

## بررسی‌های ساختاری و ویژگی‌های نوری خطی و غیر خطی مولکول 1-(2-اتوکسی فنیل)-3-(4-نیترو فنیل)-تری آزین

فاطمه مستغنی\* و هما شفیعی خانی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ دریافت: 1398/6/11 تاریخ پذیرش: 1399/12/26

در این پژوهش، ترکیب 1-(2-اتوکسی فنیل)-3-(4-نیترو فنیل) تری آزین، (ENT)، به عنوان یک ترکیب با ویژگی‌های نوری غیر خطی بالا جهت کاربرد در ابزارهای نوری مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، ویژگی‌های ساختاری و نوری خطی و غیر خطی تری آزین نامتقارن با استخلاف‌های دهنده و کشنده الکترون بررسی شد. در ابتدا، ترکیب 1-(2-اتوکسی فنیل)-3-(4-نیترو فنیل) تری آزین سنتز شده و ساختار و ویژگی‌های آن با نقطه ذوب و طیف‌سنجی‌های زیر قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن شناسایی گردید. سپس، طیف فرابنفش-مرئی ترکیب ثبت و با استفاده از رابطه تانوک، گاف انرژی این ترکیب به میزان  $2/4$  الکترون‌ولت محاسبه گردید. سپس با کمک نرم‌افزار گوسین و محاسبات پویایی مولکولی، محاسبات قطبش‌پذیری و اوربیتال مولکولی طبیعی (NBO)، تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های مولکولی پیش‌تاز، گشتاور دوقطبی، پذیرفتاری مرتبه اول دوم و سوم قطبش‌پذیری و میزان ناهمسانگردی ( $\alpha\Delta$ ) انجام گردید. بررسی‌های اوربیتال مولکولی پیش‌تاز و محاسبه گاف انرژی به‌دست آمده از اختلاف انرژی اوربیتال‌های هومو و لومو، مقدارهای بالای گشتاور دوقطبی و قطبش‌پذیری‌های مرتبه‌های بالا و نیز نتایج انتقال‌های الکترونی درون مولکولی (ICT) به‌دست‌آمده از محاسبه‌های NBO نشانگر میزان بالای انتقال‌های الکترونی درون مولکولی و در نتیجه ایجاد ویژگی‌های نوری غیر خطی در ترکیب مورد مطالعه می‌باشد. بنابراین ENT نامزد خوبی برای بررسی‌های بعدی در مورد ویژگی‌های نوری غیرخطی و نیز کاربرد در ابزارهای نوری است.

**کلید واژه:** دی‌آریل‌تری‌آزین‌های نامتقارن، ویژگی نوری غیرخطی، پذیرفتاری مرتبه‌های بالا

### مقدمه

الکترون‌های فعال و میدان الکتریکی نوری بسیار سریع (از مرتبه پیکو ثانیه) اتفاق می‌افتد. فرایندهای غیرالکترونیکی که ایجاد کننده ویژگی‌های نوری غیرخطی‌اند، ناشی از تغییرهای ضریب شکست محیط است، مثل جهت‌گیری مولکول‌ها و تغییرهای دمایی. فرایندهای مختلفی ممکن است عامل ایجاد پاسخ‌های غیرخطی در مواد نوری باشد. برخی از این فرایندها شامل قطبش الکترونیکی (اثر نوری اشتارک)، تغییر در ویژگی‌های فیزیکی از جمله دما، غلظت و برهمکنش با یک پارامتر نوری و پاسخ غیرخطی ماده با دامنه میدان می‌باشد. در بیشتر مواد ممکن است بیش از یک یا چند فرآیند باعث ایجاد اثرهای غیرخطی گردد [1].

همان‌طور که در رابطه 1 مشاهده می‌شود، در توصیف پدیده‌های نوری غیرخطی قطبش نقش کلیدی دارد، چراکه قطبش وابسته به زمان می‌تواند به عنوان یک منبع جدید که شامل میدان‌های الکترومغناطیس است، عمل کند [2]. پدیده نوری غیرخطی اساس کار انواع مختلف ابزارهای نوری-الکترونیکی از جمله پردازش نشانک‌های نوری و محدودکننده‌های نوری سامانه‌های ارتباط نوری و سوئیچ‌های نوری می‌باشد [3].

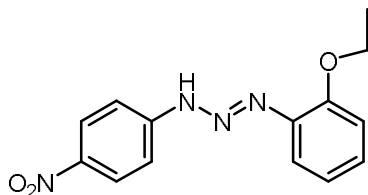
نوع رفتار غیرخطی در هر ماده با توجه به ساختار اتمی و ترکیب آن متفاوت است. فرایندهای مختلفی ممکن است عامل ایجاد پاسخ‌های غیرخطی در مواد نوری باشد. تعداد زیادی از مواد دارای رفتار نوری غیرخطی هستند. از این میان، ترکیب‌های آلی به دلیل توانایی قطبش‌پذیری بالا و تنوع سنتزی که باعث ایجاد تنوع ساختاری و در نتیجه ویژگی‌های نوری غیرخطی می‌گردد، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار دارند [4].

علاوه بر این، ترکیب‌های آلی با سامانه  $\pi$  مزدوج گسترده و دارای گروه‌های دهنده-کشنده الکترون به دلیل انتقال بار درونی منحصربه‌فرد، برانگیختگی الکترونی ذاتی و واکنش سریع در این حوزه مورد توجه شدید

پاسخ محیط به میدان الکتریکی اعمال شده به محیط، با قطبش محیط توصیف می‌شود. بسته به این‌که وابستگی قطبش به میدان خطی است یا غیرخطی، برهمکنش محیط با نور در دو حوزه نوری خطی یا غیرخطی بررسی می‌شود. پدیده نوری غیرخطی وقتی رخ می‌دهد که پاسخ ماده به میدان نوری به صورت یک ارتباط غیرخطی مانند رابطه زیر با میدان اعمالی باشد. اگر یک محیط مادی تحت تاثیر یک میدان الکتریکی قوی قرار گیرد، در این صورت قطبش غیرخطی مطابق رابطه زیر خواهد بود.

$$P = \epsilon_0 (\chi^2 E + \chi^2 E^2 + \chi^3 E^3) \quad (1)$$

که در آن  $P$  میزان قطبش، ثابت تناسب ( $\chi^1$ ) به عنوان پذیرفتاری خطی و کمیت‌های ( $\chi^2$ ) و ( $\chi^3$ ) به ترتیب به عنوان پذیرفتاری‌های نوری غیرخطی مرتبه دوم و سوم معرفی می‌شوند. به عنوان نمونه، تولید هماهنگ دوم به عنوان یک پدیده غیرخطی که به مربع میدان نوری اعمالی بستگی دارد، رخ می‌دهد. برهمکنش نوری غیرخطی مرتبه دوم فقط در بلورهایی که تقارن مرکزی ندارند، رخ می‌دهد. برای مایع‌ها، گازها و جامد آمورفی مانند شیشه که در آنها تقارن مرکزی وجود دارد، ( $\chi^2$ ) صفر است، در حالی‌که برهمکنش نوری مرتبه سوم که با ( $\chi^3$ ) توصیف می‌شود، می‌تواند در محیط‌هایی با تقارن مرکزی یا بدون تقارن مرکزی رخ دهد. فرایندهای غیرخطی، ناشی از فرایندهای الکترونیکی و غیرالکترونیکی می‌باشند. تولید هماهنگ‌های دوم و سوم نمونه‌هایی از فرایندهای ناشی از فرایندهای الکترونیکی‌اند که در آنها برهمکنش بین



شکل 1. ساختار ترکیب 1-(2-اتوکسی فنیل)-3-(4-نیترو فنیل)تری‌آزین (ENT).

حال هم‌زدن شدید به مخلوط واکنش اضافه شد. در پایان، محلول سدیم استات (0/18 مول، 14/76 گرم) در 45 میلی‌لیتر آب به مخلوط افزوده و به مدت 45 دقیقه با همزن مغناطیسی به هم زده شد. رسوب نارنجی رنگ به دست آمده صاف و برای خالص‌سازی بیشتر در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید نوبلورسازی گردید (بازده 72 درصد،  $m.p. = 102-101\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

ساختار محصول به دست آمده (شکل 1) توسط نقطه ذوب و طیف سنجی-های زیرقرمز و رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن شناسایی گردید. IR (KBr): 3389, 3325, 2984, 1600, 1519, 1468, 1343, 1253, 1209, 1113, 1045, 894, 739  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (DMSO):  $\delta$  1.37 ( $\text{CH}_3$ , 3), 4.13 ( $\text{CH}_2$ , 2), 6.94-8.06 (phenyl protons, 8), 12.89 (NH, 1). CHN: ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$ ) C: 58.66%, H: 4.82%, N: 19.52%.

## نتایج و بحث روی نتایج

### ویژگی‌های الکترونی

اوربیتال مولکولی هومو و لومو مسئول پایداری شیمیایی مولکول هستند. بالاترین اوربیتال پرشده مولکولی هومو بیانگر توانایی دادن الکترون می‌باشد و انرژی این اوربیتال به طور مستقیم با پتانسیل یونش در ارتباط است. لومو پایین‌ترین اوربیتال خالی مولکول و نشان‌دهنده توانایی پذیرش الکترون می‌باشد. انرژی لومو در ارتباط مستقیم با انرژی الکترون‌خواهی مولکول است. اختلاف انرژی بین هومو و لومو گاف انرژی ماده است. هرچه این اختلاف بیشتر باشد، ماده سخت‌تر و یا به عبارتی ماده پایدارتر است و واکنش پذیری پایین‌تری دارد. هرچه این اختلاف بزرگتر باشد جابه‌جایی الکترون‌ها در آن دشوارتر است. کاهش گاف انرژی سبب قطبش‌پذیری آسان‌تر مولکول می‌شود. هر گاه گاف انرژی کوچک باشد، ماده نرم است و دارای قطبش‌پذیری بالایی می‌باشد. از سویی، هرچه الکترون‌های  $\pi$  غیر مستقر در سرتاسر مولکول زیادتر باشد، گاف انرژی کمتر و قطبش‌پذیری غیرخطی مرتبه اول بیشتر است، زیرا رابطه بین گاف انرژی و قطبش‌پذیری به صورت عکس است. تصویرهای اوربیتال‌های هومو و لومو در شکل 2 نمایش داده شده‌اند. در این شکل فازهای مثبت و منفی با رنگهای قرمز و سبز نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر دو اوربیتال هومو و لومو به میزان زیادی در کل مولکول غیر مستقر شده‌اند. مقدارهای محاسبه‌شده انرژی دو اوربیتال به همراه گاف انرژی، پتانسیل یونش (I)، الکترون‌خواهی (A)، الکترون‌گاتیویته و سختی ( $\eta$ ) مولکول با نظریه کوپمن (رابطه‌های 1) محاسبه [19] و در جدول 1 نشان داده شده است.

می‌باشند. در سال‌های اخیر، این مواد در انواع مختلفی از ابزارهای نوری و نوری الکترونیکی از جمله دیودهای نشر نور آلی [5]، ترانزیستورهای اثر میدان آلی [6]، سلول‌های خورشیدی فوتولتایی [7 و 8] و لیزرهای پمپ نوری [9] استفاده شده‌اند. در پژوهش‌های انجام گرفته در زمینه ترکیب-های آلی دارای ویژگی‌های نوری غیرخطی، ترکیب‌های آزو به دلیل توانایی قطبش‌پذیری مرتبه بالای منحصربه‌فرد و بالا از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند [10 و 11].

به هر حال، مسطح بودن پل آزو نقش مهمی در ویژگی‌های نوری غیر خطی این ترکیب-ها دارا می‌باشد [12]. علاوه بر این، اثرهای انتقال بار درون‌مولکولی قوی که مربوط به حضور برهمکنش‌های الکترونی درون‌مولکولی استخلاف‌های دهنده-کشنده است، باعث افزایش قابل توجه این ویژگی‌ها می‌شوند [13 و 14].

در این پژوهش، ویژگی‌های ساختاری و نوری خطی و غیرخطی تری‌آزین نامتقارن با استخلاف‌های گیرنده و کشنده الکترون مورد بررسی قرار می‌گیرد. این ترکیب‌ها با حضور گروه دی‌آزومینو (-N=N-NH-) شناسایی می‌شوند که معمولاً در حالت پایه در آرایش ترانس قرار دارد [15 و 16]. برای این منظور ترکیب 1-(2-اتوکسی فنیل)-3-(4-نیترو فنیل)تری‌آزین (ENT) سنتز و با استفاده از طیف فرابنفش میزان گاف انرژی این ترکیب محاسبه گردید. سپس، با کمک نرم‌افزار گوسین، محاسبه‌های اوربیتال مولکولی طبیعی، تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های مولکولی پیش‌تاز، گشتاور دوقطبی، پذیرفتاری مرتبه اول دوم و سوم قطبش‌پذیری و میزان ناهمسان‌گردی ( $\Delta\alpha$ ) با استفاده از محاسبه‌های پویایی مولکولی انجام شد.

## روش تحقیق

### مواد و وسایل

در این کار پژوهشی، برای تعیین طیف جذبی از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش-مرئی پرکین المر مدل لامیدا 25 ساخت آمریکا و برای طیف رزونانس مغناطیسی پروتون از دستگاه طیف‌سنج بروکر آوانس 300 استفاده گردید. همه محاسبه‌ها با نرم افزار گوسین 9.0 به عنوان برنامه اصلی و نرم افزار رسم مولکولی گوسو 5.0 انجام گرفته است. در انجام محاسبه‌ها نظریه تابعی چگالی استفاده شد. بهینه‌سازی ساختارها در سطح نظری عاملیت چگالی با (Becke 3-Lee-Yang-Parr B3LYP) که یک روش مناسب برای مولکول‌های آلی به‌ویژه مولکول‌های لایه بسته می‌باشد، و با کاربرد مجموعه پایه 6-31++G(dp) انجام گرفت [17].

### سنتز ترکیب 1-(2-اتوکسی فنیل)-3-(4-نیترو فنیل)تری‌آزین، (ENT)

ترکیب 1-(2-اتوکسی فنیل)-3-(4-نیترو فنیل)تری‌آزین با استفاده از روش گزارش شده در مقاله‌ها و به صورت زیر سنتز گردید [18]. محلول 4-نیتروآنیلین (0/1 مول، 0/69 گرم) در کلریدریک اسید با چگالی 1/18 گرم بر میلی‌لیتر (0/1 مول، 3/61 گرم) به مخلوطی از 10 گرم یخ در 25 میلی‌لیتر آب موجود در بالن 100 میلی‌لیتری که تا دمای صفر درجه سرد شده بود، افزوده شد. سپس دو محلول سدیم نیتريت (5 میلی‌مول، 0/35 گرم) در 10 میلی‌لیتر آب در طول 15 دقیقه و 2- اتوکسی آنیلین (5 میلی‌مول، 0/68 میلی‌لیتر) در طول 30 دقیقه و در

از برانگیختن الکترون‌های پیوندی حاصل می‌شود. طول موج پیک‌های جذب‌ی را می‌توان با انواع انتقال‌ها و انواع پیوندها در مولکول‌ها و ترکیب‌های آلی و معدنی ارتباط داد.

برای تعیین گاف انرژی ترکیب ENT، طیف جذب نوری نمونه در محدوده طول‌موج 200 تا 800 نانومتر ثبت شد. طیف جذب‌ی به دست آمده دو پیک جذب‌ی بیشینه را در 276 و 399 نانومتر نشان می‌دهد (شکل 3). تا به امروز، رابطه تانوک به عنوان یک روش خوب برای تعیین گاف انرژی در ترکیب‌های مختلف استفاده شده است [21-23]. گاف نوری ترکیب ENT با استفاده از رابطه تانوک، (رابطه 2) محاسبه شد [24] و [25]. به این صورت که منحنی  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  رسم شد و خط مماس بر منحنی در بیشینه جذب به دست آمد و آنقدر امتداد داده شد تا محور  $h\nu$  را در  $\alpha = 0$  قطع کند. انرژی به دست آمده، گاف انرژی ترکیب ENT است.

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^2 \quad (2)$$

در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب،  $B$  ثابت جذب و  $E_g$  گاف انرژی نوری است. مقدار  $n$  برای گاف نوری مستقیم  $I$  و غیر مستقیم 4 است. با توجه به شکل 4، مقدارهای گاف نوری غیر مستقیم  $2/4$  الکترون‌ولت است.

### ویژگی نوری غیرخطی

مواد دی‌الکتریک به موادی گفته می‌شود که در یک مدار الکتریکی در برابر عبور جریان الکتریکی مقاومت می‌کنند و توانایی ذخیره‌سازی بار الکتریکی را دارند. هنگامی که یک ماده دی‌الکتریک در معرض یک میدان الکتریکی قرار می‌گیرد، ماده با تغییر چگالی بار داخلی از خود واکنش نشان می‌دهد. بارهای مثبت و منفی از همدیگر جدا می‌شوند و دو قطبی‌های داخلی ایجاد می‌گردند. قطبش‌پذیری قدرت تشکیل گشتاور لحظه‌ای است که یکی از ویژگی‌های ماده می‌باشد. قطبش‌پذیری همسان‌گرد خطی بیانگر تغییر ظرفیت چگالی بار یک سامانه تحت تاثیر میدان خارجی می‌باشد. قطبش‌پذیری اتم همسان‌گرد است، یعنی راستای میدان الکتریکی هر چه باشد، واپسش یکسان است. قطبش‌پذیری بیشتر مولکول‌ها ناهمسان‌گرد است، یعنی بستگی به راستای میدان دارد و در راستاهای مختلف مقدارهای مختلف دارد. پس مانند دیگر ویژگی‌های ناهمسان‌گرد (مانند گشتاور لختی یک مولکول و رسانایی یک بلور) یک خاصیت تنسوری است. به هر حال بزرگی میانگین قطبش‌پذیری،  $\alpha$ ، و قطبش‌پذیری ناهمسان‌گرد  $(\Delta\alpha)$  با استفاده از مولفه‌های قطبش‌پذیری به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\alpha_{ve} = \frac{1}{3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})} \quad (3)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2]^{1/2} \quad (4)$$

اگر قطبش‌پذیری مرتبه اول،  $(\beta)$ ، که اغلب با استفاده از تولید هماهنگ دوم در محلول مطالعه می‌گردد، با معادله زیر محاسبه می‌شود:

هر چه میزان گاف انرژی ترکیب کمتر باشد، انتقال‌های الکترونی بیشتری انجام شده و ویژگی‌های نوری آن افزایش می‌یابد. با توجه به میزان سختی پایین، ترکیب ENT یک ترکیب نرم بوده و قطبش‌پذیری بالایی دارد.

$$\begin{aligned} I &= -HOMO \\ A &= -LUMO \\ &= \frac{I + A}{2} \\ \eta &= \frac{I - A}{2} \end{aligned}$$

### تجزیه و تحلیل اوربیتال مولکولی طبیعی

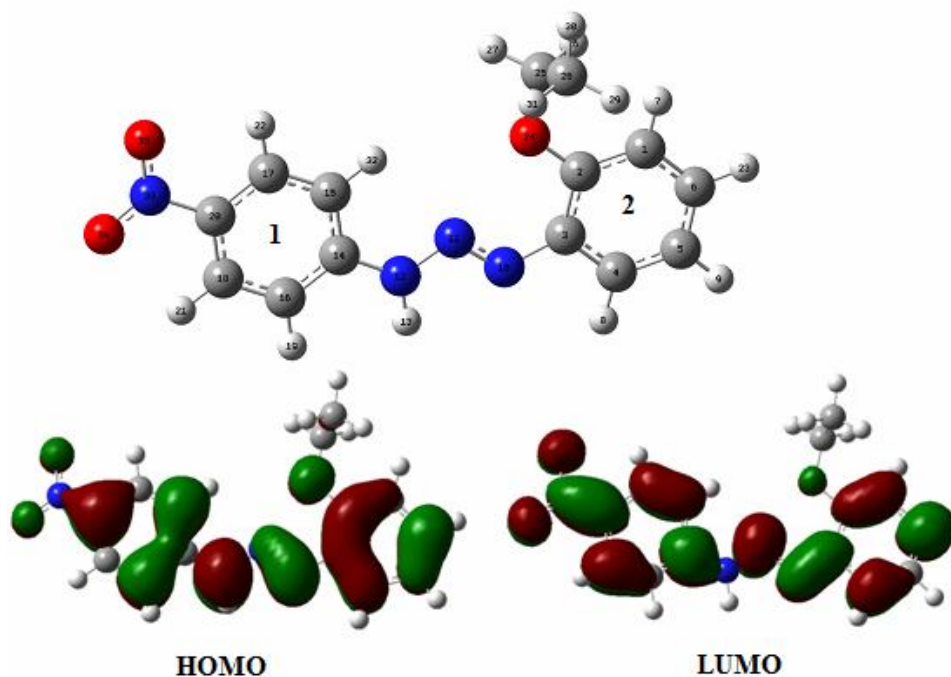
محاسبه‌های اوربیتال مولکولی طبیعی روش خوبی برای بررسی برهمکنش‌های الکترونی بین پیوندها، انتقال بار درون مولکولی و برهمکنش‌های فرافجستگی است. به همین منظور، به کمک محاسبه‌های کوانتومی با نرم افزار گوسین، اوربیتال مولکولی طبیعی بر روی ترکیب ENT انجام گرفت. برهمکنش‌های دهنده-پذیرنده بر اساس اوربیتال مولکولی طبیعی با استفاده از ماتریس درجه دوم فوک بررسی و انرژی پایداری کل مولکول با استفاده از نظریه درجه دوم اغتشاش محاسبه گردید. در پایان، مقدار انرژی پایداری برای اوربیتال‌های مولکولی طبیعی دهنده و پذیرنده با استفاده از روش اغتشاش درجه دوم محاسبه گردید [20].

تعداد زیادی از برهمکنش‌ها مربوط به همپوشانی اوربیتالی بین اوربیتال‌های  $\sigma(C-C)$  و  $\pi(C-C)$  و  $\sigma^*(C-C)$  و  $\pi(C-C)$  در حلقه های آروماتیک است که با ایجاد انتقال الکترونی درون مولکولی باعث پایداری مولکول شده است. علاوه بر این، تعدادی از برهمکنش‌های درون مولکولی قوی به دست آمده به همراه انرژی پایداری در جدول 2 آورده شده است.

همان‌طور که از داده‌های جدول قابل مشاهده می‌باشد، بیشترین عدم استقرار الکترونی مربوط به برهمکنش ابرجفت شدگی زوج الکترون غیر پیوندی  $O_{34}$  با اوربیتال  $\pi^*(N_{33}-O_{35})$  و زوج الکترون غیر پیوندی  $N_{12}$  با اوربیتال  $(N_{10}-N_{11})$   $\pi^*$  با مقدارهای به ترتیب 657/39 و 179/28 کیلو ژول برمول است. علاوه بر این، دهنده‌گی الکترونی اتم اکسیژن گروه اتیل به حلقه بنزنی  $(C_1-C_2) \rightarrow \pi^*(O_{24}-Lp)$  با انرژی 137/98 کیلو ژول برمول و کشندگی الکترون اوربیتال  $\pi$  حلقه بنزن توسط گروه  $NO_2$   $(N_{33}-O_{35}) \rightarrow \pi^*(C_{18}-C_{20})$  با انرژی 135/18 کیلو ژول برمول کاملاً مشهود می‌باشد، به طوری که حرکت درون مولکولی الکترون‌ها از حلقه شماره 2 به حلقه شماره 1  $(N_{10}-N_{11}) \rightarrow \pi^*(N_{12}-Lp)$  و  $(C_3-C_4) \rightarrow \pi^*(C_3-C_4)$  قابل توجه بوده و باعث ایجاد گشتاور دو قطبی بالا در مولکول شده است. این حرکت درون مولکولی الکترون‌ها در مولکول باعث افزایش ویژگی‌های نوری غیرخطی در مولکول ENT می‌شود.

### ویژگی نوری خطی

اندازه گیری‌های جذب‌ی مبتنی بر تابش فرابنفش و مرئی، کاربرد گسترده‌ای در شناسایی و تعیین تعداد زیادی از گونه‌های آلی و معدنی پیدا کرده‌اند و احتمالاً بیشترین کاربرد را در بین تمام روش‌های تجزیه کمی در آزمایشگاه‌های شیمی دارند. جذب تابش فرابنفش یا مرئی معمولاً



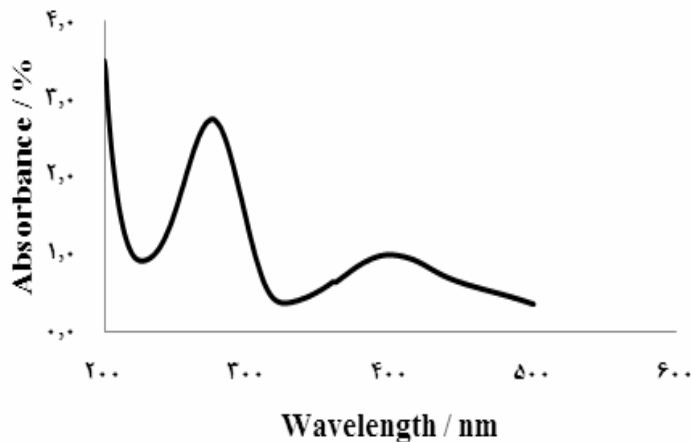
شکل 2. تصویر اوربیتال‌های هومو و لومو ترکیب ENT.

جدول 1. سنجه‌های ساختاری ترکیب ENT

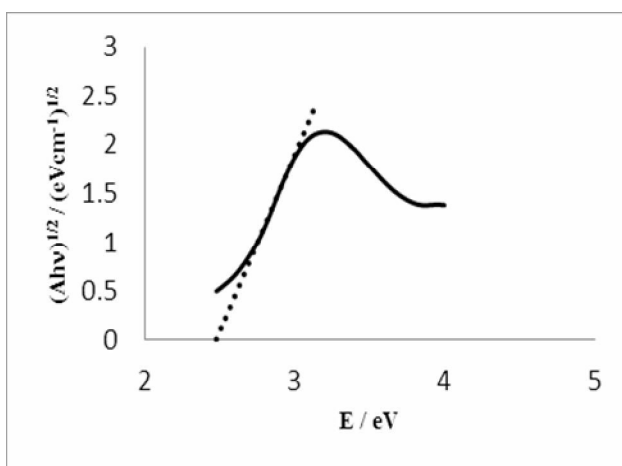
انرژی هومو (eV)	انرژی لومو (eV)	انرژی کل (eV)	ممان دوقطبی (Debye)	الکترون خواهی (kJ mol) <sup>-1</sup>	پتانسیل یونش (kJ mol) <sup>-1</sup>	گاف انرژی (eV)	الکترون‌گاتیویته (eV)	سختی (eV)
-5/83	-2/80	26844/65	7/33	270/15	562/49	3/03	4/31	1/5

جدول 2. نتایج تحلیل نظریه اغتشاش درجه دوم ماتریس فوک بر اساس اوربیتال مولکولی طبیعی ترکیب ENT

E(2) (kJ mol) <sup>-1</sup>	پذیرنده NBO	دهنده NBO
107/2359	$\pi^* N_{10}-N_{11}$	$\pi C_3-C_4$
110/3321	$\pi^* C_{18}-C_{20}$	$\pi C_{14}-C_{16}$
135/1850	$\pi^* N_{33}-O_{35}$	$\pi C_{18}-C_{20}$
170/0796	$\pi^* C_{14}-C_{16}$	Lp N <sub>12</sub>
179/2844	$\pi^* N_{10}-N_{11}$	Lp N <sub>12</sub>
137/9883	$\pi^* C_1-C_2$	Lp O <sub>24</sub>
657/3901	$\pi^* N_{33}-O_{35}$	Lp O <sub>34</sub>



شکل 3. طیف جذبی ترکیب ENT در حلال DMF.



شکل 4. نمودار تانوک برای گاف نوری غیر مستقیم.

جدول 3. مقدارهای گشتاور دوقطبی ( $\mu$ )، قطبش‌پذیری خطی ( $\alpha$ )، ابرقطبش‌پذیری‌های مرتبه‌های بالاتر ( $\gamma$ ,  $\beta$ ) و ناهمسان‌گردی ( $\Delta\alpha$ ) برای ENT

$\mu$	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$\beta$	$\gamma$
(debye)	( $\times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$ )	( $\times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$ )	( $\times 10^{-51} \text{ C}^3 \text{ m}^3 \text{ J}^{-2}$ )	( $\times 10^{-62} \text{ C}^4 \text{ m}^4 \text{ J}^{-3}$ )
7/3316	-21/4024	90/0911	13/0622	-29/4595

همانگ سوم در محلول مطالعه می‌شود:

$$\gamma \equiv \gamma_{zzzz} = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})]$$

$$\beta_{tot} = \left[ \frac{(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{zzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2}{(\beta_{zzz} + \beta_{xxx} + \beta_{zyy})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

ابر قطبش غیرخطی مرتبه دوم مولکول ( $\gamma$ )، اغلب با استفاده از تولید

(6)

- 7) P.M. Beaujuge, J.M. Fréchet, J. American Chem. Soc. 133 (2011) 20009.
- 8) F. Zhang, D. Wu, Y. Xu, X. Feng, J. Mater. Chem. 21 (2011) 17590.
- 9) R. Gandhimathi, R. Dhanasekaran, Cryst. Res. Tech. 47 (2012) 385.
- 10) V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer, 2013, P. 152.
- 11) E. Barragan, A.N. Poyil, C.H. Yang, H. Wang, A. Bugarin, Org. Chem. Front. 6 (2019) 152.
- 12) M.K. Rofouei, E. Fereyduni, J.A. Gharamaleki, G. Brunoc, H. Amiri Rudbari, Acta Cryst. E66 (2010) m1082.
- 13) Z. Liu, G.Y. Lu, J. Ma, J. Phys. Org. Chem. 24 (2011) 568.
- 14) S. Samanta, A.A. Beharry, O. Sadovski, T.M. McCormick, A. Babalhavaeji, V. Tropepe, G.A. Woolley, J. Am. Chem. Soc. 13 (2013) 9777.
- 15) N. Chen, M. Barra, I. Lee, N. Chahal, J. Org. Chem. 67 (2002) 2271.
- 16) J. Ruiz, J.J. López, V. Rodríguez, J. Pérez, M.C. de Arellano, G. López, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 18 (2001) 2683.
- 17) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, Gaussian 09, Revision A. 02; Gaussian, Inc: Wallingford, CT, 2015 .
- 18) S. Azimi, M.R. Sadeghi Moghaddam, Univers. J. Chem. 2 (2014) 1.
- 19) S. Muthu, T. Rajamani, M. Karabacak, A.M. Asiri, Spect. Chim. Acta A 122 (2014) 1.
- 20) T. Rajamani, S. Muthu, M. Karabacak, Spect. Chim. Acta A 108 (2013) 186.
- 21) M. Mansoob Khan, S.A. Ansari, D. Pradhan, D.H. Han, J. Lee, M.H. Cho, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 9754.
- 22) B.D. Viezbicke, S.D. Patel, E. Benjamin, D.P. Birnie, Phys. Status Solidi B 252 (2015) 1700.
- 23) N.A. Kyeremateng, V. Hornebecq, H. Martinez, P. Knauth, T. Djenizian, Chem. Phys. Chem. 13 (2012) 3707.
- 24) M. Meinert, G. Reiss, J. Phys. Condens Matter. 26 (2014) 550.
- 25) S.K. Suram, P.F. Newhouse, J.M. Gregoire, ACS. Comb. Sci. 18 (2016) 673.

مقدارهای گشتاور دوقطبی، ( $\mu$ )، قطبش‌پذیری خطی، ( $\alpha$ )، ابر-قطبش‌پذیری‌های مرتبه‌های بالاتر ( $\beta, \gamma$ ) و ناهمسان‌گردی، ( $\Delta\alpha$ )، برای ترکیب ENT محاسبه و در جدول 2 گزارش شده است. بزرگی قطبش‌پذیری مولکولی،  $\beta$ ، و گشتاور دوقطبی کل دو عامل کلیدی در سامانه نوری غیرخطی می‌باشند. همان‌طور که در جدول 2 مشاهده می‌شود، ترکیب ENT دارای قطبش‌پذیری‌ها و گشتاور دوقطبی بالاست و می‌تواند در مطالعه ویژگی‌های نوری غیرخطی کاربرد داشته باشد.

### نتیجه‌گیری

ترکیب 1- (2-اتوکسی فنیل)-3- (4-نیترو فنیل) تری‌آزین، با استفاده از دو ترکیب 4-نیترو آنیلین و 2-اتوکسی آنیلین سنتز و با استفاده از طیف فرابنفش-مرئی و معادله تائوک، میزان گاف انرژی این ترکیب محاسبه گردید. سپس با کمک نرم‌افزار گوسین، محاسبه‌های قطبش‌پذیری و گشتاور دوقطبی، اوربیتال مولکولی طبیعی، تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های مولکولی پیش‌تاز، پذیرفتاری مرتبه اول دوم و سوم قطبش‌پذیری و میزان ناهمسان‌گردی با استفاده از محاسبه‌های پویایی مولکولی انجام گردید. نتایج به‌دست‌آمده، گشتاور دوقطبی 7/33 دبی را برای مولکول نشان داد. علاوه بر این، محاسبه‌های اوربیتال مولکولی طبیعی، میزان بالای انتقال بار درون‌مولکولی و در نتیجه ایجاد ویژگی‌های نوری غیرخطی در ترکیب را تایید نمود.

محاسبه قطبش‌پذیری‌های مرتبه‌های بالا مقدارهای 129/8087-، 407/3921 و 4724/8679- را به‌ترتیب برای قطبش‌پذیری‌های مرتبه اول، دوم و سوم را نشان داد. با استفاده از طیف فرابنفش-مرئی و کاربرد رابطه تائوک، گاف غیر مستقیم برابر 2/4 الکترون‌ولت برای ترکیب به دست آمد. پایین بودن گاف انرژی نیز تایید دیگری بر آسانی انتقال بار درون‌مولکولی ترکیب ENT است. در پایان، نتایج تجربی و محاسباتی به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که ترکیب ENT دارای ویژگی‌های نوری غیرخطی قابل توجه بوده و مورد مناسبی برای بررسی‌های نوری غیرخطی و کاربرد در ابزارهای نوری خواهد بود.

### مراجع

- 1) P. Gunter, ed. Nonlinear Optical Effects and Materials. Springer, 2012.
- 2) G.I. Stegeman, R.A. Stegeman, Nonlinear Optics: Phenomena, Materials and Devices. John Wiley and Sons. New Jersey. USA, 2012.
- 3) J. Yu, Y. Cui, C. Wu, Y. Yang, Z. Wang, M. O'Keeffe, B. Chen, G. Qian, Angew Chem. Int. Ed. Engl. 51 (2012) 10542.
- 4) A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 2577.
- 5) X.H. Zhu, J. Peng, Y. Cao, J. Roncali, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3509.
- 6) C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, Chem. Rev. 112 (2011) 2208.