

Sifat Transmisi, Pekali Pupusan dan Keterpantulan Optik Kepingan Poli(metil metakrilat) (PMMA) Didop dengan Metil Merah dan Ferum (III) Asetilasetonat

W.Mahmood Mat Yunus, Mohd Maarof Moxin,
Wan Md Zin Wan Yunus dan Noraini Abdul Wahab
dan Azizah Umam

*Jabatan Fizik, *Jabatan Kimia
Universiti Putra Malaysia
43400 UPM Serdang, Selangor, Malaysia.*

Diterima 19 March 1997

ABSTRAK

Transmisi, keterpantulan dan pekali pupusan optik PMMA yang didop dengan metil-merah (PMMA-MM) dan ferum (III) asetilasetonat (PMMA-FM) dibentangkan. Pertambahan mendadak sifat transmisi optik masing-masing berlaku pada sela jarak gelombang (420-650nm) dan (500-600nm) untuk PMMA-FM dan PMMA-MM. Dalam sela jarak gelombang tersebut, pengecilan sifat transmisi optik dan pertambahan pekali pupusan optik dengan pertambahan kepekatan metil-merah dan ferum (III) asetilasetonat tidak menunjukkan satu kaitan linear. Walau bagaimana pun, lengkung transmisi dan frekuensi penggal transmisi dipengaruhi oleh kepekatan metil-merah dan ferum (III) asetilasetonat. Didapati bahawa nilai frekuensi penggal transmisi berganjak dari 200nm (untuk PMMA tulen) kepada 500nm bila kepekatan bertambah kepada 6.3×10^{-3} mmol/g. Anjakan frekuensi penggal transmisi yang serupa (200nm kepada 500nm) juga diperhatikan untuk sampel PMMA-FM tetapi berlaku pada kepekatan yang lebih tinggi (30.7×10^{-3} mmol/g)

ABSTRACT

The optical transmission, reflection and extinction coefficient of a PMMA doped with methylene-red (PMMA-MM) and ferum (III) acetylacetonate (PMMA-FM) are presented. A rapid change of the optical transmission was observed in the range of wavelength (420-650 nm) and (500 - 600nm) for PMMA-FM and PMMA-MM respectively. Eventhough the decrease of the optical transmission and the increase of the extinction coefficient do not linearly relate with increasing concentration of methylene-red and ferum (III) asetilasetonate, the transmission curve and the cut off transmission are still affected by doping concentration. It was found that the cut off value for PMMA-MM shifted from 200nm (for pure PMMA) to 550 nm when the concentration was increased to 6.3×10^{-3} mmol/g. A similar shift (200nm to 500nm) was also observed for PMMA-FM but with a higher doping concentration (i.e 30.7×10^{-3} mmol/g).

Kata Kunci: Transmisi optik, Pekali pupusan, Keterpantulan optik dan indeks biasan

PENGENALAN

Transmisi dan keterpantulan optik serta indek biasan, $n(\lambda)$ and pekali pupusan, $k(\lambda)$ adalah antara sifat-sifat optik asas untuk setiap bahan optik. Sifat-sifat

tersebut bukan sahaja penting dalam bidang fizik dan kimia, tetapi juga dalam bidang kejuruteraan. Berbagai kaedah pengukuran untuk menentukan kedua-dua pemalar (n , k) tersebut telah dilaporkan (antaranya Born 1965, Coriou 1986, Jenkins 1982, Mahmood 1996) bergantung kepada kejitian yang diperlukan dan kesesuaian kaedah dengan keadaan/bentuk sampel yang dikaji. Kajian perubahan indeks biasan, n bahan polimer PMMA dan polikarbonat terhadap suhu telah dilakukan oleh Waxler dan rakan-rakan (1979) untuk sela suhu antara -160°C dan $+60^{\circ}\text{C}$. Cariou dan rakan-rakan (1986) pula telah melakukan kajian yang serupa dengan mengukur indeks biasan, n ($\lambda=578\text{nm}$) PMMA dan polikarbonat pada suhu (-100°C hingga $+150^{\circ}\text{C}$). Kajian untuk melihat kesensitifan sifat ketidakisotropikan bahan PMMA yang didopkan dengan metil merah telah dilakukan oleh Todorov dan rakan-rakan (1983). Bartkiewicz dan Miniewicz (1995) pula mencadangkan, bahawa PMMA- metilena biru adalah bahan yang sesuai digunakan untuk bahan filem holografik. Oleh yang demikian kertas ini bertujuan untuk membincangkan perubahan sifat transmisi optik, pekali pupusan, keterpantulan optik dan indeks biasan terhadap kepekatan pewarna merah yang didopkan kepada PMMA.

Sifat optik medium dapat dijelaskan dengan pemalar dielektrik (ϵ) sebagai fungsi kepada jarak gelombang dan dapat ditulis dalam sebutan indeks biasan, (n) dan pekali pupusan (k) sebagai,

$$\langle \epsilon \rangle = n^2 - k^2 - 2ink \quad (1)$$

Katakan $\langle \epsilon \rangle = \epsilon_1 - i\epsilon_2$

bererti $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ dan $\epsilon_2 = 2nk$ (2)

Pekali pupusan, k dapat ditentukan dari sifat transmisi optik dengan menggunakan kaitan berikut,

$$I = I_0 \exp[-\alpha d] \quad (3)$$

I dan I_0 adalah masing-masing keamatan sinar cahaya selepas dan sebelum melalui medium berketebalan, d . Manakala α ialah pekali penyerapan medium dan dapat dikaitkan dengan pekali pupusan, k sebagai,

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

Untuk bahan dielektrik lutsinar yang baik (keterpantulan optik cukup kecil) kaitan (3) boleh dipakai guna secara langsung untuk mengira nilai pekali pupusan k mengikut kaitan (4). Nemoto (1994) telah merumuskan satu ungkapan untuk mengira nilai k kepingan dielektrik lutsinar dari data pekali

transmisi optik (T) dengan mengambil kira nilai keterpantulan optik yang sesuai untuk bahan dielektrik polimer. Rumusan tersebut ditulis sebagai,

$$k = \left(\frac{\lambda}{4\pi d} \right) \ln \left\{ \frac{\left(T_o^4 + 4R_o^2 T^2 \right)^{\frac{1}{2}} + T_o^2}{2T} \right\} \quad (5)$$

$$R_o = \left[\frac{(n-1)}{(n+1)} \right]^2 \text{ dan } T_o = \frac{4n}{(n+1)^2} \quad (6)$$

Oleh itu $k(\lambda)$ boleh ditentukan dengan mengetahui ungkapan indeks biasan, n sebagai fungsi kepada jarak gelombang (persamaan serakan optik) sesuatu bahan dielektrik lutsinar. Untuk bahan yang tidak diketahui persamaan serakan optik dengan tepat, Nemoto (1994) telah menerbitkan satu rumusan baru dengan menggantikan R_o dengan R_{om} dan T_o dengan T_{om} kepada persamaan (5) dan ditulis semula sebagai

$$k = \left(\frac{\lambda}{4\pi d} \right) \ln \left\{ \frac{\left(T_{om}^4 + 4R_{om}^2 T^2 \right)^{\frac{1}{2}} + T_{om}^2}{2T} \right\} \quad (7)$$

dengan R_{om} dan T_{om} diberi sebagai

$$R_{om} = \left[\frac{(1 - T_m)}{(1 + T_m)} \right]^2 \text{ dan } T_{om} = \frac{2T}{(1 + T_m)^2} \quad (8)$$

T_m ialah nilai transmisi maksimum pada sela antara uv dan sinar nampak.

Kaitan (5) dan (7) di atas telah diuji pakai oleh Nemoto (1994) untuk kepingan kaca BK7 dan dielektrik akrilik yang diketahui persamaan serakan optik dengan tepat. Kedua-dua analisis tersebut memberikan nilai k yang sama dengan perbezaan dalam julat ketidakpastian ujikaji. Seterusnya beliau menggunakan persamaan (7) untuk mengira nilai pekali pupusan sampel kepingan PVC (polivinil klorida), PVDC (polivinilidena klorida) dan PE (polietilena) tanpa menggunakan nilai, n dari persamaan serakan optik bahan berkenaan.

KAEDAH DAN UJIKAJI

Dua pewarna yang dipilih untuk didopkan dalam PMMA ialah, metil merah dan ferum (III) asetilasetonat. Kedua-dua pewarna ini larut dengan baik dalam larutan PMMA dalam klorofom dan menghasilkan warna yang homogen. Sampel disediakan dengan melarutkan PMMA tulen (99.9% dibekalkan oleh

BDH Chemicals Ltd-Laboratory Reagent) dan sejumlah kuantiti tertentu pewarna di dalam klorofom. Larutan kemudiannya dituangkan ke dalam acuan kaca satah rata dan dibiarkan kering di dalam bilik wasap. Masing-masing empat sampel PMMA-metil merah dan PMMA-ferum (III) asetilasetonat disediakan dengan kepekatan pewarna yang berbeza pada ketebalan seperti dinyatakan dalam Jadual 1. Kedua-dua jenis sampel ini dirujuk sebagai PMMA-MM dan PMMA-FM untuk perbincangan selanjutnya dalam kertas ini.

Nilai transmisi diukur dalam kajian ini dengan menggunakan fotospektrometer dua alur (model Shimadzu UV-160) dalam julat jarak gelombang dari 200nm hingga 1100nm dengan langkah 5nm. Data transmisi dianalisis untuk mendapatkan nilai pekali pupusan, k berdasarkan persamaan (3,4) dan persamaan (7).

Pengukuran keterpantulan optik untuk sampel yang dikaji dalam kajian ini dilakukan pada sudut tuju 45° dengan menggunakan fotospektrometer alur tunggal (Optometric MS 100). Rajah skema alat ini ditunjukkan pada *Rajah 1a*. Ianya mengandungi tiga kanta penumpu dan satu lampu halogen 20 Watt, 12 Volt sebagai punca cahaya. Sinar cahaya dari lampu ini ditujukan kepada pintu masuk monokromator, sementara sinar monokromatik yang keluar difokuskan ke atas permukaan sampel dengan berkeadaan 45° dengan alur tuju. Sinar pantulan dikesan oleh pengesan optik fotodiod silikon (Optometric GPP100) pada jarak 9 cm dari sampel. Kejituan pengukuran ini dianggarkan dalam julat 1%. Semua pengukuran keterpantulan optik dilakukan pada cahaya tak terkutub dengan keadaan persekitaran udara berada pada suhu bilik 25°C .

Nilai indeks biasan, n , sampel yang dikaji diukur dengan teknik penentuan sudut Brewster pada nilai jarak gelombang tunggal laser HeNe, 632.8nm. Untuk pengukuran sudut Brewster, sampel diletak di atas satu meja reflektometer dan diputar dengan menggunakan kawalan motor pelangkah berkomputer (Newport, MM3000). Susunan alat reflektometer ditunjukkan pada *Rajah 1b*. Sudut tuju boleh diubah dari 5° hingga 80° dengan julat setiap langkah ialah 0.3° . Sinar terpantul dan sinar tuju dikesan dengan fotosel silikon (Newport-HC302) dan diproses oleh penguat berkunci (Newport, SR530). Dalam kes ini kejituan sudut tuju, θ dapat ditentukan sehingga 0.01° .

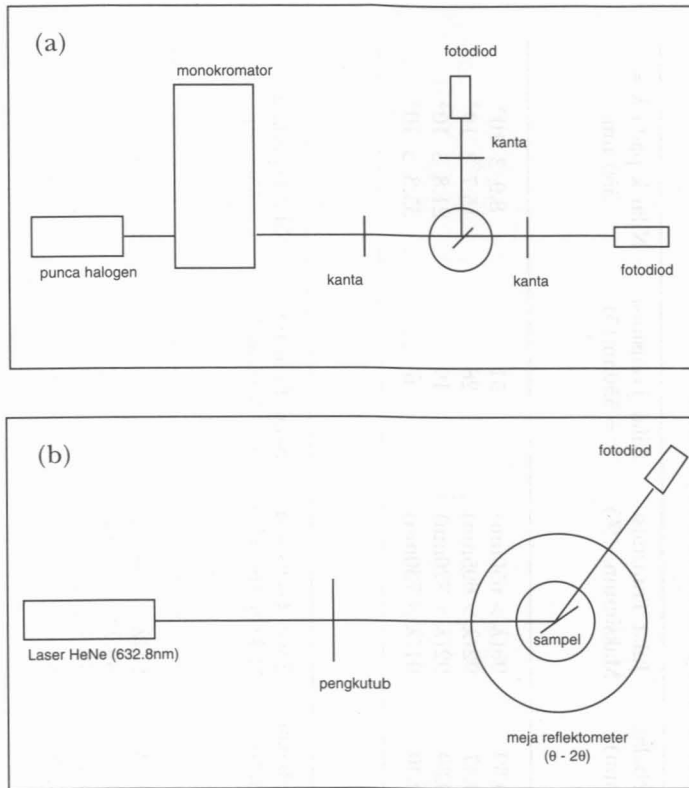
HASIL DAN PERBINCANGAN

(a) Peratus Transmisi Optik

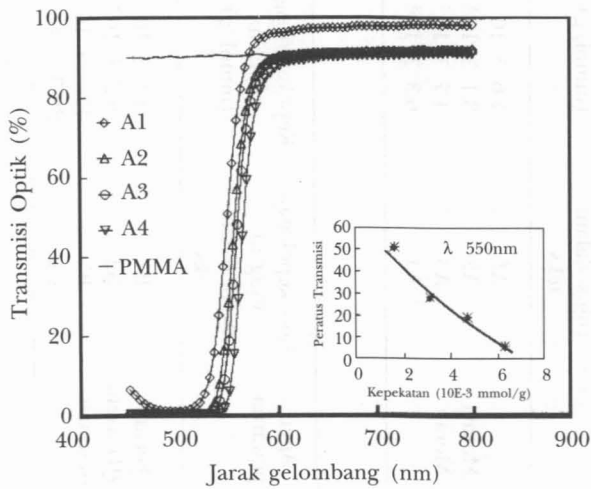
Rajah 2 dan *Rajah 3* masing-masing menunjukkan peratus transmisi optik PMMA-MM dan PMMA-FM. Untuk sampel PMMA-MM dapat diperhatikan bahawa perubahan transmisi optik berubah dengan cepat dari beberapa peratus kepada $>90\%$ berlaku pada sela jarak gelombang (500-600)nm. Selepas $\lambda > 600\text{nm}$ transmisi optik hampir tidak bergantung kepada jarak gelombang. Keadaan transmisi yang serupa juga ditunjukkan oleh PMMA-FM, tetapi berlaku pada sela jarak gelombang yang lebih besar iaitu dari (435-650)nm. Kepekatan pewarna memainkan peranan yang penting bukan sahaja menghasilkan frekuensi

JADUAL 1
 Senarai kepekatan agen pewarna dalam setiap sampel, nilai peratus transmisi maksimum dan nilai pekali pupusan pada satu nilai jarak gelombang terpilih

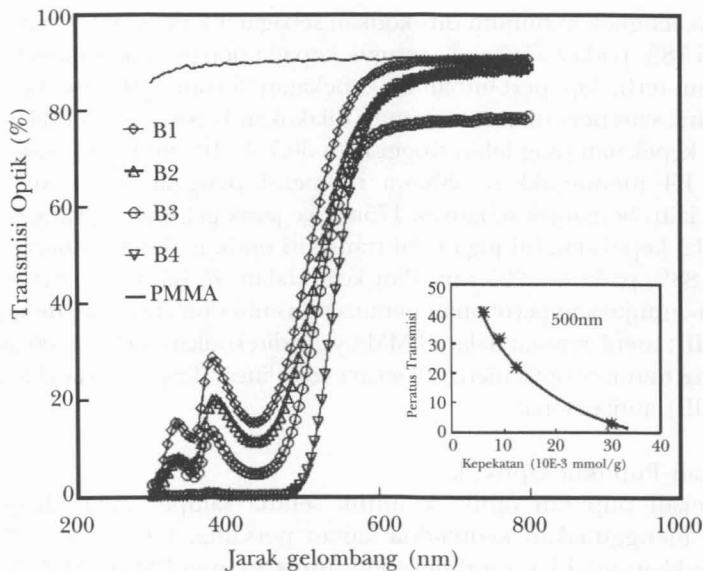
Agan pewarna	Kod kepekatan yang di rujuk dalam teks	Kepekatan Agen pewarna (mmol/g)	Ketebalan (mm)	Julat Transmisi Maksimum. (%)	Nilai Transmisi $\lambda = 550\text{nm}(5)$	Nilai k pada $\lambda = 550 \text{ nm}$							
Methyl Merah	A1	1.6×10^{-3}	0.39	98($\lambda > 650\text{nm}$)	51	8.9×10^{-5}							
	A2	3.1×10^{-3}	0.37	92($\lambda > 695\text{nm}$)	28	15.7×10^{-5}							
	A3	4.7×10^{-3}	0.39	92($\lambda > 720\text{nm}$)	19	21.8×10^{-5}							
	A4	6.3×10^{-3}	0.40	91($\lambda > 730\text{nm}$)	6	35.3×10^{-5}							
Agan pewarna	Kod kepekatan yang di rujuk dalam teks	Kepekatan Agen pewarna (mmol/g)	Ketebalan (mm)	Julat Transmisi Maksimum. (%)	Nilai Transmisi $\lambda = 550\text{nm}(5)$	Nilai k pada $\lambda = 550 \text{ nm}$							
							Ferum (III) asetil asetonate	B1	6.1×10^{-3}	0.33	91($\lambda > 650\text{nm}$)	41	7.6×10^{-5}
								B2	9.2×10^{-3}	0.45	89($\lambda > 695\text{nm}$)	32	10.5×10^{-5}
								B3	12.3×10^{-3}	0.38	78($\lambda > 720\text{nm}$)	22	13.9×10^{-5}
B4	30.7×10^{-3}	0.35	88($\lambda > 730\text{nm}$)	3	44.1×10^{-5}								



Rajah 1. Rajah blok ujikaji (a) fotospektrometer satu alur (Optometric MS100) (b) Reflectometer untuk pengukuran sudut Brewster



Rajah 2. Plot peratus transmisi optik sebagai fungsi kepada jarak gelombang untuk sampel PMMA-MM



Rajah 3. Plot peratus transmisi optik sebagai fungsi kepada jarak gelombang untuk sampel PMMA-FM

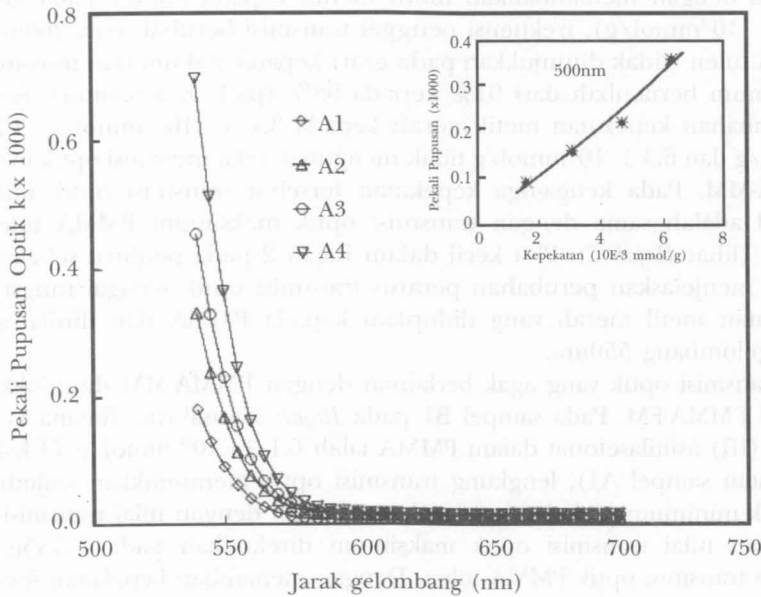
penggal transmisi optik PMMA berwarna, tetapi juga mempengaruhi nilai transmisi optik maksimum secara bermakna. Misalnya, kita dapat perhatikan bahawa dengan menambahkan metil merah kepada PMMA pada kepekatan ($1.6 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$), frekuensi penggal transmisi berubah dari 200nm untuk PMMA tulen (tidak ditunjukkan pada graf) kepada 500 nm dan transmisi optik maksimum bertambah dari 91% kepada 98% (pada $\lambda > 650\text{nm}$). Seterusnya pertambahan kepekatan metil merah kepada $3.1 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$, $4.7 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ dan $6.3 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ tidak mengubah nilai transmisi optik maksimum PMMA-MM. Pada ketiga-tiga kepekatan tersebut transmisi optik maksimum sampel adalah sama dengan transmisi optik maksimum PMMA tulen, iaitu $\approx 91\%$ (lihat *Rajah 2*). Plot kecil dalam *Rajah 2* pada penjuru sebelah kanan bawah menjelaskan perubahan peratus transmisi optik sebagai fungsi kepada kepekatan metil merah yang didopkan kepada PMMA dan dinilai pada jarak gelombang 550nm.

Transmisi optik yang agak berlainan dengan PMMA-MM ditunjukkan oleh sampel PMMA-FM. Pada sampel B1 pada *Rajah 3* misalnya, dimana kepekatan ferum (III) asitilasetonat dalam PMMA ialah $6.1 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ (4 kali ganda kepekatan sampel A1), lengkung transmisi optik menunjukkan wujudnya satu lengkok minimum pada jarak gelombang 435nm dengan nilai transmisi optik $\approx 15\%$ dan nilai transmisi optik maksimum direkodkan pada $\lambda=745\text{nm}$ sama dengan transmisi optik PMMA tulen. Dengan menambah kepekatan ferum (III) asitilasetonat kepada PMMA, nilai lengkok transmisi minimum mengecil dan transmisi optik maksimum berkurangan. Untuk sampel B3 ($12.3 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$)

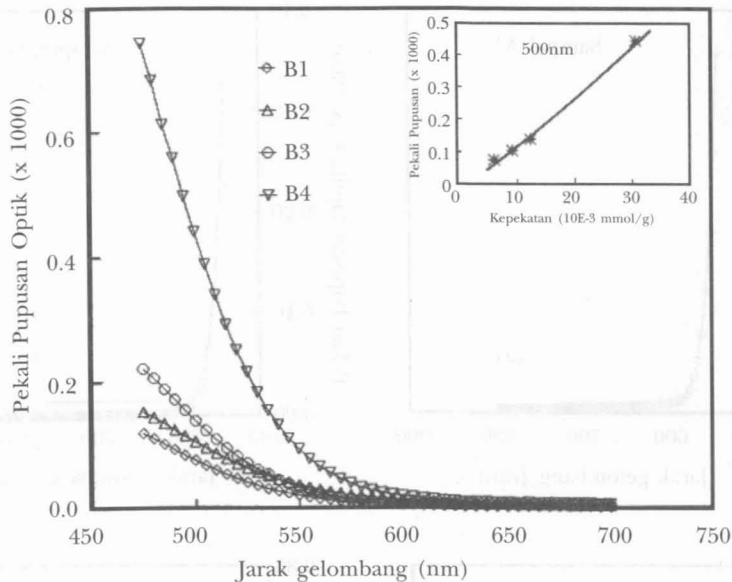
misalnya, lengkok minimum direkodkan sebagai 5% dengan transmisi maksimum menjadi 78% pada $\lambda=745\text{nm}$. Merujuk kepada pengecilan peratus transmisi pada $\lambda=435\text{nm}$ terhadap pertambahan kepekatan ferum (III) asetilasetonat dalam PMMA ini, satu pengukuran transmisi dilakukan kepada sampel B4 yang didopkan dengan kepekatan yang lebih tinggi iaitu $30.73 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$. Hasil pengukuran sampel B4 menunjukkan bahawa frekuensi penggal transmisi berlaku pada 475nm, iaitu berganjak sebanyak 175nm ke jarak gelombang yang lebih panjang. Pada nilai kepekatan ini juga nilai transmisi optik maksimum bertambah semula kepada 88% pada $\lambda = 725 \text{ nm}$. Plot kecil dalam *Rajah 3* di sudut sebelah kanan bawah menunjukkan perubahan peratus transmisi optik berubah dengan kepekatan ferum (III) asetilasetonat dalam PMMA yang direkodkan pada $\lambda=500 \text{ nm}$. Dalam kes ini peratus transmisi optik mengecil secara tidak linear dengan pertambahan kepekatan ferum (III) asetilasetonat.

(b) Pekali Pupusan Optik, k

Nilai pekali pupusan optik, k untuk semua sampel yang dikaji ditentukan dengan menggunakan kedua-dua kaitan persamaan (3,4) dan (7,8). *Rajah 4* menunjukkan nilai k yang diperolehi untuk sampel PMMA-MM dimana nilai k didapati berkurangan dengan cepat dengan pertambahan jarak gelombang pada sela (540-600)nm. Pada $\lambda>600\text{nm}$ nilai k hampir malar terhadap pertambahan jarak gelombang (lihat *Rajah 6*). Plot nilai k sebagai fungsi kepada jarak gelombang (475-700)nm untuk PMMA-FM ditunjukkan pada *Rajah 5*. Kedua-dua hasil (*Rajah 4 dan 5*) tersebut menunjukkan bentuk



Rajah 4. Plot perubahan pekali pupusan optik, k terhadap jarak gelombang untuk sampel PMMA-MM



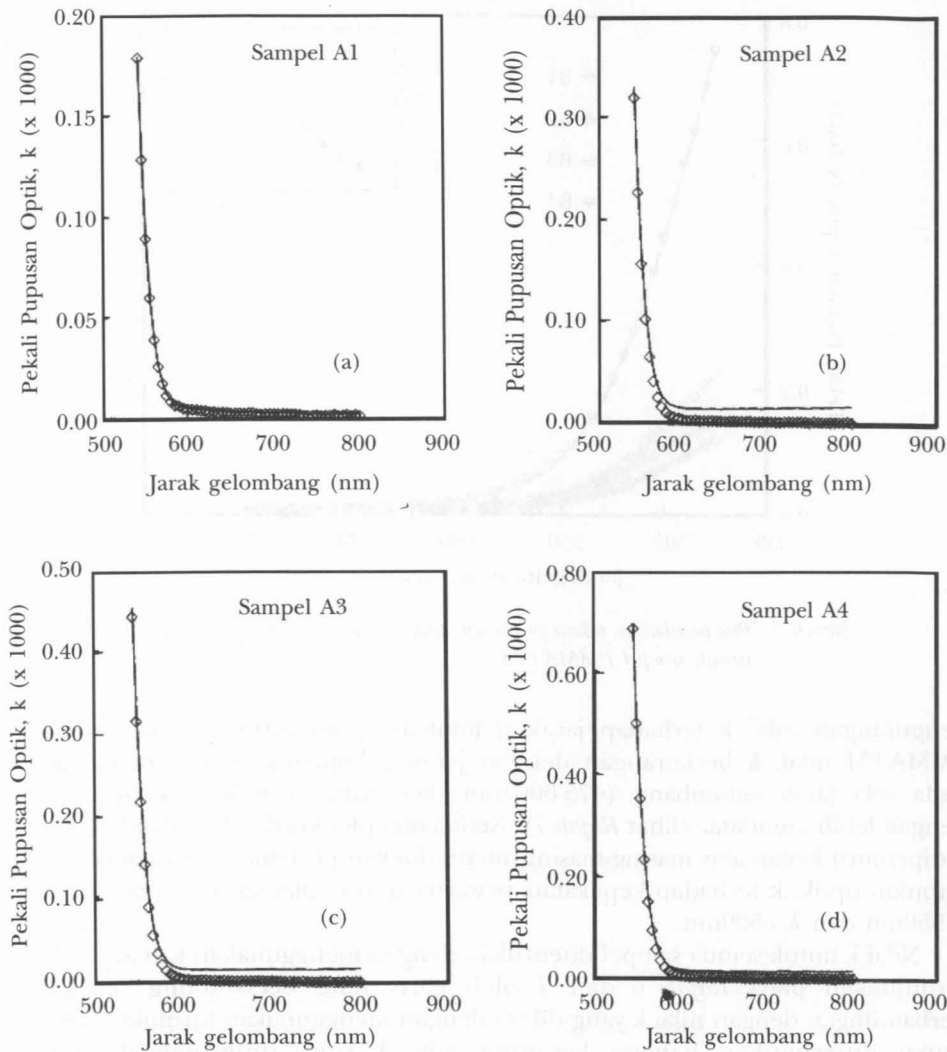
Rajah 5. Plot perubahan pekali pupusan optik, k terhadap jarak gelombang untuk sampel PMMA-FM

pengurangan nilai k terhadap jarak gelombang yang serupa. Pada sampel PMMA-FM nilai, k berkurangan dengan jarak gelombang secara mendadak pada sela jarak gelombang (475-600)nm dan untuk $\lambda > 620$ nm k berubah dengan lebih mendatar (lihat Rajah 7). Kedua-dua plot kecil dalam Rajah 4 dan 5 dipenjurukan kanan-atas masing-masing menunjukkan pertambahan nilai pekali pupusan optik, k terhadap kepekatan pewarna untuk nilai jarak gelombang $\lambda = 550$ nm dan $\lambda = 500$ nm.

Nilai k untuk semua sampel ditentukan dengan menggunakan kaitan (3, 4) ditunjukkan pada Rajah 6 dan 7 oleh garis yang bersambung sebagai perbandingan dengan nilai k yang dikira dengan menggunakan formula (7, 8). Dapat diperhatikan bahawa kesemua nilai k yang diperoleh dengan menggunakan formula (3, 4) kecuali sampel A1 adalah lebih besar dari nilai k diperoleh dari kaitan (7, 8) terutama pada $\lambda > 600$ nm. Ini menjelaskan bahawa nilai keterpantulan optik pada permukaan sampel dalam kajian ini tidak boleh diabaikan untuk menentukan nilai k yang sebenar bahan dielektrik. Oleh itu, penggunaan persamaan (7) untuk menentukan nilai, k , kepingan dielektrik adalah wajar (Nemoto, 1994).

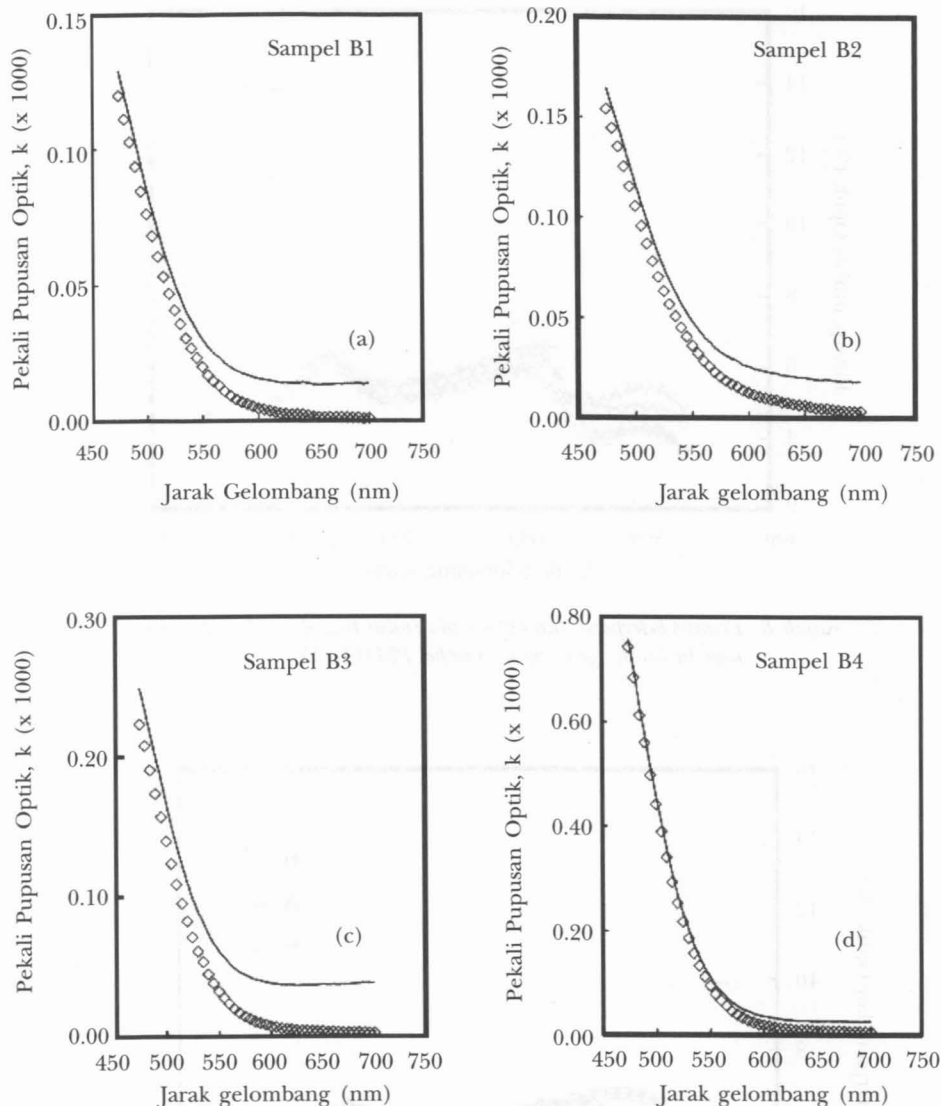
(c) Peratus Keterpantulan Optik dan indeks biasan

Keempat-empat sampel PMMA-MM memberikan bentuk keterpantulan optik yang sama. Nilai keterpantulan optik berada antara 3.8-6.4% untuk julat jarak gelombang 470- 800nm. Nilai keterpantulan maksimum 6.4% diberikan oleh A1 pada $\lambda = 600$ nm dan 700nm dan nilai keterpantulan minimum 3.8% diberikan



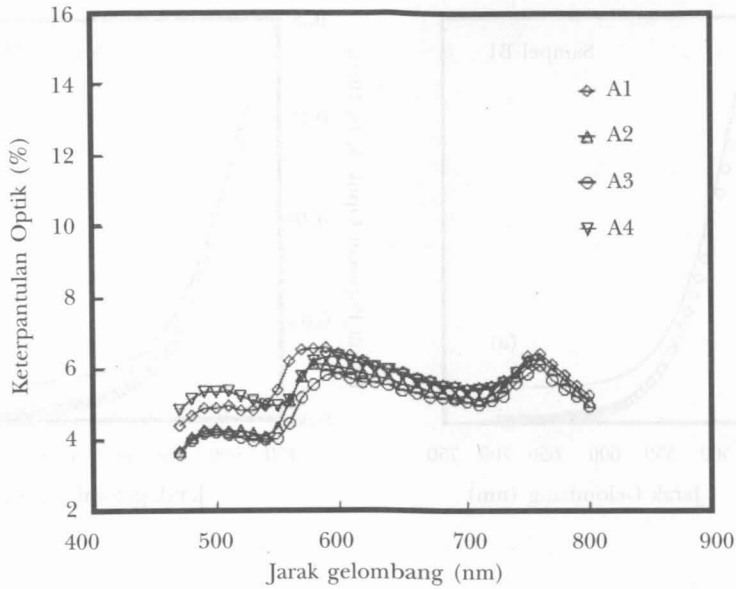
Rajah 6. Perbandingan plot k persamaan (4) dan persamaan (7) sebagai fungsi kepada jarak gelombang untuk PMMA-MM

oleh Sampel A3 dan A4 pada $\lambda = 470\text{nm}$. Hasil yang serupa diperolehi untuk sampel PMMA-FM dengan nilai keterpantulan optik berada antara 4.3-6.8%. Rajah 8 dan 9 menunjukkan plot keterpantulan optik pada sudut tuju 45° untuk sampel PMMA-MM dan PMMA-FM. Indeks biasan, n sampel PMMA-MM dan PMMA-FM yang dikaji ditentukan dengan kaedah penentuan sudut Brewster, θ_B dimana n dikira sebagai $n = \tan \theta_B$. Rajah 10 menunjukkan contoh plot keterpantulan optik sebagai fungsi kepada sudut tuju untuk sample A1. Indeks

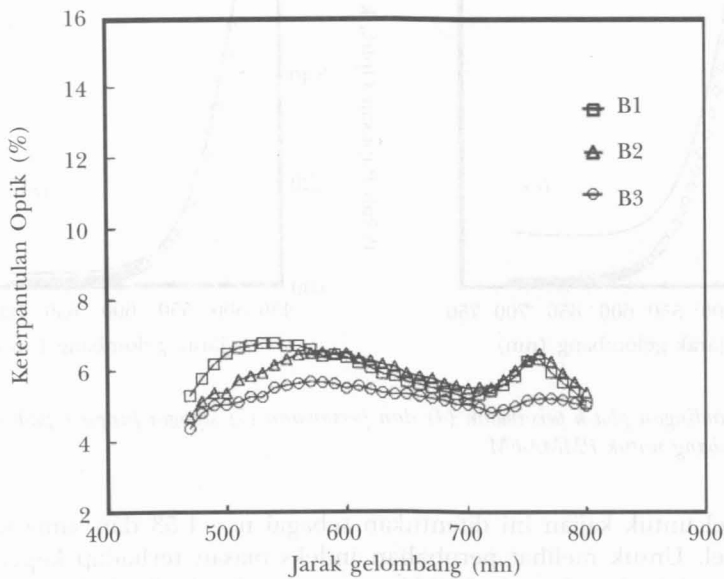


Rajah 7. Perbandingan plot k persamaan (4) dan persamaan (7) sebagai fungsi kepada jarak gelombang untuk PMMA-FM

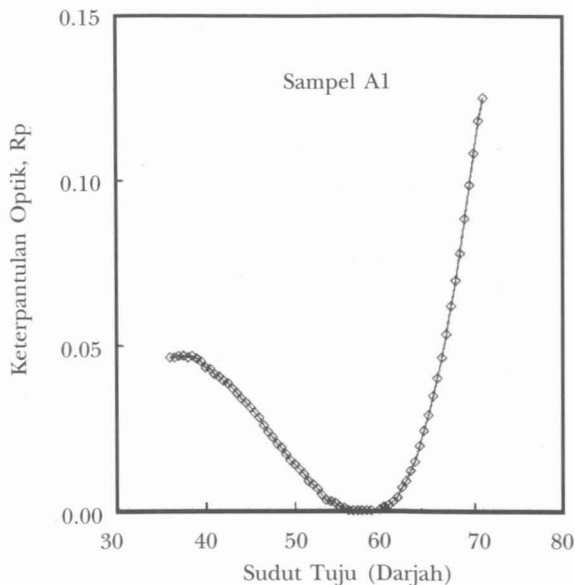
biasan sampel untuk kajian ini ditentukan sebagai $n = 1.53$ dan sama untuk semua sampel. Untuk melihat perubahan indeks biasan terhadap kepekatan pewarna yang didopkan kepada PMMA, sampel perlulah disediakan dengan keadaan kerataan permukaan yang baik dan teknik pengukuran yang lebih sensitif digunakan sehingga n dapat ditentukan kepada 4 angka perpuluhan, seperti dalam kaedah sisihan minimum prisma (Cariou 1986).



Rajah 8. Peratus keterpantulan optik pada sudut tuju 45^o sebagai fungsi kepada jarak gelombang, sampel PMMA-MM



Rajah 9. Peratus keterpantulan optik pada sudut tuju 45^o sebagai fungsi kepada jarak gelombang, sampel PMMA-FM



Rajah 10. Plot peratus keterpantulan optik sebagai fungsi kepada sudut tuju, PMMA-MM sampel A1.

PENGHARGAAN

Pengarang ingin merakamkan penghargaan kepada Jabatan Fizik dan Jabatan Kimia, Universiti Putra Malaysia, dan MTSF (Malaysia Toray Science Foundation) kerana bantuan kewangan dan segala kemudahan untuk kerja-kerja ujikaji yang dilaporkan dalam kertas ini.

RUJUKAN

- BORN, M. and E. WOLF. 1965. *Principles of Optics*. 3rd edn. New York: Pergamon Press.
- BARTKIEWICZ S. and A. MINIEWICZ .1995. Methylene blue sensitized poly(methyl metacrylate) matrix: a novel holographic material. *Appl. Opt.* **34** : 5175 - 5178.
- CARIOU, J. M., J. DUGAS, L. MARTIN and P. MICHEL. 1986. Refractive index variation with temperature of PMMA and polycarbonate. *Appl. Opt.* **25**: 334-335.
- JENKINS, D.D. 1982. Refractive indices of solutions. *Phys. Educ.* **17**: 82-83.
- MAHMOOD MAT YUNUS W. and CHANG FENG LING .1996. A simple apparatus for measuring refractive index of liquids. *Phys. Educ.* **31**: 17-20.
- NEMOTO S. 1994. DETERMINATION of the excitation coefficient of weakly absorbing dielectrics in the near-ultraviolet region. *Appl. Opt.* **33**: 5068-5072.
- TODOROV T., N. TOMORO, and L. NIKOLOVA .1983. High sensitivity material with reversible photo-induced anisotropiy. *Opt. Commun.* **47**: 123-126.
- WAXLER R M., D. HOROWITZ, and A.FELDMAN .1979. Optical and physical parameters of plexiglass, 55 and lexan. *Appl. Opt.* **18**: 101-103.