



دانشگاه سبزگان

گروه فیزیک

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

عنوان

مطالعه تجربی اثر کر اپتیکی در پلیمرهای  
آزو خانواده سولفونامیدی با استفاده از  
روش جاروب-Z

اساتید راهنما

دکتر حمید نجاری

دکتر سهراب احمدی کندیجانی

استاد مشاور

دکتر سعید قنبری

پژوهشگر

ثریا قنادی

اسفند ۱۳۹۱

اللَّهُمَّ صَلِّ وَسَلِّمْ عَلَى سَيِّدِنَا مُحَمَّدٍ وَعَلَى آلِهِ وَصَحْبِهِ أَجْمَعِينَ

تقدیم نموده:

پدر بزرگوارم و مادر مهربانم

که وجودم برایشان همه نبع بود و وجودشان همه مهر، توانشان رفت تا به توانایی برسم و مویشان سپید کشت تا رویم سپید بماند، آنان  
که راستی قائم در سنگستی قاتشان تجلی یافت.

و تقدیم به همسر عزیزم و خواهران دلسوز و برادر عزیزم

آنان که فروغ نگاهشان و گرمی کلامشان و روشایی روشن سرمایه های جاودانی زندگی من هستند.

و تقدیم به استاد بزرگوارم دکتر سهراب احمدی

که با گرمی کلامشان امید را در من شعله و رتری کردند.

در برابر وجود کرامت زانوی ادب بر زمین می ننم و با قلبی ملو از عشق و محبت به دستانتان بوسه می زنم.

## پاس نامه:

قدردانی و ابراز بندگی از او بی که مرا آفرید و قدرت حرکت به سوی کمال داد و با پاس از تمامی کسانی که در انجام این پژوهش مرا

یاری رساندند به ویژه:

از اساتید عزیز و فرزانه ام دکتر سهراب احمدی و دکتر حمید نجاری که بی هیچ شبه ای مرا پذیرفتند و هر آنچه می دانستند در طبق

اخلاص نهادند و در طول پژوهش بارها همایانی های عالمانه و ارزشمند خویش پژوهشگری را به من آموختند.

از استاد ارجمند دکتر سعید قهری که به عنوان مشاور پایان نامه اینجانب را یاری نمودند.

از آقای احد قمبرزاده کارشناس آزمایشگاه پژوهشگاه فیزیک دانشگاه تبریز که با کمک بی شبه و صبر و حوصله شان موجب حسن

انجام این پژوهش را فراهم کردند.

فهرست مطالب

چکیده

## فصل اول\_ بررسی منابع

- ۱- تاریخچه رنگینه..... ۲
- ۲-۱ طبقه بندی رنگینه ..... ۳
- ۱-۲-۱ دسته بندی شیمیایی ..... ۳
- ۲-۲-۱ دسته بندی استعمالی ..... ۳
- ۳-۱ انواع رنگینه ها ..... ۴
- ۱-۳-۱ رنگینه های واکنشی ..... ۴
- ۲-۳-۱ رنگینه های دیسپرس ..... ۴
- ۳-۳-۱ رنگینه های مستقیم ..... ۴
- ۴-۳-۱ رنگینه های خمره ای ..... ۵
- ۵-۳-۱ رنگینه های سولفوری ..... ۵
- ۶-۳-۱ رنگینه های ذاتی (کاتیونی) ..... ۵
- ۷-۳-۱ رنگینه های اسیدی ..... ۵
- ۸-۳-۱ رنگینه های حلال ..... ۶
- ۴-۱ رنگینه های آزو ..... ۸
- ۵-۱ کروموفور (رنگساز) ..... ۱۳
- ۶-۱ اکسوکروم (رنگ افزا) ..... ۱۴
- ۷-۱ نظریه اوربیتال مولکولی ..... ۱۵
- ۸-۱ اصل فرانک-کاندون ..... ۱۷
- ۹-۱ نظریه های مدرن رنگ و اجزای تشکیل دهنده ماده ..... ۱۸
- ۱۰-۱ نظریه پیوند ظرفیتی یا نظریه والانس ..... ۲۰
- ۱۱-۱ طیف سنجی ماورا بنفش ..... ۲۱
- ۱-۱۱-۱ برانگیختگی الکترونی ..... ۲۱

۲۳	.....UV منشا ساختمان نوار
۲۵	.....۱۲-۱ شدت جذب(قانون بیر لامبرت).
۲۷	.....۱-۱۲-۱ محدودیت های کاربرد قانون بیر-لامبرت
۲۷	.....۲-۱۲-۱ محدودیت های واقعی قانون بیر-لامبرت
۲۷	.....۱۳-۱ حلال
۲۸	.....14-1 سولواتو کرومیسم
۳۰	.....15-1 اثر حلال بر طیف گسیلی
۳۰	.....1-15-1 جابجایی استوکس
۳۱	.....۱-۱۶ فرایند اپتیک غیر خطی مرتبه سوم و نتایج قطبش آنها
۳۱	.....۱-۱۶-۱ تولید هارمونیک سوم
۳۳	.....۲-۱۶-۱ Self-action
۳۳	.....۱-۲-۱۶-۱ پدیده خود-کانونی سازی
۳۴	.....۱-۲-۲-۱۶-۱ پدیده خود-واکانونی سازی
۳۴	.....۱-۲-۳-۱۶-۱ پدیده مدولاسیون فازی خودبخودی
۳۵	.....۳-۱۶-۱ جذب دو فوتون
۳۶	.....۴-۱۶-۱ اختلاط چهار موج تبهگن
۳۷	.....۵-۱۶-۱ اثر رامان همدوس
۳۷	.....۱-۵-۱۶-۱ اثر کر القایی - رامان
۳۸	.....۲-۵-۱۶-۱ پراکندگی رامان - استوکس همدوس
۳۹	.....۳-۵-۱۶-۱ پراکندگی رامان آنتی - استوکس همدوس
۴۰	.....۱۷-۱ روش های اندازه گیری $\chi^{(3)}$
۴۳	.....۱-۱۷-۱ تولید هارمونیک سوم
۴۶	.....۲-۱۷-۱ تولید چهار موج تبهگن

۱۷-۳ روش جاروب - Z ..... ۵۲

## فصل دوم \_ مواد و روش ها

۱-۲ تاریخچه روش جاروب - Z ..... ۵۳

۲-۲ روش جاروب - Z برای اندازه گیری پاسخ نوری غیر خطی مرتبه سوم ..... ۵۶

۳-۲ اصول روش جاروب - Z ..... ۵۷

۱-۳-۲ فرمول بندی روش جاروب - Z ..... ۶۱

۴-۲ اثر جذب غیر خطی ..... ۶۸

۵-۲ طیف جذبی ..... ۷۱

۱-۵-۲ ساخت نمونه ..... ۷۲

۶-۲ مواد و روشها ..... ۷۳

۱-۶-۲ مشخصه های ماده ..... ۷۴

۷-۲ چیدمان تجربی ..... ۷۵

۱-۷-۲ سیستم جابجا کننده ..... ۷۵

۲-۷-۲ آرایش جاروب - Z با استفاده یک لیزر نئودمیوم یگ دمیده شده با لیزر دیودی (DPSS) ..... ۷۶

## فصل سوم \_ بحث و نتایج

۱-۳ رفتار طیف سنجی ..... ۸۰

۲-۳ سیگنال جاروب - Z نرمالیزه شده ..... ۸۲

۳-۳ نتیجه گیری ..... ۹۱

## فهرست منابع

منابع ..... ۹۲

## فهرست شکل ها

### فصل اول :

- شکل (۱-۱). نمونه ای از ساختارهای انواع رنگینه ها ..... ۷
- شکل (۲-۱). نمای تبدیلات سیس - ترانس رنگینه آزو ..... ۹
- شکل (۳-۱). نمونه هایی از رنگینه های آزو ..... ۱۱
- شکل (۴-۱). ساختار مولکولی رنگینه های آزو پلیمری ..... ۱۲
- شکل (۵-۱). سطح انرژی اوربیتال های پیوندی و ضد پیوندی و گذارهای محتمل ..... ۱۶
- شکل (۶-۱). نمودار اصل فرانک - کاندون در سه حالت با افزایش اختلاف فاصله های تعادلی ترازهای حالت برانگیخته و پایه الکترونی ..... ۱۸
- شکل (۷-۱). فرایند جذب و گسیل های القایی و خودبخودی در یک سیستم اتمی یا مولکولی ..... ۲۲
- شکل (۸-۱). ترازهای الکترونی انرژی در یک مولکول ..... ۲۳
- شکل (۹-۱). انتقالات الکترونی و انتقالات ارتعاشی. (ترازهای چرخشی که در میان ترازهای ارتعاشی با فواصل بسیار کمی قرار دارند، حذف شده اند) ..... ۲۴
- شکل (۱۰-۱). اثر سولواتوکرومیسم روی ترازهای انرژی الکترونی. (الف) سولواتوکرومیسم مثبت، (ب) سولواتوکرومیسم منفی ..... ۲۹

### فصل دوم

- شکل (۱-۲). آرایش تجربی روش جاروب -  $Z$  ..... ۵۸
- شکل (۲-۲). منحنی های تراگسیل بهنجار شده جاروب -  $Z$  برای مواد با ضریب شکست های مثبت و منفی ..... ۵۹
- شکل (۳-۲). سه وضعیت نمونه در روش جاروب -  $Z$  برای  $n_2$  مثبت ..... ۶۱
- شکل (۴-۲). منحنی های جاروب -  $Z$  از بالا به پایین به ترتیب برای جذب اشباع، جذب خطی و جذب دو فوتونی ... ۶۹
- شکل (۵-۲). شمای طرح وار از دستگاه اسپکتروفومتر shimadzu، مدل u-vis 2450 ..... ۷۲
- شکل (۶-۲). ساختار کوپلیمر ..... ۷۴

شکل (۷-۲). آرایش تجربی جاروب -  $Z$  با استفاده یک لیزر نئودیمیوم یگ دمیده شده با لیزر دیودی



۷۷ .....(DPSS)

۷۸ ..... شکل (۸-۲). چیدمان تجربی روش جاروب - Z که در آزمایشگاه انجام داده ایم.....

فصل سوم

۸۰ ..... شکل (۱-۳). طیف جذبی پلیمرهای مورد استفاده.....

۸۲ ..... شکل (۲-۳). سیگنال جاروب-Z نرمالیزه شده برای پلیمر AI2I.....

۸۳ ..... شکل (۳-۳). سیگنال جاروب-Z در پیچه باز برای پلیمر AI2I.....

۸۵ ..... شکل (۴-۳). تغییرات شدت نور عبوری نرمالیزه شده، بر حسب Z برای پلیمر MB1I.....

۸۶ ..... شکل (۵-۳). تغییرات شدت نور عبوری نرمالیزه شده، بر حسب Z برای پلیمر MB2I.....

۸۷ ..... شکل (۶-۳). تغییرات شدت نور عبوری نرمالیزه شده، بر حسب Z برای پلیمر MB3I.....

## فهرست جداول

### فصل اول

جدول (۱-۱). نام و ترکیب شیمیایی برخی رنگسازها..... ۱۳

جدول (۲-۱). نام و فرمول شیمیایی برخی رنگ افزاها..... ۱۴

### فصل دوم

جدول (۱-۲). دمای گذار شیشه ای، ماکزیمم طول موج جذب و جذب در طول موج کاری..... ۷۵

### فصل سوم

جدول (۱-۳). مشخصه های پلیمرهای مورد استفاده..... ۸۱

جدول (۲-۳). مقادیر ضریب شکست غیر خطی..... ۸۸

جدول (۳-۳). دوشکستی نور القایی و ممان دو قطبی پلیمرهای مورد استفاده..... ۸۹

## چکیده

در این مقاله ضریب شکست غیرخطی یک خانواده از پلیمرهای آزو با رنگینه سولفونامیدی با استفاده از روش جاروب- $Z$  به صورت تجربی مورد مطالعه قرار گرفته اند. نتایج نشان میدهد که باتوجه به ممان دوقطبی بالای این مواد، ضریب شکست غیرخطی این مواد بالاست. همچنین مطالعات این تحقیق نشان دهنده افزایش ضریب شکست غیرخطی با افزایش فضا ساز بین زنجیره پلیمری و رنگینه سولفونامیدی است. در این پایان نامه از سه پلیمر  $AI2I$ ,  $MB1I$ ,  $MB2I$ ,  $MB3I$  استفاده شده است که ضریب شکست غیر خطی برای  $AI2I$   $n_2 \sim -0.12 \times 10^{-12} m^2/W$  و برای  $MB1I$   $n_2 \sim -0.54 \times 10^{-12} m^2/W$  و برای  $MB2I$   $n_2 \sim -0.87 \times 10^{-12} m^2/W$  و برای  $MB3I$   $n_2 \sim -1.09 \times 10^{-12} m^2/W$  بدست آمد.

# فصل اول

## (بررسی منابع)

### ۱-۱ تاریخچه رنگینه:

بشر ماقبل تاریخ پوست و منسوجات و اشیاء دیگر را با مواد طبیعی که اکثراً منبع گیاهی و بعضاً منشاء حیوانی داشتند، رنگرزی میکرده است. کتیبه های مصر باستان تشریح کاملی از چگونگی عصاره گیری مواد رنگرزی از منابع طبیعیشان و به علاوه بکاربری آنها در عملیات رنگرزی در اختیار میگذارند.

توسعه های بعدی که در محدوده زمانی بیش از چندین هزار سال صورت گرفت، فرآیندهای رنگرزی پیچیده و کالاهای رنگرزی شده با کیفیت بالا را بدست داد. بنابراین مثالهای زیر ارزش ذکر دارند :

ایندیگو<sup>۱</sup> که هم از وودرنگرز<sup>۲</sup> که مخصوص اروپا بوده و هم از ایندیگوفرآتینکتوریا<sup>۳</sup> که یک درخت محلی آسیایی می باشد بدست می آید. ارغوان باستانی، از یک غده حلزون ارغوانی با فرآیندی که توسط فنیقی ها کشف شده بود، بدست می آید. آلیزارین<sup>۴</sup> که اساس قرمز ترکی را تشکیل می دهد از مواد خارج شده از چوب روناس که از آفریقا وارد میشد، بدست می آمد.

نیاز جوامع بشری به مواد رنگزا و تنوع پایین مواد رنگ زای طبیعی موجب شد تا برای سنتز این مواد اقدام شود.

در سال ۱۷۰۴ یک رنگساز آلمانی به نام دیسباخ<sup>۵</sup> رنگدانه قرمز تولید میکرد، که احتیاج به استفاده از پتاس به عنوان قلیا دارد. با تمام شدن ذخیره انبار، او از پتاسی استفاده کرد که آلوده به روغن حیوانی بود. در نتیجه بجای قرمز او اولین رنگینه های سنتزی شیمیایی، رنگ بنفش و سپس آبی، بدست آورد.

اولین ماده آبی رنگرزی مدرن توسط ویلیام هاش پرکین<sup>۶</sup> در سال ۱۸۵۶ به طور اتفاقی سنتز شد [۱]. کشف ترکیبات دی آزو توسط گریس در انگلستان اساس توسعه بزرگترین گروه مواد رنگ زای

---

<sup>1</sup> Indigo

<sup>2</sup> voderngerz

<sup>3</sup> Indigoferatictoria

<sup>4</sup> Alizarin

<sup>5</sup> Diesbach

<sup>6</sup> William H.Perkins

سنتز شده را در حال حاضر اصطلاحاً ترکیبات آزو نامیده می شوند را، فراهم آورد [۲].

## ۱-۲- طبقه بندی رنگینه ها

رنگینه ها را می توان براساس ساختار شیمیایی یا موارد استفاده و کاربرد آنها دسته بندی کرد.

### ۱-۲-۱ دسته بندی شیمیایی

مناسب ترین روش برای طبقه بندی رنگینه ها بوسیله ساختار شیمیایی است که مزیت های زیادی دارد. اولاً، این روش به آسانی رنگینه را متعلق به یک گروه با خواص معین مربوط میکند، به عنوان مثال، رنگینه های آزو (قوی، خواص کلی خوب، مقرون به صرفه) و رنگینه های آنتراکوینین (ضعیف، گران قیمت). ثانیاً، فقط حدود ۱۲ گروه کنترل پذیر شیمیایی وجود دارد. مهمتر از همه، این روش دسته بندی بطور گسترده توسط شیمیدان ها و رنگینه شناسان استفاه میشود [۳].

### ۱-۲-۲ دسته بندی استعمالی

دسته بندی رنگینه ها از روی موارد استفاده یا روش های کاربردی قبل از در نظر گرفتن ساختار شیمیایی مفید است چراکه نامگذاری و اصطلاحات خاص از این سیستم بدست می آیند.

طبقه بندی از روی موارد استعمالی یا کاربردی یک سیستم عمده اتخاذ شده توسط شاخص رنگی است [۴].

## ۱-۳ انواع رنگینه ها :

### ۱-۳-۱ رنگینه های واکنش

يك مزیت مشخصه رنگینه های واکنشی نسبت به رنگینه های مستقیم این است که ساختار شیمیایی آنها بسیار ساده تر است ، طیف جذبی آنها باند جذبی باریکتری نشان میدهد و رنگرزی آنها درخشانتر است. دسته های شیمیایی عمده رنگینه های واکنشی شامل آزو،<sup>۷</sup> تریفن دی اکسازین<sup>۸</sup>، فالوکیانین<sup>۹</sup>، فرمازان<sup>۱۰</sup> و آنتراکوینون<sup>۱۱</sup> است.

### ۱-۳-۲ رنگینه های دیسپرس<sup>۱۱</sup>

رنگینه های دیسپرس رنگینه های، جزو خانواده رنگینه های آزو ، با حلالیت پایین در آب در شکل کلوئیدیشان هستند که به علت دارا بودن ساختار خطی، پایداری رنگی و شکل های فضایی قابل تبدیل به یکدیگر مورد توجه محققان بوده است.

### ۱-۳-۳ رنگینه های مستقیم

رنگینه های مستقیم یا اساسی ترکیبات رنگی هستند که عمدتاً برای رنگرزی مواد طبیعی یا بازسازی شده سلولزی مورد استفاده قرار می گیرند. شرایط لازم برای دسته بندی رنگینه در این گروه حقیقی (ذاتی) بودن آن است.

### ۱-۳-۴ رنگینه های نمره ای

---

<sup>7</sup> Triphendioxazine

<sup>8</sup> phthalocyanine

<sup>9</sup> Phramazen

<sup>10</sup> Anthraquinone

<sup>11</sup> Disperse

رنگینه های خمره ای چندین دهه است که برای رنگرزی کتان و سایر فیبرهای سلولزی استفاده میشود. گذشته از قیمت بالا و رنگ گنگ آنها، این رنگینه ها به خاطر مقاومت در برابر رطوبت بالای آنها برای منسوجات خاصی بسیار مهم هستند. تعداد بسیار کمی رنگینه خمره ای در چند سال گذشته شناخته شده است.

### ۱-۳-۵ رنگینه های سولفوری

از نظر عددی این رنگینه ها بخش کوچکی از گروه های رنگینه را نشان می دهند. قیمت پایین و خاصیت مقاومت در برابر شستشوی بالای آنها باعث می شود این رنگینه ها از نظر اقتصادی مورد توجه باشند. به هر حال، از نظر محیطی این رنگینه ها بسیار مناسب نیستند.

### ۱-۳-۶ رنگینه های ذاتی (کاتیونی)

رنگینه های ذاتی حلال در آب و عملگر کاتیون های فعال در محلول هستند. به همین دلیل این رنگینه ها به رنگینه های کاتیونی مشهورند. دسته های شیمیایی عمده این گروه شامل دیازاهمیسیانین، تری اریل متان، سیانین، همی سیانین، تیاژین، اکسازین و اکریدین هستند. برخی از رنگینه های ذاتی فعالیت زیستی نشان میدهند و در داروسازی به عنوان ضد عفونی کننده استفاده میشوند.

### ۱-۳-۷ رنگینه های اسیدی

این رنگینه ها، به استثنای برخی ترکیبات فلزی، رنگینه های پشم با جرم مولکولی پایین بوده که معمولاً شامل مونوآزو<sup>۱۲</sup>،

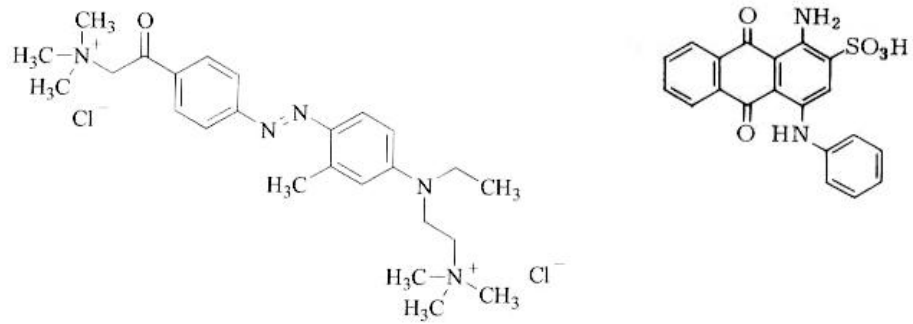
دیس آزو<sup>۱۳</sup> یا سیستم های ساده آنتراکوئینین هستند. این رنگینه های حلال در آب آنیونی بیشتر برای رنگرزی نایلون، پشم، ابریشم و آکرلیک دستکاری شده بکار می رود. همچنین این رنگینه ها تا حدی برای کاغذ، چرم، چاپ جوهر افشان، غذا و وسایل آرایشی استفاده می شوند.

### ۱-۳-۸ رنگینه های حلال

رنگینه های حلال نمی توانند بوسیله یک گروه شیمیایی خاص دسته بندی شوند. این رنگینه ها می توانند از گروه های آزو، دیسپرس، آنتراکوئینین، فلز-مختلط، کاتیونی و رنگینه های فالوکیانین باشند. رنگینه های حلال بطور کلی غیرحلال در آب بوده ولی در گونه های دیگر حلال می شوند [۶].

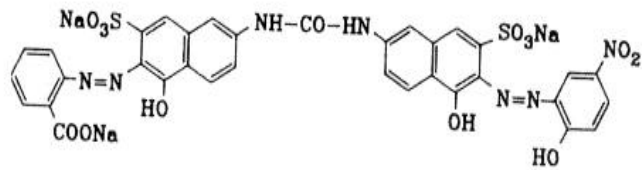
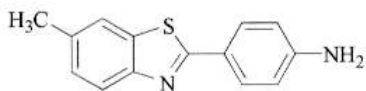
در شکل (۱-۱) نمونه هایی از انواع رنگینه ها دیده می شود.



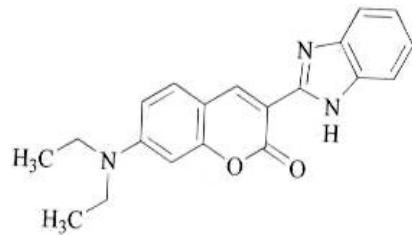
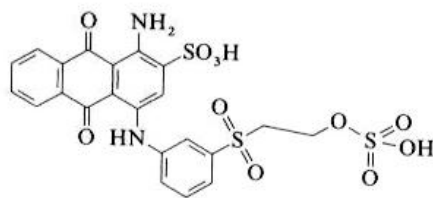


رنگینه اسیدی

رنگینه کاتیونی (ذاتی)

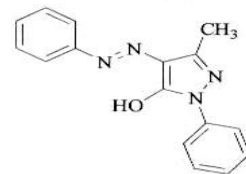
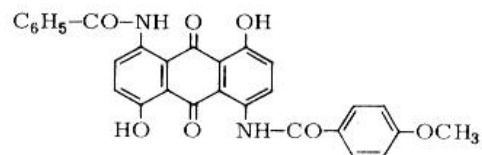


رنگینه مستقیم  
رنگینه سولفوری



رنگینه دیسپرس

رنگینه واکنشی



شکل (۱-۱) . نمونه ای از ساختارهای انواع رنگینه ها

## ۴-۱ رنگینه های آزو:

با دسته بندی رنگینه ها مشاهده می شود که بخش اعظمی از این دسته ها شامل گروه آزو می باشد که در اینجا مورد بررسی قرار میگیرد.

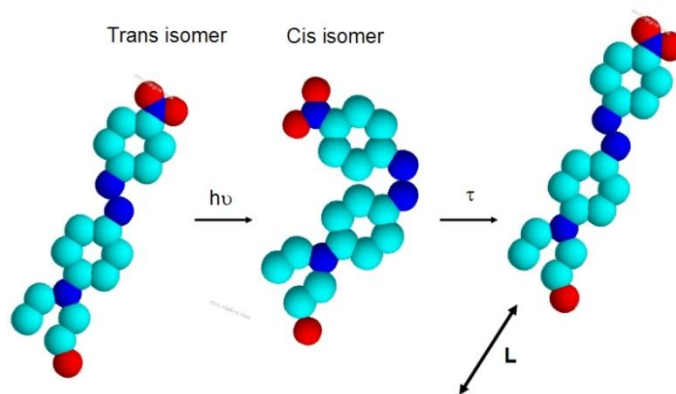
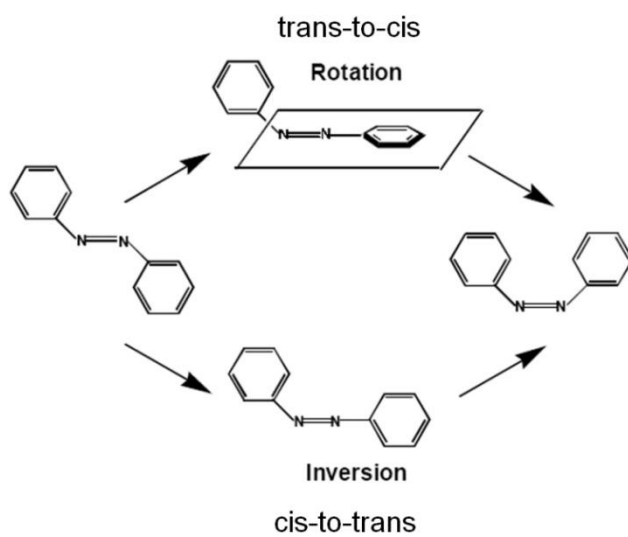
رنگینه های آزو مهمترین گروه رنگینه ها هستند، که بیشتر از ۵۰٪ رنگینه های تجاری را شامل می شوند و بیش از هر گروه دیگری مورد توجه بوده است. مشخصه بارز این رنگینه ها حضور یک یا بیشتر گروه کروموفوری آزو ( $N=N$ ) متصل به اتم های کربن با هیبرید  $sp^2$  است [۱]. رنگینه های آزو از قدرت رنگزایی بالایی برخوردار بوده و بسته به انتخاب نوع ساختمان دقیق مولکول میتوان رنگینه هایی با فام زرد، نارنجی، قرمز، آبی یا حتی سبز را سنتز نمود. این رنگینه ها خود از نظر ساختاری بر حسب تعداد گروههای آزو به رنگینه های مونوآزو، دیس آزو، تریس آزو<sup>۱۴</sup> و پلی آزو<sup>۱۵</sup> تقسیم میشوند [۷]. یکی از برجسته ترین خصوصیات آزوها رفتار فوتوایزومریزاسین<sup>۱۶</sup> آنها بین ایزومر فضایی سیس و ترانس است [۸]. دو ایزومر می توانند بوسیله طول موجهای خاصی از نور به هم تبدیل شوند، مثلاً نورفرابنفش یا آبی، که مربوط به گاف انرژی گذار  $\pi \rightarrow \pi^*$  (حالت  $S_2$ ) است، برای تبدیل ایزومریزاسین سیس به ترانس به کار می رود [۹].

<sup>14</sup> Trisazo

<sup>15</sup> Polyazo

<sup>16</sup> Photoisomerization

شکل (۲-۱) نمای تبدیلات سیس-ترانس آزو را نشان می دهد.



شکل (۲-۱) . نمای تبدیلات سیس - ترانس رنگینه آزو

جدا از اهمیت رنگینه های آزو به عنوان رنگدانه، آنها ترکیبات قطبی با ممان دوقطبی بزرگی هستند. ساختار مولکولی طولانی آنها و پارامترهای مرتبه بالای آنها در محیط های بلورمایع به این رنگینه ها شرایط مناسب جهت استفاده در ابزارهای نوری غیرخطی را میدهد. نتایج اخیر نشان میدهد که مواد آلی گزینه ی مناسبتری برای استفاده در کاربردهای نوری غیرخطی می باشند برای اینکه زمان پاسخدهی کوتاهتر، ضریب دی الکتریک کمتر، مشخصه پردازش و پاسخدهی غیرخطی بالاتری نسبت به جامدات غیرآلی دارند [۱۰].

شکل (۳-۱) نمونه هایی از رنگینه های آزو را نشان میدهد.