

بررسی کر غیرخطی مواد آلی رنگی با استفاده از روش جاروب Z

مطمعی، حمیده؛ جعفری، اکبر؛ نادرعلی، رحیم؛ احمد فخرالدین، الهه

گروه فیزیک دانشگاه ارومیه کیلومتر ۱۱ جاده نازلو صندوق پستی ۱۶۵

چکیده

در این مقاله، دو ماده آلی رنگی که به روش شیمیایی سنتز شده بودند مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. آزمایشات با استفاده از لیزر دیود پمپ پیوسته کار در طول موج ۵۳۲ نانومتر و توانهای ۱۶ mW و ۲۴ mW انجام شد. ضرایب جذب غیرخطی β و شکست غیرخطی n_2 با استفاده از داده‌های تجربی و نظری محاسبه شدند. نتایج حاصل نشان داد که مواد رنگی با ترکیب ۵و۲ دی کلرو آریل آزودار نسبت به مواد رنگی با ترکیب پارافیل آریل آزودار غیرخطیت بهتری از خود نشان می‌دهند و آستانه جذب دو فوتونی بالاتری دارند.

Optical Kerr nonlinearity investigation of organic dye materials by the Z-scan technique

Motiei, Hamideh; Jafari, Akbar; Naderali, Rahim; Ahmad Fakhraddin, Elahe

Department of Physics, University of Urmia, Urmia P.B.165,

Abstract

In this paper, two chemically synthesized organic dye materials have been studied. Experiments were performed using a continuous wave diode pump laser at 532 nm wavelength in two powers, 16 and 24 mW. The nonlinear absorption (β) and refraction (n_2) coefficients were calculated using theoretical fits and empirical data. The results demonstrate that 2-(2,5-Dichloro-phenylazo)-5,5-dimethyl-cyclohexane-1,3-dione display better nonlinearity and have a higher two-photon absorption threshold than 5,5-Dimethyl-2-tolylazo-cyclohexane-1,3-dione.

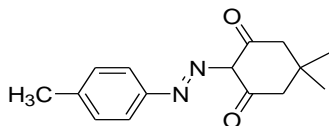
PACS No. ۳۲

جذب نور ماده رنگزا در محدوده ی مرئی بین ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر قرار می‌گیرد. شیمی رنگ آلی به واسطه‌ی اثر رنگ‌ها، پیشرفتهای گسترده‌ای در زمینه‌ی تکنولوژی رنگ و کاربردهای آن در ابزارآلات الکترونیکی، اپتیک خطی و غیرخطی، حسگرها و زیست پزشکی بدست آورده است [۱-۳]. مطالعه‌ی رفتار تتومریک [۴، ۵] و خواص نوری غیرخطی [۶] آزو رنگها بسیار متداول می‌باشند. غیرخطیت مرتبه ی سوم، جذب و شکست نوری غیرخطی این مواد محلول در حلال دی متیل فرم آمید (DMF) با استفاده از روش جاروب Z روزنه باز و روزنه بسته بررسی و تحلیل شده و پاسخهای نوری خطی این نمونه‌ها با استفاده از طیفسنجی UV- vis اندازه‌گیری گردید.

مقدمه

برخلاف اکثر ترکیبات آلی، مواد آلی رنگزا بیشتر مورد توجه شیمیدانان و فیزیکدانان بوده است. توانایی جذب نور، ویژگی خاص یک ماده رنگزا است که به سطوح انرژی حالت پایه و برانگیخته آن وابسته می‌باشد. انرژی مورد نیاز جهت تهییج الکترون برابر اختلاف انرژی حالت پایه و برانگیخته بوده و طبق رابطه بوز-اینشتین با فرکانس رابطه مستقیم و با طول موج رابطه عکس دارد $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$. طیف جذبی یک مولکول رنگزا، متشکل از نوارهای جذبی متعدد با شدت‌های مختلف است که با هم همپوشانی دارند. این جذب‌ها حاصل انتقال الکترونی از ترازهای انرژی مختلف می‌باشند.

(b)



5,5-Dimethyl-2-p-tolylazo-cyclohexane-1,3-dione

شکل ۲: (a) دیاگرام مولکولی نمونه I ترکیب ۲و ۵ دی کلرو آریل آزودار (b) دیاگرام مولکولی نمونه II ترکیب پارافیل آریل آزودار.

وقتی نمونه‌ها در معرض نور لیزر قرار گرفته و روی ریل متحرک شروع به حرکت می‌کنند، شدت پرتوی لیزر بر روی آشکارساز بواسطه ی پاسخ غیرخطی محیط مادی و بدلیل اثر کر ایجاد شده وابسته به شدت در مواد آلی تغییر خواهد کرد. منحنی‌های روزنه بسته جاروب Z (شکل‌های ۳ و ۴) وابستگی سیگنال پراکنده شده به شدت را به ازاء دو شدت مختلف برای هر دو نمونه نشان می‌دهند. شکل قله- دره به دنبال هم، حاکی از غیرخطیت منفی و ظهور پدیده خود-واکنونی می‌باشد. از آنجا که لیزر ما پیوسته کار است غیرخطیت مشاهده شده ممکن است علاوه بر اثرات کر غیرخطیتی، منشا گرمایی نیز داشته باشد که به شدت پرتو فرودی لیزر بستگی دارد. با مقایسه‌ی نمودارهای روش روزنه بسته جاروب Z متوجه میشویم که اختلاف قله- دره در منحنی‌های شکل ۳ مربوط به ترکیب ۲و ۵ دی کلرو آریل آزودار بیشتر از وقتی است که ماده ترکیب پارافیل آریل آزودار (شکل ۴) است و این به ترتیب به دلیل گروه کشنده و دهنده بودن کلر و متیل می‌باشد. نتایج نهایی از محاسبات که از تطابق بین داده‌های تجربی و فرمول نظری (رابطه (۲)) حاصل می‌شود، ایده غیرخطیت بیشتر ماده ۱ نسبت به ماده ۲ را اثبات می‌کند. اندازه ضریب شکست غیرخطی که از تغییر در عبور نرمالیزه ΔT_{p-v} و مکان قله و دره می‌توان تعیین کرد، از رابطه (۳) بدست می‌آید [۸].

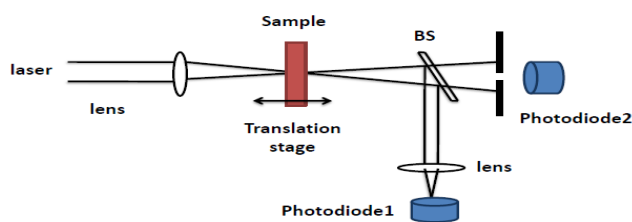
$$T(z) = 1 - \frac{bX}{(1+X^2)(9+X^2)} \quad (1)$$

$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v}}{0.406(1-S)^{0.25} kI \cdot L_{eff}} \quad (2)$$

در این رابطه $X = z/z_0$ ، $z_0 = \frac{k\omega_0^2}{2}$ طول پراکندگی رایلی می‌باشد که برابر ۲۰/۷ میلی متر می‌باشد و ω_0 پهنای پرتو در نقطه

۱ اندازه گیری های خواص نوری غیرخطی

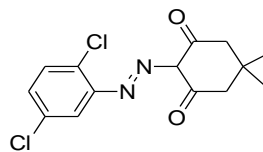
جذب و شکست نوری غیرخطی دو ماده آلی رنگی که فقط در نوع گروه استخلاف با هم فرق دارند به ترتیب با استفاده از روش جاروب Z روزنه باز و روزنه بسته، بررسی و تحلیل شده است [۷، ۸]. حلال این دو نمونه DMF می‌باشد. نمونه‌ها در یک سلول کوارتز با ضخامت ۶/۸۹ میلی متر ریخته می‌شود. از یک لیزر Nd-YAG با طول موج ۵۳۲ نانومتر و شکل فضایی گوسین استفاده کردیم. جهت انتشار پرتو لیزر را محور Z انتخاب کردیم تا نمونه در این راستا حرکت کند. طرح شماتیک از چیدمان آزمایشگاهی جاروب Z در شکل ۱ نشان داده شده است. در این شکل BS شکافنده پرتو است، یک عدسی محدب با فاصله ی کانونی ۱۰ سانتی متر به منظور کانونی کردن پرتو لیزر استفاده کردیم. آشکارساز بدون روزنه، جذب وابسته به شدت (جذب غیرخطی) را اندازه گیری می‌کند و آشکارساز ۲ با روزنه، میزان عبور پرتو از روزنه (شکست غیرخطی) را اندازه گیری می‌کند.



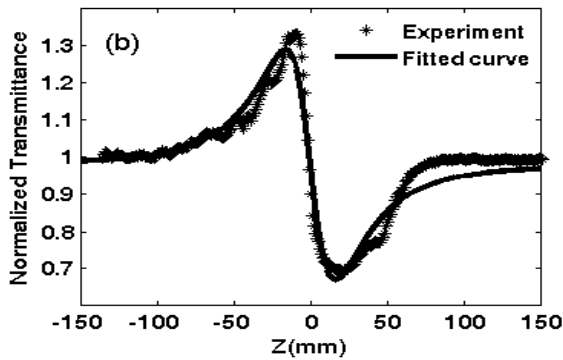
شکل ۱: طرح شماتیک از چیدمان آزمایشگاهی جاروب Z

برای بررسی مطالعات غیرخطی، دو نوع ماده آلی رنگی با نام‌های شیمیایی به ترتیب 2-(2,5-Dichloro-phenylazo)-5,5-dimethyl-cyclohexane-1,3-dione (نمونه I) به اختصار ترکیب ۲و ۵ دی کلرو آریل آزودار و 5,5-Dimethyl-2-tolylazo-cyclohexane-1,3-dione (نمونه II) به اختصار ترکیب پارافیل آریل آزودار، انتخاب شدند. دیاگرام مولکولی آنها به ترتیب در شکل‌های ۲-a و ۲-b نشان داده شده است.

(a)

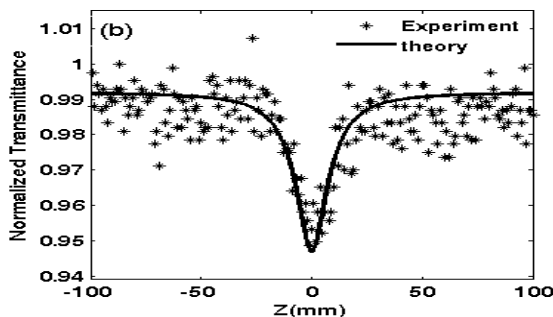
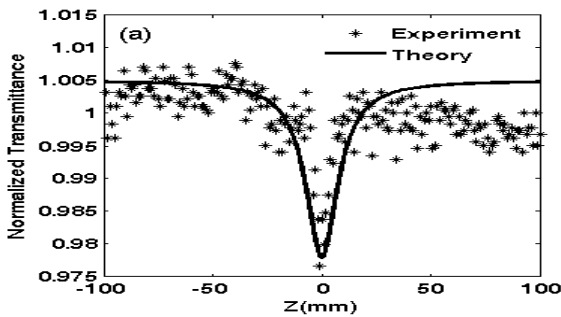


2-(2,5-Dichloro-phenylazo)-5,5-dimethyl-cyclohexane-1,3-dione



شکل ۴: منحنی‌های روزنه بسته جاروب Z مربوط به نمونه II (a) با شدت ورودی لیزر $۴۷/۶۶ \text{ kW/m}^2$ و (b) با شدت ورودی لیزر $۷۱/۹۸ \text{ kW/m}^2$.

شکلهای a-۵ و b-۵ نیز جذب غیرخطی این دو ماده را نشان می‌دهند. با تجزیه و تحلیل مقادیر ضریب جذب غیرخطی و نیز از روی منحنی‌های روزنه باز مشاهده می‌کنیم که برای هر نمونه فقط در یک شدت جذب دو فوتونی اتفاق می‌افتد و شدت آستانه جذب دو فوتونی ترکیب ۵۲ دی کلرو آریل آزودار نسبت به ترکیب پارافیل آریل آزودار بالاتر است. با افزایش شدت ورودی از این مقدار مشاهده کردیم که جذب غیرخطی به طور کامل از بین می‌رود.

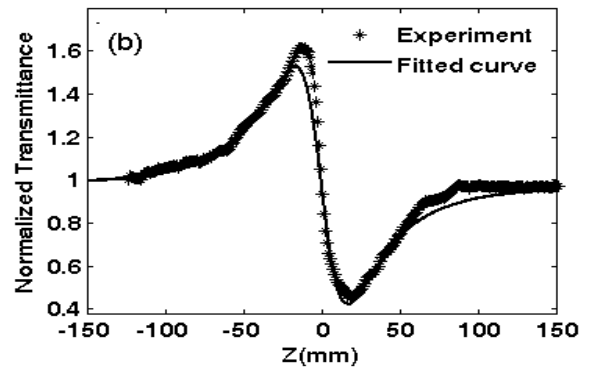
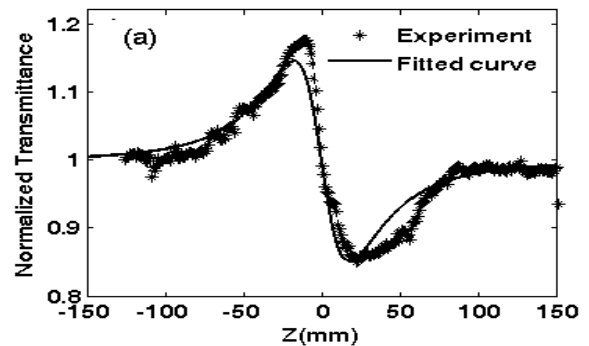


شکل ۵: منحنی‌های روزنه باز جاروب Z مربوط به (a) ترکیب ۵۲ دی کلرو آریل آزودار با شدت ورودی لیزر $۷۱/۹۸ \text{ kW/m}^2$ و (b) ترکیب پارافیل آریل آزودار با شدت ورودی لیزر $۴۷/۶۶ \text{ kW/m}^2$.

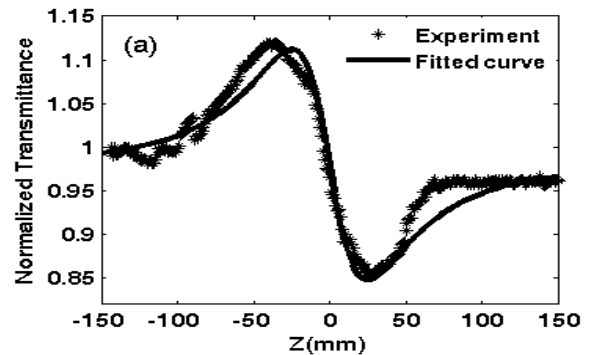
ی کانون است، $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ بردار موج است (λ طول موج لیزر می‌باشد)، I_0 شدت پرتو لیزر در کانون ($Z=0$)، ضخامت موثر نمونه، $L_{eff} = \frac{1-e^{-\alpha L}}{\alpha}$ ضریب جذب خطی نمونه‌ها و S گذار خطی روزنه است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود،

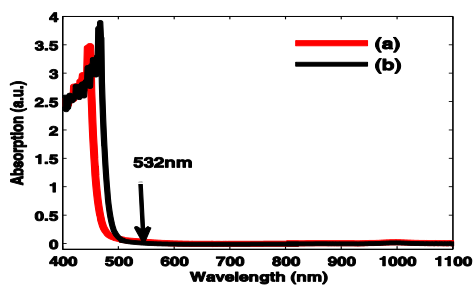
$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{\omega_a^2}\right) \quad (۳)$$

r_a و ω_a به ترتیب شعاع روزنه و شعاع پرتو در روزنه هستند.



شکل ۳: منحنی‌های روزنه بسته جاروب Z مربوط به نمونه I (a) با شدت ورودی لیزر $۷۱/۹۸ \text{ kW/m}^2$ و (b) با شدت ورودی لیزر $۴۷/۶۶ \text{ kW/m}^2$.





شکل ۶: طیف جذبی نمونه (a) ترکیب آوه دی کلرو آریل آزودار و نمونه (b) ترکیب پارافیل آریل آزودار.

نتیجه گیری

در این مقاله، خواص نوری غیرخطی مرتبه ۳ دو نمونه آلی رنگی را ارائه کردیم. نمونه‌ها در حلال DMF به طور کامل حل شدند و با استفاده از روشهای روزنه باز و روزنه بسته ی تکنیک جاروب Z و استفاده از لیزر Nd-YAG پیوسته کار با طول موج ۵۳۲ نانومتر مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. مقادیر ضریب شکست غیرخطی در هر دو نمونه محلول از مرتبه ی $10^{-11} \text{ m}^2/\text{w}$ بدست آمدند. منحنی های ضریب شکست به شکل ابتدا قله و سپس دره دلالت بر منفی بودن ضریب شکست غیرخطی و ظهور اثر خود واکانونی هستند که در هر دو نمونه مشاهده گردید. از این مواد آلی رنگی در ابزارآلات الکترونیکی، اپتیک خطی و غیرخطی، حسگرها و زیست پزشکی بدست آورده است. مطالعه ی رفتار تتومریک و خواص نوری غیرخطی آزو رنگها بسیار متداول می باشد.

مرجع‌ها

- [1] H. Zollinger, "Color Chemistry, Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments", 3rd edition, Wiley VCH, Weinheim, (2003), 413-537.
- [2] P. Gregory, "High-technology Applications of Organic Colorants", Plenum press, New York, (1991), 27-52.
- [3] G. Viscardi and et al. "Structural characterization of nitrazine yellow by NMR spectroscopy", *Dyes Pigments*, (2003), 57- 87.
- [4] Nader Noroozi Pesyan, "Tautomeric behaviour and isotopic multiplets in the ^{13}C ", *Magn. Reson. Chem.* **47**, (2009), 953-958.
- [5] N. Noroozi, H. Rashidnejad. "Isotopic splitting patterns in the (13) C NMR spectra of some partially", *Magn. Reson. Chem.* **54** (2016), 358.
- [6] R. Naderali, A. Jafari & H. Motiei, "Nonlinear optical properties of carboxymethyl starch nanocomposite by Z-scan technique using a Nd-YAG laser", *Appl. Phys. B* **120**, (2015), 681-687.
- [7] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, "High-sensitivity, single-beam n_2 measurements", *Opt. Lett.* **14**, (1989) 955.
- [8] M. Sheik-Bahae and A. A. Said, Wei, Tai-Huei, et al., "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam", *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, (1990) 760.
- [9] F.Z. Henari, W.J. Blau and et al., "Third-order optical non-linearity in Zn (II) complexes of 5, 10, 15, 20-tetraarylethynyl-substituted porphyrins", *Chem. Phys. Let* **267** (1997) 229-233.

تغییرات نرمال در شدت عبور با استفاده از رابطه ی زیر قابل محاسبه است [۹].

$$\Delta T(z) \approx \frac{\beta I_0 L_{eff}}{2\sqrt{2}} \frac{1}{(1+X^2)} \quad (4)$$

که $\Delta T(z)$ عبور نرمال برای نمونه در Z است. مقادیر محاسبه شده ی ضریب شکست غیرخطی که از تغییر در مقادیر فاز و اختلاف فاصله قله-دره ΔT_{p-v} از رابطه (۲) حاصل می شوند و مقادیر اندازه گیری شده ی ضرایب جذب با استفاده از رابطه ی (۴) و نرم افزار مطلب و از تطابق بین داده های تجربی و نظری بدست آمد در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: مقادیر ضرایب نوری غیرخطی مرتبه ی سوم این دو نمونه محلول در حلال DMF در دو شدت مختلف.		
I_0 (w/m ²)	$47/66 \times 10^3$	$71/98 \times 10^3$
a برای $n_2 (\times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{w})$	۲۲/۱۹	۴۶/۰۲
b برای $n_2 (\times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{w})$	۱۷/۶۷	۲۸/۰۲
a برای $\beta (\times 10^{-4} \text{ m/w})$	—	۱/۵۲
b برای $\beta (\times 10^{-4} \text{ m/w})$	۴/۰۷۹	—

۲ اندازه گیری ضریب جذب خطی

جذب خطی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف سنجی UV-vis اندازه گیری شده است. مقادیر جذب نمونه‌ها در طول موج ۵۳۲ نانومتر که متناسب با طول موج لیزر آزمایش است، به ترتیب برابر ۰/۰۲۳ و ۰/۰۵۰ می باشند و ضریب جذب خطی از رابطه زیر بدست می آید که به ترتیب $0/114 \text{ cm}^{-1}$ و $0/053 \text{ cm}^{-1}$ می باشند.

$$\alpha = -\frac{1}{L} \ln T \quad (5)$$

که در این رابطه L ضخامت سلول دستگاه است که برابر ۱ سانتی متر می باشد و T میزان عبور نور است. همانطوریکه در شکل ۶ نشان داده شده است. از آنجا که طیف جذبی خطی بیشتر به رنگینه حل شده در این دو ماده وابسته است که یکسان می باشد، طیف جذب خطی دو نمونه آلی رنگی، تفاوت زیادی با هم ندارند. تفاوت این مواد در نوع استخلاف دهندگی و کشندگی گروه فوق است که تاثیری در طیف جذبی ندارد.