

تأثیر غلظت محلول نانونقره تهیه شده به روش تابش گاما بر روی ضریب جذب و شکست غیرخطی اپتیکی

اسماعیل شهریاری*، محسن قاسمی و رنامخواستی؛

دانشگاه شهرکرد، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک

دریافت ۹۳/۱۰/۷ پذیرش ۹۴/۷/۲۰

چکیده

در این کار، محلول نانوذرات نقره با استفاده از روش تابش گاما در غلظت‌های متفاوت تهیه شده و ضرایب جذب و شکست غیرخطی محلول نانوذرات نقره را با استفاده از روش روبش خطی (Z-scan) اندازه‌گیری کردیم. اندازه‌گیری‌ها با استفاده از یک لیزر پیوسته دیودی با طول موج ۵۳۲ نانومتر و توان خروجی ۵۰ میلی‌وات به عنوان یک چشمه برانگیزش برای چیدمان دستگاه اندازه‌گیری ضریب شکست غیرخطی محلول در حالت روزنه محدود و اندازه‌گیری ضریب جذب غیرخطی در حالت روزنه باز، انجام شد. مقادیر ضرایب شکست و جذب غیرخطی محلول نانوذرات نقره نیز به ترتیب از مرتبه 10^{-8} cm^2/w و 10^{-3} cm/w به دست آمد. نتایج نشان می‌دهند که در این اندازه‌گیری پدیده خوداگرایی نوری صورت می‌گیرد و با افزایش غلظت ماده، پذیرفتاری اپتیکی محلول افزایش می‌یابد. هم‌چنین مقادیر اندازه‌گیری نشان می‌دهد که محلول نانوذرات نقره می‌تواند انتخاب خوبی برای کاربردهای مختلف اپتیکی و ابزارهای اپتیکی باشد.

واژگان کلیدی: نانوذرات، ضریب شکست غیرخطی، ضریب جذب غیرخطی، روش روبش خطی

مقدمه

نانوذرات به خاطر رفتار فیزیکی و شیمیایی برخاسته از اثرات کوانتومی که به طور قابل ملاحظه‌ای متفاوت از حالت توده‌ای‌شان است، مورد توجه و علاقه محققین قرار گرفته‌اند. نانومواد شامل فلزات، نیمه‌هادی‌ها و اکسیدهای فلزی پتانسیل بالایی برای استفاده در زمینه اطلاعات، انرژی، محیط زیست، نور، کاتالیزور، صنایع مکانیکی و شیمیایی، حسگرها و مواد مغناطیسی و الکترواپتیکی دارند [۱ و ۲]. خواص اپتیکی ساختارهای نانوذرات فلزی در مقایسه با شکل توده‌ای آن متفاوت است، زیرا در این محدوده نوارهای رسانش و ظرفیت گسسته می‌شوند و فاصله جدایی آن‌ها به جنس، اندازه، شکل هندسی و ساختاری ذرات بستگی دارد، در نتیجه می‌تواند به خواص و کاربردهای جدید منجر شود. نانوذرات نقره به علت خاصیت چکش‌خواری، ضد میکروبی، هدایت الکتریکی و گرمایی بالا، مقاومت بالای اکسایش و مقاومت در برابر فعالیت‌های باکتریایی از جمله پرمصرف‌ترین نانوذرات فلزی در مهندسی مواد محسوب می‌شوند [۱].

* نویسنده مسئول shahriari@sci.sku.ac.ir

از جمله زمینه‌های کاربردی نانوذرات می‌توان به نانوفیبرها [۲]، نانوانتن‌ها در گسیل‌کننده تک‌فوتونی (امنیت شبکه‌های کامپیوتری از طریق رمزنگاری کوانتومی) [۳] اشاره کرد.

برای آماده‌سازی نانومواد و ایجاد شکل جدید آن‌ها مثل محلول‌های نانوذرات از روش‌های مختلفی از جمله الکتروشیمیایی [۴]، روش لیزر سایشی [۵]، برهمکنش شیمیایی [۶]، ماکروویو و تابش گاما [۷] استفاده می‌شود. در این میان، روش تابش گاما دارای مزیت‌های خاصی مثل تهیه محلول با درجه همگنی بالا و کنترل اندازه ذرات با تابش دز معین است. بررسی‌های متعددی بر روی محلول‌های کلوییدی فلزی انجام شده که تأییدی بر پاسخ اپتیکی غیرخطی این مواد است. فلزات کلوییدی را می‌توان از حالت جامد مستثنی دانست، بنابراین پارامترهای اپتیکی آن‌ها تغییر می‌کند و در نتیجه بررسی خواص غیرخطی اپتیکی آن‌ها مورد توجه خواهد بود.

روش‌های مختلفی برای تعیین ضرایب غیرخطی مواد وجود دارد که در این میان روش روبش خطی یک روش اندازه‌گیری حساس و نسبتاً دقیق برای تعیین ضریب جذب و ضریب شکست غیرخطی ماده است که علاوه بر اندازه بخش‌های حقیقی و موهومی پذیرفتاری غیرخطی، علامت این بخش‌ها را نیز تعیین می‌کند [۸-۱۰]. کمیات اندازه‌گیری شده تحت تأثیر اثر خودکانونی قرار می‌گیرند، به طوری که اگر ضریب شکست مثبت باشد و نمونه در مرکز (کانون) قرار بگیرد، خودکانونی واگرایی باریکه را کاهش داده و بنا براین سبب افزایش خروجی آشکارساز می‌شود و اگر نمونه به سمت چپ کانون حرکت داده شود، واگرایی باریکه را افزایش داده و خروجی را کاهش می‌دهد.

محلول‌های نانوذرات فلزی دامنه وسیعی از کاربردهای مختلف همانند طبقه‌بندی مولکول‌های زیستی، محدودیت اپتیکی و برخی ابزار فوتونیک اپتیکی و پراکندگی رامان سطحی را دارا هستند. در این پژوهش، به بررسی ضریب شکست و جذب غیرخطی نانوذرات نقره تهیه شده به روش تابش گاما می‌پردازیم.

فعالیت‌های تجربی

جهت آماده‌سازی محلول نانوذرات نقره، نیترات نقره ($AgNO_3$) پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP)، ایزوپروپانول و سیترات تری‌سدیم استفاده شدند. PVP و ایزوپروپانول به ترتیب به عنوان پایدار کننده کلوییدی و خاموش کننده رادیکالی هیدروکسیل استفاده شده است. محلول‌های PVP با حل پودر PVP در آب دوبار یونیده شده، در دمای معمولی اتاق ساخته شدند، محلول موردنظر به مدت دو ساعت و به صورت مغناطیسی مخلوط می‌شود و سپس با گاز نیتروژن مخلوط شده تا اکسیژن آن خارج شود. در نهایت تابش گاما با دز 30 کیلوگری به عنوان یک ابزار مؤثر جهت فرآیند بسپارش و عامل کاهش استفاده شده است. در این کار پنج محلول نانوذرات نقره در غلظت‌های $10^{-3} \times 1/76$ ، $10^{-3} \times 2/94$ ، $10^{-3} \times 4/12$ ، $10^{-3} \times 5/3$ و $10^{-3} \times 6/47$ (M) ساخته شده و به ترتیب S1، S2، S3، S4 و S5 نام‌گذاری شده‌اند. در این فرآیند، تابش گاما، الکترون‌های هیدراته را تولید می‌کند که یون‌های نقره را به اتم‌های نقره تبدیل می‌کند، سپس این اتم‌ها در محلول جمع شده و به توده‌های معلق تبدیل می‌شود. با استفاده از دستگاه نافوکس، اندازه

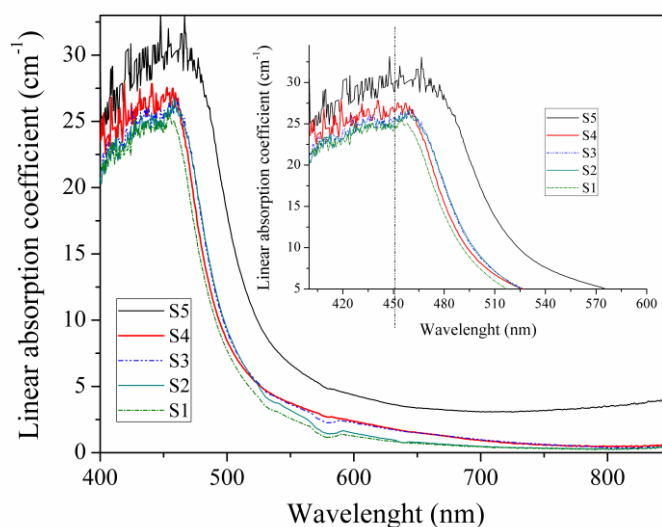
ذرات نقره در محلول PVP را اندازه‌گیری کرده و اطلاعات نمونه‌ها در جدول ۱ فهرست شده‌اند. همچنین برای مشخصه‌یابی محلول، طیف جذبی نمونه‌ها و تصویر میکروسکوپ الکترونی یک نمونه، با استفاده از دستگاه طیف سنج و میکروسکوپ الکترونی روبشی، انجام شده است.

جدول ۱. اطلاعات نمونه‌های تهیه شده به روش تابش گاما

غلظت محلول (10^{-2} مولار)	ضریب جذب خطی ماده در طول موج ۵۳۲ نانومتر (cm^{-1})	دوز تابشی گاما (کیلوگری)	AgNO_3 (میلی گرم)	نمونه
۱/۷۶	۳/۳۹	۳۰	۱/۵	S1
۲/۹۴	۴/۰۸	۳۰	۲/۵	S2
۴/۱۲	۴/۴۹	۳۰	۳/۵	S3
۵/۳	۴/۶	۳۰	۴/۵	S4
۶/۴۷	۸/۶۲	۳۰	۵/۵	S5

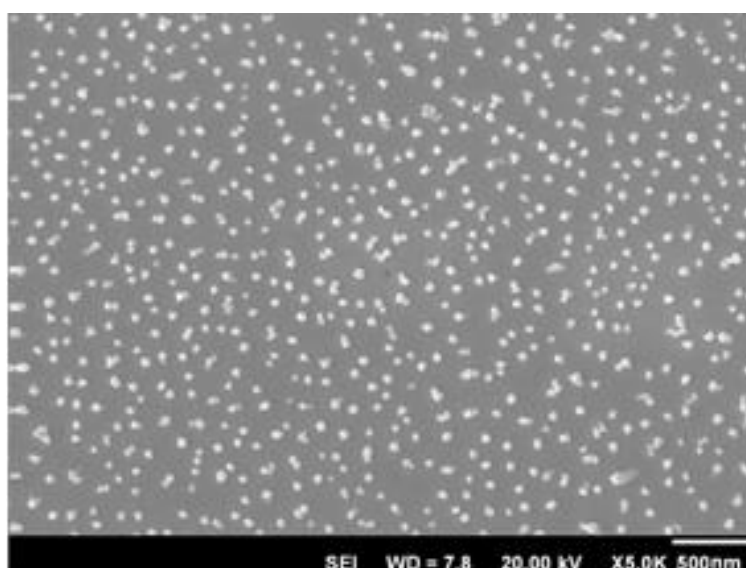
بحث و نتایج

طیف جذبی خطی محلول نانوذرات نقره در پنج غلظت متفاوت در محدوده طول موج ۴۰۰-۸۵۰ نانومتر با استفاده از طیف‌سنج UV اندازه‌گیری شده و در شکل ۱ نشان داده شده است.



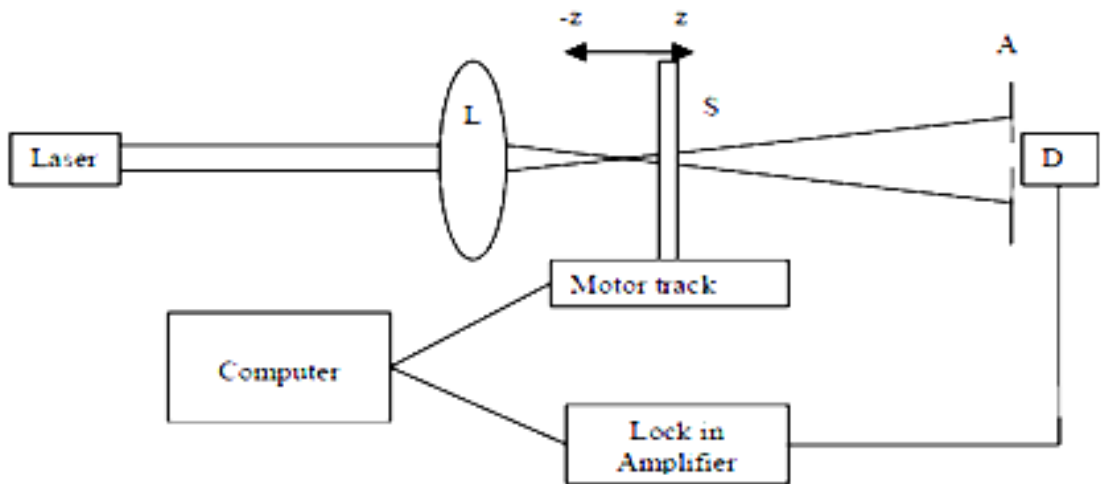
شکل ۱. تغییرات طیف جذبی نانوذرات نقره در غلظت‌های متفاوت

همان‌طور که مشاهده می‌شود پلاسمون سطحی در حدود طول موج ۴۵۰ نانومتر تشکیل شده است که مربوط به نانوذرات نقره است. نانوذرات نقره با توجه به اندازه و شکل آن‌ها دارای تشدید سطحی در محدوده ۴۰۰ تا ۴۵۰ نانومتر اتفاق می‌افتد که البته با توجه به اندازه ذرات می‌تواند بیشتر یا کمتر از این محدوده نیز شود [۱۱-۱۳]. همچنین نمودار نشان می‌دهد که میزان جذب نمونه‌ها با افزایش غلظت بیشتر شده و پلاسمون سطحی به طول موج‌های بالاتر نزدیک می‌شود. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یکی از نمونه‌ها (S4) در شکل ۲ نمایش داده شده است. همان‌گونه که از شکل دیده می‌شود ذرات نقره تشکیل شده تقریباً دارای اندازه و شکل یکنواختی هستند. اکثر ذرات کروی و غالباً با اندازه ۴۵ نانومتر تشکیل شده‌اند که در توافق خوبی با اندازه‌های به دست آمده با دستگاه نانوفوکس است.



شکل ۲. تصویر SEM نانوذرات نقره با غلظت $(M) \times 10^{-3} / 5$

شکل ۳ چیدمان آزمایش روبش خطی با یک باریکه را برای اندازه‌گیری ضرایب شکست و جذب غیرخطی نمونه‌ها نشان می‌دهد. آزمایش در دمای اتاق با استفاده از باریکه یک لیزر دیودی با طول موج ۵۳۲ نانومتر انجام شده است. باریکه گاوسی لیزر را با استفاده از یک عدسی محدب در یک نقطه کوچک کانونی کرده، نمونه را با استفاده از یک میکرومتر خطی در امتداد محور Z حرکت می‌دهیم. در نقطه کانونی، قدرت خروجی باریکه لیزر ۵۰ میلی‌وات اندازه‌گیری شده است.

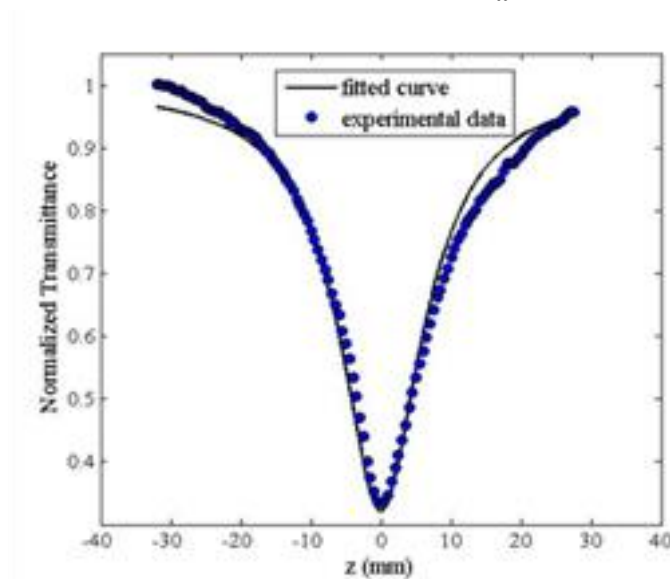


شکل ۳. نمودار طرح وار تنظیمات آزمایش تک باریکه‌ای مربوط به روبش خطی

شکل ۴ نمودار حاصل از داده‌های تجربی یک حالت روزنه باز روبش خطی محلول نانوذرات نقره با غلظت (M) $3 \times 10^{-3} \times 2/94$ و تحت تابش ۳۰ کیلوگری را به عنوان نمونه نشان می‌دهد. ضریب جذب غیرخطی β را می‌توان از هم‌پوشانی نمودار حاصل از داده‌های تجربی حالت روزنه باز با فرمول مربوط به این حالت، به صورت زیر به دست آورد [۱۴]:

$$T(z, s=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(1+m)^{3/2}} \quad |q_0(z)| < 1 \quad (1)$$

که در آن $q_0(z) = \frac{I_0 \beta L_{eff}}{(1+(z/z_0)^2)}$ و $z_0 = k\omega_0^2/2$ طول پراکندگی باریکه، $k = 2\pi/\lambda$ عدد موج، ω_0 شعاع کمر پرتو در نقطه کانونی و $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ ضخامت مؤثر نمونه هستند.



شکل ۴. حالت روزنه باز روبش خطی نانوذرات نقره با غلظت $3 \times 10^{-3} \times 2/94$

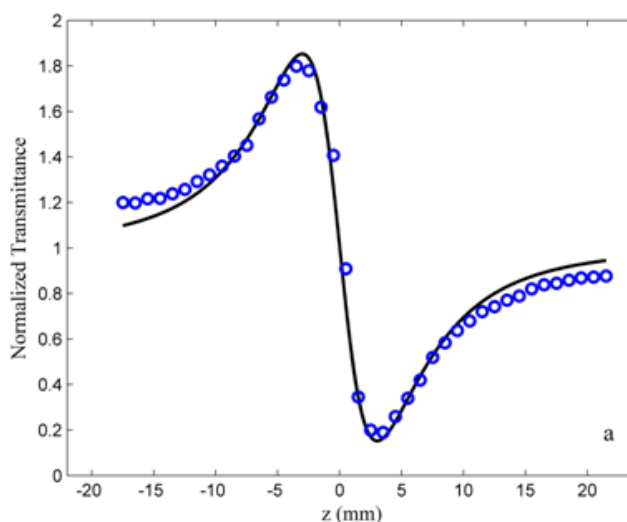
خط توپر در شکل ۴، داده‌های تئوری و دایره‌های توپر مربوط به داده‌های تجربی است. ضرایب جذب به دست آمده از روی منحنی محاسبه و در جدول ۲ فهرست شده‌اند.

جدول ۲. پارامترهای اپتیکی اندازه‌گیری شده محلول نانوذرات نقره

نمونه	غلظت $\times 10^{-2}$	اندازه ذرات (nm)	$n_2(cm^2/w)$ $10^{-1} \times$	$\beta(cm/w)$ $\times 10^{-2}$
S1	۱/۷۶	۲۰	۴/۵	---
S2	۲/۹۴	۲۵	-۶/۴۲	۰/۸۱
S3	۴/۱۲	۳۱	-۷/۰۱	۴/۲
S4	۵/۳	۴۳	-۷/۵۱	۵/۳
S5	۶/۴۷	۵۵	-۸/۱	۵/۹

شکل ۵ نمودار حاصل از داده‌های تجربی یک حالت روزنه بسته روبش خطی محلول نانوذرات نقره با غلظت $(M) 2/94 \times 10^{-3}$ را به عنوان نمونه نشان می‌دهد. ضریب شکست غیرخطی n_2 را با استفاده از فرمول ضریب شکست زیر که در آن s درصد عبور خطی روزنه است، می‌توان محاسبه کرد [۱۵]:

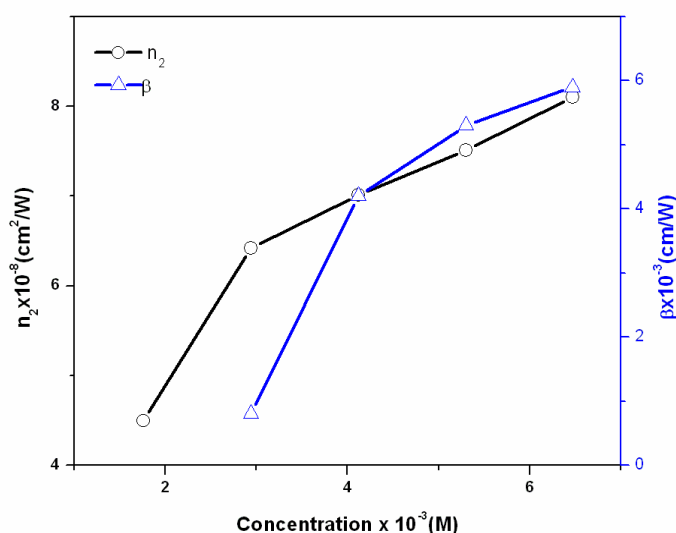
$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v}}{0.406(1-s)^{0.25} k L_{eff} I_0} \quad (2)$$



شکل ۵. منحنی حالت روزنه بسته روبش خطی محلول نانوذرات نقره با غلظت $2/94 \times 10^{-3}$

اکنون با اندازه‌گیری $\Delta TP-V$ از منحنی ۵ و استفاده از رابطه ۲ می‌توان ضریب شکست غیرخطی را به دست آورد. مقادیر این ضرایب در جدول ۲ نیز فهرست شده‌اند. علامت منفی ضریب شکست تأییدی بر آن است که پدیده غیرخطی در اثر فرآیند خودواگرایی ایجاد شده است.

مشایخ و دوررانیان به سه روش مختلف شیمیایی، الکتریکی و فرسایش لیزر، نانوذرات نقره را تهیه و ضریب شکست غیرخطی نمونه‌ها را با روش روبش خطی اندازه‌گیری کردند که مقادیر حاصل از مرتبه 10^{-7} گزارش شد [۱۶]. هم‌چنین جیا و همکاران در سال ۲۰۰۸ [۱۷] و جامرنیک و همکاران در سال ۲۰۱۴ [۱۸] نانوذرات نقره را با روش شیمیایی سنتز کردند و ضریب شکست غیرخطی را از مرتبه 10^{-8} به دست آوردند. نتایج حاصل از این کار با نتایج گزارش شده توسط محققان دیگر در توافق است و اختلاف جزئی به دلیل تفاوت در غلظت مواد و اندازه ذرات در کارهای مختلف است نمودار تغییرات ضرایب شکست و جذب نمونه‌ها بر حسب تغییر غلظت در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶. منحنی تغییرات ضرایب شکست (n_2) و جذب غیرخطی (β) محلول نانوذرات نقره در پنج غلظت متفاوت

همان‌گونه که در شکل ۶ می‌توان دید ضرایب شکست و جذب غیرخطی نانوذرات نقره با افزایش غلظت و اندازه ذرات، به طور غیرخطی افزایش می‌یابند که این افزایش می‌تواند مربوط به تعداد ذرات شرکت کننده در واکنش‌های اپتیکی محلول با غلظت بیش‌تر باشد. بنا براین غلظت محلول و اندازه ذرات، پارامترهای مهمی در مقادیر ضرایب شکست و جذب غیرخطی هستند. از آنجایی که روش پرتودهی گاما می‌تواند به آسانی اندازه ذرات را در محلول کنترل کند، به عنوان یک روش مناسب برای تهیه اندازه ذرات محلول دلخواه و با خواص اپتیکی معین سودمند است.

نتیجه‌گیری

ضرایب شکست و جذب نانوذرات نقره در محلول PVP با استفاده از روش روبش تک‌محوری برای پنج غلظت متفاوت اندازه‌گیری شدند. در این نمونه‌ها مقادیر ضریب شکست و جذب به ترتیب از مرتبه $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{w}$ و 10^{-3} cm/w هستند. نتایج نشان می‌دهد که پدیده غیرخطی گرمایی و خودواگرایی صورت گرفته است و با افزایش غلظت، ضرایب شکست و جذب افزایش می‌یابند. با توجه به مقادیر اندازه‌گیری شده، به نظر می‌رسد که محلول نانوذرات نقره می‌تواند کاربرد مؤثری در ابزارهای اپتیکی داشته باشد.

قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی و مرکز پژوهشی نانوفناوری دانشگاه شهرکرد به خاطر حمایت‌هایشان صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایند.

منابع

1. M. Alazar 'Nanvakasydhay production of metallic minerals' *Industrial Engineering Chemistry Reserch*, 52 (2013) 7578-.
2. L. Huang, K. Nagapundi, R.P. Apkarian, 'Engineered collagen-PEO nanofibers and fabrics' *Mater Sci Polym Ed*, 14 (2001) 79.
3. E. Kubacki, L. Abbott, 'Optics for fiber laser applications' *CVI laser* 12 (2005) 5.
4. بهزاد، م. اطمینانی، س: سنتز، شناسایی، و بررسی تأثیر الکترون‌گاتیوی بر ویژگی‌های الکتروشیمیایی و کاتالیزوری یک سری از کمپلکس‌های باز شیف جدید اکسوآنادیم، شیمی کاربردی ۲۲ (1391) ص ۱-۲۰.
5. R.A. Ganeev, M. Baba, A.I. Ryasnyansky, M. Suzuki, H: Kuroda," Characterization of optical and nonlinear optical properties silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids, *Opt. Commun*, 240 (2004) 437-448.
6. A. Henglein, M:Giersig 'Formation of colloidal silver nanoparticles: citrate' *Journal of Applied Physics*, 103 (1999) 9533-9539.

7. K. Naghavi, E. Saion, W.M.M. Yunus 'Influence of dose on particle size of colloidal silver nanoparticles synthesized by gamma radiation' *Radiation Physics and Chemistry*, 79(2010) 1203–1208.
8. E. Shahriari, W.M.M. Yunus, K.Naghavi, Z.A: Talib 'Effect of concentration and particle size on nonlinearity of Au nano fluid prepared by γ -radiation' *opt.comm.*, 283 (2010) 1929-1932.
9. G. S. He, L. X. Yuan, Y. P. Cui, P. N. Prasad 'Studies twophoton pumped frequency unconverted lasing properties of a new dye material' *Appl. Phys.* 81 (1997) 2529-2537.
10. G. S. He, R. Helgeson, T. C. Lin, Q. D. Zheng, F. Wudl, P.N. Prasad, 'One-, two-, and three-photon pumped lasing in a novel liquid dye salt system' *IEEE J. Quant. Electron.* 39 (2003) 1003-1008.
11. K. M. Rahulan, S. Ganesan, P. Aruna 'Occurrence of two-photon absorption saturation in Ag nanocolloids, prepared by chemical reduction method' *Applied Surface Science* 258 (2012) 8439– 8443.
12. H. Huang, X. Yang 'Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method' *Carbohydr. Res.* 339 (2004) 2627–2631.
13. M. Sastry, K. S. Mayya; V. Patil, D. V. Paranjape; S. G. Hegde 'Langmuir–Blodgett Films of Carboxylic Acid Derivatized Silver Colloidal Particles: Role of Subphase pH on Degree of Cluster Incorporation' *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4954–4958.
14. M.Sheikh-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, Hagan, and E.W:Stryland, 'Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam' *IEEE Journal of Quantum Electronics* 26 (1990) 760-769.
15. M.Sheik-Bahae, A.A. Said, and Van E.W. Stryland, 'High sensitivity single beam n_2 measurements' *Opt. Lett.* 14 (1989) 955-957.

16. M. Mashayekh, D. Dorrnian 'Size-dependent nonlinear optical properties and thermal lens in silver nanoparticles' *Optik* 125 (2014) 5612-5617.
17. T. Jia, T. He, P. Li, Y. Mo, Y. Cui 'A study of the thermal-induced nonlinearity of Au and Ag colloids prepared by the chemical reaction method' *Optics & Laser Technology* 40 (2008) 936-940.
18. R. Gamernik, M. Periv, S. Malynych 'Nonlinear-optical refraction of silver nanoparticle composites *Optica Applicata*' Vol. XLIV (2014) 389-398.