

«مقاله پژوهشی»

## اثرهای برهم کنشی محیط احاطه کننده مولکول بر روی ویژگی‌های نوری غیرخطی مرتبه سوم

مهسا خادم‌صدیق

استادیار، گروه مهندسی اپتیک و لیزر، دانشگاه بناب، بناب، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۲/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۱۶

## Interactional Effects of Molecular Surrounding Environment on the Third Order Nonlinear Optical Properties

M. Khadem Sadigh

Assistant Professor, Department of Laser and Optics Engineering, University of Bonab, Bonab, Iran

Received: 2020/04/30 Accepted: 2020/06/05

### Abstract

The aim of this experimental study is investigating the interactional effects of molecular surrounding environment on its third order nonlinear optical properties. In this case, the nonlinear behavior of an azo dye in different concentrations of three various groups of solvents with strong hydrogen bond donor and acceptor ability and weak tendency for formation of hydrogen bonds was investigated. Therefore, azo dye solutions with different polarity and concentrations were placed in open aperture Z-scan setup. According to the results, value of nonlinear absorption coefficients and type of involved third order nonlinear absorption phenomena depend on the concentration and intractional properties of molecular surrounding environment. In this case, the opposite behavior of azo dye solutions in two different concentrations are related to different molecular interactions. Under this condition, in low concentrations, the nonlinear absorption coefficients indicate high value in environments with strong hydrogen bond donor ability such as methanol. In high concentrations, environments with strong hydrogen bond acceptor ability such as DMF lead to increasing the nonlinear absorption coefficients.

Therefore, by changing the concentration and molecular interactions, controlling the nonlinear behavior of optical material is possible. Therefore, the investigated azo dye with controllable saturable and reverse saturable absorption properties can play an important role in designing optical devices.

### Keywords

Azo, Molecular Interaction, Nonlinear Optics, Reverse Saturable Absorption, Saturable Absorption.

### چکیده

هدف از این کار تجربی، بررسی اثرهای برهم‌کنشی محیط احاطه کننده مولکول بر روی ویژگی‌های جذب غیرخطی مرتبه سوم آن است. به همین منظور رفتار غیر خطی رنگینه‌ای از خانواده گروه آزو در غلظت‌های مختلف در سه گروه مختلف از حلال‌ها با ویژگی‌های قوی دهنده‌گی و گیرنده‌گی پیوند هیدروژنی و تمایل ضعیف برای تشکیل پیوند هیدروژنی مورد بررسی قرار گرفت. بدین ترتیب محلول‌های حاوی رنگینه آزو با غلظت و قطبیت متفاوت در چیدمان تجربی جاروب Z روزنه باز قرار گرفتند. مطابق نتایج به دست آمده، نوع فرایند جذب غیرخطی مرتبه سوم و مقادیر آن به شدت وابسته به غلظت و ویژگی‌های برهم‌کنشی محیط احاطه کننده مولکول است. در این حالت، رفتار متضاد مشاهده شده از محلول‌های حاوی رنگینه آزو در دو غلظت متفاوت به دلیل برهم‌کنش‌های متفاوت بین مولکولی است. در این شرایط، در غلظت‌های پایین اندازه ضریب جذب غیر خطی در محیط‌هایی با دهنده‌گی قوی پیوند هیدروژنی مانند متانول بیشترین مقدار و در غلظت‌های بالاتر، محیط‌هایی با گیرنده‌گی قوی پیوند هیدروژنی مانند دی متیل فرمامید منجر به افزایش مقادیر ضریب جذب غیرخطی گردید.

بدین ترتیب با تغییر غلظت و برهم‌کنش بین مولکولی می‌توان مقادیر و فرایند نوری جذب غیرخطی مرتبه سوم مواد نوری مورد مطالعه را کنترل کرد. در نتیجه رنگینه آزو مورد مطالعه با ویژگی‌های جذب اشباع و اشباع معکوس قابل کنترل می‌تواند نقش مهمی در طراحی ادوات نوری بازی کند.

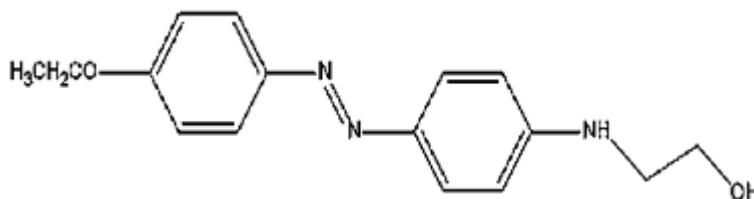
### واژگان کلیدی

آزو، برهم‌کنش مولکولی، جذب اشباع، جذب اشباع معکوس، غیرخطی نوری.

## مقدمه

مختلف محیطها مانند محیطهای حلالی قرار گیرند. در این حالت اثرهای برهم‌کنشی بین مولکول‌های میزبان و میهمان می‌تواند تاثیر چشمگیری بر روی پاسخ نوری خطی و غیرخطی مولکول مورد مطالعه داشته باشد. به دلیل پیچیدگی اثرهای حلالی، در طی سال‌های اخیر مدل‌های مختلفی برای توجیه اثرهای محیط‌های حلالی بر روی عملکرد مواد مورد مطالعه ارائه گردیده است [۷]. مطابق مدل‌های ارائه گردیده، عملکرد ماده مورد مطالعه در انواع مختلف فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی وابسته به نوع و شدت برهم‌کنش‌های بین مولکولی است. هدف از این کار تجربی بررسی اثرهای برهم‌کنشی القایی ناشی از محیط احاطه‌کننده مولکول مورد مطالعه بر روی رفتار نوری غیرخطی مرتبه سوم آن است [۱۲-۸]. با اینکه روش‌های متعددی [۱۶-۱۳] برای

مواد نوری غیرخطی کاربردهای گسترده‌ای در طراحی انواع مختلف ادوات اپتیکی و فوتونیک دارند. در طی سال‌های اخیر به منظور ارتقای کیفیت و عملکرد ابزار نوری، بررسی‌ها به منظور یافتن موادی با پاسخ نوری غیرخطی بالا و کنترل‌پذیر صورت گرفته است و تا به امروز همچنان ادامه دارد. مطالعات نشان می‌دهد که مواد آلی به دلیل آستانه تخریب لیزری بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و پاسخ نوری سریع و بزرگ، می‌توانند به عنوان یک گزینه مناسب برای مطالعه پدیده‌های نوری غیرخطی در نظر گرفته شوند. در این کار تجربی رنگینه‌ای از خانواده آزو مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. مولکول‌های آزو بنزن و ویژگی‌های منحصر به فرد آنها بیش از هفت دهه قبل مورد مطالعه قرار گرفتند. امروزه



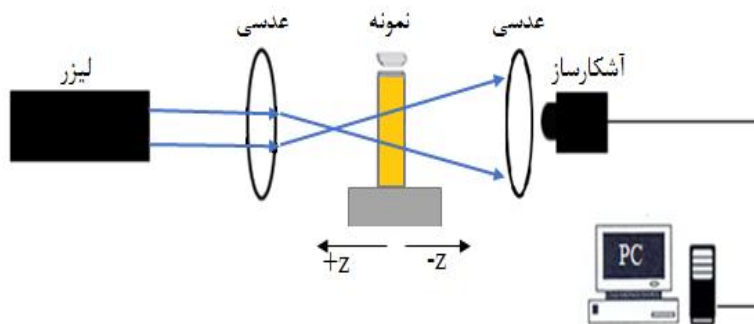
شکل ۱. ساختار مولکولی رنگینه آزو مورد مطالعه

اندازه‌گیری ویژگی‌های نوری غیرخطی مرتبه سوم مواد نوری هست، در این کار تجربی از روش جاروب [Z-۱۷] [۲۱] برای بررسی ویژگی‌های نوری غیرخطی مرتبه سوم رنگینه آزو مورد نظر استفاده می‌شود.

## مواد و روش‌ها

مطابق شکل (۱) رنگینه‌ای از گروه آزو با ساختار شیمیایی نشان داده شده در شکل تهیه گردید. به منظور اندازه‌گیری رفتار نوری غیرخطی رنگینه ذکر شده، محلول‌هایی با غلظت ۰/۰۰۰۵ و ۰/۰۰۰۱ مولار در حلال‌های دی‌متیل فرمامید، متانول و ۱ و ۴-دی‌اکسان تهیه گردید. ویژگی‌های سه گروه مختلف از حلال‌های انتخاب شده در جدول (۱) نشان داده شده است.

نیز بررسی‌ها به منظور شناخت عملکرد آنها در انواع مختلف فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی ادامه دارد. آزونبن‌ها ترکیباتی شامل دو حلقه فینیل هستند که به وسیله پیوند دوگانه  $N=N$  به هم متصل می‌شوند [۱-۲]. از ویژگی‌های قابل توجه این گروه از مواد که امروزه بیشتر مورد توجه قرار گرفته است، تغییرات عمده‌ای است که در پیکره‌بندی مولکول مورد مطالعه تحت تابش نور اتفاق می‌افتد. این ویژگی منجر به افزایش کاربرد رنگینه‌های آزو به عنوان یک جزء فعال در سوئیچ‌های تمام نوری و ذخیره‌سازی نوری اطلاعات، هولوگرافی و ابزار نوری غیرخطی می‌شود [۳-۶]؛ بنابراین، عملکرد این گروه از مواد به شدت تحت تاثیر عوامل مؤثر بر روی ساختار مولکولی قرار می‌گیرد. مطابق مطالعات صورت گرفته، ساختار الکترونی و پیکره‌بندی مولکولی می‌تواند تحت تاثیر محیط احاطه‌کننده آن قرار گیرد. معمولاً رنگینه‌های آلی می‌توانند به صورت میزبان در انواع



شکل ۲. ساختار مولکولی رنگینه آزو مورد مطالعه

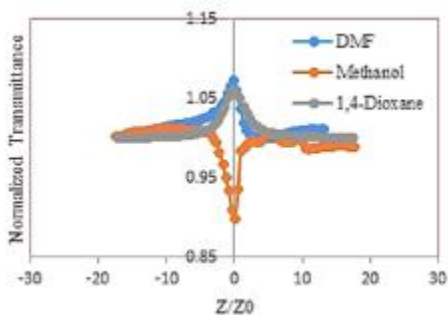
قابل ذکر است که در این کار تجربی، قطر باریکه لیزری و شدت پرتو فرودی در کانون به ترتیب برابر با ۲۸ میکرومتر و ۸/۲۶ کیلو وات بر سانتی متر مربع است.

#### یافته‌ها

هنگام اندرکنش یک باریکه لیزری با مواد نوری غیرخطی دامنه و به عبارت دیگر ضریب جذب غیرخطی آن مطابق با رابطه زیر تحت تاثیر قرار می‌گیرد:

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

در این رابطه  $\beta$ ،  $\alpha$ ،  $\alpha_0$  و  $I$  به ترتیب نشان دهنده ضریب جذب کل، ضریب جذب خطی، ضریب جذب غیرخطی و شدت نور تابشی است. هدف از این کار تجربی بررسی اثرهای برهم‌کنشی ناشی از محیط احاطه‌کننده مولکول و غلظت بر روی ویژگی‌های نوری غیرخطی است. نتایج به دست آمده از روش جاروب  $Z$  روزنه باز در شکل (۳) نشان داده شده است.



a)

در جدول شماره ۱،  $\beta$ ،  $\alpha$  و  $\pi^*$  مشهور به پارامترهای قطبیت حلالی کاملت - تافت است و به ترتیب توانایی حلال در دهنده‌گی پیوند هیدروژنی، توانایی حلال در گیرنده‌گی پیوند هیدروژنی و دوقطبیدگی / قطبش‌پذیری حلال را نشان می‌دهند [۷].

پس از تهیه محلول‌های ذکر شده با غلظت معین، چیدمان تجربی نشان داده شده در شکل زیر برای اندازه‌گیری ضرایب جذب غیرخطی استفاده خواهد شد.

جدول ۱. پارامترهای قطبیت توصیف‌کننده حلال‌های انتخاب شده

Solvent name	$\alpha$	$\beta$	$\pi^*$
DMF	0.00	0.69	0.88
Methanol	0.98	0.66	0.60
1,4-Dioxane	0.00	0.37	0.49

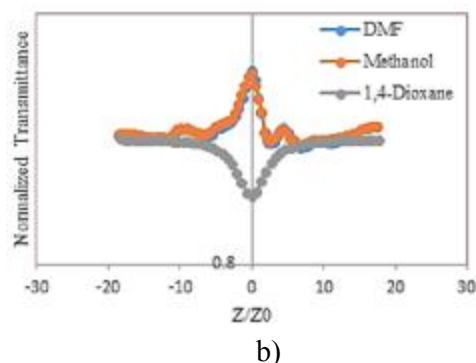
مطابق شکل (۲)، یک لیزر دیود پیوسته با طول موج ۴۰۵ نانومتر به عنوان منبع نوری استفاده می‌شود. در این حالت باریکه لیزری به وسیله یک عدسی همگرا با فاصله کانونی ۱۰ سانتی متر بر روی محلول‌های حاوی رنگینه آزو کانونی می‌شود. سپس با جاروب نمونه در امتداد انتشار نور (محور  $Z$ ) تغییرات حاصل در نور عبوری در میدان دور به وسیله یک آشکارساز ثبت می‌گردد. این آزمایش برای محلول‌های حاوی رنگینه‌های آزو با غلظت و قطبیت مختلف تکرار می‌شود؛ سپس با بررسی تغییرات حاصل در منحنی عبوری و معادلات شیخ بهایی [۱۷-۲۱] مقادیر ضرایب جذب غیر خطی محاسبه خواهد گردید.

جذب اشباع معکوس و مقادیر منفی نشان دهنده فرایند جذب اشباع است.

این تغییرات ناشی از شدت و نوع برهم‌کنش‌های متفاوت بین مولکولی در محیط‌های حلالی با غلظت‌های متفاوت است. همان‌طوری‌که در شکل (۴) نشان داده شده است با افزایش غلظت و جمعیت رنگینه‌های مورد مطالعه، اندازه ضرایب جذب غیرخطی افزایش می‌یابد. به منظور بررسی اثرهای برهم‌کنشی بین مولکول‌های محیط‌های حلالی و مولکول‌های آزو مورد مطالعه، مطابق شکل (۴)، اندازه ضرایب جذب غیرخطی بر حسب پارامترهای قطبیت محیط‌های حلالی (جدول ۱) رسم گردید. مطابق نتایج به دست آمده، در غلظت‌های پایین با افزایش پارامتر دوقطبی‌دگی / قطبش پذیری حلال‌ها رفتار منظمی مشاهده نگردید. به‌طوری‌که با افزایش پارامتر دوقطبی‌دگی / قطبش‌پذیری حلال‌ها، یک افزایش در مقادیر ضریب جذب غیرخطی از دی اکسان به متانول و سپس یک کاهش از متانول به دی متیل فراماید صورت گرفت. در این حالت، بیشترین مقادیر ضریب جذب غیرخطی در متانول و کمترین آن در دی اکسان مشاهده گردید. در غلظت‌های بالاتر، رفتاری کاملاً وارونه دیده شد. این تفاوت رفتاری در دو غلظت متفاوت می‌تواند ناشی از حضور برهم‌کنش بین مولکول‌های رنگینه علاوه بر برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های رنگینه و حلال است.

رفتاری مشابه در مقادیر ضرایب جذب غیرخطی با افزایش پارامترهای دهنده‌گی و گیرندگی پیوند هیدروژنی حلال‌های مورد استفاده دیده شد. در این حالت در غلظت‌های پایین بیشترین مقادیر ضرایب جذب غیرخطی در حلال‌هایی با توانایی بالا در دهنده‌گی پیوند هیدروژنی مانند متانول و در غلظت‌های بالاتر، رفتاری کاملاً وارونه مشاهده گردید.

بدین ترتیب رفتار و نوع پدیده غیرخطی به شدت وابسته به نوع و شدت برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های رنگینه و مولکول‌های رنگینه و مولکول‌های حلال است. افزون بر این نوع برهم‌کنش‌ها می‌توانند منجر به تغییر شکل فضایی مولکول‌های رنگینه از شکل فضایی آزو به هیدرازو و تغییر رفتار نوری رنگینه مورد مطالعه می‌گردد.



شکل ۳. منحنی‌های جاروب Z روزه باز محلول‌های حاوی رنگینه آزو با غلظت الف) ۰/۰۰۰۰۵ مولار و ب) ۰/۰۰۰۱ مولار

همان‌طوری که در شکل (۳) نشان داده شده است مقدار و نوع فرایند جذب غیرخطی به شدت وابسته به غلظت و ویژگی‌های محیط احاطه‌کننده مولکول است. در غلظت‌های پایین، در محیط‌هایی با گیرندگی قوی پیوند هیدروژنی مانند دی متیل فراماید و در محیط‌های حلالی مانند دی اکسان با تمایل ضعیف برای تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آزو پدیده جذب اشباع و در متانول با توانایی زیاد برای دهنده‌گی پیوند هیدروژنی، پدیده جذب اشباع معکوس مشاهده

جدول ۲. مقادیر ضرایب جذب خطی و غیرخطی مرتبه سوم

Solvent name	$\alpha_0(1/cm)$	$\beta (cm/W) \times 10^{-4}$
	0.00005 M	
DMF	3.220	0.290
Methanol	2.714	0.400
1,4-Dioxane	4.094	0.190
	0.0001 M	
DMF	10.396	0.550
Methanol	12.397	0.500
1,4-Dioxane	4.807	0.550

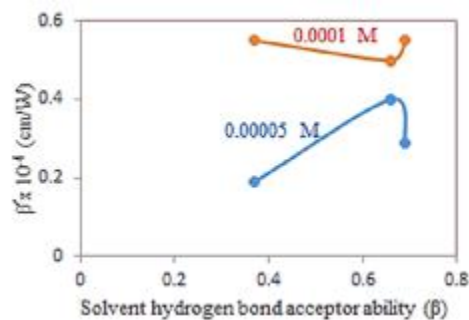
می‌شود. با افزایش غلظت با وجود حفظ فرایند جذب غیرخطی در حلال دی متیل فراماید، نوع فرایند جذب غیرخطی در حلال‌های متانول و دی اکسان تحت تاثیر قرار می‌گیرد. مقادیر مثبت نشان داده شده در جدول (۲) نشان‌دهنده فرایند

بدین ترتیب با کنترل برهم‌کنش‌های بین مولکولی با تغییر غلظت و ویژگی‌های محیط احاطه‌کننده مولکول، می‌توان معیاری برای کنترل پاسخ نوری غیرخطی مرتبه سوم مواد نوری به دست آورد.

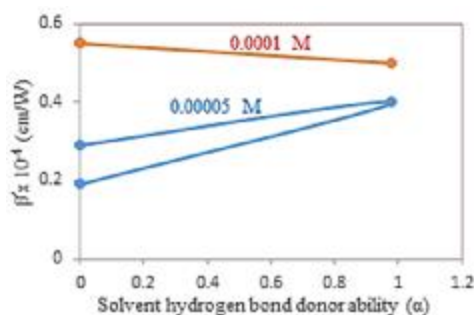
### بحث و نتیجه‌گیری

در این کار تجربی به منظور بررسی پاسخ نوری رنگینه‌ای از خانواده گروه آزو روش جاروب Z مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که رفتار نوری غیرخطی جذب اشباع و جذب اشباع معکوس رنگینه مورد مطالعه به شدت وابسته به غلظت و ویژگی‌های محیط احاطه‌کننده آن است. در غلظت‌های پایین بیشترین مقادیر ضرایب جذب غیرخطی در محیط‌هایی با دهنندگی قوی پیوند هیدروژنی و در غلظت‌های بالاتر، بیشترین مقادیر ضریب جذب غیرخطی دی متیل فراماید با گرایش نداشتن به دهنندگی پیوند هیدروژنی مشاهده گردید.

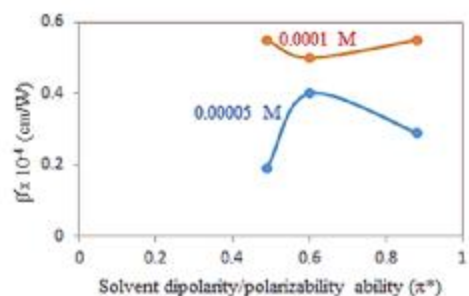
مطابق نتایج به دست آمده رفتار وارونه رنگینه مورد مطالعه در دو غلظت مختلف و در محیط‌هایی با پارامترهای قطبیتی متفاوت ناشی از برهم‌کنش متفاوت بین مولکول‌های رنگینه و مولکول‌های حلال و رنگینه است. در این حالت در غلظت‌های پایین برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های رنگینه و حلال و در غلظت‌های بالاتر برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های رنگینه، نقش مهمی در پاسخ نوری غیرخطی مواد نوری مورد مطالعه بازی می‌کند؛ بنابراین رنگینه مورد مطالعه با ویژگی‌های نوری جذب اشباع و جذب اشباع معکوس و مقادیر جذبی غیرخطی بالا و کنترل‌پذیر می‌توانند نقش مهمی در طراحی ابزار نوری داشته باشند.



(ف)



(ب)



(ج)

شکل ۴. تغییرات ضریب جذب غیرخطی به عنوان تابعی از پارامترهای قطبیت محیط

### References

[1] A. Mohammadi, M. Safarnejad, Synthesis, structural characterization and tautomeric properties of some novel bis-azo dyes derived from 5-arylidene-2,4-thiazolidinone, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 126 (2014) 105–111.  
 [2] K. Nejati, Z. Rezvani, B. Massoumi, Syntheses and investigation of thermal properties of copper complexes with azo-

containing Schiff-base dyes, *Dye. Pigment.* 75 (2007) 653–657.  
 [3] M.S. Zakerhamidi, S. Golghasemi Sorkhabi, A.N. Shamkhali, Polar and low polar solvents media effect on dipole moments of some diazo Sudan dyes, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 127 (2014) 340–348.  
 [4] D. Debnath, S. Roy, B.-H. Li, C.-H. Lin, T.K. Misra, Synthesis, structure and study of azo-hydrazone tautomeric equi-

- librium of 1,3-dimethyl-5-(arylo)-6-amino-uracil derivatives, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 140 (2015) 185–197.
- [5] Z. Rezvani, A.R. Abbasi, K. Nejati, M. Seyedahmadian, Syntheses, characterization and glass - forming properties of new bis[5-((4-ndodecyloxyphenyl) azo) -N-(4 nalkoxyphenyl) - salicylaldiminato] nickel (II) complex homologues, *Polyhedron*. 24 (2005) 1461–1470.
- [6] A. Mohammadi, H. Ghafoori, B. Ghalami-Chooabar, R. Rohinejad, Synthesis, solvatochromic properties and biological evaluation of some novel azo-hydrazone tautomeric dyes, *J. Mol. Liq.* 198 (2014) 44–50.
- [7] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd ed., VCH, New York.
- [8] M. Khadem Sadigh, M.S. Zakerhamidi, A.N. Shamkhali, B. Shaabani, N. Rad-Yousefnia, Investigation on environmental sensitivity characteristics of pyridine compounds with different position of N-atoms and various active functional groups, *J. Mol. Liq.* 275 (2019) 926–940.
- [9] M. Khadem Sadigh, M.S. Zakerhamidi, A.N. Shamkhali, E. Babaei, Photo-physical behaviors of various active forms of curcumin in polar and low polar environments, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 348 (2017) 188–198.
- [10] M. Khadem Sadigh, M.S. Zakerhamidi, S.M. SeyedAhmadian, M. Johari-Ahar, L. ZareHaghighi, Environment and solute-solvent interaction effects on photo-physical behaviors of Folic acid and Folinic acid drugs, *J. Mol. Struct.* 1125 (2016) 177–185.
- [11] M. Khadem Sadigh, M.S. Zakerhamidi, S.M. SeyedAhmadian, M. Johari-Ahar, L. ZareHaghighi, Environment effect on spectral and charge distribution characteristics of some drugs of folate derivatives, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 171 (2017) 10–17.
- [12] M. Khadem Sadigh, M. S. Zakerhamidi, Media polarity and concentration roles on the third order nonlinear behaviors of thiazine dyes, *Opt Laser Technol.* 100 (2018) 216–224.
- [13] M.J. Weber, D. Milam, W.L. Smith, Nonlinear refractive index of glasses and crystals, *Opt. Eng.* 17 (1978) 463–469.
- [14] M.J. Moran, C.Y. She, R.L. Carman, Interferometric measurements of nonlinear refractive-index coefficient relative to CS<sub>2</sub> in laser-system-related materials, *IEEE J. Quantum Electron* 11 (1975) 259–263.
- [15] S.R. Friberg, P.W. Smith, Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches, *IEEE J. Quantum Electron* 23 (1987) 2089–2094.
- [16] A. Owyong, Ellipse rotations studies in laser host materials, *IEEE J. Quantum Electron* 9 (1973) 1064–1069.
- [17] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, V. Stryland, Sensitivity measurement of optical nonlinearities using a single beam, *IEEE J. Quantum Electron* 26 (1990) 760–769.
- [18] E.W. Van Stryland, M. Sheik-Bahae, Z-scan measurements of optical nonlinearities, *Character. Tech. Tabulations Org. Nonlinear Mater.* (1998) 655–692.
- [19] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, V. Stryland, High-sensitivity, single-beam n<sub>2</sub> measurements, *Opt. Lett.* 14 (1989) 955–957.
- [20] A.A. Said, M. Sheik-Bahae, D.J. Hagan, T.H. Wei, J. Wang, J. Young, E.W. Van Stryland, Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, and ZnTe, *JOSA B* 9 (1992) 405–414.
- [21] P. Palfy-Muhoray, H.J. Yuan, L. Li, M.A. Lee, J.R. DeSalvo, T.H. Wei, M. Sheik-Bahae, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, Measurements of third order optical nonlinearities of nematic liquid crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 207 (1991) 291–305.

COPYRIGHTS



© 2022 by the authors. Licensee PNU, Tehran, Iran. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY4.0) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)