



بیست و هفتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و سیزدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.
۱۴-۱۶ بهمن ۱۳۹۹



کد مقاله : ۴-۱۱۹۱-۱۰-A

اثر محیط های الکلی بر روی رفتار نوری غیرخطی رنگینه های تiazine با ساختار مولکولی متفاوت

مهسا خادم صدیق

مهندسی اپتیک و لیزر، دانشگاه بناب، بناب، ایران

mahsa.sadigh@yahoo.com

چکیده -هدف از این کار تجربی بررسی پاسخ نوری غیر خطی مولکولی تحت تاثیر محیط های الکلی با پارامترهای قطبیت متفاوت می باشد. به همین منظور دو روش طیف سنجی و تئوری تابع چگالی (DFT) مورد استفاده قرار گرفت. مطابق نتایج بدست آمده ساختار مولکولی و ویژگی های محیط احاطه کننده مولکولی به عنوان دو پارامتر مهم در پاسخ نوری غیرخطی رنگینه های تiazine بازی می کنند. در این حالت محیط های الکلی با توانایی دهنده پیوند هیدروژنی قوی با مولکول های رنگینه منجر به افزایش مقادیر فراقطبش پذیری مولکولی می شوند.

کلید واژه- پیوند هیدروژنی، تiazine، فراقطبش پذیری.

The Effect of Alcoholic Environments on the Nonlinear Optical Behavior of Thiazine Dyes with Different Molecular Structures

Mahsa Khadem Sadigh

Department of Laser and Optical Engineering, University of Bonab, Bonab, Iran

mahsa.sadigh@yahoo.com

Abstract- The aim of this experimental work is investigation of molecular nonlinear optical response under the influence of alcoholic environments with different polarity parameters. For this reason, spectroscopy technique and density functional theory (DFT) were used. According to the obtained results, molecular structure and characteristics of the surrounding molecular environment play important roles on the nonlinear optical responses of thiazine dyes. In this case, alcoholic environments with high hydrogen bond donor ability lead to increasing of molecular first order hyperpolarizability values.

Keywords: Hydrogen Bond, Hyperpolarizability, Thiazine.



بیست و هفتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و سیزدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.
۱۴-۱۶ بهمن ۱۳۹۹

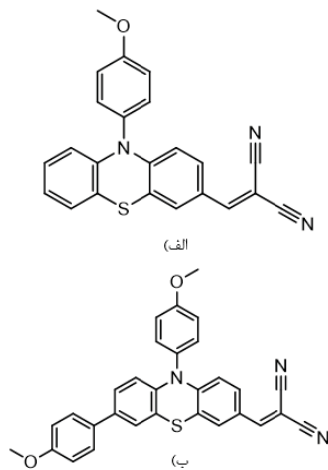


ممکن است اثرات متفاوت تیدرپاسخ نوری غیرخطی مشاهده گردد.

از آنجایی که بیشتر فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی در حالت محلول صورت می گیرد. در اینصورت، حلال به عنوان محیطی که فرایندهای مختلف در آن رخ می دهد، می تواند نقش مهمی را در پاسخ نوری مواد ایفا کند [۴-۶]. بنابراین انتخاب حلال مناسب با پارامترهای قطبیت متفاوت می تواند عاملی تعیین کننده در رفتار نوری غیرخطی مواد باشد. هدف از این کار تجربی بررسی پاسخ نوری غیرخطی رنگینه های گروه تیزین تحت تاثیر محیط های مختلف الکلی می باشد.

مواد و روش ها

در این کار تجربی دو رنگینه از خانواده رنگینه تیزین با ساختار شیمیایی مطابق با شکل ۱ مورد بررسی و مطالعه قرار می گیرد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگینه های مورد مطالعه

مقدمه

هنگام اندرکنش نور با ماده، وابسته به ویژگی های نور فرودی پدیده های متعدد فیزیکی اتفاق می افتد که در چهارچوب اپتیک خطی قرار نمی گیرند. به دلیل عدم دسترسی به منابع نوری پرشدت تا مدتها بررسی کامل این پدیده ها بطور تجربی امکان پذیر نبود. با اختراع لیزر در سال ۱۹۶۰ و دسترسی به منابع نوری پرشدت، اولین آزمایش تجربی برای بررسی پدیده های نوری غیرخطی صورت گرفت. پس از آن تاکنون پدیده های نوری غیرخطی متفاوتی به دلیل اهمیت آنها در زمینه های مختلف علمی مورد بررسی و آزمایش قرار گرفته است.

امروزه تلاش ها نیز برای سنتز گروه های مختلفی از مواد با پایداری بالا و پاسخ نوری غیرخطی بزرگ همچنان ادامه دارد. در این میان مواد آلیبا روش سنتز آسان، پاسخ نوری غیرخطی بزرگ و پایداری بالا می توانند گزینه مناسبی برای مطالعه پدیده های نوری غیرخطی در نظر گرفته شوند. در این میان رنگینه های گروه تیزین با ویژگی های ساختاری منحصر به فرد نقش مهمی در پزشکی و طراحی سنسورها [۱-۳] بازی می کنند.

با توجه به اهمیت و کاربرد گسترده مواد نوری، بررسی پارامترهای تاثیرگذار بر روی پاسخ نوری می تواند به عنوان قدمی موثر برای بهبود عملکرد آنها در فرایندهای مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی در نظر گرفته شود. علاوه بر وجود گروه های مختلف فعال در ساختار شیمیایی یک ماده نوری، ویژگی های محیط احاطه کننده نیز می تواند به عنوان یکی از پارامتری تاثیر گذار تلقی شود. بنابراین وابسته به غلظت و ساختار ماده مورد نظر

جدول ۱: پارامترهای $\Delta\mu$ ، μ_{eg} ، U_{eg} و β اندازه گیری شده برای رنگینه های تیازین الف و ب (شکل ۱) در سیستم esu

حلال	$\Delta\mu$	μ_{eg} $\times 10^{-18}$	U_{eg}	β $\times 10^{-29}$
رنگینه الف				
متانول	۱۱/۹۸	۵/۴۵	۲۲۴۲۱/۵۲	۲/۶۹
پروپانول	۱۱/۸۵	۴/۶۸	۲۲۱۷۲/۹۵	۲/۰۱
بوتانول	۱۱/۸۱	۳/۸۰	۲۲۱۷۲/۹۵	۱/۳۲
رنگینه ب				
متانول	۱۲/۷۹	۵/۱۶	۲۰۵۳۳/۸۸	۳/۰۷
پروپانول	۱۲/۶۹	۴/۱۳	۲۰۲۴۲/۹۱	۲/۰۱
بوتانول	۱۲/۶۶	۳/۹۸	۲۰۲۰۲/۰۲	۱/۸۷

حال با استفاده از پارامترهای بدست آمده می توان با استفاده از رابطه (۱) پارامتر فراقطبش پذیری مرتبه اول در محیط های حلالی مختلف برای دو رنگینه با ساختار مولکولی متفاوت را بدست آورد.

مطابق نتایج بدست آمده در جدول ۱ محیط احاطه کننده مولکولی نقش مهمی در پاسخ غیرخطی مولکولی رنگینه های مورد مطالعه بازی می کند.

جهت مطالعه اثر هر یک از محیط های الکی بر روی مقادیر پذیرفتاری غیرخطی بدست آمده مدل کاملت - تافت مورد مطالعه قرار می گیرد [۸-۹]. مطابق این مدل، محیط احاطه کننده مولکول های رنگینه متفاوت بخاطر برهم کنش های متفاوت بین مولکولی از یک حلالی به حلال دیگر مقادیر پذیرفتاری نوری را تحت تاثیر قرار می دهد. برای بررسی دقیق تر، مقادیر فراقطبش پذیری مرتبه اول بر حسب پارامترهای قطبیت کاملت- تافت حلال های مورد استفاده رسم می گردند.

برای تهیه نمونه های مورد مطالعه ابتدا محلول هایی از رنگینه های تیازین با غلظت ۵/۰۰۰۰ مولار در حلال های متانول، پروپانول و بوتانول تهیه می شود.

سپس جهت اندازه گیری پارامتر فراقطبش پذیری مرتبه اول نمونه های مورد مطالعه از روش طیف سنج جذبی (Shimadzu UV-2450 Scan Spectrophotometer) و تئوری تابع چگالی (DFT) استفاده می شود.

نتایج و بحث

در این قسمت رفتار نوری غیر خطی مرتبه اول دو گروه از رنگینه های تیازین در سطح میکروسکوپی در محیط های حلالی مختلف مورد بررسی و مطالعه قرار می گیرد. بدین ترتیب با بهره گیری از مدل دو ترازی [Youdar] پارامتر فراقطبش پذیری مرتبه اول (β) دو رنگینه مورد مطالعه در محیط های مختلف بدست آمد. مطابق مدل Oudar، پارامتر فراقطبش پذیری مولکولی رابطه مستقیم با ممان دوقطبی گذار μ_{eg} و اختلاف ممان دوقطبی بین حالت پایه و تحریکی $\Delta\mu$ و رابطه عکس با انرژی گذار از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته U_{eg} دارد (رابطه (۱)).

$$\beta = \frac{3\mu_{eg}^2 \Delta\mu}{2h^2 c^2 U_{eg}^2} \quad (1)$$

بدین ترتیب برای محاسبه پارامترهای $\Delta\mu$ از تئوری DFT و جهت محاسبه پارامتر μ_{eg} و U_{eg} می توان از روش طیف سنجی بهره جست. نتایج بدست آمده در جدول (۱) نشان داده شده است. البته باید توجه داشت که ممان دوقطبی گذار مطابق با رابطه (۲) به پارامتر قدرت نوسانگر (oscillator strength) مربوط می شود.

$$\mu_{eg}^2 = \frac{3he^2}{8\pi^2 mc} \times \frac{f}{U_{eg}} \quad (2)$$

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon(\nu) d\nu$$

هیدروژنی قوی با مولکول های رنگینه منجر به افزایش مقادیر فراقطبش پذیری مولکولی می شوند.

مرجع ها

[1] M. Khadem Sadigh, M.S. Zakerhamidi, "Media polarity and concentration roles on the third order nonlinear behaviors of thiazine dyes", Opt. Laser. Techno., Vol.100, pp. 216-224, 2018.

[2] Ana-Maria Udrea, Speranta Avram, Simona Nistorescu, Mihail-Lucian Pascu, Mihaela OanaRomanitan, "Laser irradiated phenothiazines: New potential treatment for COVID-19 explored by molecular docking", J. Photochem. Photobiol. B., Vol. 211, pp. 11997, 2020.

[3] W. Chen, G. Li, C. Chen, J. Sheng, L. Yang, "Aggregation-enhanced emission enables phenothiazine coumarin as a robust ratiometric fluorescent for rapid and selective detection of HClO", Spectrochim. Acta A, Vol. 228, PP. 117724, 2020.

[4] M. Khadem Sadigh, M.S. Zakerhamidi, S.M. Seyed Ahmadian, 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., Vol.1125, pp. 177-185, 2016.

[5] 2. M. Khadem Sadigh, M.S. Zakerhamidi, "Third order nonlinear responses of Basic Blue 55 molecules in polar solvents", Optik., Vol. 130, pp. 743-749, 2017.

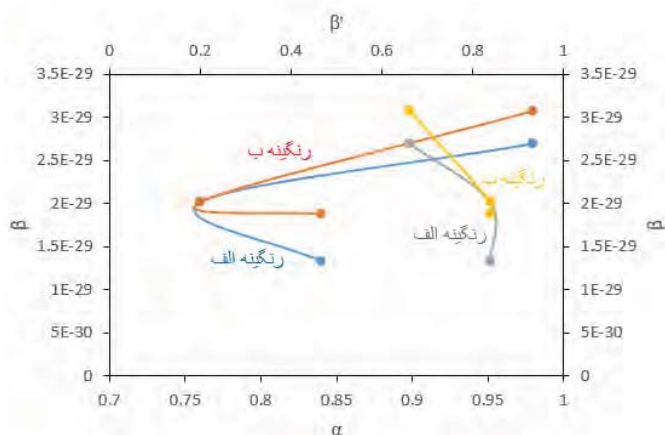
[6] 13. M. Khadem Sadigh, M. S. Zakerhamidi, A. N. Shamkhali, B. Shaabani, N. Rad-Yousefnia, "Investigation on environmental sensitivity characteristics of pyridine compounds with different position of N-atoms and various active functional groups", J. Mol. Liq., Vol. 275, PP.926-940,2019.

[7] J.L. Oudar, D.S. Chemla, "Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment", J. Chem. Phys., Vol. 66, PP. 2664, 1977.

[8] 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., Vol. 348, pp. 188-198, 2017.

[9] M. Khadem Sadigh, M.S. Zakerhamidi, S.M. Seyed Ahmadian, M. Johari-Ahar, L. ZareHaghighi, "Environment effect on spectral and charge distribution characteristics of some drugs of folate derivatives", Spectrochim. Acta A, Vol.171, PP. 20-17, 2017.

در این حالت پارامتر β' و α به ترتیب نشان دهنده توانایی محیط های حلالی برای گیرندگی و دهندگی پیوند هیدروژنی با مولکول های رنگینه های مورد مطالعه می باشند.



شکل ۲: اثر توانایی دهندگی و گیرندگی پیوند هیدروژنی بر روی مقادیر فراقطبش پذیری مرتبه اول.

(رنگ های آبی و قرمز: تغییرات فراقطبش پذیری مرتبه اول β بر حسب پارامتر توانایی حلال در دهندگی پیوند هیدروژنی α

رنگ های طوسی و نارنجی: تغییرات فراقطبش پذیری مرتبه اول β بر حسب پارامتر توانایی حلال در گیرندگی پیوند هیدروژنی β')

مطابق شکل ۲، محیط های حلالی با دهندگی قوی پیوند هیدروژنی مانند متانول منجر به افزایش مقادیر فراقطبش پذیری مولکولی و محیط هایی با توانایی قوی گیرندگی پیوند هیدروژنی منجر به کاهش پارامتر فراقطبش پذیری مرتبه اول می شوند. به علاوه تفاوت در مقادیر بدست آمده برای پارامتر فراقطبش پذیری در دو رنگینه مربوط به تفاوت در گروه های فعال در ساختار مولکولی می باشد.

نتیجه گیری

مطابق نتایج بدست آمده ساختار مولکولی و ویژگی های محیط اطراف کننده مولکولی به عنوان دو پارامتر مهم در پاسخ نوری غیرخطی رنگینه های تیازین بازی می کنند. در این حالت محیط های الکلی با توانایی دهندگی پیوند