



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

محمد رضا شریفی مهر^۱، 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 مطالعه پاسخ اپتیک غیرخطی تک تک اجزای تشکیل دهنده ترکیبی از مواد گوناگون، علاوه بر بررسی رفتار یک ماده خاص در حالت‌های مختلف، می‌توان بهترین ترکیب و در نتیجه بیشترین پاسخ اپتیکی را برای ماده مورد نظر به دست آورد. در این مقاله با استفاده از روش جاروب-Z دوبازویی، ضریب شکست غیرخطی مولکول‌های رنگینه *Disperse Red-1* موجود درون هسته نانوکپسول‌های پلیمری به دست 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

۱- مقدمه

در دو دهه اخیر، مطالعات فراوانی در زمینه 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 استفاده جدیدی برای تکنولوژی‌های آینده در زمینه اپتیک و مخصوصاً اپتیک غیرخطی به وجود 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 فرار 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 شدت پرتوی مورد نیاز نقطه کار سیستم‌های اپتیکی، کارایی این گونه سیستم‌ها را نیز افزایش داد. در این مقاله به اندازه‌گیری ضریب شکست غیرخطی مولکول‌های رنگینه (DR1) Disperse Red 1 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 تهیه نانوکپسول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد ولی فقط تعداد معدودی از آنها قادر به بدام انداختن مقادیر زیادی از ماده مورد نظر در داخل هسته نانوکپسول هستند. محلول نانوکپسول‌های حاوی رنگینه DR1 مورد استفاده در این بررسی، به روش جدایش فازي تهیه شده و پلیمر PMMA به عنوان پوسته نانوکپسول‌ها مورد

استفاده قرار گرفته است [۵]. قطر میانگین نانوکپسول‌های پلیمری مورد استفاده برابر ۲۰۰ نانومتر می‌باشد و بصورت محلول در آب با غلظت رنگینه در حدود 10^{-4} M/L مورد استفاده قرار گرفته است.

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

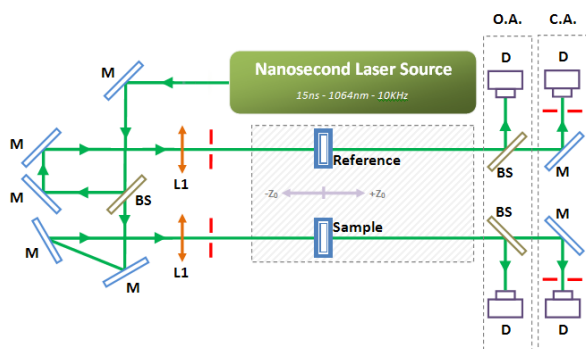
۳- روش اندازه‌گیری

به منظور 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 به روش جاروب-Z، نمونه موردنظر در راستای تابش پرتوی لیزر به سمت نقطه تمرکز پرتو حرکت می‌کند. جابجایی نمونه به این صورت، باعث تغییر شدت پرتوی فرودی به آن و در نتیجه تغییر نمایه عرضی ضریب شکست غیرخطی (Π_2) نمونه در راستای عمود بر تابش پرتوی لیزر خواهد شد. این روش برای محدوده وسیعی از مواد مانند انواع جامدات و مایعات با ضخامت‌های مختلف، قابل استفاده است. در این پروژه، روش جاروب-Z دو بازویی به منظور اندازه‌گیری Π_2 مولکول‌های رنگینه DR1 درون هسته نانوکپسول‌های پلیمری توزیع شده در آب مورد استفاده قرار گرفته است.

۳-۱- روابط ریاضی و تقریب‌های مورد استفاده

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

به‌دست آمده، قابل صرف‌نظر کردن نباشد، مثلاً در مواردی که اندازه‌گیری ویژگی‌های اپتیک غیرخطی ماده‌ای درون یک محلول مورد نظر باشد و حلال (های) موجود، دارای اثرات غیرخطی باشند، در این صورت علاوه بر نیاز به پردازش همزمان اطلاعات به‌دست آمده از هر دو هندسه چیدمان، اثر نمونه مرجع نیز باید از اندازه‌گیری‌های انجام شده حذف شود تا مقادیر به‌دست آمده برای ماده مورد نظر، صحیح باشند. در این گونه 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 در نظر گرفتن موارد فوق، در این مقاله چیدمان دوبازویی برای روش جاروب-Z به‌کار گرفته شد که نقشه شماتیک آن در شکل زیر نشان داده شده است.



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

لیزر Nd-YVO4 با طول‌موج ۱۰۶۴nm، قطر پرتوی ۱۰mm، نمایه توزیع شدت گاوسی، پهنای زمانی پالس ۲۰ نانوثانیه، نرخ تکرار ۱۰KHz و توان ۱۶۰mW به‌عنوان پرتوی اصلی و به‌منظور اندازه‌گیری تغییرات سیگنال‌های مورد نظر، پاورمتر مدل S120VC ساخت شرکت Thorlabs مورد استفاده قرار گرفته است. میزان جابه‌جایی نمونه‌ها نیز با در نظر گرفتن $Z_0 \approx 5\text{mm}$ در حدود $\pm 1.0\text{cm}$ می‌باشد و پارامتر میزان عبور S نیز در هندسه 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 هندسه روزنه باز و روزنه بسته، برای نمونه مرجع نانوکپسول‌ها و

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

$$\Delta T_{pv} \cong 0.406(1-S)^{0.27} |\Delta \Phi_0| \quad (1)$$

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

در روابط فوق، $\Delta T_{pv} = T_p - T_v$ برابر تغییر میزان عبور پرتو است که T_p و T_v ، مقادیر نرمالیزه شده به‌ترتیب قله و دره در نمودار جاروب-Z می‌باشند؛ $\Delta \Phi_0$ و I_0 نیز به‌ترتیب، اعوجاج فاز القایی غیرخطی و شدت پرتو در نقطه تمرکز پرتو ($Z=0$) می‌باشند. همچنین پارامتر S برابر میزان عبور پرتو از روزنه موجود در هندسه روزنه بسته در غیاب نمونه است. ضخامت مؤثر نمونه L_{eff} نیز برحسب ضخامت L به‌صورت $(1-e^{-\alpha L})/\alpha$ تعریف می‌شود و در صورت استفاده از طول‌موجی که نمونه در آن جذب خطی نداشته باشد ($\alpha=0$) 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 نمایه گاوسی خوبی است ($M^2 \approx 1$).

۳-۲- چیدمان آزمایش

معمولاً دو هندسه 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 شدت در مرکز پرتو، می‌توان ضریب شکست غیرخطی را به‌دست آورد. برای اندازه‌گیری n_2 به‌روش جاروب-Z در ساده‌ترین حالت، یک بار نمونه موردنظر را در چیدمان با هندسه روزنه بسته و بار دیگر در چیدمان با هندسه 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 نمونه مرجع از اندازه‌گیری‌های انجام شده نباشد.

در مواردی که اثر نمونه مرجع (مانند حلال‌ها) در مقادیر

برای رنگینه موجود درون نانوکپسول‌ها می‌باشد؛ با استفاده از مقادیر فوق، خواهیم داشت:

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

در صورت عدم حذف اثرات نمونه مرجع، مقدار n_2 کل مواد تشکیل دهنده محلول نانوکپسول‌های پلیمری مقدار $6.24 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$ به دست خواهد آمد که تقریباً ۶ برابر مقدار به دست آمده برای رنگینه DR1 به تنهایی می‌باشد. به منظور 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 به دست آمد.

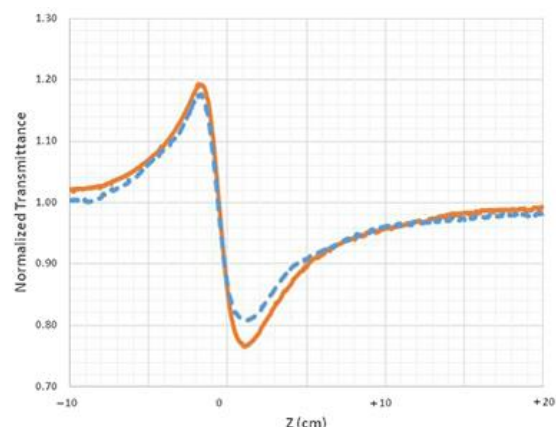
۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله، نانوکپسول‌های پلیمری حاوی رنگینه آلی DR1 تهیه شده به روش جدایش فازی با قطر کمتر از ۲۰۰ نانومتر به صورت محلول در آب مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از چیدمان جاروب-Z دو بازویی، ضریب شکست غیرخطی مولکول‌های رنگینه DR1 درون هسته نانوکپسول‌های پلیمری و همچنین درون حلال دی‌کلرومتان، اندازه‌گیری و مقایسه شد. با در نظر گرفتن مقادیر به دست آمده، می‌توان نتیجه گرفت 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

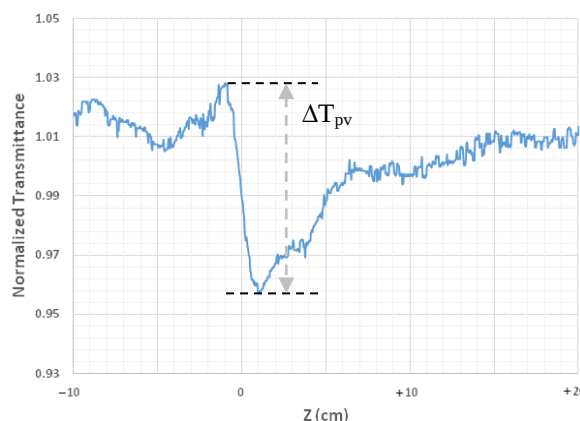
- [1] Michel Dumon, New Developments in Optical Ordering of NLO Dyes in Polymers, **SPIE**, Vol. 4461 (2001).
- [2] Thierry Verbiest, Andre Persoons, *Nonlinear optical properties of polymeric materials and polymer*, **Macromol. Symp.** 102,347-354 (1996).
- [3] sudheesh palengara, Chandrasekharan Keloth, *Metal Nanoparticle Induced Enhancement in Third-Order Optical Nonlinearity*, **International Conference on Fibre Optics and Photonics**, India (2012).
- [4] 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).

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



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

با محاسبه تفاضل نمودار مربوط به نانوکپسول‌های مرجع و نمودار مربوط به نانوکپسول‌های حاوی رنگینه، می‌توان سیگنال خالص مربوط به رنگینه DR1 را به دست 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 $w_0=40\mu\text{m}$ برای شعاع پرتو در نقطه تمرکز، می‌توان n_2 رنگینه DR1 موجود درون نانوکپسول‌ها را به صورت 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