

## مطالعه تغییر خواص نوری پلیمر پلی متیل متاآکریلات پر تودیده با تابش گاما

مجید نوده‌ی<sup>۱</sup>، امیرمحمد بیگ زاده<sup>۲</sup>، محمدرضا رشیدیان وزیر<sup>۳\*</sup>، رضا کریمی<sup>۱</sup>

۱. گروه فیزیک کاربردی، دانشکده فیزیک و مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳، تهران، ایران

۲. پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی ۳۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران- ایران

۳. پژوهشکده فوتونیک و فناوری‌های کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی ۱۳-۱۴۳۹۹۵۱۱، تهران- ایران

\*Email: mrashidian@aeoi.org.ir

### مقاله‌ی فنی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۹/۵/۲۶ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۹/۷/۲۸

### چکیده

پلی متیل متاآکریلات (PMMA) پلیمر ارزان قیمتی است که امروزه کاربرد بسیار گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف مثل ساخت تجهیزات نوری، حسگرها و ابزارهای میکروشاره پزشکی دارد. در این مطالعه اثر تابش گامای حاصل از یک چشمه کبالت-۶۰ در دزهای تابشی ۱۰ تا ۳۰ kGy بر تغییر خواص نوری این پلیمر مورد بررسی قرار گرفته است. اثر تابش گاما بر طیف‌های عبور و جذب نوری، گاف نواری انرژی، انرژی اورباخ، انرژی‌های پاشندگی و ضریب شکست این پلیمر بررسی شده و نتایج آن ارائه شده است. نتایج بیانگر افزایش ضریب جذب، ضریب شکست و هدایت نوری پلیمر PMMA در این بازه از دز تابشی پرتوی گاما است. بزرگی وابسته به طول موج این کمیت‌ها اندازه‌گیری شده و به صورت نمودار ارائه شده است. گاف نواری انرژی پلیمر در این محدوده دز تابشی به تدریج کاهش می‌یابد که با افزایش رسانایی نوری نمونه‌ها مطابقت دارد. نتایج بیانگر کاهش گاف نواری انرژی پلیمر از ۴/۴۶۱ eV به ۳/۴۸۲ eV با جذب دز ۳۰ kGy تابش گاما است. افزایش ضرایب شکست و جذب و نیز رسانش نوری این پلیمر به همراه داده‌های ارائه شده در این پژوهش را می‌توان برای ساخت ابزارهای جدید و با قابلیت‌های بهبودیافته به کار گرفت.

**کلیدواژه‌ها:** پلی متیل متاآکریلات، خواص نوری، تابش گاما، دزیمتری

## Study on the variation of the optical properties of PMMA polymer irradiated by gamma

M. Nodehi<sup>1</sup>, A.M. Beigzadeh<sup>2</sup>, M.R. Rashidian Vaziri<sup>3\*</sup>, R. Karimi<sup>1</sup>

1. Applied Physics Group, Faculty of Physics and Energy Engineering, Amir Kabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran – Iran

2. Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-3486, Tehran - Iran

3. Photonics and Quantum Technologies Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 14399511-13, Tehran-Iran

### Technical Paper

Received 16.8.2020, Accepted 19.10.2020

### Abstract

Poly (methyl methacrylate) (PMMA) is an inexpensive polymer widely used in different applications such as the fabrication of optical tools, sensors, and microfluidic medical devices. In the present study, the effect of emitted radiations from a Cobalt-60 gamma source with emission doses between 10-30 kGy on the optical properties of this polymer is investigated. The effect of gamma radiation on optical transmission and absorption, bandgap energy, Urbach energy, dispersive energies, and refractive index of this polymer is investigated, and the obtained results are presented. The results indicate that the absorption coefficient, the refractive index, and the optical conductivity of the PMMA polymer increase within this range of gamma radiation doses. The wavelength-dependent magnitudes of these quantities are measured and represented as graphs. Within this irradiation dose range, the bandgap energy of the polymer gradually decreases, which is in agreement with the optical conductivity increase of the samples. The results indicate the reduction of the bandgap energy of polymer from 4.461 eV to 3.482 eV by 30 kGy gamma irradiation dose. Increment of the refractive index and the absorption coefficient and the enhancement of the optical conductivity with the represented data in this work can be used to fabricate new tools with improved capabilities.

**Keywords:** Poly (methyl methacrylate), Optical properties, Gamma irradiation, Dosimetry



## ۱. مقدمه

پلی‌متیل متاآکریلات (PMMA)، که با نام‌های تجاری دیگری مانند پلکسی‌گلس و اکریلیت نیز شناخته می‌شود، یکی از مواد بسیار پرکاربرد در صنعت هسته‌ای، اپتیک، علوم مهندسی و علوم پزشکی است. این پلیمر مقاومت مکانیکی زیادی داشته و به‌عنوان یکی از سخت‌ترین ترموپلاستیک‌ها شناخته می‌شود. استحکام بالا در برابر عوامل جوی مانند نور خورشید، قیمت مناسب و در دسترس بودن آن، از ویژگی‌هایی است که اهمیت و کاربرد این ماده را در حوزه‌های گوناگونی از جمله صنعت و پزشکی دو چندان کرده است [۱].

تقاضا برای پلیمرهای با خواص سطحی و حجمی ارتقا یافته، برای استفاده در کاربردهای مختلف علمی و فناوری پیوسته در حال افزایش است [۲]. پرتودهی با تابش‌های هسته‌ای یکی از شناخته‌شده‌ترین رویکردهای مورد استفاده برای تغییر مشخصات پلیمرها است. پرتودهی پلیمرها ساختار اولیه را از طریق برش پیوندها، تشکیل رادیکال‌های آزاد، تشکیل گروه‌های اشباع و غیراشباع و شکل‌دهی رنگ‌دانه‌ها تغییر می‌دهد [۲]. همه این فرایندها نواقصی را در ساختار پلیمر ایجاد می‌کنند که باعث تغییر خواص نوری، الکتریکی، مکانیکی و شیمیایی آن می‌شود. کاربرد پلیمرها در ساخت ابزارهای نوری مثل حسگرهای نوری، دیودهای نورگسیل، تارهای نوری، پوشش‌های ضد بازتاب و ... لزوم مطالعه اثرات پرتودهی بر تغییر خواص نوری را نشان می‌دهد [۴]. ایجاد تغییرات در خواص نوری و ساختاری پلیمرها از طریق کنترل میزان دز جذبی در این مواد کنترل می‌شود [۵]. خواص نوری مثل جذب، بازتاب، عبوردهی، ضریب شکست، گاف نواری انرژی و رسانش نوری معمولاً پس از برهم‌کنش با تابش‌های هسته‌ای دستخوش تغییر می‌شوند.

تاکنون پژوهشگران بسیاری به بررسی تغییر خواص مواد پلیمری با تابش گاما پرداخته‌اند. اثر تابش گاما بر خواص ساختاری و گرمایی پلیمر هیدروکسیل پروپیل متیل سلولز<sup>۱</sup> توسط رانی و همکاران بررسی شده است [۶]. اثر تابش گاما بر گاف انرژی نوری پلی (ونیل الکل) توسط عید و همکاران مطالعه شده است [۷]. اثر تابش گاما بر لایه‌های نازک نانوکامپوزیتی پلی‌کپرولاکتون-اکسید روی توسط پائولو و همکاران [۸] و اثر آن در تغییر خواص ساختاری نانوکامپوزیت پلیمری HDPE و ZrO<sub>۲</sub> توسط نیبف و همکاران گزارش شده است [۹].

از برهم‌کنش تابش‌های غیریونیزان لیزری با مواد مختلف نیز به‌عنوان روشی برای تغییر ویژگی‌های سطحی مواد استفاده می‌شود. لیزرهایی که به‌طور معمول به این منظور مورد استفاده قرار می‌گیرند، فوتون‌هایی در ناحیه طول‌موجی فرابنفش نزدیک تا فروسرخ میانی دارند. انرژی فوتون‌ها در این محدوده طول موجی امکان ایجاد یونیزاسیون در اتم‌های ماده و تغییر خواص

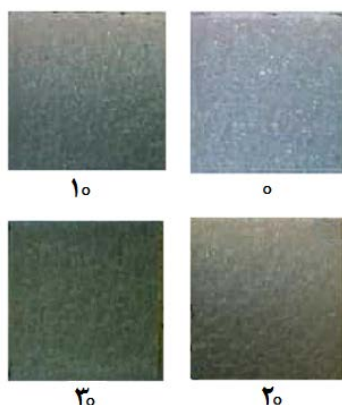
حجمی آن را ندارند. برای تغییر خواص سطحی مواد، باریکه‌های لیزری با استفاده از عدسی روی سطح مواد متمرکز شده و با افزایش شدت نور و طی فرایندی به‌نام کندوسوز لیزری، ویژگی‌های سطحی مواد تغییر داده می‌شود [۱۰]. اما فوتون‌های پراثرژی گاما قابلیت نفوذ در تمامی مواد و ایجاد یونیزاسیون مستقیم اتم‌های موجود در حجم آن‌ها را دارا هستند [۱۱].

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، PMMA پلیمر ارزان‌قیمتی است که کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف دارد و یافتن روش‌هایی مثل تابش‌دهی گاما، برای تغییر و به‌دست آوردن ویژگی‌های جدیدی از آن حایز اهمیت فراوانی است. به‌همین دلیل، در زمینه تأثیر تابش گاما بر تغییر خواص ترکیبات پلیمری بر پایه پلیمر PMMA گزارش‌های متعددی ارائه شده است. اثر ۲۰۰ rad تابش گاما بر خواص نوری ترکیب پلیمری PMMA/PS توسط الخادمی و همکاران گزارش شده است [۵]. آکای و همکاران اثر تابش گامای با دزهای ۳۰ و ۶۰ kGy را بر خواص ساختاری نانوکامپوزیت PMMA/PbO مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۲]. اثر دزهای اندک تابش گاما بر رسانش الکتریکی پلیمرهای LDPE و PMMA نیز توسط مدنی و همکاران بررسی شده است [۱۳]. تغییر خواص ساختاری و کاهش رطوبت‌پذیری لایه‌های نازک کامپوزیت PMMA و اکسیدگرافن برای کاربردهای مختلف نیز گزارش شده است [۱۴]. مقالات متعدد دیگری نیز در زمینه بررسی اثر تابش گاما بر خواص مختلف ترکیبات پلیمری PMMA وجود دارند [۱۵-۱۷]. در داخل کشور نیز تاکنون گزارش‌های متعددی در زمینه بررسی اثر تابش گاما بر پلیمر PMMA و استفاده از آن برای دزیمتری ارائه شده‌اند [۱۸-۲۱].

چشمه‌های تابشی سزیم-۱۳۷ و کبالت-۶۰ منابع تابش گامایی هستند که اغلب مورد استفاده قرار می‌گیرند. سزیم-۱۳۷ فوتون‌های گامایی با انرژی ۰٫۶۶۲ eV تولید می‌کند در حالی که فوتون‌های گامای تولیدی توسط چشمه کبالت-۶۰ دو انرژی مختلف ۱٫۱۷۳ و ۱٫۳۳۲ MeV دارند. فوتون‌های گاما از سه طریق اثر فوتوالکتریک، پراکندگی کامپتون و تولید زوج با مواد مختلف برهم‌کنش می‌کنند. غالب بودن هر یک از این اثرات برهم‌کنشی وابسته به انرژی فوتون، عدد اتمی ماده هدف و دز تابشی گاما است و با غالب شدن هر یک از این فرایندها، تغییرات متفاوتی در خواص ساختاری و فیزیکی ماده هدف ایجاد می‌شود [۲۲]. همان‌طور که اشاره شد، پیش از این اثر ۲۰۰ rad (۲ Gy) تابش گاما بر خواص نوری ترکیب پلیمری PMMA/PS توسط الخادمی و همکاران گزارش شده است [۵]. در گزارش ذکر شده، اثر دز تابشی پایین ۲ Gy حاصل از پرتوهای گامای چشمه سزیم-۱۳۷ بر خواص پلیمری PMMA نیز ارائه شده است. در مطالعه حاضر، اثر تابش گامای حاصل از یک چشمه کبالت-۶۰ در دزهای تابشی بالای ۱۰ تا ۳۰ kGy، که محدوده دزی است که اغلب برای تابش‌دهی پلیمرها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۳]، بر تغییر خواص نوری پلیمر PMMA مورد بررسی قرار گرفته است. در یک گزارش منتشر

1. hydroxyl Propyl Methyl Cellulose Polymer





شکل ۱. تصویر نمونه‌های پلی‌متیل متا آکریلات برش داده شده پس از ۰، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ kGy تابش‌دهی توسط پرتو گاما.

### ۳. نتایج و بحث

نمونه‌های طیف عبوری نمونه‌های پلی‌متیل متا آکریلات در شکل ۲ نشان داده شده است. عبوردهی بالای نمونه تابش ندیده (۰ kGy) در ناحیه مریی دلیل استفاده از این ماده به عنوان ماده شفاف در بسیاری از کاربردهای روزمره را مشخص می‌کند [۲۵]. چون طیف‌های نوری در طول موج‌های بالاتر از ۵۰۰ nm تقریباً یکسان هستند، حد بالای طول موجی برای نمایش طیف‌ها ۵۵۰ nm در نظر گرفته شده است تا تغییرات ایجاد شده در طول موج‌های کمتر با وضوح بیشتری قابل مشاهده باشند. لبه جذب پرشدت قابل مشاهده در طول موج‌های کمتر از ۴۰۰ nm به علت برانگیزش الکترونی در عامل رنگ‌ساز کربونیل<sup>۱</sup> (C=O) در ساختار شیمیایی پلیمر PMMA است [۲۶]. لبه جذب با افزایش جذب تابش گاما در پلیمر به سمت طول موج‌های قرمز جابه‌جا می‌شود. در تطابق با نتایج تجربی دیگر پژوهشگران، عبور نوری در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۵۵۰ nm با جذب تابش گاما کاهش می‌یابد [۲۶، ۲۷]. افزایش جذب نوری در این ناحیه به شکل‌گیری رنگ‌دانه‌ها در PMMA نسبت داده شده است، رنگ‌دانه‌هایی که شکل‌گیری آن‌ها در این پلیمر در برهم‌کنش با تابش لیزری [۲۸، ۲۹] و پلاسمایی [۳۰] نیز گزارش شده است. فوتون‌های تابش گاما بسیار پراثری بوده و قابلیت نفوذ در اکثر مواد را دارند. برهم‌کنش تابش گاما با ایجاد نقص در ساختار این مواد، شکل‌گیری رنگ‌دانه‌ها را به همراه دارد [۳۰].

ضریب جذب نمونه‌ها با استفاده از رابطه بیر- لامبرت محاسبه شد [۳۱]:

$$\alpha = \frac{2,3026}{t} \times \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1)$$

که در آن  $t$  ضخامت نمونه و  $T$  عبوردهی نوری است. طیف ضریب جذب نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است.

شده دیگر نیز اثر دزهای بالای تابش گامای چشمه کبالت-۶۰، تا ۵۰۰ kGy، بر خواص نوری پلیمر PMMA گزارش شده است [۲۴]. در این گزارش نیز تنها طیف‌های مریی-فرابنفش و FTIR پلیمر پس از تابش در دزهای بالای تابش گاما ارایه شده‌اند. برای کاربردهایی که در آن‌ها تغییر خواص نوری پلیمرها پس از تابش‌دهی مورد نیاز است، باید مشخصه‌های نوری آن‌ها به شکلی گسترده‌تر مورد بررسی قرار گیرد [۳]. در این مقاله، اثر تابش گاما با دزهای ۱۰ تا ۳۰ kGy بر تغییر عبور و جذب نوری، گف نواری انرژی، انرژی اورباخ، انرژی‌های پاشندگی و ضریب شکست پلیمر PMMA مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن ارایه شده است.

### ۲. روش انجام آزمایش

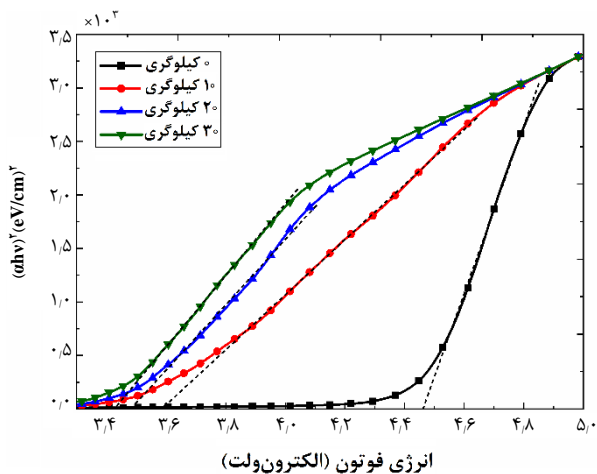
ابتدا از یک ورقه پلیمری پلی‌متیل متا آکریلات شفاف قطعاتی با ابعاد یکسان با استفاده از برش لیزری تهیه شد. تمامی نمونه‌ها از یک ورقه بزرگ پلی‌متیل متا آکریلات تهیه شدند تا خواص اولیه مشابه داشته باشند. فرمول شیمیایی این پلیمر شفاف در ناحیه مریی  $(C_5O_2H_8)_n$  و چگالی آن  $1,18 \text{ g.cm}^{-3}$  است. در این مطالعه از یک ورقه بزرگ PMMA ساخت شرکت سینابل (Cinabell) کشور تایوان استفاده شده است که نسبت به سایر تولیدات مشابه خارجی موجود در بازار ایران از کیفیت بالاتری برخوردار است. این قطعات به ابعاد  $2 \times 2 \times 0,2 \text{ cm}^3$  تهیه شده و سپس در حمام آلتراسونیک حاوی متانول شستشو داده شده و خشک شدند. در ادامه، نمونه‌ها با استفاده چشمه کبالت-۶۰ با آهنگ دز  $1,65 \text{ Gy.s}^{-1}$  پرتودهی شدند. پرتودهی نمونه‌ها در مرکز سلول گامای GC-220 موجود در پژوهشکده کاربرد پرتوهای سازمان انرژی اتمی ایران انجام شده است. در این سلول تابش گاما، میله‌های کبالت-۶۰ به گونه‌ای در اطراف چینش می‌شوند تا یکنواختی دز در مرکز آن وجود داشته باشد. دقت اندازه‌گیری آهنگ دز حدود  $3,5\%$  بوده است. با آگاهی از آهنگ دز تابشی چشمه کبالت، میزان دزدهی نمونه‌ها با تغییر زمان تابش نمونه‌ها قابل تنظیم است. سه دسته نمونه PMMA با میزان دز جذب شده برابر با ۱۰، ۲۰ و ۳۰ kGy تهیه شدند. از یک دسته نمونه مرجع تابش‌ندیده نیز برای بررسی و مقایسه تغییر مشخصات نوری نمونه‌ها پس از تابش دهی استفاده شد.

در شکل ۱ تصویر نمونه‌های پلیمری تابش‌دهی شده نشان داده شده است. بررسی شکل ظاهری نمونه‌های تابش‌دیده نشان‌دهنده تغییر رنگ ظاهری آن‌ها به دلیل تغییر مشخصات نوری است. برای بررسی دقیق این احتمال طیف‌های عبوری، جذب و بازتاب همه نمونه‌ها توسط طیف‌سنج مریی-فرابنفش Varian Cary 5000 مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه نتایج بررسی خواص نوری نمونه‌ها ارایه شده است.



$$(\alpha hv)^2 = b(hv - E_g) \quad (2)$$

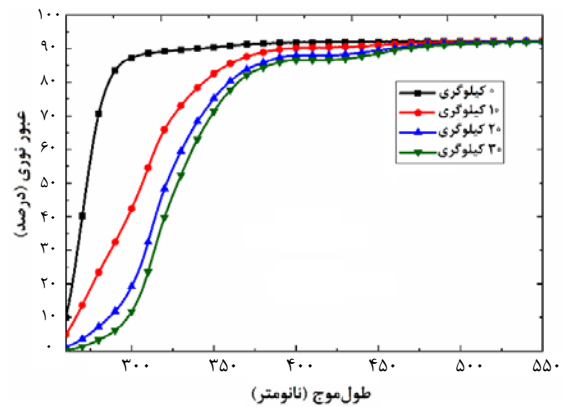
که در آن  $b$  یک مقدار ثابت و  $hv$  انرژی فوتون است.  $h = 4.136 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$  ثابت پلانک و  $v = \frac{c}{\lambda}$  بسامد نور است، که در آن  $c$  سرعت نور و  $\lambda$  طول موج نور است. مطابق با این رابطه، انرژی گاف نواری را می توان با برون یابی ناحیه خطی نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  به دست آورد. محل تقاطع خط برون یابی شده با محور افقی نشان دهنده مقدار  $E_g$  خواهد بود. در شکل ۴ نحوه محاسبه و در جدول ۱ مقادیر به دست آمده انرژی گاف نواری برای نمونه PMMA قبل و بعد از تابش دهی با دزهای مختلف تابش گاما نشان داده شده است. کاهش انرژی گاف نواری در پلیمر PMMA نشان دهنده افزایش نواحی بی نظم در آن است [۳۵]. افزایش نواحی بی نظم در PMMA به دلیل شکست پیوندهای پلیمری و شکل گیری نواقص رنگ دانه ای است.



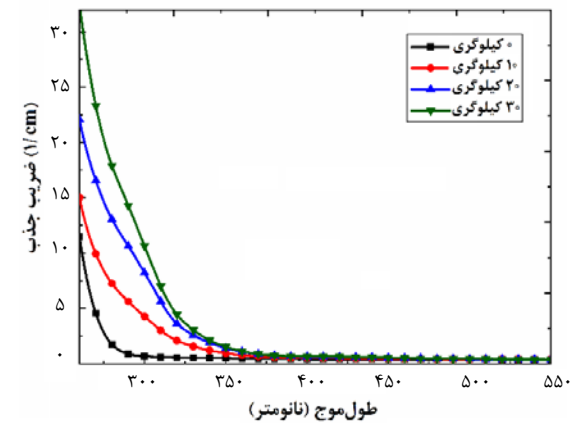
شکل ۴. نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب انرژی فوتون برای نمونه های PMMA به همراه خطوط برون یابی شده خط چینی که محل تقاطع آن ها با محور افقی، انرژی گاف نواری مستقیم را برای نمونه مورد نظر مشخص می کند.

جدول ۱. مشخصات نوری اندازه گیری شده برای نمونه های پلیمری PMMA پس از جذب دزهای متفاوت تابش گاما (بر حسب kGy). تمامی مقادیر انرژی ارایه شده بر حسب eV هستند. مقادیر اندازه گیری شده میانگین به همراه خطای مربوطه ارایه شده اند.

دز	۰	۱۰	۲۰	۳۰
انرژی گاف	$4.46 \pm 0.16$	$3.59 \pm 0.24$	$3.48 \pm 0.19$	$3.43 \pm 0.26$
انرژی اورباخ	$0.42 \pm 0.11$	$1.22 \pm 0.19$	$1.41 \pm 0.20$	$1.63 \pm 0.17$
$E_d$	$13.99 \pm 1.06$	$75.53 \pm 1.89$	$38.47 \pm 1.67$	$36.51 \pm 0.96$
$E_0$	$1.00 \pm 0.07$	$0.07 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.08$	$0.13 \pm 0.03$
$n$	$3.58 \pm 0.89$	$3.16 \pm 1.02$	$17.98 \pm 0.67$	$16.93 \pm 0.95$



شکل ۲. طیف عبوری نمونه های تابش دیده.

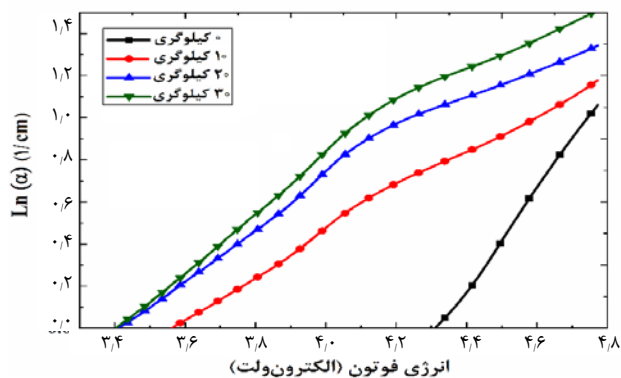


شکل ۳. ضریب جذب نمونه ها بر حسب طول موج در دزهای مختلف.

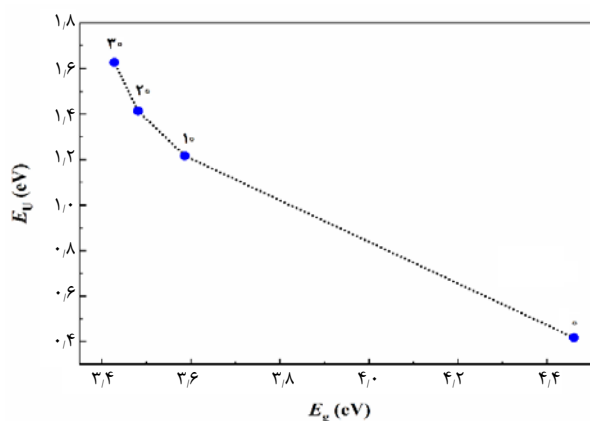
همان طور که در شکل مشخص است، پلیمر PMMA نوار جذب پر شدتی در ناحیه فرابنفش دارد [۳۲]. روند تغییرات ضریب جذب برای تمامی نمونه ها یکسان است اما با افزایش جذب دز گاما، شدت نوار جذب پلیمر نیز افزایش می یابد. بزرگی ضرایب جذب اندازه گیری شده و روند افزایش شدت نوار جذب مشاهده شده در تطابق با نتایج گزارش شده برای پلیمر تابش دهی شده با دزهای مختلف تابش فرابنفش است [۳۳]. از آن جا که انرژی فوتون های گاما بیش تر از انرژی مورد نیاز برای گسست پیوندهای پلیمر است، این فوتون ها می توانند با شکست پیوندها و تولید رادیکال های آزاد، شکل گیری رنگ دانه ها و افزایش جذب پلیمر PMMA را به همراه داشته باشند [۳۳]. در ساختار نواری الکترونی جامدات، گاف نواری به اختلاف انرژی (در حد eV) بین نوار رسانش و نوار ظرفیت در نارساها و نیمه هادی ها اشاره دارد. گاف نواری، انرژی مورد نیاز برای انتقال یک الکترون مقید در نوار ظرفیت به نوار رسانش و تبدیل آن به یک الکترون آزاد رسانا است که می تواند به راحتی به عنوان حامل بار در داخل شبکه بلوری حرکت کند. ضریب جذب نوری در نزدیکی لبه جذب با انرژی گاف نواری  $E_g$  رابطه ای به شکل زیر دارد [۳۴]:



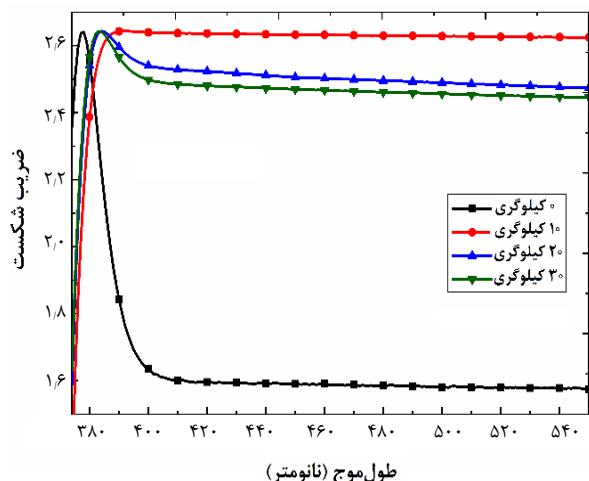
شدن شدت جذب دز گاما، به تدریج کاهش می‌یابد. به تازگی روند مشابهی نیز برای تغییرات ضریب شکست ترکیب PMMA با آلفامتیل کورکومین<sup>۱</sup> پس از جذب مقادیر متفاوت دز تابشی گاما گزارش شده است [۱۵].



شکل ۵. نمودار  $\ln(\alpha)$  برحسب انرژی برای محاسبه انرژی اوربایخ.



شکل ۶. رابطه بین انرژی‌های اوربایخ و گاف نواری نمونه‌های تابش دیده. اعداد نشان داده بر روی نقاط داده، دزهای مختلف گامای تحویلی به نمونه های پلیمری PMMA را نشان می‌دهند.



شکل ۷. تغییرات وابسته به طول موج ضریب شکست برای نمونه‌های تابش دیده با دزهای مختلف تابش گاما.

در اغلب مواد، مانند پلیمر PMMA، ضریب جذب  $\alpha$  به انرژی فوتون وابسته است (شکل ۳). در مجاورت لبه نوار جذب نوری، رابطه بین  $\alpha$  و  $h\nu$  به‌عنوان قانون اوربایخ شناخته شده و با رابطه‌ی زیر بیان می‌شود [۳۶]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (3)$$

که در آن  $\alpha_0$  مقداری ثابت و  $E_U$  انرژی اوربایخ مربوط به حالت های جایگزیده در گاف انرژی نوری است. با گرفتن لگاریتم از طرفین این رابطه خواهیم داشت:

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (4)$$

بنابراین وارون شیب خط‌های به‌دست آمده در صورت رسم  $\ln(\alpha)$  برحسب  $h\nu$  بزرگی انرژی اوربایخ نمونه‌ها را بر جای خواهد گذاشت [۳۷]. نحوه به‌دست آوردن انرژی اوربایخ نمونه‌ها به این روش در شکل ۵ نشان داده شده و مقادیر به‌دست آمده در جدول ۱ فهرست شده‌اند. با افزایش جذب دز گاما در نمونه‌ها، انرژی اوربایخ افزایش می‌یابد. همان‌طور که پیش‌تر نشان داده شده است [۳۶]، افزایش جذب دز گاما با ایجاد نواقص ساختاری در مواد باعث افزایش حالت‌های جایگزیده در گاف نواری و افزایش انرژی اوربایخ می‌شود.

در شکل ۶ رابطه بین تغییرات انرژی اوربایخ و انرژی گاف نواری برای نمونه‌ها نشان داده شده است. با توجه به این شکل با افزایش جذب دز گاما، انرژی اوربایخ افزایش یافته و انرژی گاف نواری کاهش می‌یابد. همان‌طور که بحث شد، کاهش انرژی اوربایخ و افزایش انرژی گاف نواری به‌علت شکل‌گیری نواقص رنگ‌دانه‌ای در ساختار پلیمری است. ضریب شکست نمونه‌ها با استفاده از رابطه زیر به‌دست آمده است [۳۸]:

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

که در آن  $R$  میزان بازتاب نمونه و  $K$  ضریب خاموشی است که با ضریب جذب طبق رابطه زیر در ارتباط است [۳۹]:

$$K = \frac{\lambda\alpha}{4\pi} \quad (6)$$

در شکل ۷ ضریب شکست اندازه‌گیری شده نمونه‌ها نشان داده شده است. با توجه به شکل، ضریب شکست PMMA با جذب دز در ناحیه مرئی ابتدا به یک‌باره افزایش یافته و با بیش‌تر

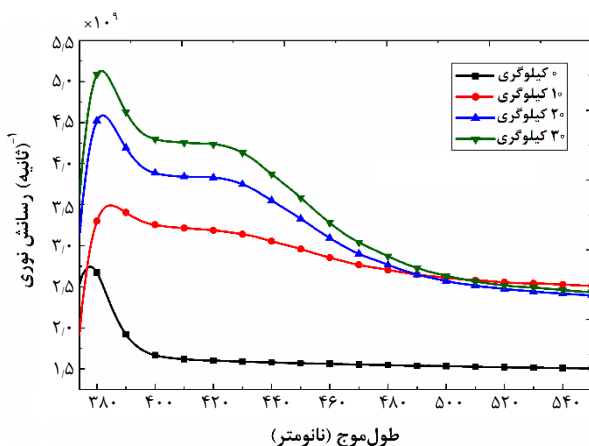


کاهش یافته و سپس افزایش می‌یابد. رفتار متفاوت انرژی‌های  $E_d$  و  $E_c$  پیش از این نیز برای مواد دیگر گزارش شده است [۴۲، ۴۳].

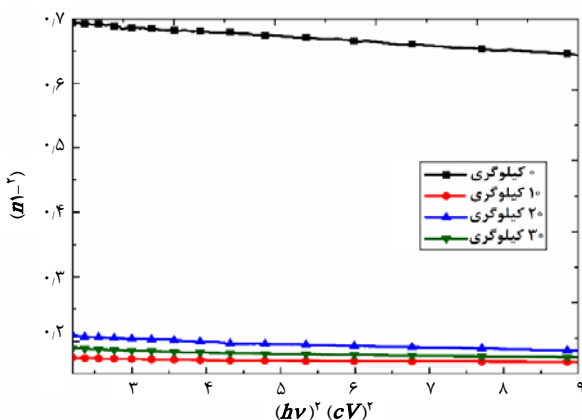
مطابق با مدل انرژی نوسانگر مؤثر، ضریب شکست استاتیک  $n$  را می‌توان از طریق رابطه زیر محاسبه کرد [۴۴]:

$$n = \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{1 + \left(\frac{E_d}{E_c}\right)} \quad (10)$$

مقادیر که در آن  $\varepsilon$  ثابت دی‌الکتریک شبکه<sup>۲</sup> است. مقادیر ضریب شکست استاتیک محاسبه شده برای نمونه‌ها در جدول ۱ گزارش شده است. روند مشاهده شده برای تغییرات ضریب شکست استاتیک با افزایش میزان جذب دز گاما مشابه با روند مشاهده شده در شکل ۷ برای ضریب شکست است. چنان‌که مشخص است، ثابت دی‌الکتریک مواد پاشندگی داشته و وابسته به بسامد است. ضریب شکست استاتیک، بزرگی ضریب شکست ماده در بسامد میدان برابر با صفر است [۴۴].



شکل ۸. تغییرات وابسته به طول موج رانش نوری نمونه‌های پلیمری PMMA پس از جذب دزهای مختلف تابش گاما.



شکل ۹. تغییرات نمودار  $(n-1)^{-1}$  برحسب  $(hv)^2$  برای محاسبه انرژی پاشندگی نمونه‌ها.

رسانش نوری نمونه‌ها با استفاده از رابطه زیر به دست آمده است:

$$\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (7)$$

که در آن  $c$  سرعت نور در هوا یا فضای آزاد است. با استفاده از طیف ضرایب شکست (شکل ۷) و ضرایب جذب (شکل ۳) نمونه‌ها، رسانش نوری آن‌ها به دست آمده و در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶، با افزایش دز تابشی گاما، گاف انرژی PMMA کاهش می‌یابد. کاهش پیوسته گاف نواری در جامدات به معنی حرکت از سمت موادی با خصوصیات نارسانایی بیش‌تر به سمت مواد رسانا است که انرژی گاف نواری در آن‌ها برابر با صفر است. بنابراین با توجه به کاهش گاف نواری پلیمر PMMA با افزایش دز جذبی گاما، افزایش میزان رسانش در شکل ۸ قابل انتظار است.

انرژی پاشندگی  $E_d$  و انرژی نوسانگر مؤثر  $E_o$  با استفاده از مدلی که با نام مدل انرژی نوسانگر مؤثر شناخته می‌شود، به دست آمده است [۴۰، ۴۱]. مطابق با این مدل، انرژی‌های پاشندگی  $E_d$  و  $E_c$  مستقل از هم هستند؛ اما برخی مشخصه های نوری مثل بخش حقیقی ثابت دی‌الکتریک  $\varepsilon$  و ضریب شکست استاتیک  $n$  به این دو انرژی وابسته بوده و با معلوم بودن آن‌ها مقدارشان قابل محاسبه است. مطابق با این مدل، ضریب شکست با انرژی‌های پاشندگی  $E_d$  و  $E_c$  از طریق رابطه زیر مرتبط است [۴۲]:

$$(n^2 - 1) = \frac{E_d E_c}{[E_c^2 - (hv)^2]} \quad (8)$$

این رابطه را می‌توان به شکل زیر نیز نوشت:

$$(n^2 - 1)^{-1} = \frac{E_c}{E_d} - \frac{(hv)^2}{E_d E_c} \quad (9)$$

بنابراین در صورت رسم نمودار  $(n^2 - 1)^{-1}$  برحسب  $(hv)^2$ ، از روی شیب و عرض از مبدأ خط شکل گرفته می‌توان مقادیر انرژی‌های پاشندگی  $E_d$  و  $E_c$  را به دست آورد [۴۳]. در شکل ۹ نمودارهای به دست آمده برای نمونه‌ها نشان داده شده است. در جدول ۱ مقادیر به دست آمده برای انرژی‌های  $E_d$  و  $E_c$  فهرست شده‌اند. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، ضریب شکست نمونه‌ها با جذب دز گاما ابتدا افزایش یافته و با بیش‌تر شدن میزان دز جذبی، به تدریج کاهش می‌یابد (شکل ۷). با توجه به جدول ۱، روند مشابهی نیز برای مقادیر انرژی  $E_d$  قابل مشاهده است. با وجود این، مقادیر انرژی  $E_c$  با جذب دز گاما ابتدا



## مراجع

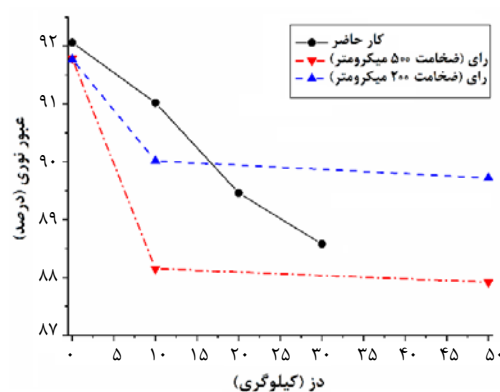
1. U. Ali, K.J.B.A. Karim, and N.A. Buang, *A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate)(PMMA)*. *Polym. Rev.* **55**(4), 678 (2015).
2. B.K. Mahantesha et al. *Effect of electron irradiation on optical, thermal and electrical properties of polymer electrolyte*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **322**(1), 19 (2019).
3. V. Kumar et al. *Radiation Effects in Polymeric Materials, 1st ed.* (Springer International Publishing, Switzerland, 2019).
4. C. P. Wong, *Polymers for electronic and photonic application, 1st ed.* (Elsevier, London, 2013).
5. M.F.H. Al-Kadhemy et al. *Effect of gamma ray on optical characteristics of (PMMA/PS) polymer blends*, *J. Theor. Appl. Phys.* **11**(3), 201 (2017).
6. N.S. Rani et al. *Gamma radiation induced conductivity control and characterization of structural and thermal properties of hydroxyl propyl methyl cellulose (HPMC) polymer complexed with sodium iodide (NaI)*, *Adv. Appl. Sci. Res.* **4**, 195 (2013).
7. S. Eid, S. Ebraheem, and N.M. Abdel-Kader *Study the effect of gamma radiation on the optical energy gap of Poly (Vinyl Alcohol) based ferrotitanium alloy film: its possible use in radiation dosimetry*, *Open J. Polym. Chem.* **4**(2), 21 (2014).
8. M. Paula et al. *Gamma irradiation effects on polycaprolactone/zinc oxide nanocomposite films*, *Polímeros* **29**, e2019014 (2019).
9. A. Nabiyeve et al. *Influence of gamma irradiation on the morphological properties of HDPE+% ZrO2 polymer nanocomposites*, *Rom. J. Phys.* **64**, 603 (2019).
10. E.G. Gamaly, *Femtosecond laser-matter interaction: theory, experiments and applications*, 2nd ed. (CRC Press, USA, 2011).
11. S.H. Chen and M. Kotlarchyk, *Interactions of photons and neutrons with matter*, (World Scientific, 2007).
12. D. Akay, U. Gokmen, and S. Ocağ, *Radiation-induced changes on poly (methyl methacrylate) (PMMA)/lead oxide (PbO) composite nanostructure*, *Phys. Scr.* **94**, 11 (2019).
13. N. Madani et. al, *Effect of low dose gamma radiation on electric conductivity of LDPE and PMMA polymers*, *Eng. Solid Mech.* **8**, 31(2020).
14. JR. Ramya et al, *Gamma irradiated poly (methyl methacrylate)-reduced graphene oxide composite thin films for multifunctional applications*, *Compos. B. Eng.* **60**, 163 (2019).
15. JH. Jebur et al, *The gamma radiation effect on the surface morphology and optical properties of alpha-methyl curcumin: PMMA film*, *Phys. Scr.* **95**(2020).
16. A. Almusawe et al. *Study of Gamma Irradiation Effect on the Optical Properties of Bromocresol*

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، در کاری مشابه اثر تابش دزهای بالای گامای حاصل از چشمه کبالت-۶۰ بر خواص نوری پلیمر PMMA برش داده شده در دو ضخامت ۲۰۰ و ۵۰۰  $\mu\text{m}$  توسط رای و همکاران بررسی شده است [۲۴]. در شکل ۱۰ میزان عبور نوری در طول موج ۴۵۰ nm گزارش شده توسط رای و همکاران با نتایج به‌دست آمده در پژوهش حاضر مقایسه شده است. کاهش عبور نوری پس از تابش گاما با چشمه کبالت-۶۰ در گزارش رای و همکاران نیز برای هر دو ضخامت مورد بررسی قابل مشاهده است. مقادیر عبور نوری اندازه‌گیری شده در پژوهش حاضر در محدوده اندازه‌گیری شده برای نمونه PMMA مورد استفاده در کار رای و همکاران است.

## ۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله اثر تابش گاما بر روی پلیمر PMMA مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی خواص نوری نمونه‌های تابش دیده بیانگر افزایش ضریب جذب، ضریب شکست و هدایت نوری پلیمر PMMA در بازه دز تابشی ۰ تا ۳۰ kGy پرتو گاما است. بزرگی وابسته به طول موج این کمیت‌ها محاسبه شده و به‌صورت نمودار ارایه شده است. نتایج اندازه‌گیری بیانگر کاهش گاف نوری انرژی پلیمر در این محدوده دز تابشی است که با افزایش رسانایی نوری نمونه‌ها مطابقت دارد. برخی از مشخصات نوری دیگر نمونه‌ها مانند انرژی اورباخ، انرژی‌های پاشندگی و ضریب شکست استاتیک نمونه‌ها نیز محاسبه شده و مقادیر آن‌ها ارایه شده است.

پلی‌متیل متا‌آکریلات پلیمر ارزان قیمتی است که امروزه کاربرد بسیار گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف مثل ساخت تجهیزات نوری، حسگرها و ابزارهای میکروشاره پزشکی دارد. نتایج این پژوهش مبنی بر افزایش ضرایب شکست و جذب و نیز رسانش الکتریکی این پلیمر به‌همراه داده‌های ارایه شده می‌تواند برای ساخت ابزارهای جدید و با قابلیت‌های بهبود یافته به‌کار گرفته شود.



شکل ۱۰. مقایسه عبور نوری اندازه‌گیری شده در طول موج ۴۵۰ nm در پژوهش حاضر و پژوهش انجام شده توسط رای و همکاران [۲۴].



- Green Dye Doped Poly Methyl Methacrylate Thin Films*, **Results Phys.** **7**, 807(2017).
17. G.J. Habi, *Effect of gamma-ray on some optical properties of polymethylacrylate film (PMMA) doping with phenolphthalein (pHph)*. *Period. Eng. Nat. Sci.* **7**, 853(2013).
  18. A. Moslehi, *Evaluation of a microdosimeter designed for measurement of neutrons dose-equivalent in mixed neutron-gamma field*, **IJRSM** **6**(1), 7 (2018).
  19. N. Balkanian et al. *Calculation of Dose Distribution in Irradiation Chamber of the SVHI-Co-60-T Portable Irradiation System Before and After Loading, Using MCNP4C Code and Comparison with the Results of the PMMA Dosimeters to Use for Wheat Irradiation*, **J. Nucl. Sci. Technol.** **35**, 25 (2014).
  20. A.M. Beigzadeh, M.R. Rashidian Vaziri, and F. Ziaie, *Application of double-exposure digital holographic interferometry method for calculating the absorbed dose in poly(methyl methacrylate) environment*, **IJRSM** **5**, 51 (2017) (In Persian).
  21. S.M.R. Aghamiri, M. Namedanian, and Z. Sanjabi, *Effect of gamma irradiation on the light polarization variation of PMMA polymer*, **Opt. Commun.** **281**(3), 356 (2008).
  22. B. Parsons, in: *Sterilisation of Biomaterials and Medical Devices*, 1st ed. (Elsevier, USA, 2012)
  23. L.M. Oliveira, E.S. Araújo, and S.M. Guedes, *Gamma irradiation effects on poly (hydroxybutyrate)*, **Polym. Degrad. Stab.** **91**, 2157 (2006).
  24. V. Rai, C. Mukherjee, and B. Jain, *Optical properties (uv-vis and ftir) of gamma irradiated polymethyl methacrylate (pmma)*, **arXiv preprint arXiv: 1611.02129** (2016).
  25. S.V. Harb et al. *A comparative study on PMMA-TiO<sub>2</sub> and PMMA-ZrO<sub>2</sub> protective coatings*, **Prog. Org. Coat.** **140**, 105477 (2020).
  26. V. Rai, C. Mukherjee, and B. Jain, *UV-Vis and FTIR spectroscopy of gamma irradiated polymethyl methacrylate*, **IJPAP.** **55**, 775 (2017).
  27. K-P. Lu, S. Lee, and C.P. Cheng, *Transmittance in irradiated poly (methyl methacrylate) at elevated temperatures*, **J. Appl. Phys.** **88**, 5022 (2020).
  28. A. Kalinichev and O.S. Povolotskiy, *The Formation of Broadband Color Centers in PMMA by Femtosecond Laser Radiation*, **Tech. Phys. Lett.** **45**, 1089 (2019).
  29. R.E. Samad et al. *Production of color centers in PMMA by ultrashort laser pulses*, **Radiat. Phys. Chem.** **79**, 355 (2010).
  30. N.M. El-Sayed, *Optical and electrical properties of plasma surface treated polymethylmethacrylate films*, **ESNSA.** **52**, 83 (2019).
  31. P. Era, R.M. Jauhar, and P. Murugakoothan, *Optimization of growth parameters and investigations on the physico-chemical properties of an organometallic guanidinium chromate single crystal for nonlinear optical and optical limiting application.*, **Opt. Mater.** **99**, 109558 (2020).
  32. F. Havermeyer et al. *Absorption changes under UV illumination in doped PMMA*. **App. Phys. B.** **72**, 201(2001).
  33. L. Wei et al. *Photopolymerization-induced two-beam coupling and light-induced scattering in polymethyl methacrylate*, **Chin. Phys. Lett.** **25**, 2857 (2008).
  34. M. Zeinali et al. *Study of nonlinear optical properties of TiO<sub>2</sub>-polystyrene nanocomposite films*, **Quantum Electron.** **49**, 951 (2019).
  35. A. Alisha and J. Rozra, In: *AIP Conference Proceedings*, (American Institute of Physics, 2012), pp. 237-238.
  36. M.L. Krishnan and V.R.K. Kumar, *Structural and optical properties of  $\gamma$ -ray irradiated BaF<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>Glasses*, **J. Lumin.** **217**, 116745 (2020).
  37. S. Ebrahimi and B.Yarmand, *Optimized optical band gap energy and Urbach tail of Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films by Sn incorporation for optoelectronic applications*, **Phys. Rev. B Condens. Matter.** **593**, 412292 (2020).
  38. P. Fabbri and M. Messori, in: *Modification of Polymer Properties*, 1st ed. (Elsevier, USA, 2017) pp. 109-130.
  39. M.R.R. Vaziri et al. *Investigating the extrinsic size effect of palladium and gold spherical nanoparticles*, **Opt. Mater.** **64**, 413 (2017).
  40. S. Wemple and M. DiDomenico, *Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials*, **Phys. Rev. B Condens. Matter.** **3**, 1338 (1971)
  41. S. Wemple, *Refractive-index behavior of amorphous semiconductors and glasses*, **Phys. Rev. B.** **7**, 3767 (1973).
  42. A.S. Hassanien and I. Sharma, *Optical properties of quaternary a-Ge<sub>15-x</sub>Sb<sub>x</sub>Se<sub>50</sub>Te<sub>35</sub> thermally evaporated thin-films: refractive index dispersion and single oscillator parameters*, **Optik** **200**, 163415 (2020).
  43. A.S. Hassanien, H.R. Alamri, and I.E. Radaf, *Impact of film thickness on optical properties and optoelectrical parameters of novel CuGaGeSe 4 thin films synthesized by electron beam deposition*, **Opt. Quantum Electron.** **52**, 1(2020).
  44. H. Shaban et al., *The Influence of Substrate Temperatures and Thickness on Optical and Electrical Conductivity of CuIn (Se 0.25 S 0.75) 2*, **J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.** **30**, 1360 (2020).

استناد به این مقاله

مجید نودهی، امیرمحمد بیگ زاده، محمدرضا رشیدیان وزیری، رضا کریمی (۱۴۰۰)، مطالعه تغییر خواص نوری پلیمر پلی‌متیل متاکریلات پرتودیده با تابش گاما، ۹۷،

۱۱۱-۱۱۸

DOI: 10.24200/nst.2021.1303

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1303.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1303.html)