بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه خوارزمی،
تهران، ایران.
۱۶-۱۵ بهمن ۱۳۹۸

اثر محیط احاطه کننده مولکول بر روی قطبش پذیری خطی و فرا قطبش پذیری مرتبه اول و دوم رنگینه ای از گروه آزو در دو فرم فضایی مختلف

مهسا خادم صدیق

مهندسی اپتیک و لیزر، دانشگاه بناب، بناب، ایران

mahsa.sadigh@yahoo.com

چکیده – در این پژوهش، ویژگی های نوری خطی و غیر خطی میکروسکوپی رنگینه ای از خانواده آزو در دو فرم فضایی مختلف در محیط هایی با ثابت دی الکتریک متفاوت بررسی شد. به همین منظور، روش طیف سنجی و تئوری تابع چگالی (DFT) مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان میدهند که پاسخ نوری خطی و غیر خطی مولکولی وابسته به ساختار، فرم فضایی مولکول مورد مطالعه و ویژگی های محیط احاطه کننده آن می باشد. بطوریکه بیشترین قطبش پذیری خطی و فراقطبش پذیری مرتبــه اول و دوم در فرم فضایی آزو و در محیط حلالی دی متیل سولفوکسید با بالاترین پارامتر ثابت دی الکتریک مشاهده گردیدکه ناشی از تفــاوت در شدت برهم کنش های بین مولکولی می باشد. بنابراین با انتخاب مناسب محیط احاطه کننده مولکول مورد مطالعه می توان پاسخ نوری خطی و غیرخطی آن را افزایش داد.

کلید واژه- آزو، فراقطبش پذیری مرتبه اول، فراقطبش پذیری مرتبه دوم، قطبش پذیری خطی.

The molecular surrounding environment effect on the linear polarizability and first and second order hyperpolarizability of a azo dye in two different forms

Mahsa Khadem Sadigh

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

Abstract- In this research, microscopic linear and nonlinear optical properties of an azo dye in two different forms in solvent environments with different dielectric constant was investigated. For this reason, both DFT and spectroscopic methods have been used. The results indicate that molecular linear and nonlinear optical properties depend highly on the molecular structure and the properties of molecular surrounding environment. In this case, the maximum linear polarizability and first and second order hyperpolarizability were observed in azo form of molecule in DMSO with high dielectric constant. Therefore, by proper selection of molecular surrounding environment, it is possible to **increase** its linear and nonlinear optical properties.

Keywords: Azo, First order hyperpolarizability, Linear Polarizability, Second order hyperpolarizability.

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-07]

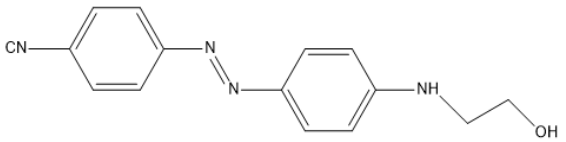
مقدمه

آزو بنزن ها ترکیباتی شامل دو حلقه فنیل می باشند که به واسطه پیوند دوگانه N=N بهم متصل می شوند. این گروه از مواد با ویژگی های منحصر به فرد کاربردهای گسترده ای در صنایع غذایی، دارویی و رنگرزی دارند. علاوه بر کاربردهای ذکر شده، رنگینه های آزو با ویژگی های ساختاری برجسته، نقش مهمی در طراحی ادوات اپتیکی و فوتونیکی ایفا می کنند [۲-۱].

عملکرد این گروه از رنگینه ها شدیدا وابسته به حضور گروههای فعال در ساختار مولکولی و ویژگی های محیط احاطه کننده آنها می باشد. بطوریکه با تغییر ویژگی های محیط احاطه کننده مولکول، احتمال یافت مولکول مورد مطالعه در شکل های فضایی مختلف و با جمعیتی متفاوت افزایش می یابد. عملکرد متفاوت هر یک از این ساختارهای فضایی در فرایندهای مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوزیکی در طی سالهای اخیر توجه محققین زیادی را برای سنتز گروهای مختلفی از مواد آلی به خود جلب نموده است. علیرغم فعالیت های علمی گسترده در این زمینه، تلاش ها برای طراحی و سنتز گروه های خاصی ار مواد با ویژگی های نوری منحصر به فرد به منظور کاربرد آنها در ادوات اپتیکی و فوتونیکی ادامه دارد. بررسی ویژگی های نوری مواد آلی معمولا در محیط های جامد مثل سیستم های پلیمری و یا در محیط های مایع مانند محیط های حلالی صورت می گیرد. در این حالت، برهم کنش های متفاوت بین مولکولی ممکن است منجر به بروز رفتارهای متفاوت نوری شود [۳] . در این پژوهش، با بهره گیری از روش هایی ساده به بررسی اثرات محیط های حلالی با ثابت دی الکتریک متفاوت بر روی قطبش پذیری خطی و فراقطبش پذیری مرتبه اول و دوم نمونه های مورد مطالعه در دو فرم فضایی آزو و هیدرآزو خواهیم پرداخت. به همین منظور از روش های طیف سنجی و تئوری تابع چگالی (DFT) استفاده خواهد شد.

مواد و روش ها

در این پژوهش، رنگینه ای با گروه عاملی N=N متعلق به رنگینه های گروه آزو مطابق با ساختار شیمیایی نشان داده شده در شکل ۱، مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت.



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگینه مورد مطالعه

به همین منظور محلول هایی با غلظت ۰/۰۰۰۰۵ مولار از رنگینه فوق در حلال های دی متیل سولفوکسید، دی متیل فرمامید، اتانول ، پروپانول، دی کلرومتان و سیکلوهگزان به ترتیب با ثوابت دی الکتریک ۴۶/۶۸، ۳۸، ۲۴/۵، ۱۹/۹۲، ۹۳/ ۸ و ۰۲/ ۲ تهیه شد. در این حالت، دستگاه طیف سنج جذبی (Shimadzu UV-2450 Scan Spectrophotometer) و تئوری تابع چگالی (DFT) برای محاسبه پارامترهای قطبش پذیری خطی و فراقطبش پذیری مرتبه اول و دوم نمونه های مورد نظر در محیط هایی با ثابت دی الکتریک متفاوت استفاده شد.

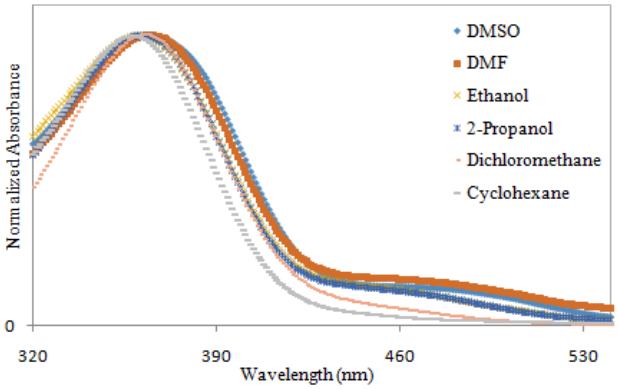
نتایج و بحث

در این قسمت به بررسی رفتار نوری خطی و غیرخطی دو فرم فضایی مختلف نمونه مورد مطالعه در سطح مولکولی در سه گروه مختلف از محیط هایی با ثابت دی الکتریک بالا مانند دی متیل سولفوکسید، دی متیل فرمامید، ثابت دی الکتریک میانی مانند محیط های الکلی (اتانول و پروپانول) و محیط های با ثابت دی الکتریک پایین مانند دی کلرومتان و سیکلوهگزان می پردازیم. همانطوریکه در شکل ۲ نشان داده شده است طیف جذبی حاصل دارای دو پیک جذبی مربوط به دو فرم فضایی آزو و هیدرآزو می

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-07]

باشد که با تغییر ماهیت محیط احاطه کننده مولکول تمایل به جابجایی ماکزیمم طول موج جذبی دو فرم فضایی آزو و هیدرآزو به سمت طول موج های بلندتر را دارد.



شکل ۲: طیف جذبی نمونه مورد مطالعه در محیط های مختلف

این رفتار طیفی مربوط به ماهیت و شدت برهمکنش بین مولکول مورد مطالعه و محیط اطراف آن می باشد. بنابراین نتایج بدست آمده از طیف سنجی به عنوان ابزاری قدرتمند برای مطالعه رفتار نوری خطی و غیرخطی مولکول مورد مطالعه خواهد بود. بنابراین در مولکول های آلی با گروههای دهنده و گیرنده قوی الکترون با تحریک موبکول انتقال بار رخ می دهد. از اینرو، مولفه غالب قطبش پذیری به عنوان α_{xx} یا α_{CT} (انتقال بار در امتداد محور بلند مولکول) خواهد بود و با استفاده از رابطه زیر و تقریب مدل دو ترازی محاسبه می گردد [۴-۵] :

$$\alpha_{CT} = 2\frac{\mu_{eg}^2 \lambda_{eg}}{hc} \qquad (۱)$$

نتایج بدست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است. که در این رابطه μ_{eg}، λ_{eg}، h و c به ترتیب نشان دهنده ممان دوقطبی گذار، طول موج جذبی، ثابت پلانگ و سرعت نور در خلا هستند. در این حالت مقادیر ممان دوقطبی گذار با استفاده از مقادیر بدست آمده از پارامتر قدرت نوسانگر (*f*) مطابق با رابطه (۲) بدست می آید.

$$\mu_{eg}^2 = \frac{3he^2}{8\pi^2 mc} \times \frac{f}{\upsilon_{eg}} \qquad (۲)$$

بدست می آید و مقادیر آن برای فرم آزو با افزایش ثابت دی الکتریک محیط احاطه کننده مولکول (جدول ۱) برابر با ۶/۲۷۱، ۶/۲۲۲، ۶/۳۶۹، ۶/۵۰۸، ۷/۸۴۶ و ۷/۰۶۰ و برای فرم هیدرآزو برابر با ۰/۹۲۵، ۰/۸۱۸، ۰/۱۹۵، ۰/۱۸۷ و ۰/۶۱۱ (esu) است. مطابق نتایج بدست آمده در جدول ۲، نمونه های تهیه شده در فرم آزو داری مقادیر قطبش پذیری خطی بزرگتری نسبت به فرم هیدرآزو می باشند.

جدول ۲: مقادیر بدست آمده برای قطبش پذیری خطی و فراقطبش پذیری مرتبه اول و دوم (esu)

Solvent name	$\alpha \times 10^{-23}$	$\beta \times 10^{-30}$	$\gamma \times 10^{-34}$
Azo Form			
DMSO	1.475	8.251	0.987
DMF	1.446	8.057	0.960
Ethanol	1.492	8.189	0.961
2-Propanol	1.558	8.549	1.003
Dichloromethane	2.251	12.247	1.425
Cyclohexane	1.801	9.630	1.101
Hydrazone form			
DMSO	0.042	0.345	0.060
DMF	0.032	0.263	0.045
Ethanol	0.001	0.014	0.002
2-Propanol	0.001	0.013	0.002
Dichloromethane	0.017	0.134	0.022

بطوریکه در رابطه (۲) m و e به ترتیب نشان دهنده جرم الکترون و ϑ_{eg} نشان دهنده فرکانس گذار از حالت پایه به تحریکی می باشد. بعلاوه این مقادیر در محیط هایی با قطبیت بالا (ε ≥۳۸) با افزایش ثابت دی الکتریک محیط احاطه کننده مولکول در هر دو فرم آزو و هیدرآزو افزایش

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-07]

و در محیط هایی با ثابت دی الکتریک ۲۴/۵≤ ε این روند نزولی است که ناشی از برهم کنش متفاوت بین مولکولی با تغییر ثابت دی الکتریک محیط می باشد. نتایج بدست آمده توسط مدل دوترازی Oudar نیز نشان میدهد [۴]که فراقطبش پذیری استاتیک مرتبه اول مولکولی مطابق رابطه زیر متناسب با ممان دو قطبی گذار (μ_{eg}) و اختلاف ممان دوقطبی ($\Delta\mu_{eg}$) بین حالت پایه و تحریکی می باشد [۵].

$$\beta = \frac{3\mu_{eg}^2 \Delta\mu}{2h^2c^2\upsilon_{eg}^2} \qquad (۳)$$

در این حالت اختلاف بین ممان دوقطبی حالت پایه و تحریکی ($\Delta\mu_{eg}$) با استفاده از تئوری تابع چگالی (DFT)

بدست می آید و مقادیر آن با افزایش ثابت دی الکتریک در فرم آزو به ترتیب برابر با ۴، ۴، ۴، ۳/۹۹ و ۳/۹۷ (esu) است. این مقادیر در فرم هیدرآزو با افزایش ثابت دی الکتریک نیز به ترتیب برابر با ۴/۴۹، ۴/۵، ۴/۴۴، ۴/۴۵ و ۴/۴۵ (esu) می باشد. در این حالت نیز با افزایش ثابت دی الکتریک محیط احاطه کننده مولکول، روندی مشابه با پارامتر قطبش پذیری خطی در دو فرم مولکولی مشاهده می گردد. بر خلاف دو حالت ذکر شده محاسبه پارامتر فراقطبش پذیری مرتبه دوم استاتیک به دلیل درگیر شدن ترازهای مرتبه بالاتر پیچیده می باشد که با استفاده از مدل شبه دو ترازی می توان مقدار آن را بطور تقریبی با استفاده از رابطه زیر محاسبه نمود[۶-۵] .

$$\gamma = \frac{24\mu_{eg}^2}{E_{eg}^3}(\Delta\mu^2 - \mu_{eg}^2) \qquad (۴)$$

بنابراین نمونه های تهیه شده در فرم آزو با مقادیر بزرگتر ممان دوقطبی (μ_{eg}) مقادیر فراقطبش پذیری مرتبه دوم بزرگتری نسبت به فرم هیدرآزو از خود نشان میدهند. در این حالت نیز مشابه دو حالت قبل بیشترین مقدار پاسخ نوری در سطح مولکولی در حلال دی متیل سولفوکسید مشاهده گردید. قابل ذکر است که نتایج حاصل از این پژوهش در کارهای آتی به منظور یافتن پارامترهای ماکروسکوپی مورد استفاده قرار خواهد گرفت.

نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده نشان میدهند که پاسخ نوری خطی و غیر خطی مولکولی وابسته به ساختار، فرم فضایی مولکول مورد مطالعه و ویژگی های محیط احاطه کننده آن می باشد. بطوریکه بیشترین قطبش پذیری خطی و فراقطبش پذیری مرتبه اول و دوم در فرم فضایی آزو و در محیط حلالی دی متیل سولفوکسید با بالاترین پارامتر ثابت دی الکتریک مشاهده گردید. مطابق نتایج بدست آمده مقادیر بالای بدست آمده برای پاسخ نوری ماده در چنین محیطی با قابلیت گیرندگی بالای پیوند هیدروژنی، به تفاوت در شدت برهم کنش های بین مولکولی در مقایسه به محیط های حلالی دیگر می باشد. بنابراین با انتخاب مناسب محیط احاطه کننده مولکول مورد مطالعه می توان پاسخ نوری خطی و غیرخطی آن را کنترل نمود.

مرجع‌ها

[1] Mohammadi , H. Ghafoori , B. Ghalami-Choobar , R. Rohinejad, J MOL LIQ, 198 (2014) 44–50.

[2] Mohammadi, M. Safarnejad, Spectrochim. Acta A, 126 (2014) 105–111.

[3] M. Khadem Sadigh, M.S. Zakerhamidi, A.N. Shamkhali, E. Babaei, J. Photochem. Photobiol A, 348 (2017) 188-198.

[4] J. L. Oudar, D. S. Chemla, J. Chem. Phys. 66 (1977) 2664-2668.

[5] W. Dirk, L-T. Cheng, M. G. Kuzyk, A Simplified Three-Level Model Describing the Molecular Third-Order Nonlinear Optical Susceptibility, International Journal of Quantum Chemistry, 43, 27-36 (1992).

[6] K. G. Thorat, R. P. Tayade, N. Sekar, Acridine-1, 8-diones e A new class of thermally stable NLOphores: Photophysical, (hyper)polarizability and TD-DFT studies, Optical Materials 62 (2016) 306-319.

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-07]