نانومقياس

ــوم | شــمــارەى اول | بـــهــار ١٣٩٥

سنتز نانوذرات طلاوبهبود خواص اپتیکی و ضریب تضعیف آن ها در اثر تابش گاما

زهرا دهقانی'* | علیرضا وجدانی نقرهئیان' | محمدحسین مجلسآرا ۲ | مرضیه ندافان۳

۱ .گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه نیشابور ۲ .آزمایشگاه نانوفوتونیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران ۳ .گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس

چکیدہ

در این مقاله، نانوذرات طلا به روش شیمیایی تهیه شده است. خواص اپتیکی این نانوذرات توسط طیف جذب مرئی-فرابنفش، روش روبش–zو طیف سنجی رامان مطالعه شده است. همچنین با استفاده از روش طیف نگاری گاما، ضریب تضعیف جرمی گاما در انرژی های مختلف برای نانوذرات تهیه شده، محاسبه شدهاند. طیف جذب مرئی– فرابنفش این مواد، قله جذبی در محدود ۵۳۰ نانومتر را نشان می دهد. ضریب شکست غیرخطی و ضریب جذب غیرخطی در شدت ۴۰ میلی وات توسط لیزر نئودیم یگ پیوسته با طول موج ۳۵ میلی وات توسط دریچه بسته و باز روبش–z به ترتیب از مرتبه $\frac{cm^2}{W}$ ها از و $\frac{cm}{W}$ ها به دست آمدهاند. به کمک طیف سنجی رامان ارتعاشات شبکه بررسی شده است. اندازه گیری های انجام شده، نشان دهنده تاثیر پرتودهی گاما بر ضریب تضعیف جرمی گاما و خواص اپتیکی نانو ذرات طلا می باشد.

واژگان کلیدی: نانوذرات طلا، روش روبش-z ، طیفسنجی رامان، ضریب تضعیف جرمی گاما، پرتودهی گاما.

۱ مقدمه

نانوذرات طلا معمولا به روش های شیمیایی و اخیرا بیولوزیکی تولید می شوند. یکی از مزایای سنتز شیمیایی با حلال آب این است که نیاز به پایدارکننده اضافی برای جلوگیری از تجمع نانوذرات نمی باشد. در نانوذرات فلزی، انرژی تشدید پلاسمون سطحی فاصله زیادی با انرژی گذار داخل باندی دارد. به همین خاطر می توان اثرات اپتیکی را در آنها بررسی کرد که فقط بر پایه پلاسمون سطحی می باشد[۱].

نانوذرات طلا تقریباً یکی از نانو موادی است که به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. از آن جاکه اولین گزارش از کلوئیدهای طلا بیش از صد سال پیش توسط فاراده ارائه شد، مطالعات زیادی روی سنتز، مطالعه خواص و کاربرد کلوئیدها، نانوذرات و خوشههای طلا گزارش شده است. نانوذرات طلا خواص اپتیکی و فیزیکی جالب و منحصر به فرد از جمله نوسان پلاسمون سطحی، افزایش پراکندگی رامان و خواص اپتیکی غیرخطی از خود نشان می دهند.

طیفسنجی رامان بیشتر در رابطه با انتقال ترازهای انرژی ارتعاشی مولکولهاست. به عبارت دیگر با بررسی فوتون هایی که به طور ناکشسان پراکنده می شوند، می توان طیف ارتعاشی مولکول را به دست آورد. میزان شدت قله جابجایی درطیف رامان، معرف فراوانی مد فونونی است. برای مطالعه طیف فونونی هرچه نمونه خالص تری داشته باشیم نتیجة بهتری کسب می شود زیرا بی نظمی و نقایص موجود در نمونه می توانند فونون هایی را که در نمونه خالص وجود ندارند فعال کرده و نتیجه طیف سنجی را تحت تأثیر قرار دهند[۲].

مطالعه پاسخهای غیرخطی اپتیکی مواد مختلف برای کاربردهای اپتوالکترونیکی نظیر محدودگرها و کلیدهای نوری در ناحیههای مختلف طیفی ازاهمیت خاصی برخورداراست.ازاین رو جستجو برای یافتن موادی با پاسخ غیرخطی بالا، از چالشهای محققان می باشد. روش روبش–z روشی استاندارد در بررسی ضرایب شکست و جذب غیرخطی است که با وجود سادگی دارای دقت بالایی است و شامل دو چیدمان دریچه بسته و بازمی باشد[۳].

^{1.} Raman shift

ســــال ســــوم | شــمــارهی اول | بــهــار ۱۳۹۵

یکی از مشخصههایی که بر روی نانو ذرات طلا هنوز بدون مطالعه مانده است، ارزیابی ضریب تضعیف جرمی گاما است. ضریب تضعیف جرمی و خطی کمیتهای فیزیکی هستند که توانایی مواد را در کاهش شدت گاما به عنوان حفاظ نشان می دهند. اندازهگیری و تعیین مقدار دقیق این کمیتها در بسیاری از حوزههای کاربردی مانند دزیمتری پرتوهای یونیزان و حفاظت در برابر اشعه حائز اهمیت است[۴]. نتیجه برخی آزمایشها نشان میدهد برای فلزات سنگین علاوه بر عدد اتمی، ساختار ماده اعم از شکل بلوری، ساختار مولکولی و تعداد اتمهای سطحی می تواند بر ضریب تضعیف جرمی تاثیر بگذارد[۵-۷]. از اینرو بررسی این مشخصهها برای نانوذرات میتواند منجر به درک بهتری از نقش ابعاد ذرات بر ضریب تضعیف جرمی باشد. همچنین با بررسی همزمان نقش پرتودهی بر ساختار مولکولی و شکل کریستالی نانوذرات و تفاوت ضریب تضعیف جرمی آنها قبل و بعد از پرتوگیری میتوان وجود یا عدم وجود ارتباط بین ضریب تضعیف جرمی و ساختار مولکولی و شکل کریستالی مواد را به صورت مستقیم تحقیق کرد. همچنین می تواند منجر به نتایج پیشبینی نشده و ساخت حفاظهای اشعه با ویژگی سبک و قابل ارتجاع بودن شود که بسیار پرکاربرد در پزشکی، مراکز درمانی و آزمایشگاههای هستهای است.

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

برای تهیه نانوذرات طلا، بهطورکلی ۵۰ میلیلیتر از محلول نمک طلا ٪ ۰/۰۱ گرم میشود تا به نقطه جوش برسد درحالیکه محلول همزمان هم میخورد. سپس مقادیر مختلف از تری سدیم سیترات ۱٪ به محلول اضافه میشود. رنگ محلول طی چندین دقیقه از زرد به سیاه و سپس قرمزیا ارغوانی (رنگ محلول وابسته به سایز) تغییر میکند. تمام مراحل سنتز در محیط آبی و در دمای اتاق انجام میشود.

روش آزمايش

طیفسنجی رامان قادر است که اندازهگیریهایی در یک گستره یوسیعی از دماها و فشارهای متفاوت انجام دهد که هیچگونه تخریبی برای ماده موردنظر در پی نخواهد داشت. این نوع طیفسنجی میتواند اطلاعات با ارزشی درباره ی ویژگیهای ساختارهای نوسانی و الکترونی مواد را ارائه دهد. با

استفاده از طیفهای رامان می توان به صورت غیرمستقیم ساختار مواد و شناسایی آنها از طریق ارتعاشات ساختاری را یافت[۲]. آزمایش روبش Z- با دریچه بسته برای اندازه گیری مقدار و علامت ضریب شکست غیرخطی مورد استفاده قرار می گیرد[۵]. اختلاف فاز به وجود آمده در -=zو -=r را چنین معرفی می کنیم؛

$$\Delta \Phi_0 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) n_2 L_{eff} I_0 \tag{1}$$

 ΔT_{p-v} در اینجا میتوان یک کمیت قابل اندازهگیری آسان بهعنوان فاصله مابین گذارهای دره– قله نرمال را تعریف کرد:

$$\Delta T_{p-\nu} = 0.406 (1-S)^{0.25} \Delta \Phi_0$$
 (Y

که به کمک این فرمول و با کمک نمودارهای بهدست آمده در حالت دریچه بسته میتوان جابجایی فاز را یافت. یک بیشینه گذردهی(قله) قبل از کانون و بهدنبال آن یک کمینه گذردهی (دره) بعد از کانون نشاندهنده ضریب شکست غیرخطی منفی میباشد. ترکیب قله-دره برای ضریب شکست غیرخطی مثبت عکس این وضعیت میباشد[۸].

روش روبش -z با دریچه باز (s=۱) برای محاسبه ضریب جذب غیرخطی بهکار میرود. منحنی مربوط روبش-z بدون روزنه در نقطه کانون یک کمینه گذار (جذب چند فوتونی) یا بیشینه گذار (اشباع جذب) دارد. در واقع، ضرایب جذب غیرخطی بهراحتی از منحنیهای گذار و فرمولهای (۳) و(۴) بهدست میآید[۹].

$$T_{norm}(z) = Ln(1 + q_0(z, t)) / q_0(z, t)$$
 (\vec{r})

$$q_0(z,t) = \beta I_0 L_{eff} / (1 + z^2 / z_0^2)$$
 (*

در این چیدمان نمونه را در کانون عدسی قرار داده و از یک قطبشگر در پشت عدسی برای تعیین شدت لیزر استفاده میکنیم. توانی که در غیاب نمونه به آشکارساز میرسد و توانی را که پس از عبور از نمونه به آشکارساز میرسد، ثبت میکنیم. حال با کمک آنها و رابطه زیر میتوان ضریب جذب خطی، α، را یافت[۱۰].

$$\alpha = -\frac{1}{L} Ln \frac{I}{I_0} \tag{a}$$

برای اندازهگیری ضریب تضعیف خطی و جرمی گاما از طیفنگاری به وسیله آشکارساز یدور سزیم استفاده گردیده است. شماتیک سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.



همانطور که مشاهده می شود از حفاظ استوانه ای سرب به منظور کاهش نقش مخرب گاماهای پراکنده شده به داخل آشکارساز استفاده گردیده است. در این پژوهش چشمههای رادیو اکتیو ۲۴۱۸۳ و ۱۳۷۵۶ مورد استفاده قرار گرفته و ضریب تضعیف جرمی نانو ذرات طلا برای گاماهای مشخصه گسیل شده از آنها اندازهگیری شده است. برای اندازهگیری ضریب تضعیف گاما برای هر چشمه پرتوزا چندین بار آزمایش در زمان زنده ۲۰۰۰ ثانیه صورت گرفته است. برای هر ضخامت از نمونه مورد بررسی، ثانیه صورت گرفته است. برای هر ضخامت از نمونه مورد بررسی، تغییر مکان چشمه و با حضور چشمه و بدون نمونه، و یک بار بدون شده است. برای محاسبه شدت گاماهایی که بدون برهم کنش شده است. برای محاسبه شدت گاماهایی که بدون برهم کنش وارد آشکارساز گردیدهاند از روش شمارش فراوانی زیر قله فوتو الکتریک در طیف خروجی آشکارساز استفاده شده است.

۳ نتايج و بحث

۳-۱ طیف سنجی ماوراء بنفش

ابتدا طیف ماوراء بنفش نانوذرات کلویید طلا را قبل و بعد از تابش دهی گاما به میزان ۱۰ کیلو گری بهدست میآوریم که در شکل ۲ آمده است. همانطور که از شکل پیداست هر دو نمونه



دارای قله جذبی در ۵۳۰ نانومتر هستند و تنها تفاوت در شدت قله است که در نمونه بعد از تابش گاما بیشتر است .

Z - ۲ نتایج روبش - Z

برای شروع آزمایش روبش – z با دریچه بسته باید لیزر و ریلی را که نمونه روی آن جابجا خواهد شد تنظیم کرد، روبش را برای طرفین کانون انجام میدهیم. دادهها را بر مقدار گذار خطی تقسیم میکنیم تا منحنیهای بهنجار شده به دست آیند. نتایج حاصله در شکل ۳ نشان داده شده است. در واقع میتوان گفت این مواد با $p_1 < 1$ همانند یک عدسی با خاصیت خودواگرایی می باشد. مقدار ضریب شکست غیرخطی در شدت ورودی به دست آمده و در جدول ۱ آورده شده است.

تاکنون فقط وضعیتی را در نظر گرفتیم که جذب غیرخطی قابل صرف نظر میباشد، اما اینجا به وضعیتی میپردازیم که جذب غیرخطی به همان اندازه شکست غیرخطی قابل اهمیت میباشد. در این روش دریچه را برداشته و به منظور متمرکز شدن تمام پرتو داخل توان سنج عدسی دیگری را قبل ار آشکارساز قرار دادیم. سپس نمونه را حول کانون جابجا کرده و شدت خروجی گسیلی را اندازه گیری کرده ایم و آن را به منظور بهنجارسازی بر گذار خطی تقسیم میکنیم. شکل ۴ منحنی های دریچه باز را قبل و بعد از پرتودهی گاما نشان میدهد. با استفاده از روابط در مورد ضریب جذب غیرطی و برازش داده های تجربی با نتایج تحلیل نظری ارائه شده میتوان ضریب جذب غیرخطی را برای هر دو نمونه یافته و در جدول ۱ آورده شده است.









شکل ۴ کا نمودار دریچه باز برای نانوذرات طلا در شدت فرودی ۴۰ میلیوات قبل و بعد از تابش گاما

جدول ۱ 🚺 پارامترهای اپتیکی اندازه گیری شده برای نانوذرات طلا قبل و بعد تابش گاما

Sample	α (cm ⁻¹)	ΔΤ	L _{eff} (mm)	$n_2^{}$ (cm ² /W)	β (cm /W)
Au	۱.۸	1.1×11	٠,٨٩	1.81×1^	۱×۱۰-۴
Au/Gamma	۲.۳	Υ.۶×11	.,91	۳×۱۰-^	۴×۱۰ ^{-۴}

۳-۳ طيفسنجي رامان

طیف رامان نانوذرات طلا به صورت کلوئید و نانوذرات طلای کلوئیدی بعد از پرتودهی گاما در شکل ۵ آمده است. قلههای ^{۱-} ۱۸۸۰ و ^{۱-} ۳۴۵۰ مربوط به ارتعاشات فونونی نانوذرات طلا می باشد. شدت و پهنای این دو قله بعد از تابش گاما افزایش پیدا کرده است. این افزایش ناشی از بلورینه شدن بیشتر نانوذرات طلا می باشد. نامتقارنی کمی که در اعداد موج کمتر به – ویژه در قله ۲۴۵۰ و در طیف کلوئید طلا دیده می شود بعد از تابش گاما متقارن می شود. وجود نامتقارنی اثرات نقصها و بی نظمیهای موجود در کلوئید طلا است که بعد از تابش گاما متقارن تر می شود و نقصها نیز از بین می رود[۱۱].

۳-۴ ضریب تضعیف جرمی گاما

برای بررسی تاثیر نانو ذرات طلا بر شدت گاماهای خارج شده از چشمههای استاندارد گاما از چیدمان شماتیک نشان داده شده در شکل ۱ استفاده شده است . در هر مرحله طیف ناشی از چشمه گاما با و بدون حضور نمونه کلوئید طلا با ضخامتهای مختلف مقایسه می شود. شکل ۶ تاثیر استفاده از نمونهای به ضخامت یک سانتی متر از کلوئید طلا را برکاهش شدت گاماهای ثبت شده ناشی از چشمه ۲۴۱۸۸ نشان می دهد.



شکل ۵ ﴾] طلای کلوئیدی بعد از تابش گاما



برای محاسبه ضریب تضعیف خطی گاما، نمونههایی با ضخامتهای مختلف تهیه شده است و برای هر ضخامت از شمارشهای زیر قله فوتو قله در طیف نگاری بدون حضور نمونه به عنوان شدت اولیه (.N) و شمارشهای زیر قله فوتو قله در طیف-نگاری با حضور نمونه (N) به عنوان شدت تضعیف شده استفاده شده است. با رسم نمودار نسبت شدت کاهش یافته به شدت اولیه بر حسب ضخامت نمونه و برازش بهترین خط ضریب تضعیف خطی محاسبه شده است. از آنجایی که ضریب تضعیف خطی کمیتی وابسته به چگالی می باشد، عموما کمیت دیگری به نام ضریب تضعیف جرمی که مستقل از چگالی است مورد استفاده قرار می گیرد. رابطه بین این دو کمیت به صورت زیر $\frac{\mu_{im}}{\rho} = m^{\mu}$ می باشد.نتیجه اندازه گیری ضریب تضعیف جرمی مطلق بیشینه تمام اندازه گیریها ی در است. می باشد.



ال ســـوم | شـمـاره ی اول | بــهــار ۱۳۹۵

جدول ۲ [›] ضریب تضعیف جرمی گاما در انرژی های مختلف برای نانوذرات طلا قبل و بعد از پرتودهی

Sample	E _γ = Υ۶,۳ keV	E _γ = ۵۹,۶ keV	E _γ =۶۶۱,ΥkeV
Au	۰,۳۹ cm²/g	۰٫۲۲ cm²/g	۰,۱۱ cm²/g
Au/Gamma	۰,۲۸ cm²/g	۰٬۱۷ cm²/g	·,·Y cm²/g

همانطور که ملاحظه می شود ضریب تضعیف جرمی گاما برای تمام انرژی های اندازه گیری شده با پرتودهی نمونه کاهش یافته است. این مهم نشان می دهد بلورینه شدن بیشتر نانوذرات طلا ، باعث کاهش ضریب تضعیف جرمی گاما شده است. نتیجه ای که نشان دهنده تاثیر ساختار بلوری بر ضریب تضعیف جرمی گاما می باشد.

۶ نتیجهگیری

در این مقاله نانوذرات طلا به روش شیمیایی تهیه شده است. ابتدا به کمک طیف جذبی مرئی-فرابنفش قله جذبی نمونه را می یابیم. سپس با بهره گیری از روش روبش – z با دریچه بسته مقدار ضریب شکست غیرخطی، ₂n ومقدار ضریب جذب غیرخطی، β برای نمونه قبل و بعد تابش گاما به دست آوردیم. در مجموع اندازه نسبتاً بزرگ ضرایب غیرخطی مرتبه سوم این نانوذرات حاکی از آن است که این نانوذرات انتخاب مناسبی برای استفاده در کاربردهای فوتونیکی احتمالی خواهند بود. و نتایج نشان می دهد در اثر تابش گاما خواص غیرخطی بهبود یافته است. نتایج طیف سنجی رامان نشان می دهد که ساختار بعد از تابش گاما متقارن تر می شود و نقص ها نیز از بین می رود.

نتایج اندازهگیری ضریب تضعیف جرمی گاما برای نانو ذرات طلا قبل و بعد از ۱۰ کیلو گری پرتو دهی گاما نشان می دهد که بلورینه شدن نانو ذرات باعث کاهش ضریب تضعیف جرمی گاما میشود. این نتیجه موید مستقیم نقش ساختار بلوری مواد بر بزرگی ضریب تضعیف جرمی گاما می باشد. نکته حائز اهمیت در این پژوهش بررسی مستقیم نقش بلورینه شدن بر کاهش ضریب تضعیف جرمی گاما نانوذرات طلا برای اولین بار است. در پژوهش های بعدی با بررسی روی سایر نانوذرات می توان به نتیجه کلی تری دست یافت.

مراجع

- [1] R. A. Ganeev, M. Baba, A. Ryasnyansky, M. Suzuki, H. Kurod, "Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids," Optics Communications, vol.240, pp.437-448, 2004.
- [2] S. Svanberg, Atomic and molecular spectroscopy, 4rd Edition, Sweden: Springer, pp.40-70, 2001.
- [3] Z. Dehghani, E. SaievarIranizad, "The effect of initial alignment on the optical properties of Fe3O4nanoparticles doped in nematic liquid crystals," Physica B, vol. 434, pp. 165–170, 2014.
- [4] V. P. Singh, S. P. Shirmardi, M. E. Medhat, N. M. Badiger, "Determination of mass attenuation coefficient for some polymers using Monte Carlo simulation," Vacuum, vol. 119, pp. 284-288, 2015.
- [5] O. İçelli, S. Erzeneoğlu, R. Boncukçuoğlu, "Measurement of mass attenuation coefficients of some boron compounds and the trammel sieve waste in the energy range 15.746–40.930 keV," Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol.78, pp. 203-210, 2003.
- [6] O. İçelli, S. Erzeneoğlu, "The mass attenuation coefficients in some vanadium and nickel compounds", Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 88, pp. 519-524, 2004.
- [7] Ö. Sögüt, S. Seven, E. Baydas, E. Büyükkasap, A. Küçükönder, "Chemical effects on Kβ/Kα X-ray intensity ratios of Mo, Ag, Cd, Ba, La, Ce compounds and total mass attenuation coefficients of Fe and Cu," Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, vol. 56, pp. 1367-1374, 2001.
- [8] M. H. MajlesAra, Z. Dehghani, R. Sahraei, A. Daneshfar, Z. Javadi, F. Divsar, "Diffraction patterns and nonlinear optical properties of gold nanoparticles," Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 113, pp. 366–372, 2012.

- [9] M. H. Majles Ara, Z. Dehghani, S. Saievar Iranizad, "Characterizations and single-beam z-scan measurement of the third-order optical nonlilinearities of ZnO nano-particles," Modern Physics B, vol. 22, pp. 3165, 2008.
- [10]E. Saievar Iranizad, Z. Dehghani, M. Nadafan, "Nonlinear optical properties of nematic liquid crystal doped with different compositional percentage of synthesis of Fe3O4 nanoparticles," Molecular Liquids, vol. 190, pp. 6-9, 2014.
- [11] Sh. Ahmad, M. Shahid Khan, K. Asokan, M. Zulfequar, "Effect of gamma irradiation on the structural and optical properties of thin films of a-CdSe," Optik, vol. 126, pp. 3501–3505, 2015.

Nanoscale

|Vol3|No.1|Spring 2016|

Synthesis of Gold Nanoparticles and Theimprovement of their Optical Properties and Mass Attenuation Coefficient under Gamma-ray Irradiation

Z. Dehghani^{1*} | A. Vejdani Noghreiyan¹ | M. H. Majles Ara² | M. Nadafan³

1.Department of Physics, University of Neyshabur, Neyshabur 2.Photonics Lab., Physics Department, Kharazmi University, Tehran, Iran 3.Department of physics, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Abstract

A unanoparticles have been synthesis by chemical method. Optical properties of Au nanoparticles have been studied by using UV-Vis, z-scan method and Raman spectroscopy. In addition, the mass attenuation coefficients of the synthesized nanoparticles at different energies were measured by the gamma spectroscopy method. The UV-Vis spectrum of these nanoparticles exhibit an absorption peak at 530 nm region. Nonlinear refraction and nonlinear absorption indexes obtained in order of $10^{-8} \frac{cm^2}{W}$ and $10^{-4} \frac{cm}{W}$ with using continue wave Nd: YAG laser (λ =532 nm) by use of closed aperture and open aperture z-scan setup, respectively. The performed measurements show that gamma irradiation affects the mass attenuation coefficient and optical properties of Au nanoparticles.

Keywords

Gold nanoparticles, Z-scan method, Raman spectroscopy, Mass attenuation coefficients, Gamma-ray irradiation