



دانشکده علوم

گروه فیزیک

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد فیزیک حالت اتمی و مولکولی

مطالعه اپتیک غیر خطی نانوکلوئیدها و برخی از ترکیبات تریازولی

اساتید راهنما:

دکتر اکبر جعفری دولاما دکتر علی حسن زاده

پژوهشگر:

الهام روستا

دی ۱۳۹۰

حق چاپ و نشر برای دانشگاه ارومیه محفوظ می‌باشد.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

پروردگار قادرم را شاکرم که

عنایت فرمود تا بندگی اش را به عهده گیرم، مرا فرمود دانش فرا گیرم اطاعتش کردم
و در این راه یاریم نمود. با زبانی ساده گویم مرا لایق شایسته ای برای سپاسگزاری بدان...

و تقدیم

به مادربزرگ عزیزم که معنای هستی ام است

و

مادر مهربانم که محبت بی امانش را از من دریغ نکرد.

و تک تک اعضای خانواده ام که نامشان در صفحه قلبم جاری است...

کمال سپاس و قدردانی

از استاد راهنمای اول جناب آقای دکتر اکبر جعفری که حامیم بودند

و

استاد راهنمای دوم جناب آقای دکتر علی حسن زاده که سعی و کوشش معنای
موفقیتشان بوده و فراتر از یک استاد و حامی مرا با علم آشنا کرده و شهامت گام نهادن در این راه
را برایم ممکن ساختند...

تقدیر و تشکر از آقایان دکتر رحیم نادرعلی و دکتر آرش ثباتیان که زحمت مطالعه و
داوری پایان نامه را تقبل نمودند.

و تشکر از آقای عبدی مسئول محترم XRD و دوستان عزیزم در آزمایشگاه نانوفناوری و

هم کلاسی های عزیزم

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه و پیشینه کار

۲	۱-۱) مقدمه‌های بر اپتیک غیر خطی (NLO).....
۴	۲-۱) مقدمه ای بر تولید هارمونیک ثانویه (GHS).....
۴	۳-۱) تولید هارمونیک ثانویه.....
۷	۴-۱) پلاریزاسیون مرتبه سوم (نمونه کلی).....
۸	۵-۱) مواد اپتیکی غیر خطی مرتبه دوم آلی.....
۸	۶-۱) تعریف رسمی پذیرفتاری غیر خطی.....
۱۱	۷-۱) مفاهیم اپتیک غیر خطی.....
۱۲	۸-۱) شرایط غیر خطی در سطوح میکروسکوپی و ماکروسکوپی.....
۱۴	۹-۱) ابزارها.....
۱۴	۱۰-۱) اثر پاکلز.....
۱۵	۱۱-۱) وابستگی فرکانس از فوق قطبشپذیری مولکولی اول.....
۱۶	۱۲-۱) تکنیکهایی برای اندازهگیری فعالیت اپتیکی غیر خطی مرتبه دوم.....
۱۶	۱-۱۲-۱) شیوه پودری کورتز-پری.....
۱۶	۲-۱۲-۱) تولید هارمونیک دوم توسط میدان الکتریکی القا شده.....
۱۷	۳-۱۲-۱) پخش فوق ریلی.....
۱۸	۴-۱۲-۱) شیوه‌های سالواتوکرومیک.....
۱۹	۱۳-۱) قطبش پذیری.....
۲۳	۱۴-۱) مقدمه ای بر نانوتکنولوژی و نانوکلوئیدها.....
۲۳	۱۵-۱) تاریخچه نانوتکنولوژی.....

۲۴ (۱۶-۱) مفاهیم بنیادی
۲۴ (۱۷-۱) معرفی کلوئیدها
۲۷ (۱۸-۱) خواص اپتیکی نانوذرات کلوئیدی طلا
۲۸ (۱۹-۱) اثر تیندال
۳۰ (۲۰-۱) ویژگیهای خاص کلوئیدها
۳۱ (۲۱-۱) فوتو رخشانی (PL)
۳۱ (۲۲-۱) خواص نانوکلوئیدها با تکنیکهای به کار برده شده
۳۶ (۲۳-۱) دلایل استفاده از متانول به عنوان حلال برای نانوکلوئید ZnO
۴۰ (۱-۲) مواد
۴۱ (۲-۲) دستگاهها
۴۲ (۳-۲) روش تهیه نانوذرات
۴۲ (۱-۳-۲) سنتز نانوذره پلاتین
۴۳ (۲-۳-۲) سنتز نانو کلوئید پلاتین
۴۴ (۳-۳-۲) سنتز نانوذرات طلا
۴۶ (۴-۳-۲) سنتز نانو کلوئید روی
۴۷ (۵-۳-۲) سنتز نانو کلوئید آهن-سیلیس
۴۹ (۶-۳-۲) سنتز سوسپانسیون قلع
۵۰ (۷-۳-۲) سنتز سوسپانسیون تیتانیوم
۵۱ (۸-۳-۲) تهیه ژل $ZnO & Fe_3O_4.SiO_2$
۵۲ (۹-۳-۲) سنتز نانوذرات سیلیکات
۵۳ (۴-۲) سنتز ۴- (۴- نیترو فنیل) -۵- (۲- کلوروفنیل) -H۴- ۱ و ۲ و ۴- تریازول-۳- تیول
۵۳ (۱-۴-۲) فرآیندهایی برای سنتز ۱- { (۲- کلوروفنیل) کربونیل } -۴- (۴- نیترو فنیل) تیوسمی کربازاید (A)

۲-۴-۲) فرآیندهایی برای سنتز ۴- (۴-نیتروفنیل)-۵- (۲-کلوروفنیل)-H _۴ -۱و۲و۴-تریازول-۳-	۵۳
تیول (B).....	
۲-۵) سنتز نانوذرات اکسید مس.....	۵۴
۳-۱) نتایج بدست آمده برای نانو ذره و نانوکلوئید پلاتین.....	۵۹
۳-۲) نتایج بدست آمده برای نانوکلوئید طلا.....	۶۲
۳-۳) نتایج بدست آمده برای نانوکلوئیدهای روی و آهن-سیلیس.....	۶۳
۳-۴) استفاده از روش کورتز-پری.....	۶۵
۳-۵) برهم کنش نانوکلوئیدهای طلا با پودر CPNPTT.....	۷۲
۳-۶) اندازه گیری ضریب جذب خطی و غیر خطی نانوکلوئید پلاتین.....	۷۶
۳-۶-۱) اندازه گیری ضریب جذب خطی نانوکلوئید پلاتین.....	۷۷
۳-۶-۲) اندازه گیری ضریب جذب غیر خطی نانوکلوئید پلاتین.....	۷۹
۳-۶-۳) اندازه گیری ضریب جذب غیر خطی CPNPTT.....	۸۱
۳-۶-۴) اندازه گیری ضریب جذب غیر خطی 3T-5T-oxa-diazole.....	۸۳
۳-۷) نتیجه گیری نهایی.....	۸۵
۳-۸) پیشنهادات.....	۸۶
مراجع:.....	۸۷

چکیده

هدف اصلی این تحقیق بررسی اپتیک غیر خطی نانوکلوئید پلاتین و ترکیب تریازولی ۴- (۴-نیتروفنیل)-۵- (۲)- کلوروفنیل)-H_۴ (۱ و ۲)-تریازول-۳-تیول (CPNPTT) می باشد. در این کار محلولهای نانوکلوئیدی پلاتین و ماده CPNPTT به روش شیمیایی ساخته شدند. پراش اشعه ایکس تک بلور و نتایج طیف سنجی ارتعاشی مادون قرمز، ساختار مولکولی CPNPTT را تایید کرد و نشان داد که این مولکول دارای گروه نقطه‌ای بدون مرکز تقارن در حالت بلوری است. طیف سنجی ماوراء بنفش- مرئی، باندهای الکترونی CPNPTT را نشان داد و از این طیف شفافیت در ناحیه مرئی تایید شد. ترموگرامهای بدست آمده از DSC نشان داد که CPNPTT دارای پایداری حرارتی خوبی می باشد. با استفاده از آزمایش پودر کورتز-پری ماده CPNPTT تحت تابش لیزر Nd-YAG با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر قرار گرفت و رنگ سبز در طول موج ۵۳۲ نانومتر حاصل شد و نشان داد که این ماده می تواند به عنوان تولید کننده هارمونیک دوم در لیزرها مورد استفاده قرار گیرد. تصاویر TEM مربوط به نانوکلوئید پلاتین نشان داد که ساختار آن کروی بوده و متوسط اندازه دانه ها ۷۰ تا ۸۰ نانومتر می باشد. رفتار اپتیک خطی و غیر خطی نانوکلوئید پلاتین و CPNPTT با استفاده از طیف سنجی ماوراء بنفش- مرئی و تکنیک Z-scan مورد بررسی قرار گرفت و ضرایب جذب خطی و غیر خطی آنها اندازه گیری شد.

فصل اول

مقدمه و پیشینه کار

۱-۱) مقدمه‌ای بر اپتیک غیر خطی (NLO)

این خاصیت با ظهور لیزر در سال ۱۹۶۰ و اولین مشاهده تولید هم‌هنگ دوم در کوارتز به وسیله فرانکن در سال ۱۹۶۱ به وجود آمد [۱]. اپتیک غیرخطی (NLO) با تقابل میدان الکترومغناطیسی با ماده و تولید میدان الکترومغناطیسی جدید با تغییر در پارامترهای فاز، فرکانس، دامنه یا دیگر مشخصه‌های انتشار از میدان حادث شده سروکار دارد. تلاش‌های گسترده‌ای برای توسعه دادن روش‌های تولید مواد برای ایجاد موادی با الگوهای ساختاری دو بعدی (2D) یا سه بعدی (3D) و آرایش آنها وجود دارد که به علت کاربردهای بالقوه آنها در توسعه ابزارهای اپتوالکترونیک و میکروالکترونیک و ساخت سانسورهای زیستی و شیمیایی مورد اهمیت و علاقه شدید هستند. موادی اپتیکی غیرخطی نقش مهمی را در تکنولوژی فوتونیک مخصوصاً "در کلیدزنی نوری، تولید سیگنال و ارتباطات اپتیکی فوق سریع دارند. اپتیک غیرخطی مطالعه واکنش شدت نور لیزر با ماده است و به طور قابل توجهی بسیار پیچیده است و متأسفانه بسیاری از پیچیدگی‌ها غیر قابل دسترس‌اند. باید دانست که مواد لایه نازک جامد با تجمع‌های مولکولی مرتبه بالاتر می‌توانند خواص بسیار جالبی را نشان دهند که پذیرفتاری اپتیکی غیرخطی با مرتبه بالایی را شامل می‌شود. پذیرفتاری غیرخطی کمیتی مورد استفاده است تا قطبیدگی غیرخطی یک ماده را در اصطلاحاتی از شدت یک میدان اپتیکی کاربردی و میدان الکتریکی مشخص کند. اپتیک غیرخطی مطالعه پدیده‌ای به عنوان یک نتیجه از تغییر خواص اپتیکی از سیستم مادی با حضور تابش اتفاق می‌افتد. به طور معمول تنها نور لیزر به قدر کافی شدت دارد تا خواص اپتیکی سیستم مادی را مشخص کند. در حقیقت این پدیده به این علت غیرخطی نامیده می‌شود که واکنش یک سیستم مادی با یک میدان اپتیکی کاربردی به حالت غیرخطی روی شدت میدان اپتیکی بستگی دارد [۶-۲].

مطالعات در زمینه اپتیک غیرخطی تولید هارمونیک دوم (SHG) یا فرکانس دوتایی است [۷ و ۸]. با این فرایند نور لیزر مادون قرمز می‌تواند با استفاده از اپتیک غیرخطی تبدیل به نور آبی شود. به علت توضیح بیشتر اما دقیق‌تر بوسیله اپتیک غیرخطی باید دیده شود که چگونه ممنتوم دوقطبی هر واحد حجم یا پلاریزاسیون $P(t)$ از یک سیستم مادی به شدت $E(t)$ از میدان اپتیکی کاربردی بستگی دارد. در نمونه‌ای از اپتیک قراردادی، قطبیدگی به خطی بودن شدت میدان الکتریکی در یک حالت که اغلب می‌تواند توسط رابطه زیر توصیف شود بستگی دارد:

$$P(t) = t^{(1)}E(t) \quad (1)$$

به طوریکه ثابت تناسب $t^{(1)}$ به عنوان پذیرفتاری خطی شناخته شده است. در اپتیک غیرخطی، پاسخ اپتیکی می‌تواند توسط معادله زیر به عنوان قطبیدگی $P(t)$ به عنوان یک سری توانی در شدت میدان $E(t)$ توصیف شود:

$$P(t) = t^{(1)}E(t) + t^{(2)}E^2(t) + t^{(3)}E^3(t) + \dots = P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots \quad (2)$$

کمیت‌های $t^{(2)}$ و $t^{(3)}$ به ترتیب به عنوان پذیرفتاری‌های اپتیکی غیرخطی مرتبه دوم و مرتبه سوم شناخته شده‌اند. برای سادگی میدان‌های $P(t)$ و $E(t)$ کمیت‌های اسکالر در نظر گرفته می‌شوند. همچنین فرض شده است که پلاریزاسیون در زمان t تنها به مقدار لحظه‌ای از شدت میدان الکتریکی بستگی دارد و نیز این مورد به این دلالت دارد که محیط باید بدون اتلاف و پراکندگی باشد. به طور عمومی پذیرفتاری‌های غیرخطی به بسامدهای میدان‌های کاربردی بستگی دارند اما تحت فرض در حال حاضر، از واکنش‌های لحظه‌ای ثابت گرفته می‌شوند. $P^{(2)}(t) = t^{(2)}E^2(t)$ به عنوان قطبیدگی مرتبه دوم و $P^{(3)}(t) = t^{(3)}E^3(t)$ به عنوان قطبیدگی مرتبه سوم در نظر گرفته می‌شوند. باید نشان داده شود که واکنش‌های اپتیکی غیرخطی مرتبه دوم تنها می‌توانند در بلورهای فاقد مرکز تقارن اتفاق بیفتند که آن هم در بلورهایی هست که تقارن معکوس را نشان نمی‌دهند [۹].

معمول‌ترین فرایند رایج برای توصیف پدیده اپتیکی غیرخطی بر حسب پلاریزاسیون $P(t)$ در اصطلاحاتی از شدت میدان الکتریکی اعمالی $E(t)$ مبتنی است.

دلیل اینکه قطبیدگی نقش کلیدی را در توصیف پدیده اپتیکی غیرخطی بازی می‌کند این است که یک پلاریزاسیون متغیر با زمان، می‌تواند به عنوان منبع مولفه‌های جدید از میدان الکترومغناطیسی عمل کند، برای مثال بایستی ببینیم که معادله موج در گروه اپتیکی غیرخطی اغلب فرم زیر را دارد:

$$\nabla^2 E - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{4f}{c^2} \frac{\partial^2 P^{NL}}{\partial t^2} \quad (3)$$

طوریکه n ضریب شکست خطی معمول و c سرعت نور در خلا است. به عنوان مثال یک معادله موج غیریکنواخت که در

آن پلاریزاسیون P^{NL} به پاسخ غیرخطی وابسته است میدان الکتریکی E را بکار می‌اندازد. این معادله این حقیقت را

بیان می‌کند که هر جا $\frac{\partial^2 P^{NL}}{\partial t^2}$ غیر صفر است بارها شتابدار می‌شوند و بر طبق قضیه لارمور از بارهای شتاب یافته الکترومغناطیسی ثابت الکترومغناطیسی تولید می‌شود. این باید در نظر گرفته شود که بسط سری‌های توانی بیان شده در معادله سری توانی نیاز ضروری به همگرا بودن ندارند. در بعضی شرایط، ارتباط مابین پاسخ مادی و دامنه میدان الکتریکی کاربردی بایستی با استفاده از فرایندهای متفاوت بیان شوند [۱۰].

۱-۲) مقدمه ای بر تولید هارمونیک ثانویه (GHS)

تولید هارمونیک ثانویه اول بار توسط پی. ا. فرانکن^۱ و همکارانش در سال ۱۹۶۱ شرح داده شد [۷-۱۰]. این کار با اختراع لیزر که نور تکفام شدت بالای مورد نیاز را ایجاد کرد، عملی شد. SHG یک فرایند اپتیکی غیرخطی است که فوتون‌های برهم کنش کننده با یک ماده غیرخطی به طور موثری ترکیب شده اند تا فوتون‌های با انرژی دو برابر، فرکانس دو برابر و نصف طول موج فوتون‌های اولیه را شکل دهند.

۱-۳) تولید هارمونیک ثانویه

تولید نور توسط یک ماده اپتیکی غیرخطی مرتبه دوم در فرکانس مرتبه دوم تابش ورودی به عنوان تولید هارمونیک دوم (SHG) نامیده می‌شود [۷-۱۰]. این فرایند می‌تواند به طور ریاضی وار با در نظر گرفتن میدان اپتیکی به عنوان یک تابع وابسته به زمان S بیان شود. به طوریکه معادله زیر را می‌دهد:

$$E(t) = E_0 \cos \check{S}t \quad (۴)$$

می‌توان مرتبه قطبش پذیری را به علت پاسخ مرتبه دوم در اصطلاحاتی از $E(t)$ ارزیابی کرد تا معادله زیر را بدهد:

$$P^{(2)} = v_0 t^2 [E_0^2 \cos^2(\check{S}t)] \quad (۵)$$

^۱ P.A.Franken

معادله زیر بدست آورده می‌شود: با بسط $\cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t)$

$$P^2 = \frac{1}{2} v_0 t^2 [E_0^2 + E_0^2 \cos(2\check{S}t)] \quad (۶)$$

از معادله بالا دیده می‌شود که قطبش‌پذیری دو مولفه برحسب نام دارد، یکی از مولفه‌ها یک تابع DC است و دیگری که در فرکانس $2\check{S}t$ اتفاق می‌افتد. اثر فرکانس دو برابر یا SHG توسط یک ماده اپتیکی غیرخطی مرتبه دوم بدست می‌آید.

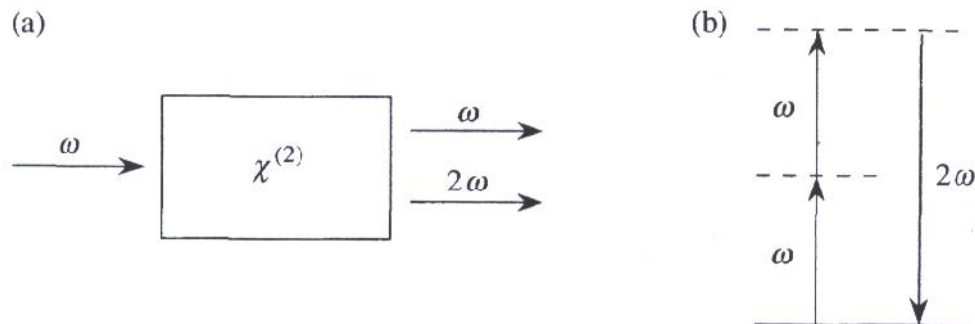
بایستی به خاطر آورده شود که پاسخ مرتبه دوم، به خاطر اثر دو میدان جدا از هم است. بنابراین اگر انرژی‌ها در بسامد متفاوت باشند پس معادلات (۵) و (۶) نیاز دارند تا دوباره به صورت زیر نوشته شوند:

$$P^2 = v_0 t^{(2)} [E_1 \cos(\check{S}_1 t) E_2 \cos(\check{S}_2 t)] = \quad (۷)$$

$$\frac{1}{2} v_0 t^2 \{ E_1 E_2 \cos[(\check{S}_1 + \check{S}_2)t] + E_1 E_2 \cos[(\check{S}_1 - \check{S}_2)t] \}$$

معادله (۷) نشان می‌دهد که اندرکنش دو فرکانس متفاوت، قطبش‌پذیری را در جمع فرکانس‌ها $(\check{S}_1 + \check{S}_2)$ و تفاضل آنها $(\check{S}_1 - \check{S}_2)$ گسیل خواهد کرد. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود برای اینکه SHG اتفاق بیفتد باید بسامدهای منبع یکسان باشند. دلیل اصلی برای تولید هارمونیک سوم گرچه کمابیش پیچیده ولی مشابه است. بنابراین یک ماده اپتیکی غیرخطی مرتبه سوم نور را در بسامد مرتبه سوم از نور ورودی تولید خواهد کرد.

یک مثال از واکنش اپتیکی غیرخطی، فرایند تولید هارمونیک دوم که در شکل ۱-۱ به طور طرح واره نشان داده شده در نظر گرفته می‌شود که صحت نتایج بالا را به طور دقیق نشان می‌دهد:



شکل ۱-۱. الف) هندسه‌ای از تولید هارمونیک دوم. ب) توصیف دیاگرام تراز-انرژی تولید هارمونیک دوم

شدت میدان الکتریکی پرتو یک لیزر با معادله زیر نشان داده می‌شود:

$$E(t) = Ee^{-i\tilde{S}t} + c.c. \quad (۸)$$

که اینجا تابش روی یک بلور برای پذیرفتاری مرتبه دوم یک بلور، $t^{(2)}$ غیر صفر است. قطبیدگی غیرخطی تولید شده در طبق معادله زیر داده می‌شود:

$$P^{(2)}(t) = 2t^{(2)}EE^* + (t^{(2)}E^2e^{-2\tilde{S}t} + c.c.) \quad (۹)$$

دیده می‌شود که پلاریزاسیون مرتبه دوم یک توزیع در فرکانس صفر و یک توزیع در فرکانس $2\tilde{S}$ را شامل می‌شود. برای مثال لیزر نئودیمیم-یاگ در طول موج مادون قرمز در محدوده طول موج $1/06$ میکرومتر عمل می‌کند. همچنین تولید هارمونیک دوم به طور تقریبی برای انتقال دادن طول موج تابشی با $0/۵۳$ میکرومتر در میانه طیف مرئی مورد استفاده است.

در شکل ۱-۱، در قسمت ب نشان داده شده که دو فوتون با بسامد S نابود می‌شوند و یک فوتون با بسامد $2\tilde{S}$ به طور همزمان در یک فرایند مکانیکی کوانتومی منفرد خلق می‌شود. خط ممتد در شکل حالت پایه اتمی را نشان می‌دهد و خطوط تیره نشان می‌دهد که چه چیز در ترازهای مجازی شناخته شده است [۷-۱۰].

۴-۱) پلاریزاسیون مرتبه سوم (نمونه کلی)

برای شدت میدان الکتریکی می توان فرض کرد:

$$E(t) = E_1 e^{-i\check{S}_1 t} + E_2 e^{-i\check{S}_2 t} + E_3 e^{-i\check{S}_3 t} + c.c. \quad (10)$$

وقتی که $E(t)^3$ محاسبه می شود، دیده می شود که عبارت نتیجه شده شامل ۴۴ مولفه فرکانسی متفاوت است، اگر فرکانس های مثبت و منفی را در نظر گرفته شوند، این فرکانس ها عبارتند از:

$$\check{S}_1, \check{S}_2, \check{S}_3, 3\check{S}_1, 3\check{S}_2, 3\check{S}_3, (\check{S}_1 + \check{S}_2 + \check{S}_3), (\check{S}_1 + \check{S}_2 - \check{S}_3), (\check{S}_1 + \check{S}_3 - \check{S}_2), (\check{S}_2 + \check{S}_3 - \check{S}_1), \\ (2\check{S}_1 \pm \check{S}_2), (2\check{S}_1 \pm \check{S}_3), (2\check{S}_2 \pm \check{S}_3), (2\check{S}_2 \pm \check{S}_1), (2\check{S}_3 \pm \check{S}_1), (2\check{S}_3 \pm \check{S}_2).$$

پلاریزاسیون مرتبه سوم با معادله زیر نشان داده می شود:

$$P^{(3)}(t) = \sum_n P(\check{S}_n) e^{-i\check{S}_n t} \quad (11)$$

می توان دامنه های پیچیده ای از پلاریزاسیون غیرخطی برای فرکانس های مثبت به صورت زیر نوشت:

$$P(\check{S}_1) = t^{(3)}(3E_1 E_1^* + 6E_2 E_2^* + 6E_3 E_3^*) E_1, \\ P(\check{S}_2) = t^{(3)}(6E_1 E_1^* + 3E_2 E_2^* + 6E_3 E_3^*) E_2, \\ P(\check{S}_3) = t^{(3)}(6E_1 E_1^* + 6E_2 E_2^* + 3E_3 E_3^*) E_3,$$

$$P(3\check{S}_2) = t^{(3)} E_2^3, \quad P(3\check{S}_1) = t^{(3)} E_1^3, \quad P(3\check{S}_3) = t^{(3)} E_3^3,$$

$$P(\check{S}_1 + \check{S}_2 - \check{S}_3) = 6t^{(3)}E_1E_2E_3^*,$$

$$P(\check{S}_2 + \check{S}_3 - \check{S}_1) = 6t^{(3)}E_2E_3E_1^*,$$

$$P(\check{S}_1 + \check{S}_3 - \check{S}_2) = 6t^{(3)}E_1E_3E_2^*,$$

$$P(\check{S}_1 + \check{S}_2 + \check{S}_3) = 6t^{(3)}E_1E_2E_3,$$

۱-۵) مواد اپتیکی غیر خطی مرتبه دوم آلی

توانایی تبدیل از یک فرم انرژی به دیگری یک خصیصه جالب است که می‌تواند با چندین سطوح علم مواد از قبیل: فوتوولتائیک، ترموکرومیسم، پیزوالکتریسیته و تکنیک‌های نمایشی به کار رود. در این زمینه مواد NLO اپتیکی غیرخطی به طور خاص با تابش الکترومغناطیسی بر هم کنش می‌کنند تا میدان‌های الکتریکی جدیدی را توسط تغییر دادن طول موج و بسامد تابش ورودی تولید کنند. روش نمونه‌های NLO در اپتوالکترونیک و فوتونیک دارای کاربردهای بسیار وسیعی است که سیستم‌های ارتباط از راه دور فیبری، قطع لیزر و توابع کنترل، مدارات مجتمع اپتیکی، تولید اطلاعات کلیدزنی اپتیکی و تبدیل بسامد اپتیکی را شامل می‌شود. مواد آلی یک جای‌گزین مفید را که برای آماده شدن نسبتاً ارزان هستند و درجه بالایی از تطبیق پذیری سنتزی را دارا می‌باشند پیشنهاد می‌کنند. در نتیجه در طی دو دهه اخیر طبقه‌های متفاوتی از خواص NLO غیرآلی بررسی شده‌اند و نوشته‌جات متعددی وجود دارند که روی سیستم‌های آلی-فلزی پلیمری و مولکولی متمرکز شده‌اند [۹].

۱-۶) تعریف رسمی پذیرفتاری غیر خطی

فرض می‌شود می‌توان بردار میدان الکتریکی موج اپتیکی را مجموع گسسته‌ای از تعدادی از مولفه‌های فرکانسی به صورت زیر نوشت:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}_n(\vec{r}, t) \quad (12)$$

نشانه پریم روی علامت جمع از معادله بالا نشان می‌دهد که جمع تنها روی فرکانس‌های مثبت گرفته می‌شود.

مناسب است که $\vec{E}_n(\vec{r}, t)$ به عنوان جمع بخش‌های فرکانس مثبت و منفی به صورت زیر نوشته شود:

$$\vec{E}_n = \vec{E}_n^{(+)} + \vec{E}_n^{(-)} \quad (13)$$

به طوریکه

$$\vec{E}_n^{(+)} = \vec{E}_n e^{-i\tilde{S}_n t} \quad (14)$$

و

$$\vec{E}_n^{(-)} = \vec{E}_n^{(+)*} = \vec{E}_n^* e^{i\tilde{S}_n t} \quad (15)$$

چون $\vec{E}_n^{(+)}$ همیوگ مختلط $\vec{E}_n^{(-)}$ است، لذا $\vec{E}(\vec{r}, t)$ از معادله ۱۲ به طور حتم حقیقی خواهد بود.

همچنین مفید است که دامنه میدان فضایی \vec{A}_n توسط رابطه زیر تعریف شود:

$$\vec{E}_n = \vec{A}_n e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} \quad (16)$$

میدان الکتریکی کلی از معادله (۱۲) در اصطلاحاتی از دامنه‌های میدان می‌تواند توسط عبارات دیگری بیان شود:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}_n e^{-i\tilde{S}_n t} + c.c. = \sum_n \vec{A}_n e^{(i\vec{k}_n \cdot \vec{r} - \tilde{S}_n t)} + c.c. \quad (17)$$

بعضی اوقات بایستی این دامنه‌های میدان با استفاده از نشانه‌گذاری دیگری استفاده شود:

$$\vec{E}_n = \vec{E}(\tilde{S}_n) \quad , \quad \vec{A}_n = \vec{A}(\tilde{S}_n) \quad (18)$$

در عباراتی این نشانه‌گذاری جدید شرایط واقعی از معادله (۱۵) می‌شود:

$$\vec{E}(-\check{S}_n) = \vec{E}(\check{S}_n)^* \quad , \quad \vec{A}(-\check{S}_n) = \vec{A}(\check{S}_n)^* \quad (19)$$

با استفاده از نشانه‌گذاری جدید، میدان کلی در فرم فشرده دیگر چنین می‌شود:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}(\check{S}_n) e^{-i\check{S}_n t} = \sum_n \vec{A}(\check{S}_n) e^{(i\vec{k}_n \cdot \vec{r} - \check{S}_n t)} \quad (20)$$

طوری‌که علامت جمع بدون پریم دلالت بر جمع روی همه فرکانس‌ها هم مثبت و هم منفی دارد. بر طبق تعریف از دامنه میدان، میدان با معادله زیر داده می‌شود:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{\zeta} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \check{S} t) \quad (21)$$

و این معادله دارای دامنه‌های پیچیده زیر است:

$$\vec{E}(\check{S}) = \frac{1}{2} \vec{\zeta} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad , \quad \vec{E}(-\check{S}) = \frac{1}{2} \vec{\zeta} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

و یا توسط دامنه‌های زیر نشان داده می‌شود:

$$\vec{A}(\check{S}) = \frac{1}{2} \vec{\zeta} \quad , \quad \vec{A}(-\check{S}) = \frac{1}{2} \vec{\zeta}$$

با استفاده از نشانه‌گذاری مشابه پلاریزاسیون غیرخطی با معادله زیر بیان می‌شود:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{P}(\check{S}_n) e^{-i\check{S}_n t} \quad (22)$$

طوری‌که مانند قبل، علامت جمع روی مولفه‌های فرکانسی مثبت و منفی بسط داده می‌شود.

۷-۱) مفاهیم اپتیک غیر خطی

اگر به یک میدان کاربردی اجازه داده شود تا با یک مولکول بر هم کنش کند نتیجه، تغییر در قطبش پذیری درون ساختار شیمیایی است. این موقعیت ممکن است با کاربرد یک محدوده جاری یک بار فلزی که یک آهنربای قطبیده شده معاصر را می‌دهد مقایسه شود. بدین علت اثر مولکول می‌تواند به عنوان یک دی الکتریک طبقه‌بندی شود. بنابراین یک ثابت دی الکتریک ϵ_r هم‌چنین به عنوان نفوذ پذیری نسبی شناخته شده است [۱۰]. درجه‌ای که مولکول می‌تواند قطبیده شود توسط میدان کاربردی به عنوان پذیرفتاری خطی شناخته شده است [۹]. این اصطلاح با نفوذ پذیری نسبی مولکول بهم مربوط شده که در زیر آمده است:

$$t = \nu_r - 1 \quad (23)$$

در اکثریت مواد، پاسخ‌های قطبی‌شدگی با یک میدان اعمالی خطی است و توسط معادله (۲۴) نمایش داده می‌شود به طوری که P پلاریزاسیون هرواحد حجم، ϵ_0 نفوذ پذیری خلا و E میدان کاربردی است که در زیر آمده است:

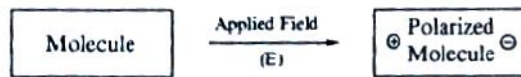
$$P = \nu_0 t E \quad (24)$$

وقتی که یک میدان الکترومغناطیسی با یک مولکول به کار رود، نمونه‌های قطبیده شده منتهی به عنوان دو قطبی نوسانی رفتار می‌کنند. بنابراین تولید آن، تابش الکترومغناطیسی را داراست. تحت ضوابط خاصی، به هر حال یک مولکول می‌تواند از این رفتار خطی منحرف شود. معادله (۲۵)، اصطلاحات اضافی را که برای این اثر غیرخطی مسئول هستند را معرفی می‌کند.

$$P_M = \Gamma E + S E^2 + \chi E^3 + \dots, etc \quad (25)$$

در معادله (۲۵) P_M ، قطبیدگی یک مولکول منفرد است و αE پاسخ خطی است طوریکه $\Gamma = \epsilon_0 \chi$

اصطلاحات مسئول هستند. β (فوق قطبش پذیری مولکولی اول) ، γ (فوق قطبش پذیری مولکولی دوم) که به ترتیب اثرات مرتبه دوم و سوم هستند.



شکل ۱-۳. قطبش مولکول القا شده توسط میدان الکتریکی

در بیشتر نمونه‌ها، مقادیر β ، γ برای یک مولکول خاص جزئی هستند بنابراین معادله (۲۵) ضرورتاً "خطی باقی می‌ماند. به علت تحریک یک مولکول نسبت به رفتار اپتیک غیرخطی، استفاده از یک لیزر میدان بالا یک مقدار بزرگ از E را خواهد داد که اهمیت اصطلاحات βE^2 و γE^3 را افزایش خواهد داد. به طور معکوس مولکول‌هایی که قطبش پذیر استثنایی‌اند می‌توانند توسط داشتن مقادیر بالا β (مواد اپتیکی غیرخطی مرتبه دوم) و γ (مواد اپتیکی غیر خطی مرتبه سوم) اثر یکسانی داشته باشند.

۱-۸) شرایط غیر خطی در سطوح میکروسکوپی و ماکروسکوپی

اگر معادله ۲۵ باز شود معادله زیر را می‌دهد:

$$P_i = \epsilon_{ij} E_j + S_{ijk} E_j E_k + \chi_{ijkl} E_j E_k E_l \dots, etc \quad (26)$$

ترکیبات E_j و E_k و E_l می‌توانند به عنوان میدان‌های الکتریکی منفرد از بسامدهای متفاوت تعریف شوند. محورهای نشان داده شده با (j و k و l).

بنابراین اولین اصطلاح خطی، مرتبه قطبش پذیری مولکول را درجهت i نشان می‌دهد، که توسط تاثیر یک میدان الکتریکی در جهت j تولید می‌شود. بنابراین اصطلاحی که اثر غیرخطی مرتبه دوم را شامل است از اندرکنش دو میدان جدا با مولکول مشتق می‌شود درحالی‌که پاسخ مرتبه سوم به علت ترکیبی از E_j و E_k و E_l است. تاکنون ویژگی