

اثر رنگدانه قرمز بر خواص اپتیکی پلیمر PVA

سیده مینا عربشاهی^۱، داود درانیان^۲

تاریخ ارسال: ۱۳۹۹/۲/۱۶ پذیرش: ۱۳۹۹/۸/۱۵

چکیده: در این مقاله ابتدا به پلیمر PVA رنگینه قرمز (red BS dye) با مقادیر مختلف افزوده شده و سپس فیلمهایی از آنها تهیه گردیده است. از این فیلمها طیف FTIR گرفته شده تا تاثیر رنگینه افزوده شده بر روی ساختار پلیمر مورد بررسی قرار گیرد. سپس با استفاده طیف عبوری و بازتابشی ضریب شکست خطی نمونه بدست آمده و مورد مقایسه قرار گرفته اند. علاوه بر این نمودار ضریب جذب نمونه ها بر حسب انرژی فوتونی تابیده تهیه گردیده و بررسی شده است. همچنین گاف انرژی مربوط به هر یک از نمونه ها نیز به دست آمده است. در ادامه کار نمودارهای ضریب شکست و ضریب خاموشی بر حسب انرژی فوتون برای هر یک از نمونه ها رسم شده و در نهایت انرژی های پاشندگی برای هر یک از آنها محاسبه شده است.

واژه‌های کلیدی: PVA، رنگینه قرمز، طیف FTIR، ضریب جذب خطی، گاف انرژی، انرژی پاشندگی

۱. مقدمه

مواد پلیمری در تحقیقات علمی و حرفه ای بسیار مطلوب می باشد [۱-۳]، زیرا آنها برای برآورده کردن نیازهای ویژه ای از کاربردهای مختلف مناسب می باشند. این موضوع به طور عمده ناشی از وزن کم، استحکام مکانیکی بالا و ویژگیهای اپتیکی شان است [۴-۵]. پلی وینیل الکل (PVA) یکی از مهمترین مواد پلیمری است زیرا کاربردهای زیادی در صنعت داشته و تولید آن هزینه کمی دارد [۶]. در سالهای اخیر پلیمرهای آلیایده به علت ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی شان مورد توجه قرار گرفته اند.

۲. روش های تجربی

۲-۱. تهیه مواد

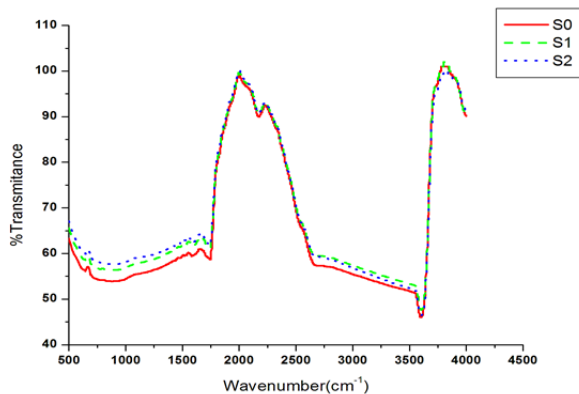
برای تهیه محلول PVA ابتدا ۶۰ cc آب مقطر را در ظرفی در بسته ریخته و آن را روی منبع حرارتی 57°C قرار دادیم. سپس برای هر ۲۰ cc آب مقطر ۱ gr پودر PVA در آن ریختیم. از طرف دیگر ۰.۰۱ gr از پودر Bs dye را به ۸۰ cc آب مقطر اضافه کرده و تا دمای 57°C حرارت می دهیم تا محلول رقیق قرمز رنگی حاصل شود. فرمول شیمیایی PVA و رنگینه قرمز در شکل ۱ نشان داده شده است. برای آزمایشهای مورد نظر سه نمونه را تهیه کردیم. نمونه اول محلول خالص پلیمر می باشد (S_0). نمونه دوم (S_1) را از اضافه نمودن ۰.۵ cc از محلول رقیق قرمز رنگ به ۲۰ cc محلول PVA و نمونه سوم (S_2) را نیز از اضافه نمودن ۱ cc از محلول رقیق قرمز رنگ به ۲۰ cc محلول PVA به دست آوردیم. سپس با ریختن مقدار مشخصی از نمونه ها روی شیشه نازک و خشک کردن آنها

(۱) دانشجو، گروه فیزیک دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شمال تهران. پست الکترونیک: arabshahi.mina@yahoo.com
(۲) دانشیار، آزمایشگاه لیزر، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات. پست الکترونیک: doran@srbiau.ac.ir

باشند، همچنین می توانند ناشی از گروه های CH_3 یا ارتعاشات C-H و CH_2 در مقابل هم باشند. اعداد موج حول cm^{-1} به جذب آب نسبت داده شده و نیز می تواند ناشی از خمش پیوند $\text{C}=\text{O}$ باشد. در محدوده cm^{-1} ۲۸۰۰ تا cm^{-1} ۳۰۰۰ ارتعاشات انبساطی CH_2 متقارن و نامتقارن وارد عمل می شوند. و اعداد موج بین cm^{-1} ۳۰۰۰ و cm^{-1} ۳۵۰۰ مربوط به تجمع پلیمری گروه هیدروکسیل آزاد و ارتعاش انبساطی O-H می باشد.

همچنان که مشاهده می شود میزان عبور موج الکترومغناطیسی از نمونه ها در این محدوده از طول موج با افزودن رنگ زیاد شده است.

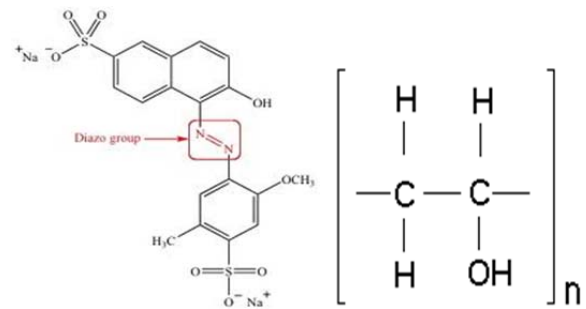
حال آنچه که قابل توجه است، دره ها می باشند. یک دره در فاصله بین cm^{-1} ۵۰۰ و cm^{-1} ۳۵۰۰ رخ می دهد که ناشی از پیوند O-H بوده و با افزایش میزان رنگ قرمز افزایش می یابد. دره دیگر در عدد موجی کمتر از cm^{-1} ۱۷۰۰ رخ میدهد که ناشی از پیوندهای درونی پلیمر می باشد و فقط در نمونه ی سوم (S_2) کاهش می یابد.



شکل ۳. نمودار FTIR مربوط به نمونه های PVA آغشته به رنگ قرمز

شکل ۴ توزیع طیفی عبور و بازتاب اپتیکی نمونه ها را نشان می دهد. از شکل به وضوح پیداست که میزان بازتاب نمونه ها بسیار ناچیز بوده و دارای هیچگونه تغییرات قابل ملاحظه ای نمی باشد. اضافه کردن رنگینه قرمز به پلیمر نیز تنها موجب یک افت کوچک در طیف می شود. اما میزان عبور قابل ملاحظه بوده و مقدار آن حتی در برخی

به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق، فیلمهای یکنواختی به ضخامت ۰.۲ mm درست کردیم.



شکل ۱. فرمول شیمیایی PVA و رنگینه قرمز

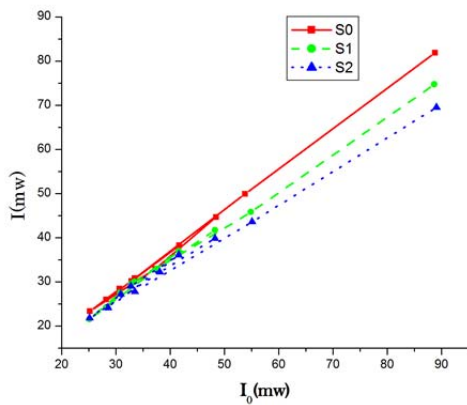
شکل ۲ نمونه هایی را که برای آزمایشهای مورد نظر تهیه کردیم، نشان می دهد.



شکل ۲. نمونه های پلیمری آلائیده به رنگ قرمز. از راست به چپ به ترتیب S_0 ، S_1 و S_2

۲-۲. مباحث تجربی

پس از تهیه نمونه ها طیف IR مربوط به آنها را با استفاده از NEXUS 870 FT-IR به دست آوردیم که در شکل ۳ نشان داده شده اند. بدین منظور موج الکترومغناطیسی با طول موجی در محدوده ۲.۲ میکرون تا ۲۰ میکرون (عدد موج بین cm^{-1} ۴۵۰۰ تا cm^{-1} ۵۰۰). این طیف شامل قله هایی است که هر کدام از آنها ناشی از نوع پیوندهای شیمیایی نمونه می باشد که تحت جذب تشدید قرار می گیرد. بطور مثال قله ای که در cm^{-1} ۶۴۰ رخ می دهد مربوط به تشدید در چرخش پیوند O-H و قله ای که در حدود cm^{-1} ۹۲۶ رخ می دهد مربوط به نوسان پیوند CH_2 و تغییر شکل پیوند C-O می باشد. اثرات ظاهر شده در cm^{-1} ۱۴۰۰ مربوط به مدهای خمشی C-H و O-H می



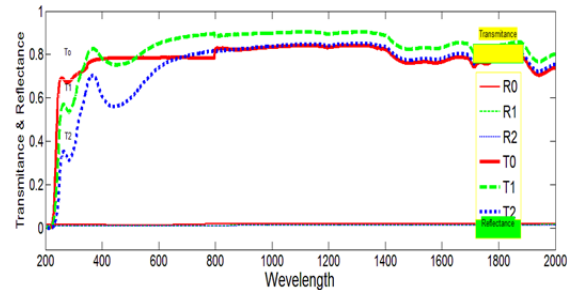
شکل ۵. منحنی توان خروجی بر حسب توان فرودی برای سه نمونه مورد نظر

واضح است که هیچ یک از نمونه ها در شدت های به کار رفته رفتار محدود کنندگی اپتیکی از خود نشان نداده اند. برای سه نمونه S_0 ، S_1 و S_2 ضریب جذب خطی به ترتیب 0.037 ، 0.09 و 0.117 بدست آمده است. با توجه به این مقادیر در می یابیم که میزان جذب در نمونه ها با افزایش مقدار رنگینه افزایش می یابد. ضرایب جذب اپتیکی نمونه ها و میزان عبور و بازتاب در رابطه زیر صدق می کنند:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right] \quad (2)$$

که در این رابطه T و R به ترتیب میزان عبور و بازتاب، α ضریب جذب و d ضخامت نمونه می باشد. شکل ۶ ضریب جذب اپتیکی نمونه ها را بر حسب انرژی های فوتونی مختلف نشان می دهد. این شکل به وضوح نشان می دهد که ضریب جذب PVA خالص از دو مورد دیگر کمتر می باشد. با نزدیک شدن انرژی فوتونی به 6 eV اختلاف ضریب جذب PVA خالص با دو نمونه دیگر افزایش می یابد زیرا در این ناحیه انرژی فوتون بیشتر از گاف انرژی PVA می گردد. همچنین با افزایش مقدار رنگینه قرمز، ضریب جذب نیز افزایش می یابد.

طول موجها به 0.9 نیز می رسد. همچنین نوسانات طیف عبوری به ویژه در طول موج های 300 nm تا 800 nm قابل توجه می باشند.



شکل ۴. نمودار بازتاب و عبور مربوط به نمونه ها

در آغاز طیف میزان عبور بطور چشمگیری در حال افزایش می باشد که ناشی از وجود گاف انرژی پلیمر می باشد [۷]. این شکل به وضوح دو قله را برای نمونه های آلاییده به رنگینه نشان می دهد که ناشی از گاف اپتیکی خود رنگینه می باشد. این دو قله در طیف مربوط به نمونه پلیمر خالص وجود ندارند ولی همانطور که می بینیم با افزایش طول موج این طیف و دو طیف دیگر شبیه تر می شوند. در ادامه ضریب جذب خطی (α) نمونه ها محاسبه شده است. بدین منظور توان خروجی بر حسب توان فرودی در شدتهای تابشی پایین و در وضعیتی که نمونه در یک نقطه ثابت قرار گرفته، اندازه گیری شده است. لیزر مورد استفاده برای محاسبه ضریب جذب خطی لیزر سبز (Nd-Yag) با طول موج 532 nm بوده است. نتایج این آزمایش در شکل ۵ نشان داده شده و ضریب جذب خطی از طریق شیب خط حاصل از این نتایج و رابطه ۱ محاسبه شده است.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

که در این رابطه d ضخامت فیلمها می باشد.

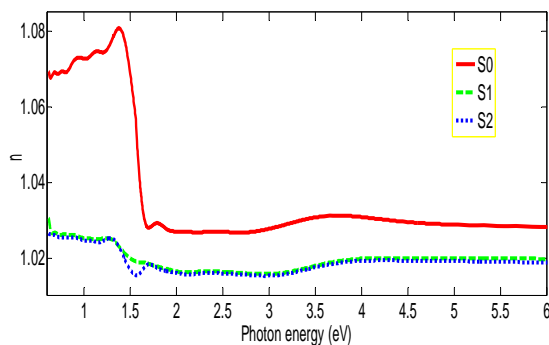
همانطور که در شکل ۷ می بینیم، گاف انرژی سه نمونه S_0 ، S_1 و S_2 به ترتیب برابر با 4.92 eV ، 4.7 eV و 4.43 eV به دست آمده است. گاف انرژی نمونه ها با افزایش میزان رنگینه کاهش یافته است. در واقع به علت حضور رنگینه اختلالی در گاف انرژی پلیمر رخ داده است. ضریب شکست از اساسی ترین ویژگی های یک ماده می باشد، زیرا وابسته به قطبش پذیری الکترونیکی یون ها و نیز میدان موضعی در داخل ماده می باشد [۱۰-۱۱]. ضریب شکست مختلط عبارت است از:

$$n = n(\omega) + ik(\omega) \quad (4)$$

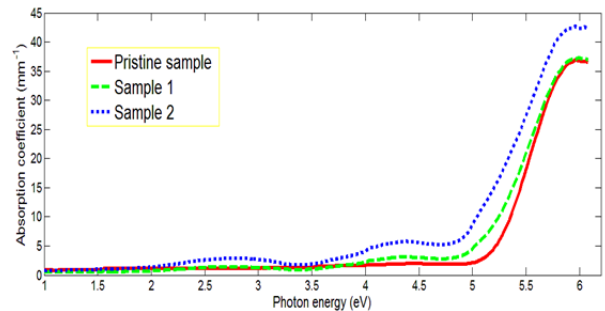
در این رابطه قسمت حقیقی (n) همان ضریب شکست و قسمت موهومی (k) ضریب خاموشی می باشد. ضریب شکست نمونه ها با استفاده از رابطه زیر محاسبه شده است [۱۲]:

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (5)$$

که در آن $k = \lambda\alpha/4\pi$ می باشد. شکل ۸ و ۹ وابستگی ضریب شکست و ضریب خاموشی نمونه ها را به انرژی فوتونی نشان می دهد.



شکل ۸. نمودار n بر حسب انرژی فوتون برای سه نمونه مورد نظر

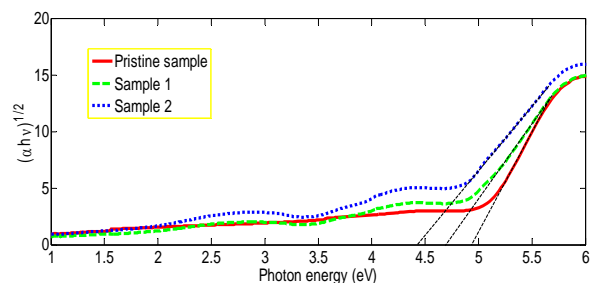


شکل ۶. نمودار ضریب جذب مربوط به نمونه های PVA

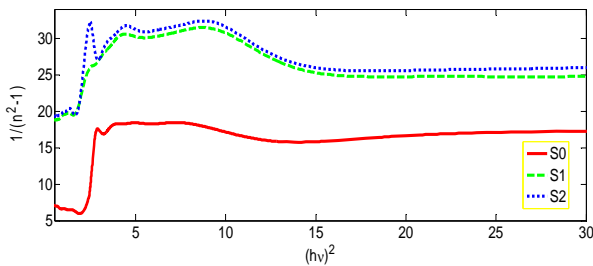
یکی از پر کاربردترین روش ها برای بدست آوردن گاف انرژی از طریق اندازه گیری های اپتیکی، روشی است که توسط Tauc و Grigorovici مورد استفاده قرار گرفته است [۹]. گاف انرژی نمونه ها از طریق عرض از مبدا نمودار برون یابی شده قسمت خطی منحنی $(\alpha E)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون (E) به دست می آید (شکل ۷). در واقع رابطه بین ضریب جذب و انرژی فوتونی به شکل زیر می باشد:

$$\alpha E = B(E - E_g)^m \quad (3)$$

که در این رابطه B عاملی است که وابسته به احتمال گذار بوده و می توان آن را در محدوده بسامدهای اپتیکی ثابت فرض نمود. m نیز که مربوط به توزیع چگالی حالتها می باشد، بسته به نوع گذار الکترونیکی می تواند مقادیر $1/2$ ، $3/2$ ، 2 و 3 را به خود بگیرد. با جایگزین کردن مقدار 2 برای m که مربوط به گذار غیرمستقیم مجاز PVA می باشد، گاف انرژی نمونه ها محاسبه شده است.



شکل ۷. نمودار $(\alpha E)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون



شکل ۱۰. نمودار $1/(n^2 - 1)$ بر حسب E^2 مربوط به نمونه های PVA

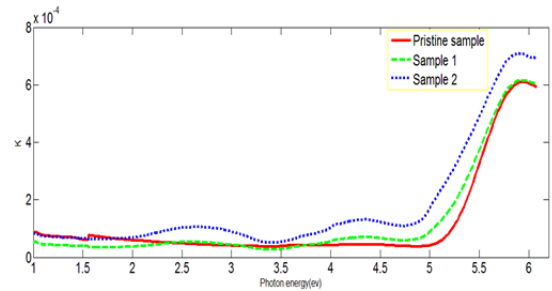
. مقادیر محاسبه شده برای کمیت‌های پاشندگی (E_d و E_0) مربوط به نمونه ها در جدول ۱ ذکر شده است. مقدار انرژی پاشندگی با افزایش مقدار رنگینه افزوده شده به پلیمر کاهش می یابد. انرژی نوسانگر منفرد در واقع یک گاف انرژی میانگین می باشد [۱۵]. مقدار E_0 بدست آمده برای نمونه ها بطور تجربی با پایین ترین گاف انرژی غیرمستقیم بصورت $E_0 \approx 1.2 E_g$ متناسب است.

جدول ۱. مقادیر محاسبه شده برای E_d و E_0

| | E_d (eV) | E_0 (eV) |
|----------------|------------|------------|
| S ₀ | 0.277 | 6.326 |
| S ₁ | 0.126 | 5.664 |
| S ₂ | 0.117 | 5.533 |

۳. نتیجه گیری

طیف FTIR نمونه ها نشان داد که میزان عبور موج الکترومغناطیسی در ناحیه طول موج های بکار برده شده، پس از افزودن رنگینه افزایش می یابد. از آنجاییکه رنگ نمونه برای طیف FTIR مهم نمی باشد، می توانیم نتیجه بگیریم که این اختلاف ناشی از تغییرات کوچکی است که در ضخامت نمونه ها رخ می دهد. همچنین مشاهده کردیم که شکل کلی طیف FTIR برای هر سه نمونه تا حدی یکسان است. بنابراین می توانیم نتیجه گیری کنیم که افزودن رنگینه قرمز به پلیمر اثرات قابل توجهی روی ساختار شیمیایی نمونه ها ندارد. هیچ یک از نمونه ها در طول موج های به کار رفته رفتار محدودکنندگی اپتیکی از خود نشان ندادند و با افزایش مقدار رنگینه افزوده شده، ضریب جذب خطی نمونه ها افزایش و گاف انرژی نمونه ها



شکل ۹. نمودار ضریب خاموشی بر حسب انرژی فوتون مربوط به سه نمونه مورد نظر

ناحیه ای که در آن n با افزایش ω افزایش می یابد، ناحیه پاشندگی عادی و ناحیه ای که در آن n با افزایش ω کاهش می یابد، ناحیه پاشندگی غیر عادی نامیده می شود. برای نمونه های مورد نظر پاشندگی غیر عادی در حدود 1.4 eV رخ می دهد. منحنی مربوطه بیانگر این است که با افزایش مقدار رنگینه افزوده شده، ضریب شکست نمونه ها به ویژه در طول موج های مرئی و ناحیه IR کاهش پیدا می کند.

ضریب شکست یکی از تعیین کننده ترین عامل ها در مواد اپتیکی می باشد. زیرا این عامل در ارتباطات اپتیکی و طراحی وسایل پاشندگی طیفی بسیار مهم است [۱۳]. در ناحیه پاشندگی عادی، پاشندگی ضریب شکست توسط Wemple و Didomenico با استفاده از مدل نوسانگر منفرد بررسی شده است [۱۴]. ضریب شکست با بسامد رابطه ای به شکل زیر دارد:

$$\frac{1}{n^2-1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{1}{E_0 E_d} (hv)^2 \quad (6)$$

در این رابطه E_0 انرژی نوسانگر منفرد و E_d انرژی پاشندگی است که مربوط به تشکیل پیوند شیمیایی می باشد. کمیت های E_d و E_0 را می توان از عرض از مبدا و شیب قسمت خطی منحنی $1/(n^2-1)$ بر حسب $(hv)^2$ که در شکل ۱۰ رسم شده است، به دست آورد.

- as a simple SPR-based protein sensor*, Applied Nanoscience, Vol. 1, No. 2, 2011, pp. 87-96.
- [8] B. G. Streetman, *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall, New Jersey, NJ, USA, 3rd edition, 1990.
- [9] J. Tauc and R. Grigorovici, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*, Physica Status Solidi (B), Vol. 15, No. 2, 1966, pp. 627-637.
- [10] N. Singh and P. K. Khanna, *In situ synthesis of silver nanoparticles in polymethylmethacrylate*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 104, No. 2-3, 2007, pp. 367-372.
- [11] P. K. Khanna, R. Gokhale, V. V. V. S. Subbarao, A. K. Vishwanath, B. K. Das, and C. V. V. Satyanarayana, *PVA stabilized gold nanoparticles by use of unexplored albeit conventional reducing agent*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 92, No. 1, 2005, pp. 229-233.
- [12] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1971.
- [13] I. Saini, J. Rozra, N. Chandak, S. Aggarwal, P. K. Sharma, and A. Sharma, *Tailoring of electrical, optical and structural properties of PVA by addition of Ag nanoparticles*, Mater. Chem. Phys, Vol. 139, 2013, pp. 802-810.
- [14] S. H. Wemple and M. Didomenico, *Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials*, Physical Review B, Vol. 3, No. 4, 1971, pp. 1338-1351.
- [15] Y. Caglar, S. Ilican, and M. Caglar, *Single-oscillator model and determination of optical constants of spray pyrolyzed amorphous SnO₂ thin films*, European Physical Journal B, Vol. 58, No. 3, 2007, pp. 251-2.
- کاهش می یابد. انرژی پاشندگی نیز با افزایش مقدار رنگینه افزوده شده، کاهش می یابد.

مراجع

- [1] Chen K, PL Chu, KS Chiang and HP Chan. *Design and fabrication of a broadband polymer vertically coupled optical switch*, Journal of Lightwave Technology Vol.24, No. 2, 2006, pp. 904.
- [2] Liu Q, K Chiang and K Lor. *Long-period gratings in polymer ridge waveguides*, Optics Express, Vol. 13, No. 4, 2005, pp. 1150-60.
- [3] Mule AV, R Villalaz, TK Gaylord and JD Meindi. *Photopolymer-based diffractive and MMI waveguide couplers*, IEEE photonics Technology Letters, Vol. 16, No. 11, 2004, pp. 2490-2.
- [4] Bhajantri RF, V Ravindrachary, A Harisha, V Crasta, SP Nayak and B Poojory, *Microstructural studies on BaCl₂ doped poly (vinyl alcohol)*, Polymer, Vol. 47, 2006, pp. 3591- 8.
- [5] Bulinski M, V Koncser, C Plapcianu, S Krautwald, H Franke and P Rotaru, *Optical and electronic properties of polyvinyl alcohol doped with pairs of mixed valence metal ions*, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 37, No. 17, 2004, pp. 2437.
- [6] El-Sherbiny MA, N Saich and A El-Rehim, *Spectroscopic and dielectric behavior of pure and nickel-doped polyvinyl butyral films*, Polymer Test, Vol. 20, No. 4, 2001, pp. 371-8.
- [7] A. Nimrodh Ananth and S. Umapathy, *On the optical and thermal properties of in situ/ex situ reduced Ag NP's/PVA composites and its role*