

## بررسی تأثیر نانوذرات نقره در خواص نوری غیر خطی محلول آبی رنگینه اگزازین 1

کریم میلانچیان\*

استادیار، فیزیک، دانشگاه پیام نور

تاریخ دریافت: 1396/06/11 تاریخ پذیرش: 1396/08/09

## Study of Silver Nanoparticles Effects on Optical Nonlinear Properties of Aqueous Solution of Oxazine 1

K. Milanchian\*

Assistant Professor, Physics, Payame Noor University

Received: 2017-09-02 Accepted: 2017-10-31

### Abstract

In this experimental work optical nonlinear properties of aqueous solution of oxazine 1 dye and solutions containing of Ag nanoparticles were studied. For this purpose four samples as 0.2 mM aqueous solution of dye and solutions of dye containing 200, 300 and 400 ppm of colloidal Ag nanoparticles were prepared. All the aqueous samples showed a negative nonlinear refractive index of the order of  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/W. It was found that adding nano-particles decreases nonlinear refractive index of solutions. Also, nonlinear absorption of the samples were studied using open z-scan method. It was observed that in the pure aqueous solution of dye reverse saturation absorption is dominant mechanism of nonlinear absorption and adding silver nanoparticles decreases reverse saturation absorption of samples and increases saturation absorption of them. It seems that these differences in nonlinear properties were due to reduction of molecular aggregation of dye in water in presence of silver nanoparticles.

### Keywords

Optical Nonlinearity, Oxazine 1 Dye, Silver Nano Particle, Z Scan.

### چکیده

در این کار تجربی خواص نوری غیرخطی محلول رنگینه اگزازین 1 خالص و حاوی نانوذرات کلئیدی نقره به کمک روش جاروب Z بررسی شده است. بدین منظور چهار نمونه 0/2 میلی مولار از محلول آبی رنگینه خالص و محلول‌های حاوی نانوذرات نقره در مقادیر 200، 300 و 400 ppm تهیه شد. مقادیر ضرایب شکست غیر خطی برای نمونه‌های یاد شده از مرتبه  $10^{-8}$  سانتیمتر مربع بر وات و با علامت منفی به دست آمد و مشاهده شد که با افزایش نانوذرات، مقدار ضریب شکست غیرخطی کاهش می‌یابد. همچنین جذب غیرخطی نمونه‌های آماده شده به کمک روش جاروب Z روزه باز بصورت کیفی بررسی شد و مشاهده گردید که در نمونه محلول رنگینه اگزازین بدون نانو ذرات تقریباً مکانیسم جذب غیر خطی غالب جذب اشباع معکوس است؛ ولی افزودن نانوذرات نقره باعث کاهش مقدار جذب اشباع معکوس و افزایش جذب اشباع نمونه‌ها می‌شود. به نظر می‌رسد این تغییرات در خواص غیرخطی به دلیل کاهش مقدار تجمع مولکولی رنگینه‌ها در آب و نیز به دلیل حضور نانوذرات نقره باشد.

### واژگان کلیدی

غیر خطی نوری، رنگینه اگزازین 1، نانوذرات نقره، جاروب Z.

**مقدمه**

500 قسمت در میلیون با اندازه‌های زیر 100 نانومتر که به صورت سبز سنتز شده بود، به ترتیب چهار نمونه با غلظت 0/2 میلی مول از رنگینه خالص و حاوی نانوقره با مقادیر 200، 300 و 400 قسمت در میلیون آماده شد. طیف جذب خطی نمونه‌ها در سلول کوارتزی یک میلیمتری و به کمک دستگاه طیف‌سنج دو پرتویی شیمادزو ثبت گردید.

برای بررسی ضریب شکست و ضریب جذب غیر خطی به ترتیب از تکنیک جاروب Z روزنه بسته و روزنه باز که توسط شیخ بهائی و همکارانش توسعه یافته است استفاده شد [4].

ضریب شکست در این روش بر حسب ضریب شکست غیرخطی  $n_2$  به صورت زیر معرفی می‌شود:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1)$$

که  $n_0$  ضریب شکست خطی و  $I$  شدت نور تابشی در داخل نمونه است. می‌توان مقدار  $n_2$  را از اختلاف بین قله و دره در منحنی عبور بهنجار شده داده‌های جاروب Z به دست آورد. ارتفاع دره تا قله  $\Delta T_{p-v}$  با اختلاف فاز ایجاد شده در روی محور  $\Delta \phi_0$  حین عبور لیزر از نمونه به شکل زیر متناسب است:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1 - S)^{0.25} \Delta \phi_0 \quad (2)$$

9

$$\Delta \phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \quad (3)$$

که در روابط بالا

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2\tau_a^2}{W_a^2}\right) \quad (4)$$

و  $L_{eff}$  ضخامت مؤثر نمونه است:

$$(5) L_{eff} = (1 - e^{-aL})/L$$

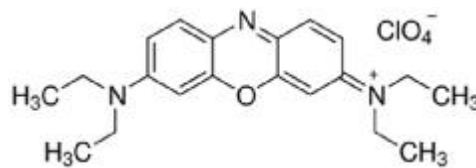
امروزه بررسی خواص نوری غیرخطی مواد به دلیل کاربردهای متعددی که در فناوری ارتباطات نوری پیدا کرده، توجه دانشمندان زیادی را به خود جلب کرده است [1].

اگزازین‌ها گروه مهمی از رنگینه‌های آلی دارای سیستم‌های  $\pi$  درهم آمیخته هستند که خواص فتوفیزیکی (جذب و گسیل) و خواص نوری غیرخطی آنها متأثر از محیط حلال اطرافشان است [2]. پیش از این، ما تأثیر تجمع مولکولی روی خواص نوری غیرخطی رنگینه اگزازین 720 را در حلال‌های مختلف مطالعه کردیم [3].

در این کار تجربی تأثیر نانو ذرات نقره در ضریب شکست و جذب غیرخطی رنگینه اگزازین 1 را بررسی کرده‌ایم همان‌طور که می‌دانیم برای بررسی خواص نوری غیرخطی مواد، روش‌های زیادی وجود دارد، اما در بین این روش‌ها، روش جاروب Z، در مدت کوتاهی پس از زمان اختراعش توسط شیخ بهائی و همکارانش به سرعت توانست محبوب‌ترین روش برای بررسی خواص نوری غیرخطی شود [4]. علت این امر سادگی آن و امکان اندازه‌گیری هم زمان مقدار، علامت ضریب شکست غیرخطی و ضریب جذب غیر خطی نمونه‌ها است بدین منظور، ما برای کار تجربی خود از روش جاروب Z با روزنه بسته و روزنه باز استفاده کردیم.

**مواد و روش‌های آزمایش**

در این کار تجربی از رنگینه اگزازین 1 استفاده شد که ساختار شیمیایی آن در شکل 1 نشان داده شده است.



شکل 1. ساختار شیمیایی اگزازین 1 پرکلرات

مقدار وزنی مناسب رنگینه توسط ترازوی مدل سارتوریس با دقت میکروگرم وزن شد و در حجم مناسبی از آب مقطر حل گردید تا محلول آبی یک میلی مولار از آن تهیه شود، سپس با استفاده نانوذرات کلئیدی نقره با غلظت

ثبت می‌شود. همچنین برای بررسی ضریب جذب غیر خطی نمونه‌ها از بیشترین توان لیزر (80 میلی وات) استفاده شد.

### یافته‌ها

منحنی‌های جاروب Z، برای محلول خالص رنگینه و محلول‌های حاوی نانوذرات با سه توان متفاوت در شکل (3) نشان داده شده است. ترتیب قله و دره در این منحنی‌ها نشانگر خاصیت خودواکانونی‌کنندگی نمونه‌ها و علامت منفی ضریب شکست غیرخطی آنها است. برای به دست آوردن ضریب شکست غیرخطی از اختلاف تراگیسل نمونه‌ها در قله و دره منحنی‌های جاروب Z استفاده می‌شود. نتایج حاصل از تحلیل منحنی‌ها در جدول (1) آمده است: با توجه به جدول (1) مشاهده می‌شود افزایش نانوذرات نقره باعث کاهش مقدار ضریب شکست غیرخطی نمونه می‌شود. علت این امر ناشی از جذب خطی و طیف جذبی نمونه است (شکل 4).

جدول 1. نتایج به دست آمده برای ضرایب شکست غیرخطی

	$\alpha (cm^{-1})$	$n_2^*$	$n_2^*$	$n_2^*$
نمونه حاوی 400 ppm	19/04	5/05	4/90	4/40
نمونه حاوی 300 ppm	20/72	5/49	5/08	4/82
نمونه حاوی 200 ppm	21/87	5/75	5/29	5/07
نمونه محلول خالص	23/11	7/24	6/35	5/66

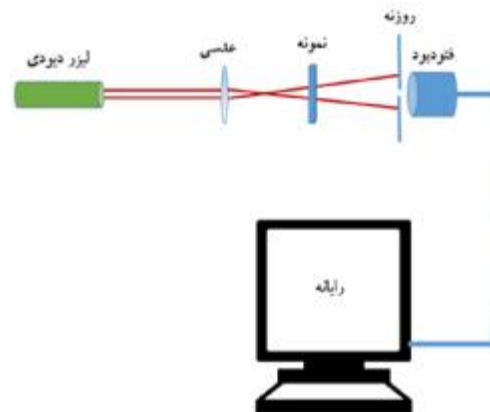
\* ضرایب شکست غیر خطی به دست آمده از مرتبه  $(10^{-8} cm^2/w)$  بوده و به ترتیب از ستون سوم برای توان‌های 2,8، 5 و 8 میلی وات به دست آمده‌اند.

رنگینه اگزازین 1 به خاطر حل یونی در آب، خاصیت تجمعی شدیدی از خود نشان می‌دهد. همان طور که از شکل (4) دریافت می‌شود، قله‌های سمت چپ منحنی‌های جذب، مربوط به مولکول‌های تجمع نیافته یا قله اصلی

همچنین L ضخامت نمونه و  $a$  ضریب جذب خطی نمونه است و  $I_0$  شدت در کانون و روی محور  $r_a$  شعاع روزنه و  $w_a$  شعاع خال لیزری روی روزنه است که برای تعیین  $w_a$  از روش جاروب لبه در محل روزنه استفاده شده است. برای محاسبه شدت لیزر پیوسته کار در کانون عدسی از رابطه زیر می‌توان استفاده کرد:

$$I_0 = \frac{2P}{\pi w_0^2} \quad (6)$$

که در آن  $w_0$  شعاع خال لیزری در کانون عدسی است. چیدمان استفاده شده این پژوهش، شامل یک لیزر دیودی پیوسته کار با پروفایل گوسی دایروی خوب و مد عرضی TEM00 و با طول موج 642 نانومتر بود که با تغییر جریان ورودی توان خروجی آن قابل تنظیم بود (شکل 2).

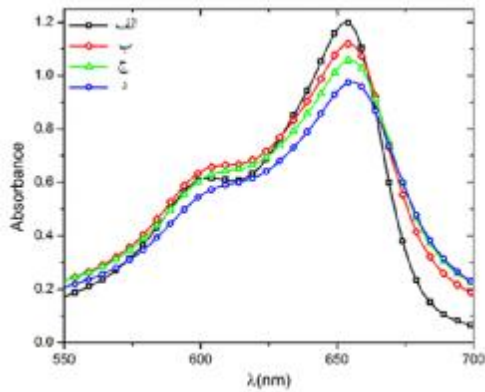


شکل 2. چیدمان استفاده شده برای جاروب Z با روزنه بسته

برای بررسی ضریب شکست غیرخطی نمونه‌ها از سه توان مختلف 2/8، 5، 8 میلی‌واتی استفاده شد. توان لیزر توسط توان‌سنج دقیق (تورلب) اندازه‌گیری می‌گردید. نمونه مورد نظر روی سیستم جابه‌جاکننده خطی با دقت بیست و پنج میکرونی قرار داده شد و سپس نور لیزر توسط عدسی با فاصله کانونی 10 سانتیمتری روی این نمونه کانونی می‌گردید. نور تراگیسل نمونه، از پشت یک روزنه به فتودیودی که به تقویت‌کننده متصل بود توسط کامپیوتر

راست مربوط به مولکول‌های تجمع یافته است. از تقسیم مقادیر جذب دو قله بر هم می‌توان معیاری نسبی از تجمع مولکولی رنگینه در حلال به دست آورد. در نمونه‌های مورد نظر، مشاهده می‌شود که افزودن نانوذرات نقره باعث کاهش مقدار تجمع و همچنین کاهش مقدار جذب رنگینه‌ها در محلول آبی می‌شود. با توجه به اینکه سازوکار حرارتی غیرخطی مشاهده شده دارای طبیعت غیرموضعی است، کاهش مقدار جذب رنگینه‌ها باعث کاهش گرادیان حرارت ایجاد شده می‌شود و همین امر منجر به کاهش مقدار ضریب شکست غیرخطی به دست آمده می‌گردد.

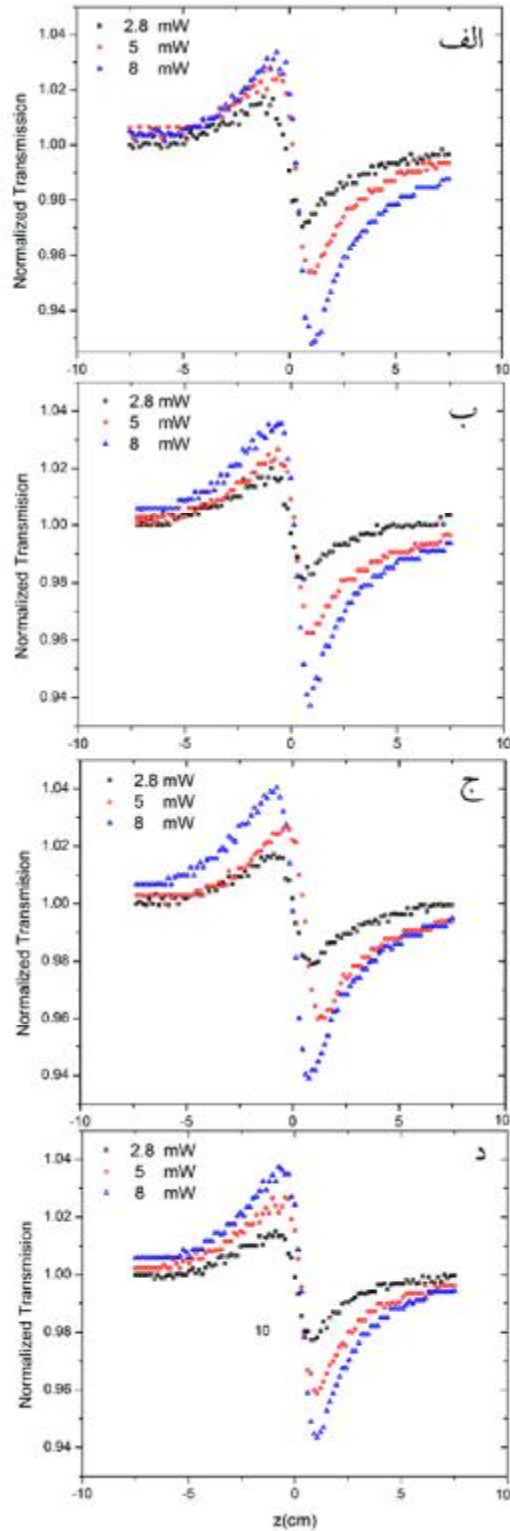
در شکل 5، منحنی‌های جاروب Z با روزنه باز به دست آمده برای محلول خالص رنگینه و محلول‌های حاوی نانوذرات آمده است. در منحنی جاروب Z روزنه باز مربوط به محلول آبی رنگینه بدون نانوذرات، یک دره یا افزایش در مقدار جذب مشاهده می‌شود؛ ولی در منحنی‌های مربوط به نمونه‌های حاوی نانوذرات نقره تا یک فاصله‌ای نسبت به کانون عدسی، مقدار عبور افزایش می‌یابد و در محدوده خیلی نزدیک به کانون مقدار عبور کاهش می‌یابد.



شکل 4. منحنی طیف جذبی نمونه‌های الف) محلول خالص ب) محلول حاوی نانو نقره به مقدار 200 قسمت در میلیون ج) 300 قسمت در میلیون و د) 400 قسمت در میلیون

ایجاد قله و یا دره در منحنی جاروب Z روزنه باز این رنگینه در آب به خاطر مکانیسم جذب اشباع (SA) و اشباع معکوس (RSA) است.

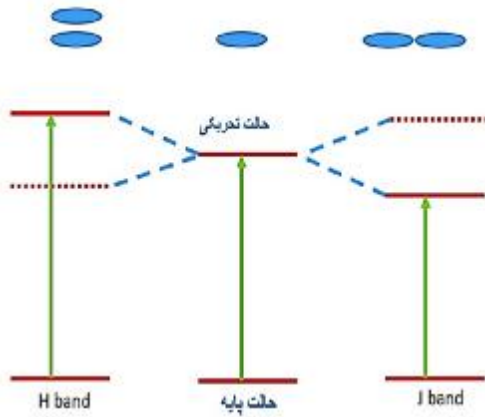
جذب اشباع معکوس معمولاً ناشی از دو پدیده فیزیکی است؛ یکی از آنها پدیده جذب دوفوتونی یا جذب همزمان



شکل 3. منحنی‌های جاروب Z برای نمونه‌های الف) محلول خالص، ب) ج) و د) به ترتیب، نمونه‌های حاوی 200، 300 و 400 قسمت در میلیون از نانوذرات نقره

حدوث هر دو پدیده به طور همزمان نامحتمل نیست. اگر شکل منحنی مربوط به جاروب  $Z$  به صورت یک قله در محل کانون اتفاق بیفتد، پدیده مربوط یا همان کاهش ضریب جذب را جذب اشباع می‌نامند. قبلاً ایجاد جذب اشباع و جذب اشباع معکوس در رنگینه‌ها و مواد مختلف بررسی شده است و مشاهده شده است با افزایش شدت نور تابشی و یا غلظت برخی از رنگینه‌ها، جذب اشباع به جذب اشباع معکوس تبدیل می‌شود [7].

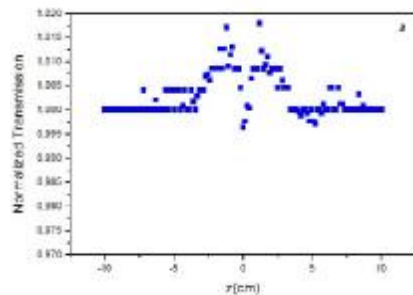
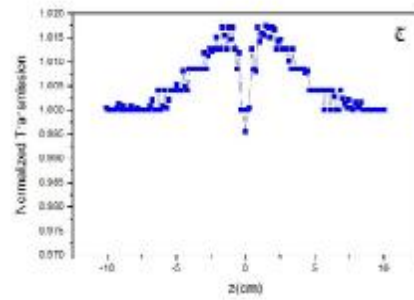
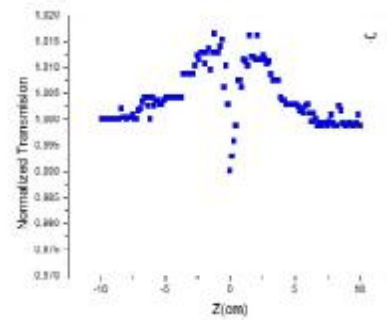
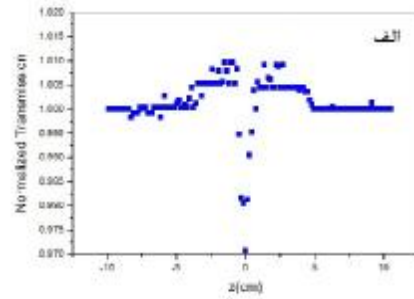
در مطالعاتی که روی تجمع مولکولی رنگینه‌های یونی صورت پذیرفته مشخص شده است مولکول‌های این رنگینه‌ها می‌توانند به صورت موازی هم صفحه (تجمع  $H$ ) و به صورت سر به دم و پشت سر هم (تجمع  $J$ ) تجمع کنند (شکل 6).



شکل 6. دیاگرام ترازهای انرژی مولکول‌های رنگینه در حالت تجمع یافته

تجمع مولکولی باعث کاهش زمان واهلش مولکول در رنگینه در حالت تحریکی می‌شود که می‌تواند موجب کاهش احتمال به اشباع رسیدن تراز تحریکی گردد. از طرفی وقتی مولکول‌هایی تجمع یافته به صورت  $H$  تحریک می‌شوند واهلش باند  $H$  به صورت غیر نوری رخ می‌دهد که در این حالت ممکن است مولکول‌ها به صورت غیر نوری به تراز ممنوعه سه تایی  $T_1$  واهلش یابند (شکل 7) و دو باره پس از جذب نور به ترازهای تحریکی سه تایی بالاتر بروند که

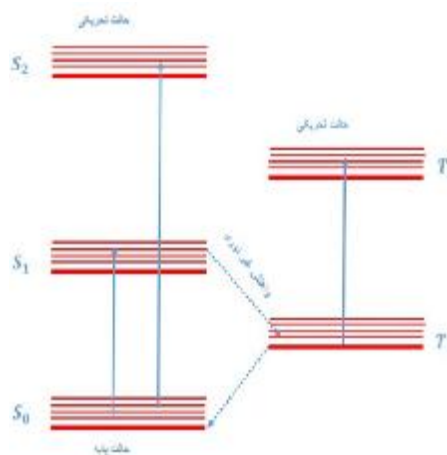
دو فوتون از تراز پایه و انتقال به یک حالت تحریکی است. پدیده دوم زمانی رخ می‌دهد که سطح مقطع جذبی یکی از حالت‌های تحریکی از حالت پایه بزرگ‌تر باشد. چنین پدیده‌ایی، جذب حالت تحریکی نامیده می‌شود. البته امکان



شکل 5. منحنی‌های جاروب  $Z$  برای نمونه‌های الف) محلول خالص رنگینه ب، ج) و د) به ترتیب، نمونه‌های حاوی 200، 300 و 400 قسمت در میلیون از نانو ذرات نقره

در باره رنگینه آگزازین، همان گونه که مشاهده می‌شود در منحنی جذب غیرخطی محلول آبی رنگینه جذب اشباع تقریباً جای خود را به جذب اشباع معکوس داده ولی درباره نمونه‌های حاوی نانو ذرات نقره، دیگر با وجود ظهور جذب اشباع معکوس اثر جذب اشباع هنوز باقیست. این امر می‌تواند ناشی از کاهش تجمع مولکولی رنگینه‌ها در نمونه‌های حاوی نانوذرات نقره باشد. این پدیده با توجه به شکل منحنی‌های جذب (شکل 4) نمونه‌ها نیز مشاهده می‌شود. نمونه‌های حاوی نانوذرات، تجمع مولکولی کمتری دارند؛ بنابراین افزودن نانوذرات نقره باعث کاهش جذب اشباع معکوس و افزایش جذب اشباع در آنها شده است.

این پدیده می‌تواند منجر به پدیده جذب اشباع معکوس شود.



شکل 7. دیاگرام ترازهای انرژی یک رنگینه نوعی [9]

## References

- [1] Boyd RW. Nonlinear optics: Academic press; 2003.
- [2] Ghanadzadeh A, Tajalli H, Zirack P, Shirdel J. on the photo-physical behavior and electro-optical effect of oxazine dyes in anisotropic host. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2004; 60(12): 2925-32.
- [3] Milanchian K, Tajalli H, Eyni Z, Zakerhamidi MS. Study of molecular aggregation effects on the nonlinear refractive index and absorption of Oxazin 720 laser dye. Canadian Journal of Physics. 2016; 94(9): 834-8.
- [4] Sheik-Bahae M, Said AA, Wei T-H, Hagan DJ, Van Stryland EW. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. IEEE journal of quantum electronics. 1990; 26(4):760-9.
- [5] Demtröder W. Laser Spectroscopy. 4nd Edition. Springer-Verlag, Berlin; 2014.
- [6] Elim HI, Yang J, Lee J-Y, Mi J, Ji W. Observation of saturable and reverse-saturable absorption at longitudinal surface plasmon resonance in gold nanorods. Applied Physics Letters. 2006; 88(8): 083107.
- [7] Srinivas NN, Rao SV, Rao DN. Saturable and reverse saturable absorption of Rhodamine B in methanol and water. JOSA B. 2003; 20(12): 2470-9.
- [8] Sreekumar G, Frobel PL, Muneera C, Sathiyamoorthy K, Vijayan C, Mukherjee C. Saturable and reverse saturable absorption and nonlinear refraction in nanoclustered Amido Black dye-polymer films under low power continuous wave He-Ne laser light excitation. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. 2009; 11(12): 125204.
- [9] Sadigh MK, Zakerhamidi M, Rezaei B, Milanchian K. Environment effects on the nonlinear absorption properties of Methylene blue under different power of excitation beam. Journal of Molecular Liquids. 2017; 229: 548-54.