

# بررسی تأثیر هندسه ظرف بر تشکیل مد گسترده لیزر کاتوره‌ای کلوئید نانوذره $TiO_2$ در محلول رنگدانه Rd6G

محمد توسلی<sup>۱</sup>، پرویز پروین<sup>۱\*</sup>، علی بوالی<sup>۱</sup> و شهرزاد پارچه‌باف دیبازی<sup>۲</sup>

## چکیده

در این پژوهش، اثر هندسه محیط مولد لیزر کاتوره‌ای بر شکل و جابجایی طیفی مد گسترده‌ی لیزر کاتوره‌ای کلوئید نانوذره  $TiO_2$  در محلول رنگدانه رودامین 6G بررسی شده است. آزمایشها نشان می‌دهند که به دلیل پایین بودن آستانه لیزری لیزر کاتوره‌ای، فیدبک ضعیف تشدید توسط ظرف شفاف می‌تواند بر مدهای بالقوه‌ی لیزری تأثیر داشته باشد. امکان این تأثیر برای فرآیند تشکیل مد گسترده‌ی لیزری به هندسه‌ی ظرف بستگی دارد. در این نوشتار نشان داده‌ایم بسته به اینکه کلوئید نانوذرات در ظرف استوانه‌ای (مکارتی) و یا سلول مکعبی شکل (کووت) تهیه شده باشد، طیف فلورسانس گسیلی دستخوش تغییر خواهد شد، که این تغییر در کووت شیشه‌ای با ضرایب بازتاب بسیار اندک و ساختار تشدیدگر گونه، با ظهور مد گسترده‌ی لیزر کاتوره‌ای نمایان خواهد شد.

کلمات کلیدی: لیزر کاتوره‌ای، تشدیدگر، مد گسترده لیزری

## ۱. مقدمه

به دلیل اهمیت لیزر کاتوره‌ای در طیف‌سنجی نوری محیط‌های بیولوژیکی و کاربردهای مفیدی که می‌تواند در بررسی این محیط‌ها و نیز ساخت آشکارسازهای بیوفوتونیک داشته باشد، تابش لیزر کاتوره‌ای کلوئید نانو ذرات پراکنده در محلول رنگدانه که مدل تجربی بسیار مناسبی برای چنین محیط‌هایی است، به طور وسیعی بررسی شده است. انتخاب چنین محیطی نسبت به سایر محیط‌های تصادفی مزایای غیر قابل انکاری را به دست می‌دهد، از جمله: اعمال تغییر در میزان بهره

محیط، کم یا زیاد کردن درجه‌ی بی‌نظمی، امکان تغییر در هندسه‌ی آزمایش با عوض کردن ظرف نمونه و در نهایت مقاومت نسبتاً مطلوب در برابر توان‌های بالای برانگیزش است [۱]. عوامل گوناگونی از جمله شدت پمپ، غلظت رنگدانه و ذرات پراکنده، ابعاد و شکل ذرات، فعالیت شیمیایی سطحی آنها و سایر عوامل موثر در جابجایی‌های طیفی بررسی شده‌اند [۲-۶].

به منظور مطالعه‌ی نحوه‌ی تشکیل مدهای لیزر در محیطی که ذرات پراکنده و جاذب با هم حضور دارند از شباهت‌های انتشار نور با انتشار الکترون‌ها استفاده شده است زیرا در انتشار هر دو در محیط‌های آشفته، اثرات تداخلی روی می‌دهد. این تداخل برای الکترون‌ها جایگزیدگی اندرسون نامیده می‌شود که توسط

۱ دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران  
۲ گروه فیزیک، دانشکده فیزیک و شیمی دانشگاه الزهراء، تهران

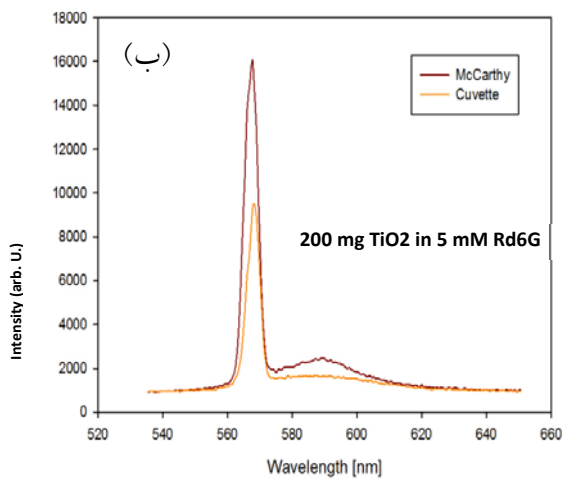
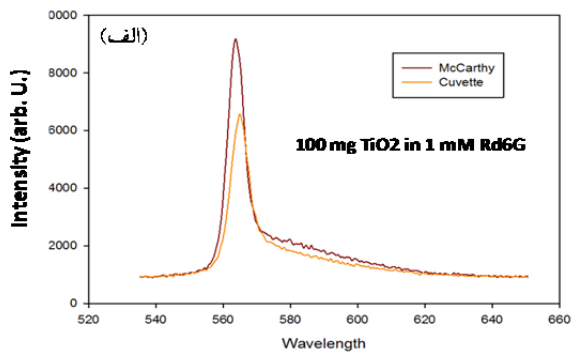
تلاش وسیعی جهت مطالعه پارامتریک تجربی تشکیل مدها انجام شد تا بر اساس نتایج آنها درستی پیشبینی-های نظریه پیشین بررسی شود. با مرور این پژوهشها ملاحظه می شود که نه تنها امکان جایگزیدگی اندرسون برای مدها تا کنون ثابت نشده، بلکه در شرایطی که رابطه ی یوفه-رگل صادق نیست نیز لیزر کاتوره‌ای قابل مشاهده است [۱۳]. در مجموع هم اکنون نظریه مشخص و کاملی برای توصیف دقیق نحوه تشکیل مدها ارائه نشده است. این امر سبب شده تا بررسی لیزر کاتوره‌ای در محیط‌های جدید و یا بر اساس پارامترهای جدید همچنان مورد توجه باشد [۱۴]. آنچه از برآیند بررسی‌های تجربی ثابت شده، مشاهده‌ی لیزر کاتوره‌ای در قالب دو گونه مُد می‌باشد: یکی تابش تک مُد با پهنای چند نانومتر حول بیشینه‌ی گسیل فلورسانس (طول موج با بیشترین بهره) است که مُد گسترده نامیده می‌شود؛ و دیگری اسپایک‌های بسیار باریک (با پهنای چند دهم نانومتر) در ناحیه‌ی تابش فلورسانس است که مُدهای موضعی یا جایگزیده، نامیده می‌شوند [۱۳ و ۱۴]. با توجه به اینکه در پژوهش‌های متعدد تنها از ظرف شیشه‌ای با تقارن مربعی استفاده شده است، در این مقاله به بررسی اثر هندسه ظرف حاوی کولوئید پرداخته ایم.

## ۲. آرایه آزمایشگاهی

طیف لیزر کاتوره‌ای کولوئید نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در محلول رودامین 6G ( $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{C}_1\text{N}_2\text{O}_3$ ) با جرم مولی 479.02 (g/mol) بررسی شده است. از اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Merck) با درجه خلوص ۹۹/۹٪ به عنوان حلال استفاده شد. برای تحریک مولکول‌های رودامین 6G از هماهنگ دوم لیزر پالسی Nd:YAG در طول موج 532 nm با توان 100 mW استفاده شد. در این آزمایش‌ها کولوئید نانوذرات در محلول را پس از آماده سازی، به مدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار دادیم تا نانوذرات در محلول رودامین 6G به خوبی پخش شوند. آزمایش‌ها در

اندرسون در سال ۱۹۵۶ پیش بینی شد. در مدل اندرسون الکترون‌ها در یک ساختار نیم رسانا در پی فرآیند پراکندگی‌های چندگانه دچار کاهش سرعت انتقال انرژی شده و اصطلاحاً جایگزیده می‌گردند. هرچند که مدل اندرسون برای الکترون‌ها آن هم در محیط نیم رسانا پیشنهاد شده بود ولی در پی‌ریزی این مدل چند فرض اعمال شده بود، از جمله اینکه از برهم-کنش قوی الکتروستاتیکی در فواصل نزدیک صرف نظر شده و ضمناً برهم‌کنش اسپین-مدار و سایر اثرات مغناطیسی نادیده گرفته شده است [۷]. همین تقریب‌ها تعمیم جایگزیدگی برای هر گونه موجی (الکترومغناطیسی و حتی آکوستیکی) که در محیط بی-نظم منتشر می شود را ممکن می‌سازد، با این تفاوت که فوتون‌ها جز تداخل، برهم‌کنش دافعه یا جاذبه ندارند و اگر محیط برای طول موج فوتون جاذب نباشد جز پراکندگی برهم‌کنش قابل توجه دیگری نیز با محیط زمینه نخواهند داشت. اندرسون پیشنهاد داد که بررسی جایگزیدگی برای انتشار فوتون‌ها در محیط بی‌نظم می تواند مسئله را با دقت بیشتری روشن سازد [۸ و ۹]. در سال ۱۹۶۰ یوفه و رگل ضابطه‌ای برای دادن این جایگزیدگی به صورت  $k \times l_p \leq 1$  ارائه دادند که در آن  $k$  عدد موج و  $l_p$  فاصله آزاد متوسط پراکندگی می‌باشد. این شرط بیان می‌کند که فاصله‌ی آزاد متوسط پراکندگی می‌بایست در حدود طول موج فوتون در محیط باشد تا جایگزیدگی رخ دهد. و این بدین معناست که امواج جزئی حاصل از پراکندگی، که بلافاصله پس از رخداد پراکندگی تخت نیستند، در فواصل بسیار نزدیکی از ذره‌ی پیشین که هنوز شکل جبهه‌ی فاز آنها ناتخت است، دچار پراکندگی بعدی شوند [۱۰]. جان در سال ۱۹۸۴ پیش بینی کرد که مشابه با گیراندازی الکترون‌ها شاهد گیراندازی نور در محیط‌های با پراکندگی بالا باشیم [۱۱]. پس از اینکه در سال ۱۹۹۴، لاوندی لیزر کاتوره‌ای را در کولوئید نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  در محلول Rd6G مشاهده نمود [۱۲]

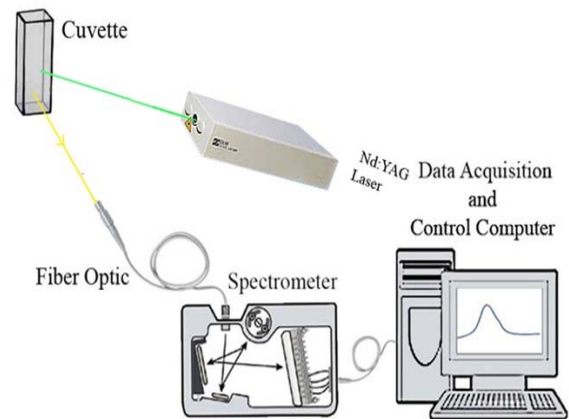
حدود ۲ نانومتر در هر دو غلظت بوضوح دیده می‌شود. ضمن اینکه در چگالی ۲۰۰ میلی گرم نانوذره، تنها در ظرف مکارتی، قله‌ی طیفی دیگری با شدت کمتر حول قله‌ی دیمیری فلورسانس Rd6G قابل مشاهده است. پهنای طیفی (FWHM) برای مد مونومری در حدود ۷ نانومتر و برای مد دیمیری در حدود ۱۵ نانومتر است که برای مد گسترده‌ی لیزر کاتوره‌ای مقادیر متعارفیست [۶-۱]. جابجایی قرمز حدود ۲ نانومتر مدهای مونومری نسبت به هم به دلیل ابعاد (طول مسیر هندسی) متفاوت ظرفهاست [۱۵ و ۶].



شکل ۲: مقایسه مد گسترده لیزر کاتوره‌ای کولوئید  $TiO_2$  در محلول Rd6G در دو ظرف کووت و مکارتی.

شکل (۳) تکرار آزمایش‌ها را بدون حضور نانوذرات نشان می‌دهد.

دو سری انجام شد: (۱) محلول کولوئیدی درون کووت از جنس شیشه با ابعاد  $1cm \times 1cm \times 4cm$  و (۲) محلول کولوئیدی درون ظرف شیشه ای استوانه‌ای (مکارتی). در هر دو سری آزمایش‌ها، زاویه تابش، زاویه جهت-گیری آشکارساز، شدت لیزر، چگالی نانوذرات بکار رفته و غلظت‌های رنگینه استفاده شده یکسان بود. تابش از محیط توسط فیبرنوری در زاویه ۴۵ درجه نسبت به راستای تابش لیزر، جمع آوری شد و به طیف سنج (Avantes مدل 2048 با قدرت تفکیک پذیری 0.4 nm) هدایت گردید. در شکل (۱) طرحواره آزمایش نشان داده شده است.



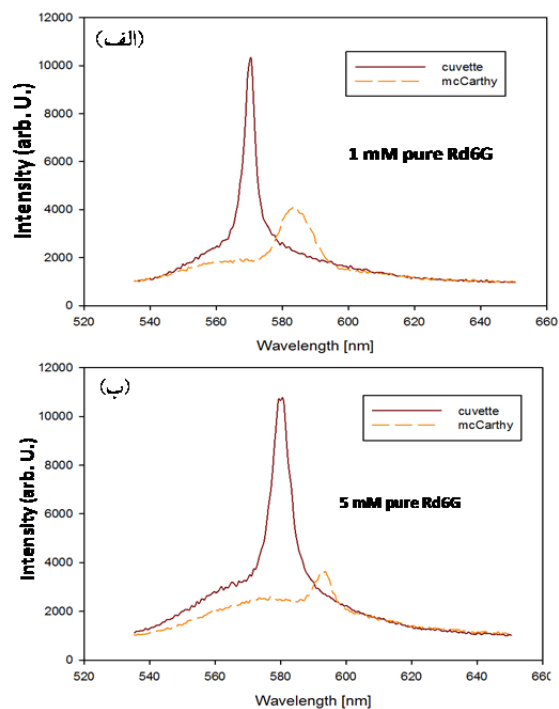
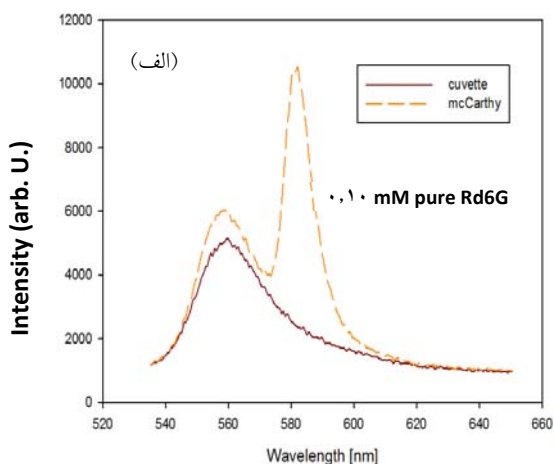
شکل ۱: طرحواره آشکارسازی لیزر کاتوره‌ای از کولوئید نانوذرات در محلول رنگدانه

### ۳. نتایج و بحث

همان‌طور که ذکر شد آزمایش‌ها در دو سری مجزا و در دو هندسه‌ی متفاوت انجام گرفتند. علت این انتخاب نحوه‌ی پیکربندی سلول مکعبی شکل شیشه‌ای با ضرایب بازتاب ۴ درصدی دیواره‌ها بود که در حقیقت یک ساختار تشدیدگر-گونه فراهم می‌کرد.

شکل (۲) مد گسترده لیزر کاتوره‌ای کولوئید  $TiO_2$  در محلول رودامین ۶G را در دو ظرف کووت و مکارتی برای دو غلظت متفاوت ۱ و ۵ میلی مولار از محلول نشان می‌دهد. اختلاف طول موج قله‌ی طیف (مد گسترده حول قله‌ی مونومری طیف فلورسانس Rd6G)

مولار این مقادر به ۵۹۳ نانومتر و ۵۷۹ نانومتر جابه-جایی قرمز پیدا می‌کنند. دلیل این جابه‌جایی طیفی با افزایش غلظت رنگینه، پیش از این گزارش شده است [۱۵ و ۲]. اما در هر غلظت، تفاوت قله‌ی ASE تا کنون گزارش نشده است. لازم به ذکر است که این مسأله در غلظت‌های کمتر رنگدانه (0.10 mM و 0.25 mM) نیز قابل مشاهده است (شکل (۴) را ببینید).



شکل ۳: ASE تابش فلورسانس محلول Rd6G در دو ظرف کووت و مکاریتی در غلظت‌های (الف) 1 mM و (ب) 5 mM

شکل ۴: ASE تابش فلورسانس محلول Rd6G در دو ظرف کووت و مکاریتی در غلظت‌های (الف) 0.10 mM و (ب) 0.25 mM

همانطور که ملاحظه می‌شود با کاهش غلظت رنگدانه در ظرف مکاریتی قله مونومری با وضوح بیشتری دیده می‌شوند که به علت کاهش انبوهش مولکولهای رودامین با کاهش غلظت است. البته پهنای طیفی قله‌ها نیز افزایش می‌یابد که دلیل آن کاهش بهره است. از طرفی

در اینجا تابش فلورسانس بدون فیدبک تشدید نانوذرات، و تنها به دلیل حجم قابل توجه ظرف تقویت ناهمدوس خواهد داشت که در واقع همان گسیل خودبه‌خودی تقویت شده ASE است. در واقع نکته‌ی تأمل برانگیز در این دو آزمایش (طیف سنجی محلول خالص رنگینه و طیف سنجی کولوئید نانوذرات) در نحوه‌ی برآورده شدن شرط تشدید است؛ در محلول کولوئیدی حاصل از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، این نانوذرات هستند که تقویت دامنه‌ی میدان به طور موضعی را با ایجاد پراکندگی‌های چندگانه امکان پذیر ساختند؛ اما در مورد محلول خالص رنگینه این شرط (فیدبک میدان) با قرار دادن نمونه در یک ساختار تشدیدگر-گونه فراهم شد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود طول موج قله‌ی ASE فلورسانس برای محلول خالص رنگینه در دو ظرف کاملاً با هم تفاوت دارند. برای غلظت 1 میلی مولار در ظرف مکاریتی طول موج در حدود ۵۸۵ نانومتر و در ظرف مکاریتی حدود ۵۷۰ نانومتر است. و در غلظت ۵ میلی

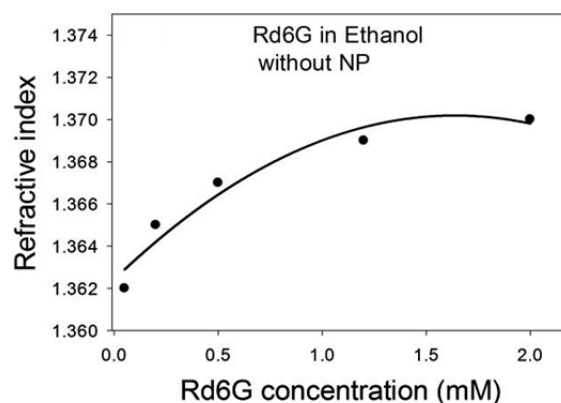
نمود؛ در شکل ۲-ب تنها تفاوت دو آزمایش در هندسه ظرف به کار رفته است. ظرف کووت با مقطع مربعی و ساختار تشدیدگر گونه‌ی خود، تنها مد مونومری طیف تابشی نگه داشته است. این در حالیکه در ظرف مکارتی، نانوذرات امکان تقویت هر دو مد مونومری و دیمیری را فراهم نموده اند. البته دلیل کاهش قابل توجه شدت مد دیمیری نسبت به مد مونومری در آزمایشهای همراه  $TiO_2$ ، جلوگیری از انبوهش مولکولها به دلیل فرآیندهای برخوردی<sup>۱</sup> نانوذرات با دیمرهاست [۱۵].

نکته دیگری که پرسش برانگیز است ضرایب بازتاب بسیار اندک ۴ درصدی دیواره‌های شیشه‌ای ظرف کووت است. این ضرایب ناچیز بازتاب در نگاه نخست برای فراهم نمودن شرایط تشدید نا کافی هستند. اما باید توجه داشت که آستانه‌ی لیزر کاتوره‌ای به مراتب پایین‌تر از لیزرهای متعارف است [۱۴ و ۱۴].

#### ۴. نتیجه گیری

اثر هندسه محیط موّلد لیزر کاتوره‌ای بر شکل و جابجایی طیفی مد گسترده‌ی لیزر کاتوره‌ای کولوئید نانوذره  $TiO_2$  در محلول رنگدانه Rd6G بررسی شده است. آزمایشها نشان می‌دهند هر چند با استفاده از ظرف با تقارن مربعی تک مد گسترده لیزر کاتوره‌ای منطبق بر طول موج ASE گسیل فلورسانس مونومری رنگدانه مشاهده می‌شود (که با تغییر غلظت رنگینه دچار جابجایی طیفی نیز می‌شود)، تابش از محیط در ظرف با تقارن دایروی دو مد کاملاً متفاوت مونومری و دیمیری در محدوده غلظتهای کم و زیاد دارد. این تفاوت را به فیدبک میدان ناشی از ساختار تشدیدگر گونه‌ی ظرف مربعی نسبت داده‌ایم. دلیل چنین تشدید مؤثری توسط سطوح شیشه‌ای با ضریب بازتاب اندک را می‌توان پایین بودن بهره لازم برای تشکیل مدهای لیزر کاتوره‌ای دانست.

در ظرف مکارتی همچنان ASE را حول قله‌ی مونومری می‌بینیم. برای توجیه نتایج فوق، انتشار تابش فلورسانس تولید شده در عمق ظرف را با پارامتر طول راه نوری  $nd$  توصیف می‌کنیم.  $d$  طول هندسی ظرف و  $n$  ضریب انکسار مؤثر محیط است. در لیزر کاتوره‌ای، حضور نانوذرات پراکننده  $d$  را تغییر می‌دهد. اما در اینجا تنها مولکول‌های رنگینه در محلول وجود دارند. شکل (۵) نتیجه اندازه‌گیری ضریب انکسار محلول رنگینه Rd6G بر حسب غلظت محلول را توسط دستگاه شکست سنج آبه نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت، ضریب شکست محیط نیز افزایش می‌یابد. اگر این افزایش ضریب شکست مؤثر محیط را نشانه‌ی افزایش پراکندگی محیط تلقی کنیم، ظهور فیدبک ضعیف تشدید در غلظتهای بالای رنگینه ممکن خواهد بود. بنابر این، باریک شدگی بسیار طیف ASE در توان دمش کم برای غلظتهای بسیار زیاد محلول Rd6G را می‌توان به ظهور یک فیدبک تشدید ضعیف ناشی از چگالی زیاد مولکول‌های رنگینه نسبت داد.



شکل ۵: تغییرات ضریب انکسار محلول رودامین 6G با غلظت رنگدانه (غلظتهای بالای ۲ میلی مولار قابل اندازه گیری توسط دستگاه نبود)

اگر قله (های) ASE را به عنوان مدهای گسترده‌ی فعال محیط در نظر بگیریم [۴] با نتایج حاصل از آزمایشهای رنگدانه خالص می‌توان نتایج لیزر کاتوره‌ای را توجیه

## مراجع

- [1] D. S. Wiersma; "The physics and applications of random lasers"; *Nat. Phys.* **4**, 2008, pp. 359.
- [2] F. Shuzhen, Z. Xingyu, W. Qingpu, Z. Chen, W. Zhengping and L. Ruijun; "Inflection point of the spectral shifts of the random lasing in dye solution with TiO<sub>2</sub> nanoscatterers". *Appl. Phys.* **42**, 2009, pp. 015105.
- [3] S. A. Ahmed, Zhi-Wei Zang, K. M. Yoo, M. A. Ali, and R. R. Alfano; "Effect of multiple light scattering and self-absorption on the fluorescence and excitation spectra of dyes in random media" *Applied Optics*. **33**, 1994.
- [4] H. Cao and J. Y. Xu. S.-H. Chang and S. T. Ho.; "Transition from amplified spontaneous emission to laser action in strongly scattering media". *Physical Review E*. **61**, 2000.
- [5] K. Totsuka, M. A. I. Talukder, M. Matsumoto, and M. Tomita.; "Excitation-power-dependent spectral shift in photoluminescence in dye molecules in strongly scattering optical media", *Physical Review B*. **59**, 1999.
- [6] G. Beckering, S. J. Zilker, and D. Haarer; "Spectral measurements of the emission from highly scattering gain media" *Optics Letters*. **22**, 1997.
- [7] P. W. T Anderson; "The question of classical localization: A theory of white paint?" *Phil. Mag. B* **52**, 1985, pp. 505-508.
- [8] Byczuk, K.; Hofstetter, W.; Vollhardt, D.; "Mott-Hubbard Transition versus Anderson Localization in Correlated Electron Systems with Disorder", *Phys. Rev. Lett.* **94**, 2005, pp.056404.
- [9] Anderson, P. W.; "The question of classical localization A theory of white paint?", *Philosophical Magazine Part B*, **15**, 3, 1985, pp. 505-509.
- [10] S. John, Electromagnetic absorption in a disordered medium near a photon mobility edge *Physical Review Letters* **53**, 1984.
- [11] A. F. Ioffe, A. R. Regel, "Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors" *Progress in Semiconductors* **4**, 1960, pp. 237.
- [12] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes and E. Sauvain, "laser action in strongly scattering media", *Nature* **368**, 1994, pp. 436-8.
- [13] M. Segev, Y. Silberberg and D. N. Christodoulides; "Anderson localization of light", *Nat. Photon.* **7**, 2013.
- [14] F. T. Carmona, C. G. Segundo, N. C. Espitia, and J. H. Cordero, "Angular distribution of random laser emission", *Optics Letters*, Vol. **39**, Issue **3**, 2014, pp. 655-658.
- [15] A. Bavali, P. Parvin, S.Z. Mortazavi, M. Mohammadian, M. R. Mousavi Pour, "Red/Blue Spectral Shifts of Laser-Induced Fluorescence Emission Due to Different Nanoparticle Suspensions in Various Dye Solutions", *Applied Optics*, **53(24)**, 2014, pp. 5398-5409.