر منفی بودن ضریب شکست غیرخطی و ظهور اثر خود واکاونی می باشند. از این نانو کامپوزیت می توان در شاخه های الکترونیک نوری، الکترونیک، پزشکی، فوتونیک و به عنوان ماده فعال در ابزارهای نوری-الکترونیک شامل کلید های نوری، محدود کننده های نوری و غیره بهره برد.

## مراجع

- [1] R. Balint, N. J. Cassidy, S. H. Cartmell. *Acta Biomaterialia*, Vol.10 pp. 2341–2353, 2014.
- [2] ShanmugaPriya. C; Velraj. G. *MaterialsLett*, Vol. 77, p. 39, 2012.
- [3] Syed, A. A.; Dinesan, M. K.; Genies, E.M. *Bull., Electrochem*, Vol. 4, p. 737, 1988.
- [4] Ansari, R.; Feizy, J.; Ali, F., J. *Electro chem. Soc*, Vol. 5, p. 853, 2008.
- [5] Ć. Marjanović, Gordana, *Synthetic Metals*, Vol. 177, pp. 41-47, 2013.
- [6] K. Petzold; A. Koschella; D. Klemm; B. Heublein. *Cellulose*, Vol. 10, pp. 251-269, 2003.
- [7] H. Kern; S. W. Choi; G. Wenz; J. Heinrich; L. Ehrhardt; P. Mischnick; P. Garidel; A. Blume. *Carbohydr. Res.*, Vol. 326, pp. 67-76, 2000.
- [8] W. Jiaojiao, F. Miao, Z. Hongbing. *Optics & Laser Technology* Vol. 57, pp. 84–89, 2014.
- [9] R. Agarwal, C.M. Lieber, *Appl. Phys.* Vol. 85, p. 209, 2006.
- [10] J. Wang, WJ. Blau. *Journal of Optics A* Vol.11, No. 2, p. 24001, 2009.
- [11] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* Vol. 14, p. 955, 1989.
- [12] M. Sheik-Bahae and A. A. Said, Wei, Tai-Huei, et al., *IEEE J. Quantum Electron.* Vol. 26, p. 760, 1990.
- [13] M.G.Kuzyk, C.W. Dirk, *Nonlinear Materials*, pp. 655–692, 1998.
- [14] T.C. SabariGirisun, S. Dhanuskodi. *Res.Technol.* Vol. 44, pp. 1297–1302, 2009.

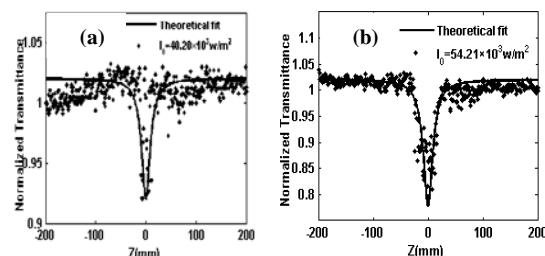


شکل ۳: منحنی های جاروب Z روزنه بسته محلول نانوکامپوزیت با NMP در شدت (a)  $40/20 \times 10^3 \text{ w/m}^2$  و (b)  $54/21 \times 10^3 \text{ w/m}^2$ . خطوط سیاه نتایج نظری حاصل از معادله ی (4) را نشان می دهند.

شکل های a-4 و b-4 نیز ضریب جذب غیرخطی نانو کامپوزیت را در همان دو شدت نشان می دهند. با تجزیه و تحلیل منحنی ها، مقادیر ضریب جذب غیرخطی که با نماد  $\beta$  نشان داده می شود، مربوط به شدت  $\text{w/m}^2$   $40/20 \times 10^3$  و  $54/21 \times 10^3 \text{ w/m}^2$  محاسبه گردید. در این مورد نیز با افزایش شدت ورودی مشاهده شد که جذب غیرخطی نیز افزایش می یابد. تغییرات نرمال در شدت عبور با استفاده از رابطه ی زیر قابل محاسبه است.

$$\Delta T(z) \approx \frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{(1 + (z/z_0)^2)} \quad (5)$$

$$q_0 = \beta I_0 L_{eff} \quad (6)$$



شکل ۴: منحنی های جاروب Z روزنه باز نانوکامپوزیت حل شده در NMP با شدت ورودی لیزر (a)  $40/20 \times 10^3 \text{ w/m}^2$  و (b)  $54/21 \times 10^3 \text{ w/m}^2$ . خطوط سیاه نتایج نظری حاصل از معادله ی (5) را نشان می دهند.

مقادیر اندازه گیری شده ی ضرایب جذب غیرخطی  $\text{CeCOOH}$  در NMP که از تطابق بین داده های تجربی با نظری در روش روزنه باز بدست می آید به ترتیب عبارتند از:  $1/38 \times 10^{-3} \text{ m/w}$  و  $2/18 \times 10^{-3} \text{ m/w}$ .

## نتیجه گیری

خواص نوری غیرخطی مرتبه ۳ نانوکامپوزیت  $\text{CeCOOH}$  را در این مقاله، ارائه کردیم. بعد از حل کردن نانوکامپوزیت در حلال NMP، از روشهای روزنه باز و