

بررسی اثر قطبیت محیط و غلظت روی ویژگی‌های نوری غیرخطی مرتبه سوم محلول‌های حاوی رنگینه آزو

مهسا خادم صدیق^{1*}، محمد صادق ذاکر حمیدی²

1. دانشجوی دکتری، فوتونیک، پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره‌شناسی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

2. دانشیار، گروه فوتونیک، پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره‌شناسی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: 1396/07/12 تاریخ پذیرش: 1396/10/10

The Investigation of the Effects of Media Polarity and Concentration on the Third Order Nonlinear Optical Properties of Azo Dye Solutions

M. Khadem Sadigh^{*1}, M. S. Zakerhamidi²

1. Ph.D Student, Research Institute for Applied Physics and Astronomy, University of Tabriz, Tabriz, Iran

2. Associate Professor, Photonic Groups, Research Institute for Applied Physics and Astronomy, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Received: 2017-10-04 Accepted: 2017-12-31

Abstract

In this paper, Z-scan technique was used for investigating the effects of media polarity and concentration on the third order nonlinear optical properties of azo dye solutions. In this case, a cw mode laser at the wavelength of 650 nm and output power of 70 mW was used as a single excitation source. The experimental results indicate that reverse saturable absorption characteristics of the sample depend highly on the media polarity and concentration of dye solutions. According to the findings, by increasing the concentration of dye solutions, the nonlinear absorption coefficient of azo dye is increased in three different groups of solvents. High nonlinear absorption coefficients were observed in solvents with high hydrogen bond acceptor ability. Therefore, by selecting a proper solvent media and setting the concentration of dye solutions, a simple method for controlling the nonlinearity of selected azo dye was provided. Moreover, the selected azo dye with high nonlinearity and reverse saturable absorption characteristics can be used in optical devices.

Keywords

Z-Scan, Azo Dye, Concentration, Solvent Polarity, Reverse Saturable Absorption.

چکیده

در این کار تجربی، روش جاروب Z برای بررسی اثر قطبیت محیط و غلظت روی پاسخ نوری غیرخطی مرتبه سوم محلول‌های حاوی رنگینه آزو استفاده شد. به همین منظور یک لیزر موج پیوسته با طول موج 650 نانومتر و توان خروجی 70 میلی وات مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های انجام شده نشان می‌دهد که ویژگی‌های جذب اشباع معکوس رنگینه استفاده شده شدیداً به قطبیت محیط حلالی و غلظت وابسته است. براساس نتایج به دست آمده با افزایش غلظت، مقادیر جذب غیرخطی رنگینه آزو استفاده شده، در سه گروه متفاوت از حلال‌های انتخاب شده افزایش می‌یابد. به طور که بزرگ‌ترین ضرایب جذب غیرخطی در محیط‌های حلالی گیرنده پیوند هیدروژنی مشاهده گردید. بنابراین در این کار تجربی با انتخاب مناسب محیط حلالی و غلظت می‌توان یک روش ساده برای کنترل رفتار غیرخطی مرتبه سوم رنگینه آزو مورد استفاده شده ارائه کرد. به علاوه رنگینه آزو مورد نظر با مقادیر بزرگ جذب غیرخطی و ویژگی‌های جذب اشباع معکوس می‌تواند در طراحی ادوات نوری استفاده شود.

واژگان کلیدی

جاروب Z، رنگینه آزو، غلظت، قطبیت حلال، جذب اشباع معکوس.

مقدمه

در سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای روی ویژگی‌های نوری غیرخطی گروه وسیعی از مواد صورت گرفته است. ضرایب شکست و جذب وابسته به شدت که به ترتیب قسمت‌های حقیقی و موهومی پذیرفتاری غیرخطی مرتبه سوم را تشکیل می‌دهند، به دلیل اهمیتشان در علم اپتیک و فوتونیک به عنوان دو پارامتر اپتیکی مهم شناخته می‌شوند [1-4] به همین منظور، طی سالیان اخیر، بررسی‌های گسترده‌ای برای شناخت موادی با چنین ضرایب نوری غیرخطی بالا صورت گرفته است. مطالعات نشان داده مواد آلی به دلیل پاسخ نوری غیرخطی بزرگ، آستانه تخریب لیزری بالا و پایداری حرارتی و شیمیایی می‌توانند به عنوان یک کاندیدای خوب برای مطالعه خواص نوری غیرخطی در نظر گرفته شوند.

خصوصیات نوری اندازه‌گیری شده مواد آلی به غلظت و محیطی که در آن قرار می‌گیرند، بستگی دارد. مواد آلی با غلظت مشخص می‌توانند به عنوان میهمان در سیستم‌های پلیمری و محیط‌های حلالی قرار گیرند. برهم کنش بین مولکول‌های آلی و محیطی که در آن قرار گرفته‌اند، ممکن است به تغییر چشمگیری در خواص نوری خطی و غیرخطی آنها منجر شود.

از آنجایی که بیشتر کارهای تجربی در حالت محلول صورت می‌گیرد، حلال به عنوان محیطی که می‌تواند واکنش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی داخل آن رخ دهد، نقش مهمی را در رفتار فیزیکی و شیمیایی مواد اپتیکی ایفا می‌کند. بنابراین انتخاب یک حلال خاص می‌تواند عاملی تعیین کننده در سرعت و چگونگی انجام فرایندها باشد [5]. در سال‌های اخیر مطالعات گسترده‌ای روی اثر حلال بر ویژگی‌های نوری خطی مواد مختلف صورت گرفته است. بررسی‌ها نشان می‌دهند، توضیح اثرات حلال معمولاً به عنوان میزبان بر مواد میهمان مشکل است. در حالت کلی، برهم‌کنش‌های مختلف بین مولکول‌های حلال و حل شونده می‌تواند تغییرات چشمگیری در ساختار الکترونی و هندسی مولکول‌های حل شونده اعمال کرده و به تغییرات چشمگیری در ویژگی‌های اپتیکی آنها منجر گردند [6 و 7]. به علاوه بسته به ویژگی‌های محیط حلالی که ماده مورد بررسی در آن قرار می‌گیرد، غلظت ماده حل شونده نیز می‌تواند نقش مهمی در پاسخ نوری ماده حل شونده ایفا کند.

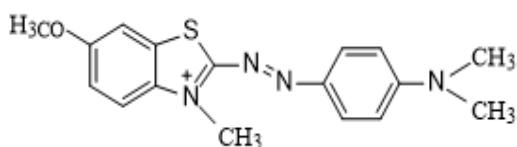
در این حالت تمایل مولکول‌های حل‌شونده به تشکیل گونه‌های تجمعی می‌تواند یک عامل مهم و تأثیرگذار در رفتار فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آنها محسوب شود [8] که اخیراً مورد توجه گروه‌های مختلف تحقیقاتی نیز قرار گرفته است.

روش‌های متعددی مانند تداخل‌سنجی غیرخطی [9] و [10]، اختلاط چهار موج تبهگن [11]، اختلاط سه موج [12] و روش جاروب Z [13 و 14] برای اندازه‌گیری ویژگی‌های اپتیکی غیرخطی مرتبه سوم مواد اپتیکی وجود دارد. در میان روش‌های ذکر شده، امروزه روش جاروب Z به عنوان یک روش تک پرتوی ساده و حساس به طور موفقیت‌آمیزی برای بررسی پاسخ نوری غیرخطی مرتبه سوم گروه وسیعی استفاده می‌شود. مهم‌ترین مزیت روش بالا نسبت به روش‌های دیگر این است که با استفاده از این روش می‌توان به طور هم‌زمان بزرگی و علامت ضرایب وابسته به شدت غیرخطی مرتبه سوم را به دست آورد.

هدف از این کار تجربی، بررسی اثر قطبیت محیط حلالی و غلظت روی پاسخ نوری غیرخطی مرتبه سوم رنگینه‌ای از خانواده گروه آزو است. به همین منظور، در این کار تجربی از روش جاروب Z برای بررسی تأثیر محیط‌های متفاوت حلالی و غلظت روی ویژگی‌های نوری غیرخطی مرتبه سوم رنگینه آزو مورد نظر استفاده می‌شود.

مواد و روش‌ها

در این کار تجربی یک رنگینه آزو (Basic Blue 55) با ساختار شیمیایی نشان داده شده در شکل 1 بررسی می‌شود.



شکل 1. ساختار شیمیایی رنگینه آزو استفاده شده

به همین منظور نمونه مورد نظر با غلظت‌های 10^{-5} و 10^{-3} مولار در حلال‌های آب، متانول و دی متیل فرمامید با پارامترهای قطبیت متفاوت (جدول 1) حل شده و در

رنگینه مورد نظر در محیط‌های حلالی مختلف محاسبه می‌گردد. قابل ذکر است که در کانون، شدت پرتو لیزر و شعاع کمر باریکه به ترتیب 4679 وات بر سانتی متر مربع و 24 میکرومتر است.

یافته‌ها

وقتی یک پرتو لیزری با شدت بالا از یک محیط غیرخطی عبور می‌کند علاوه بر تغییرات چشمگیر در فاز، دامنه آن نیز تحت تأثیر قرار می‌گیرد. در این صورت، ضریب جذب کل وابسته به شدت به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (1)$$

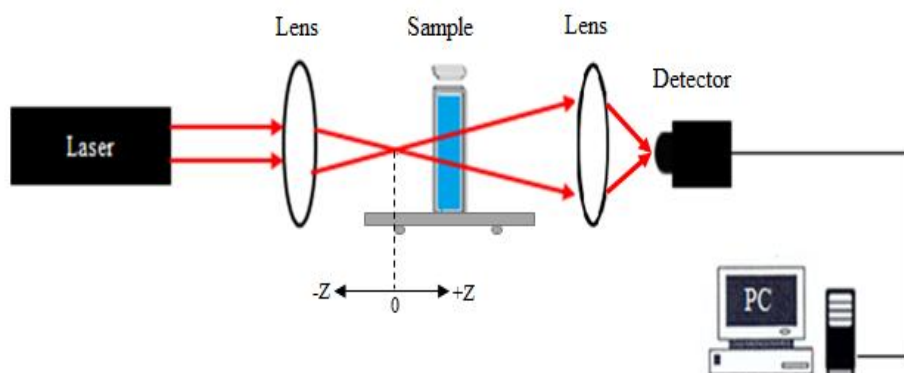
در رابطه بالا α ، α_0 ، β و I به ترتیب نشان دهنده ضریب جذب کل، ضریب جذب خطی، ضریب جذب غیرخطی مرتبه سوم و شدت پرتو فرودی هستند.

جدول 1. ویژگی‌های حلال‌های استفاده شده

Solvent	ϵ_r	n	α	β	π^*
Water	78.4	1.333	1.17	0.47	1.09
DMF	38.00	1.43	0.00	0.69	0.88
Methanol	32.7	1.329	0.98	0.66	0.6

چیدمان جاروب Z، پاسخ نوری غیرخطی آن اندازه‌گیری می‌شود.

پارامترهای بدون واحد نشان داده شده در جدول شماره 1، ϵ_r ، n ، α ، β و π^* به ترتیب نشان دهنده ثابت دی‌الکتریک، ضریب شکست، معیاری از توانایی حلال در دهنده‌گی پیوند هیدروژنی، معیاری از توانایی حلال در گیرنده‌گی پیوند هیدروژنی و معیاری از دوقطبی‌دگی/قطبش‌پذیری حلال‌های استفاده شده هستند [5].

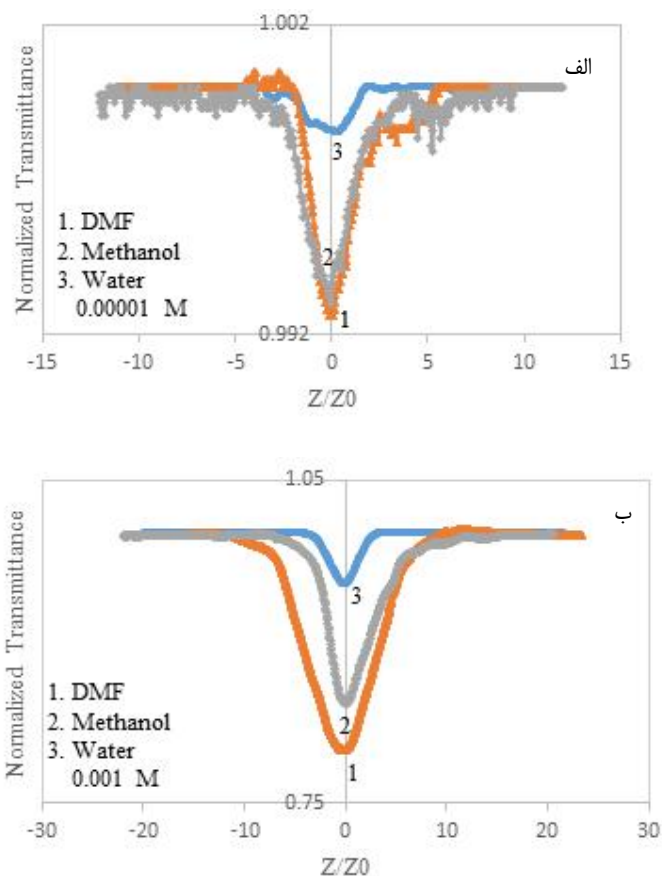


شکل 2. چیدمان تجربی جاروب Z روزنه باز

همان طور که در شکل 3 نشان داده شده است، با جاروب نمونه در اطراف کانون، شدت نور عبوری در نقطه کانون به کمترین مقدار خود می‌رسد. بنابراین نمونه آزوی استفاده شده در هر سه محیط حلالی، با علامت مثبت، پدیده جذب اشباع معکوس را نشان می‌دهد.

همان طور که در شکل 3 دیده می‌شود، به تدریج با افزایش غلظت محلول‌های تهیه شده با قطبیت متفاوت، بر عمق دره افزوده شده و به تغییرات چشمگیری در مقادیر ضرایب جذب غیرخطی مرتبه سوم منجر می‌شود. هر چند

همان طور که در شکل 2 نشان داده شده است، ابتدا یک لیزر دیود با طول موج 650 نانومتر و توان خروجی 70 میلی وات توسط یک عدسی با فاصله کانونی 10 سانتی متر بر روی نمونه مورد نظر کانونی می‌شود؛ سپس شدت نور عبوری از محیط غیرخطی با تغییر مکان نمونه، Z ، نسبت به صفحه کانونی عدسی در میدان دور به وسیله آشکارساز اندازه‌گیری می‌شود. به این ترتیب در هر مکانی توان تراگسیلی بر حسب تابعی از مکان Z اندازه‌گیری شده و ضرایب جذب غیرخطی مرتبه سوم



شکل 3. منحنی های جاروب Z روزنه باز برای محاسبه ضرایب جذب غیرخطی رنگینه آزو در محیط های حلالی مختلف با غلظت متفاوت

جدول 2. ضرایب جذب خطی و غیرخطی مرتبه سوم نمونه آزو استفاده شده در آب، دی متیل فرمامید و متانول با غلظت های متفاوت

Solvent	α_0 (1/cm)	β (cm/W)
	0.00001 M	
Water	0.736	8.31×10^{-6}
DMF	0.391	4.35×10^{-5}
Methanol	0.437	3.75×10^{-5}
	0.001 M	
Water	43.608	1.17×10^{-3}
DMF	30.659	3.67×10^{-3}
Methanol	33.833	3.14×10^{-3}

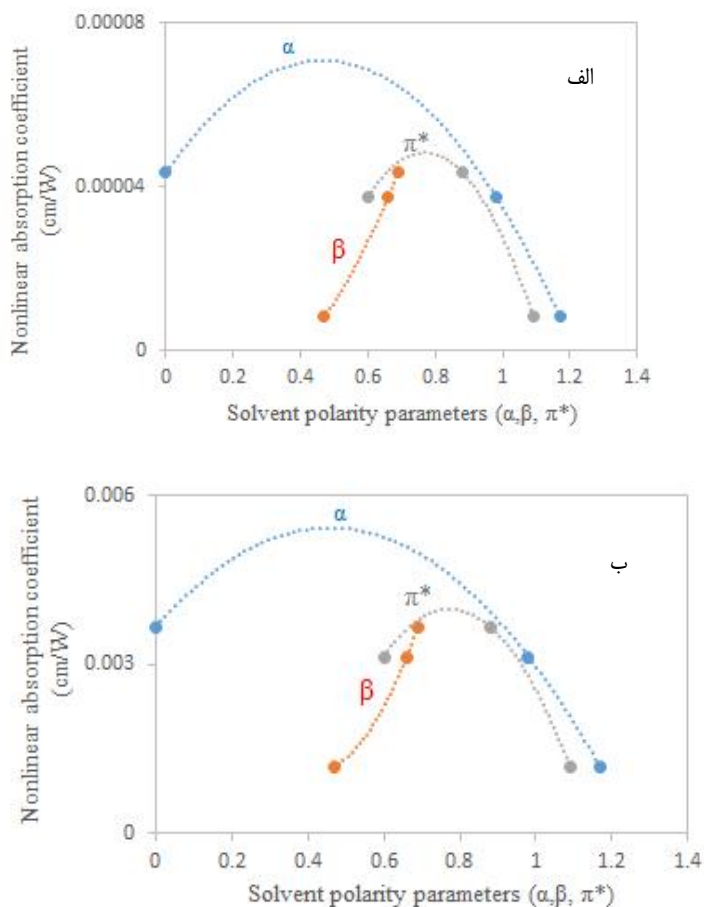
به منظور بررسی دقیق اثر برهم کنش های ویژه و عمومی روی رفتار غیرخطی نمونه مطالعه شده، ضرایب

مکانیسم جذب غیرخطی در هر سه محیط حلالی یکسان است ولی مقادیر متفاوتی را نشان می دهد. این مقادیر در جدول 2 دیده می شوند.

براساس نتایج به دست آمده بیشترین مقدار ضریب جذب اشباع معکوس در حلال دی متیل فرمامید مشاهده می شود. مطابق داده های ارائه شده در جدول 2، قطبیت محیط، تأثیر چشمگیری روی مقادیر ضرایب جذب غیرخطی دارد. این تفاوت ها در سه گروه مختلف حلالی، از برهم کنش های متفاوت بین مولکولی ناشی می شود. این برهم کنش های بین مولکول های ماده حل شونده و مولکول های محیط به دو نوع برهم کنش های عمومی (دوقطبی - دوقطبی القایی، دوقطبی - دوقطبی) و ویژه (انتقال بار درون مولکولی، پیوند هیدروژنی) تقسیم می شوند که هر یک به سهم خود می تواند به تغییرات چشمگیری در پاسخ نوری غیرخطی رنگینه آزو استفاده شده منجر شود.

همان طور که در شکل 4 دیده می‌شود با افزایش جمعیت مولکول‌های حل‌شونده، با وجود مکانیسم غیرخطی مشابه تفاوت چشمگیری در مقادیر ضرایب جذب غیرخطی

غیرخطی به دست آمده بر حسب پارامترهای قطبیت حلالی کاملت - تافت (جدول 1) رسم می‌شوند.



شکل 4. تغییرات ضریب جذب غیرخطی بر حسب پارامترهای قطبیت حلال برای محلول‌هایی با غلظت الف) $10^{-5} M$ و ب) $10^{-3} M$.

در محیط‌های حلالی مختلف، مشاهده می‌شود. در این حالت نیز بیشترین مقادیر جذب غیرخطی مربوط به محیط‌های حلالی با قابلیت بیشتر درگیرندگی پیوند هیدروژنی است.

بنابراین وابسته به ویژگی‌های محیط احاطه کننده ماده حل‌شونده، با افزایش جمعیت ماده حل‌شونده میزان ضریب جذب غیرخطی افزایش می‌یابد.

بحث و نتیجه‌گیری

در این کار تجربی، با وجود پیچیدگی و محدودیت‌های روش‌های متفاوتی که برای اندازه‌گیری پاسخ نوری غیرخطی مواد اپتیکی وجود دارد، روش جاروب Z به عنوان

همان طور که در شکل 4 نشان داده شده است، با افزایش ضریب دوقطبیدگی/ قطبش‌پذیری حلال و توانایی حلال در دهندگی پیوند هیدروژنی، ضرایب جذب غیرخطی مرتبه سوم ماده حل‌شونده به کاهش تمایل می‌یابند و با افزایش توانایی حلال درگیرندگی پیوند هیدروژنی مقادیر ضرایب جذب غیرخطی افزایش می‌یابد. بنابراین رنگینه آزوی مطالعه شده در محیط‌های آبی با مقادیر بزرگ α و π^* کمترین مقادیر جذب غیرخطی و در محیط‌های حلالی با توانایی بزرگ گیرندگی پیوند هیدروژنی (β) مانند دی متیل فرمامید بیشترین مقادیر جذب غیرخطی را از خود نشان می‌دهد.

دی متیل فرمامید از خود نشان می‌دهد. به علاوه با افزایش جمعیت مولکول‌های ماده حل شونده تغییرات چشمگیری در میزان ضرایب غیر خطی مشاهده می‌شود. بنابراین با انتخاب مناسب محیط حلالی و غلظت، یک روش ساده برای کنترل رفتار غیرخطی مرتبه سوم رنگینه آزوی استفاده شده ارائه می‌شود.

با توجه به نتایج به دست آمده، رنگینه استفاده شده با مقادیر بالای جذب غیر خطی مرتبه سوم و ویژگی‌های جذب اشباع معکوس می‌تواند به عنوان یک محدودکننده توان نوری قابلیت کاربرد در ادوات اپتیکی را داشته باشد.

یک روش تک پرتوی ساده و حساس به طور موفقیت‌آمیزی برای اندازه‌گیری بزرگی و علامت ضرایب جذب غیرخطی رنگینه آزو استفاده شد.

نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که رنگینه آزوی مطالعه شده در هر سه گروه مختلف محیط‌های حلالی با غلظت‌های متفاوت، فرایند جذب اشباع معکوس را نشان می‌دهد. با وجود اینکه مکانیسم جذب غیرخطی در محیط‌های حلالی مختلف با غلظت‌های متفاوت یکسان است؛ ولی مقادیر ضرایب جذب غیرخطی به دست آمده شدیداً به قطبیت محیط و جمعیت مولکول‌های ماده حل شونده وابسته است. رنگینه آزوی مطالعه شده بیشترین مقادیر جذب غیرخطی مرتبه سوم را در محیط‌هایی با بالاترین توانایی گیرندگی پیوند هیدروژنی مانند

References

- [1] Parthenopoulos DA, Rentzepis PM. Three-dimensional optical storage memory. *Science*. 1989; 245(4920): 843-5.
- [2] Mathews S, Kumar SC, Giribabu L, Rao SV. Nonlinear optical and optical limiting properties of phthalocyanines in solution and thin films of PMMA at 633 nm studied using a cw laser. *Materials Letters*. 2007;61(22):4426-31.
- [3] Denk W, Strickler JH, Webb WW. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*. 1990; 248(4951): 73-6.
- [4] Mukherjee A. Two-photon pumped upconverted lasing in dye doped polymer waveguides. *Applied physics letters*. 1993; 62(26): 3423-5.
- [5] Reichardt C, Welton T. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*: John Wiley & Sons; 2011.
- [6] Sadigh MK, Zakerhamidi M, Ahmadian SS, Johari-Ahar M, Haghghi LZ. Environment effect on spectral and charge distribution characteristics of some drugs of folate derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017; 171: 10-7.
- [7] Sadigh MK, Zakerhamidi M, Shamkhali A, Babaei E. Photo-physical behaviors of various active forms of curcumin in polar and low polar environments. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017;348:188-98.
- [8] Oliveira CS, Branco KP, Baptista MS, Indig GL. Solvent and concentration effects on the visible spectra of tri-para-dialkylamino-substituted triarylmethane dyes in liquid solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2002; 58(13): 2971-82.
- [9] Moran M, She C-Y, Carman R. Interferometric measurements of the nonlinear refractive-index coefficient relative to CS 2 in laser-system-related materials. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1975; 11(6): 259-63.
- [10] Weber M, Milam D, Smith W. Nonlinear refractive index of glasses and crystals. *Optical Engineering*. 1978; 17(5): 175463.
- [11] Friberg S, Smith P. Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches. *IEEE journal of quantum electronics*. 1987; 23(12): 2089-94.
- [12] Adair R, Chase L, Payne SA. Nonlinear refractive - index measurements of glasses using three - wave frequency mixing. *JOSAB*. 1987; 4(6): 875-81.
- [13] Sheik-Bahae M, Said AA, Van Stryland EW. High-sensitivity, single-beam n² measurements. *Optics letters*. 1989; 14(17): 955-7.
- [14] Sheik-Bahae M, Said AA, Wei T-H, Hagan DJ, Van Stryland EW. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE journal of quantum electronics*. 1990;26(4):760-9.