

# Synthesis and study of the linear and nonlinear properties of N,N'-bis (2-hydroxybenzylidene) benzidine using Z-scan technique and quantum mechanical calculations

Abdolrasoul Gharaati<sup>\*1</sup>, Yasaman Abed<sup>1</sup>, Fatemeh Mostaghni<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

Received: 14.04.2020 Final revised: 30.10.2021 Accepted: .15.11.2021....

 [10.22055/JRMBS.2021.17271](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17271)

## Abstract

In this work, the linear and nonlinear optical properties of the Schiff base N,N'-bis(2-hydroxybenzylidene) benzidine (HBB) will be investigated by two methods, Z-scan technique and quantum mechanical calculations. For this purpose, first, the absorption spectrum of HBB compound in DMSO, DMF, CH<sub>3</sub>Cl is prepared and the effect of solvent polarity on their bandgap energy is investigated. The results show that the dissolved sample in DMSO has better nonlinear properties than other samples. Then, the nonlinear properties of the sample are calculated by the Z-scan technique. The results obtained for the sample in DMSO solvent showed that the value of nonlinear refractive index is  $0.108 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/W, nonlinear absorption coefficient is  $0.14361 \times 10^{-6}$  cm/W and the third order susceptibility is  $4.437 \times 10^{-9}$  esu. Also, the quantum mechanical analysis will be used for calculating the dipole moment ( $\mu$ ), the dipole polarizability ( $\alpha$ ), and also the second and third nonlinear molecular hyperpolarizabilities ( $\beta$  and  $\gamma$ ). Both experimental and theoretical results show that the HBB has a high nonlinear potential and can be a good candidate for optical devices.

**Keywords:** Nonlinear optic, Z-scan technique, Schiff base, hyperpolarizabilitie, Density function

---

\* Corresponding Author: Agharaati@pnu.ac.ir



## سنتز و تعیین خواص نوری خطی و غیرخطی شیف باز $N',N$ -بیس (2-)

### هیدروکسی بنزیدین) بنزیدین با استفاده از روش‌های جاروب Z و

### محاسبات کوآنتمی

عبدالرسول قرائتی<sup>1\*</sup>، یاسمن عابد<sup>1</sup>، فاطمه مستغنی<sup>2</sup>

<sup>1</sup>گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

<sup>2</sup>گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

دریافت: 1399/01/26 ویرایش نهایی: 1400/08/08 پذیرش: 1400/08/24

 [10.22055/JRMBS.2021.17271](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17271)

#### چکیده

در این کار، خواص اپتیکی خطی و غیرخطی شیف باز  $N',N$ -بیس (2-هیدروکسی بنزیدین) بنزیدین (HBB) به دو روش تجربی جاروب Z و محاسبات کوآنتمی مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، ابتدا طیف جذبی ترکیب HBB در حلال‌های  $CH_2Cl_2$ , DMF, DMSO تهیه شده و اثر قطبیت حلال و نیز مقدار گاف انرژی آنها مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داده که نمونه حل شده در DMSO خواص غیرخطی بهتری نسبت به دیگر نمونه‌ها داشته است. سپس خواص غیرخطی نمونه به روش تکنیک جاروب Z محاسبه شده است. نتایج بدست آمده برای نمونه در حلال DMSO، نشان داد که مقدار ضریب شکست غیرخطی برابر  $0.108 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$ ، ضریب جذب غیرخطی برابر  $0.14361 \times 10^{-6} \text{ cm/W}$  و پذیرفتاری مرتبه سوم برابر  $4.437 \times 10^{-9} \text{ esu}$  می‌باشد. همچنین به کمک محاسبات کوآنتمی، میزان گشتاور دوقطبی  $\mu$ ، قطبش پذیری خطی  $\alpha$  و همچنین ابرقطبش پذیری غیرخطی مرتبه دوم و سوم ( $\beta$  و  $\gamma$ ) محاسبه شده است. هر دو نتایج بدست آمده از روش تجربی و محاسباتی نشان داد که ترکیب HBB از خواص غیر خطی بالایی برخوردار بوده و کاندیدای خوبی برای استفاده در ابزارهای اپتیکی می‌باشد.

**کلیدواژگان:** اپتیک غیرخطی، تکنیک جاروب Z، شیف باز، فراقطبش پذیری، نظریه تابعی چگالی

#### مقدمه

نقش فراوانی در نوع رفتار اپتیک غیرخطی آن دارد. به همین دلیل با بررسی خواص نوری غیرخطی می‌توان مواد ارزان‌تر و کارآمدتری برای کاربردهای حوزه اپتیک غیرخطی پیدا کرد. مواد آلی رنگزا به دلیل توانایی جذب بالای نور و کاربردهای آن در ابزارآلات الکترونیکی، اپتیک خطی و غیرخطی، حسگرها و زیست پزشکی

امروزه تحقیقات بسیاری بر روی خواص اپتیک غیرخطی مواد صورت پذیرفته است [1-2]. زیرا موادی که خاصیت اپتیک غیرخطی دارند در تکنولوژی ساخت کلیدهای نوری، محدود کننده‌های اپتیکی و... مورد استفاده قرار می‌گیرند [3-4]. ساختار مولکولی ماده

\* نویسنده مسئول: agharaati@pnu.ac.ir

برخی فرایندهایی که سبب ایجاد ضریب شکست غیر خطی در ماده می‌شوند عبارتند از قطبش الکترونی، سمت‌گیری مولکولی، جذب اتمی اشباع و اثرات گرمایی که مقادیر متفاوتی دارند [16].

برای بررسی نظری رفتار موادی که تحت تأثیر یک اختلال قرار دارند از روش ابتدا به ساکن (ab initio) بر پایه نظریه تابع چگالی<sup>1</sup> DFT استفاده می‌شود [17].

در این پژوهش ترکیب  $N^2, N$ -بیس (2-هیدروکسی بنزیلیدن) بنزیلیدن (HBB) برای مطالعه خواص نوری خطی و غیرخطی انتخاب شد. این ترکیب یک ترکیب آلی با سیستم مزدوج گسترده  $\pi$  با دو گروه الکترون دهنده در دو انتهای مولکول می‌باشد. انتظار می‌رود با توجه به طول زیاد سیستم مزدوج، این مولکول از قطبش پذیری بالا و گاف انرژی پایین برخوردار است که ترکیب مورد نظر را برای خواص نوری خطی و غیرخطی مناسب می‌سازد. بنابراین، در ابتدا با استفاده از طیف سنجی UV-vis گاف انرژی نمونه‌ها محاسبه شد و در ادامه با کمک روش جاروب Z ضریب جذب و شکست غیرخطی تعیین گردید.

علاوه بر این با استفاده از نرم افزار Gaussian تانسور قطبش‌پذیری شیف باز و در نتیجه میزان قطبش‌پذیری آن محاسبه گردید.

### بخش تجربی

#### مواد و تجهیزات آزمایشگاهی

مواد شیمیایی به کار رفته، عمدتاً از شرکت مرک آلمان و سیگماآلدریج تهیه شده و حلال‌ها از شرکت مرک خریداری گردیده‌اند. نقاط ذوب توسط دستگاه تعیین نقطه ذوب الکتروترمال تعیین شده است. طیف<sup>2</sup> FTIR توسط دستگاه اسپکترومتر (Jasco FT/IR-6300)،

بیشتر مورد توجه شیمیدانان و فیزیکدانان بوده‌اند. مواد آلی حاوی سیستم پیوند  $\pi$  مزدوج، قطبش‌پذیری بالایی دارند و همین امر سبب افزایش خاصیت اپتیک غیرخطی این‌گونه مواد نسبت به مواد معدنی است. به همین سبب از این مواد می‌توان در طیف گسترده‌ای از وسایل اپتیکی و فوتونی استفاده کرد [5-6]. در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای روی ترکیبات آلی برای به دست آوردن خواص غیرخطی صورت گرفته است [7-8]. از جمله این مواد می‌توان به شیف بازها اشاره کرد. شیف بازها گروهی از ترکیبات آلی هستند که ساختاری به صورت  $R_2C=N-R$  دارند. این ترکیبات دارای حلقه‌های اروماتیک و گروه‌های ایمینی هستند که حضور این گروه‌ها در ساختار شیف باز دلیل مفید بودن این ترکیبات است [9].

شیف بازها به دلیل خواص الکترونی و حلالیت مناسب در حلال‌های رایج، همچنین دسترسی ساده برای تهیه آنها و تنوع ساختاری گسترده مورد توجه واقع شده‌اند [10]. تعدادی از لیگاندهای شیف باز دارای خاصیت نوری غیرخطی می‌باشند [9]. این خاصیت سبب شده که از آنها در دستگاه‌های وسایل نوری استفاده شود [11-12].

برای محاسبه ضریب شکست غیر خطی مواد تکنیک‌های مختلفی بیان گردیده است که از جمله آنها می‌توان به روش ترکیب چهار موج تبهگن [13]، جابه‌جا سنجی ماره [14] و تکنیک جاروب Z [15] اشاره نمود. تکنیک جاروب Z توسط شیخ‌بهایی و همکاران در سال 1989 ارایه شد. این تکنیک به یک روش استاندارد برای محاسبه میزان ضریب شکست غیرخطی و همچنین علامت آن تبدیل گشت. این تکنیک برای اندازه‌گیری خصوصیات نوری غیرخطی مواد آلی بسیار سودمند است.

<sup>2</sup> Fourier transform infrared spectroscopy

<sup>1</sup> Density Function Theory

IR( KBr):  $\nu$  3558 (w), 3050 (w), 1618 (m), 1565 (m), 1457(m), 1230(vs), 1130(s), 1025(m), 754(s).

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  6.44-7.80(m, 16H Ar), 8.49(s, 2H azomethine), 9.40(s, 2H, Ar-OH)

### روش جاروب Z

به منظور اندازه‌گیری ضریب شکست غیرخطی نمونه‌ها، که جزء روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر فرآیند خود-کانونی دسته‌بندی می‌شود، روش جاروب Z مورد استفاده قرار گرفت. در این روش یک باریکه گوسی  $\text{TEM}_{00}$  که توسط یک عدسی کانونی شده است بر نمونه تابیده می‌شود. نمونه در راستای کانونی شدن باریکه (محور Z) جابه‌جا می‌گردد. این جابه‌جایی در راستای Z سبب تغییر شدت نور فرودی بر نمونه می‌شود در نتیجه فاصله کانونی مؤثر دستخوش تغییر می‌گردد و این تغییر تأثیر به‌سزایی بر روی توزیع شدت نور دارد. چنانچه در فاصله دور از ماده یک روزنه کوچک قرار دهیم، تغییر توزیع شدت در این صفحه قابل مشاهده است [18]. روش جاروب Z شامل دو چیدمان درجه باز و بسته است که به ترتیب ضریب جذب غیرخطی  $\beta$  و ضریب شکست غیرخطی  $n_2$  را تعیین می‌کند.

### روش محاسباتی

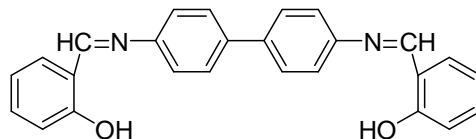
آنالیز و تحلیل نظری توسط شبیه‌سازی بر پایه نظریه DFT انجام شده است [19-20]. از این روش برای تعیین خواص الکترونیکی، مکانیکی و اپتیکی مولکول‌های مختلف استفاده می‌شود. در این بخش از محاسبات مکانیک مولکولی، برای پیش‌بینی خواص نوری غیرخطی HBB استفاده شده است. در این کار برای رسم مولکول از نرم افزار GaussView 5.0 استفاده شده و در ادامه برای بهینه‌سازی و محاسبات

طیف جذبی خطی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (Shimadzu UV-1700) و طیف جاروب Z توسط دیود لیزر با طول موج 532 نانومتر (YAG:Nd laser) (EKSPLA NL640) ثبت شده است. همه محاسبات توسط نرم افزار Gaussian 09 به‌عنوان برنامه اصلی [17] و نرم افزار رسم مولکولی gaussview 05 انجام گرفته است. در انجام محاسبات، روش نظری تابعی چگالی (DFT) مورد استفاده قرار گرفته است. بهینه‌سازی ساختارها در سطح نظری (DFT) توسط Becke 3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) و کاربرد مجموعه پایه \*6-31G که یک روش مناسب برای مولکول‌های آلی مخصوصاً مولکول‌های لایه بسته می‌باشد، انجام گرفته است.

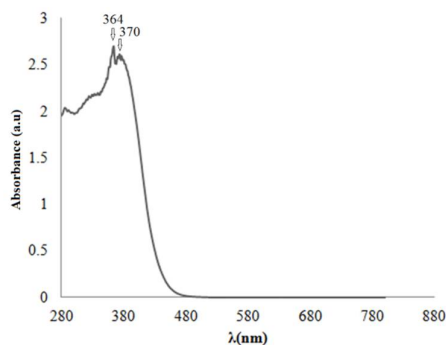
### سنتز $N,N'$ -بیس(2-هیدروکسی بنزیدین) (HBB)

محلولی از 0,01 مول بنزیدین (1,84 گرم) در 15 میلی لیتر متانول به محلولی از 0,02 مول سالیسیل آلدهید (2,44 گرم) در 15 میلی لیتر متانول اضافه شد. مخلوط واکنش حدود 4 تا 5 ساعت با همزن مغناطیسی به همزده و رفلکس شد. رسوب زرد رنگ به دست آمده صاف و با متانول سرد شستشو داده شد و برای خالص سازی بیشتر تبلور مجدد گردید، (شکل 1).

محصول به دست آمده توسط نقطه ذوب و اسپکتروسکوپی طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) و  $^1\text{H NMR}$  شناسایی گردید ( $\text{mp} = 260-262^\circ\text{C}$ ).



شکل 1. ساختار بازشیف  $N,N'$ -بیس(2-هیدروکسی بنزیدین) بنزیدین (HBB).



شکل 2. طیف جذبی ترکیب HBB.

تا به امروز رابطه تائوک به عنوان یک روش خوب برای تعیین گاف انرژی در ترکیبات مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. به این صورت که منحنی  $(\alpha h\nu)^2$  را برحسب  $h\nu$  رسم کرده و خط مماس بر منحنی در ماکزیمم جذب را به دست آورده و آنقدر امتداد می دهیم تا محور  $h\nu$  را در  $\alpha=0$  قطع کند. انرژی به دست آمده، گاف انرژی مستقیم را خواهد داد. میزان گاف انرژی مستقیم نمونه ها با کمک رابطه تائوک از روی طیف جذبی محاسبه گردیده است که نتایج آن در جدول 1 ذکر شده است [21].

جدول 1. گاف انرژی مستقیم محاسبه شده ترکیب HBB در حلال های مختلف.

حلال	CH <sub>3</sub> CL	DMF	DMSO
E <sub>g</sub> (ev)	2,93	2,88	2,51

1  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$   
 که در آن  $A$  مقداری ثابت،  $h$  ثابت پلانک و  $E_g$  گاف انرژی است.

از آنجا که قابلیت گذردهی نسبی مقیاسی برای بیان قطییت حلال می باشد و مقدار آن برای حلال های DMSO، DMF و CH<sub>3</sub>Cl به ترتیب برابر با 38,8، 47 و 4/8 می باشد [22]، قابل پیش بینی است که افزایش گذردهی نسبی حلال سبب جابه جایی طول موج جذبی به سمت طول موج های بلندتر شده و در نتیجه گاف

نهایی از نرم افزار Gaussian 09 کمک گرفته شده است و بهینه سازی ساختار هندسی مولکول در سطح نظری (DFT) توسط Becke 3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) و کاربرد مجموعه پایه \*6-31G که یک روش مناسب برای مولکول های آلی مخصوصاً مولکول های لایه بسته می باشد، انجام گرفته است.

## نتایج و بحث

### طیف جذبی و اثر حلال ها

برای این کار نمونه های با غلظت  $10^{-4}$  mol/L تهیه شده و طیف جذبی آنها توسط دستگاه UV-vis اندازه گیری شده است. تأثیر حلال بر طیف جذبی ماده به علت برهم کنش بین حلال و حل شونده است. بیشینه طول موج جذبی به شدت متأثر از حلال است. این تأثیر ناشی از نوع و میزان برهم کنش حلال و حل شونده است. در انتقال  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  قطییت حلال سبب می گردد که فاصله بین سطوح قطبیده و غیر قطبیده کم گردد، در نتیجه میزان انرژی لازم برای انتقال الکترون کمتر شده و قله جذب به سمت طول موج های بلند خواهد رفت. در اینجا طیف جذبی نمونه در حلال های DMF، DMSO و CH<sub>3</sub>Cl بررسی شده است. نتایج به دست آمده حاکی از انتقال قرمز بیشینه جذب در اثر افزایش قطییت حلال می باشد.

طیف جذبی نمونه حل شده در حلال DMSO در شکل 2 نشان داده شده است. این طیف دو قله جذب در 364 و 370 نانومتر را نشان می دهد که نشان دهنده انتقال  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  می باشد.

این نمونه بهتر از دیگر نمونه‌ها باشد. همچنین نوار انرژی بر روی جذب غیر خطی ماده نیز تأثیر به‌سزایی دارد.  $\beta \propto \frac{1}{E_g^3}$  دارد. موادی که پهنای نوار انرژی باریک دارند از میزان جذب غیرخطی بالای برخوردارند.

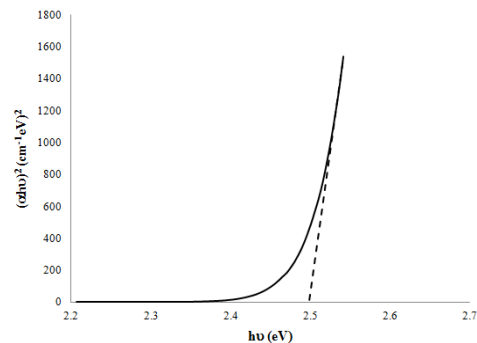
### طیف فلورسانس

ساختار مولکول‌های آلی نقش به‌سزایی در طیف نشری فلورسانس دارد. یکی از عوامل مؤثر بر طیف نشری طول سیستم  $\pi$  مزدوج است که هر تعداد پیوند  $\pi$  مزدوج بیشتر باشد طیف جذبی و نشری ماده به‌سمت طول‌موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شوند [25]. از دیگر عوامل مؤثر وجود جفت الکترون‌های اکسیژن و نیتروژن در ساختار مولکول است زیرا که این الکترون‌ها در پیوندهای  $\pi$  سیستم اروماتیک به‌طور مستقیم دخالت می‌کنند.

از جمله فاکتورهای مهم در مواد فلورسنت طول‌موج بیشینه جذب  $\lambda_A$  و طول‌موج بیشینه نشر  $\lambda_F$  است. طول‌موج‌های بیشینه نشر نمونه در حلال DMSO در 438 و 451 نانومتر رخ می‌دهد. از آنجا که طول‌موج بیشینه نشر بالاتر از طول‌موج بیشینه جذب است می‌توان نتیجه گرفت قله نشر به‌وجود آمده در طیف نشری به‌دلیل بازگشت الکترون‌ها به نوار ظرفیت و عبور از شکاف انرژی می‌باشد. به‌این دلیل طول‌موج نشر بزرگتر از بیشینه طول‌موج جذب است که بخشی از باز ترکیب الکترون حفره به‌صورت غیر تابشی و از طریق تابش گرمایی رخ می‌دهد. این تفاوت بین طول‌موج بیشینه جذب و طول‌موج بیشینه نشر به‌خوبی نشان دهنده جابه‌جایی استوکس در نمونه است [25]. طیف نشری نمونه در شکل 4 نشان داده شده است.

انرژی کاهش می‌یابد. نتایج ذکر شده در جدول 1 نشان می‌دهد که طیف جذبی (گاف انرژی) متأثر از قطبیت حلال بوده است. زیرا که قطبیت حلال تغییراتی را بر ساختار الکترونی و توزیع بار در حالت‌های پایه و برانگیخته ایجاد می‌کند [23]. به‌عبارت دیگر افزایش قطبیت حلال سبب پایدارتر شدن انرژی انرژي حالت برانگیخته  $\pi^*$  نسبت به حالت  $\pi$  در گذار  $\pi \rightarrow \pi^*$  می‌گردد. این پدیده عامل جابه‌جایی قله طیف جذبی به‌سمت طول‌موج‌های بلندتر و در نتیجه کاهش گاف انرژی می‌شود.

نمودار تائوک در حلال DMSO در شکل 3 نشان داده شده است.



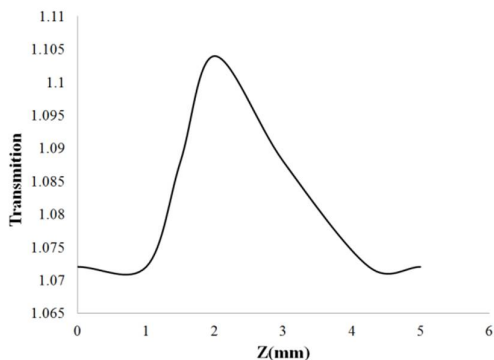
شکل 3. نمودار تائوک ترکیب HBB در حلال DMSO.

از فاکتورهای تأثیر گذار بر جذب غیر خطی مواد قدرت گیرندگی و دهندگی پیوند هیدروژن حلال است. که قدرت گیرندگی پیوند هیدروژن حلال DMSO برابر با 0/76 و برای DMF برابر با 0/69 است [24]. که افزایش آن سبب افزایش جذب غیر خطی نمونه حل شده می‌گردد.

در ادامه به بررسی خواص نوری خطی و غیرخطی نمونه حل شده در حالت DMSO خواهیم پرداخت، زیرا که در این نمونه نوار انرژی کمتر از دیگر نمونه‌هاست و با توجه به رابطه بین ضریب شکست غیرخطی و نوار

انرژی  $n \propto \frac{1}{E_g^4}$  پیش‌بینی می‌شود که خواص غیرخطی

نمودار جاروب  $Z$  در یچه باز نمونه، در شکل 5 نشان داده شده است. این نمودار نشان دهنده رفتار اشباع جذب نمونه می‌باشد. قله در شکل 5 نشان دهنده ضریب جذب غیرخطی منفی است. که مقدار آن در جدول 2 ذکر شده است.



شکل 5. نمودار در یچه باز ترکیب HBB.

#### ضریب شکست غیر خطی

تکنیک در یچه بسته جاروب  $Z$ ، برای اندازه‌گیری ضریب شکست غیرخطی به کار برده می‌شود. ضریب شکست در مواد غیرخطی معمولاً به شکل زیر است [18]:

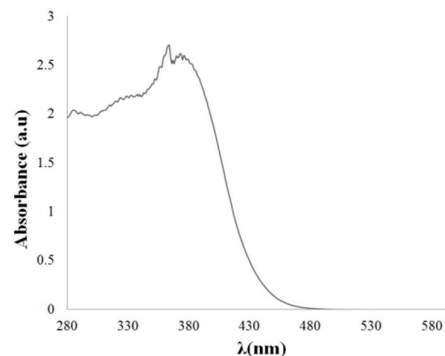
$$n = n_0 + n_2 I \quad 6$$

که در آن  $n_0$  ضریب شکست خطی و  $n_2$  ضریب شکست غیرخطی ماده است. نمودار در یچه بسته جاروب  $Z$  در شکل 6 آمده است. ترتیب دره-قله در این نمودار نشانگر خاصیت خود کانونی ماده و علامت مثبت ضریب شکست است. از گذار بین قله و دره می‌توان برای محاسبه ضریب شکست غیرخطی استفاده کرد [16]:

$$\Delta T_{pv} = T_p - T_v \quad 7$$

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1-s)^{0.25} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) n_2 I_0 L_{eff} \quad 8$$

که در آن  $S$  توان تراگسیلی خطی روزنه است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود:



شکل 4. طیف فلورسانس ترکیب HBB.

#### ضریب جذب غیر خطی

تکنیک در یچه باز در جاروب  $Z$  برای محاسبه ضریب جذب غیرخطی مورد استفاده قرار می‌گیرد. چنانچه پیشتر بیان شد وقتی نور از محیطی عبور می‌کند، شدت آن با یک ضریب که همان ضریب جذب است کاهش می‌یابد جذب در محیط غیرخطی به شکل زیر است.

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad 2$$

که در آن  $\beta$  ضریب جذب غیرخطی است. برای محاسبه ضریب جذب غیرخطی از معادله زیر استفاده می‌شود [15]:

$$T(z, s=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q(Z)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad 3$$

که در آن  $q$  برابر است با

$$q = \frac{\beta I_0 L_{eff}}{\left[ 1 + \left( \frac{Z}{Z_0} \right)^2 \right]} \quad 4$$

$Z_0 = \frac{K w_0^2}{2}$  طول رایلی،  $K$  عدد موج،  $w_0$  شعاع کمر پرتو در نقطه کانونی و  $L_{eff}$  طول مؤثر به شکل زیر است:

$$L_{eff} = \frac{[1 - \exp(-\alpha L)]}{\alpha} \quad 5$$

جدول 2. پارامترهای نوری غیرخطی مرتبه سوم محاسبه شده برای ترکیب HBB.

$\chi^{(3)} \times 10^{-9}$ esu	4,437
$\text{Im}(\chi^{(3)}) \times 10^{-9}$ esu	-3,368
$\text{Re}(\chi^{(3)}) \times 10^{-9}$ esu	2,889
$\beta \times 10^{-6}$ cm/W	-0,14361
$n_2 \times 10^{-10}$ cm <sup>2</sup> /W	0,108711

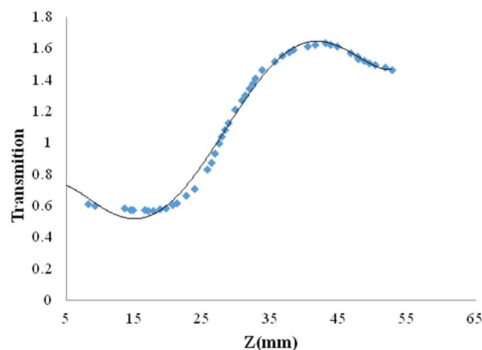
در این حالت ماده رفتاری مانند یک جاذب اشباع‌پذیر از خود نشان می‌دهد. سازوکار در این فرایند به‌گونه‌ای است که با تابش نور لیزر به سطح نمونه الکترون‌های نوار ظرفیت این ماده تحریک شده و به‌نوار رسانش می‌روند. تا زمانی که نوار رسانش به اشباع برسد، پس از اشباع نوار رسانش الکترون‌های نوار ظرفیت فوتون جذب نمی‌کنند و نور عبوری افزایش می‌یابد. زمانی که  $\beta$  منفی باشد با افزایش توان ورودی، عبور کاهش می‌یابد [2].

### محاسبات اوربیتال مولکولی

برای مشخص شدن انتقالات نوری که عمدتاً گذار  $\pi \rightarrow \pi^*$  است، اوربیتال‌های مولکولی، HOMO<sup>1</sup> و LUMO<sup>2</sup> مورد مطالعه قرار گرفته است. بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده HOMO بیانگر توانایی دادن الکترون می‌باشد، و انرژی این اوربیتال به‌طور مستقیم با پتانسیل یونش در ارتباط است. LUMO یا پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده، نشان دهنده توانایی پذیرش الکترون می‌باشد. انرژی LUMO در ارتباط مستقیم با انرژی الکترون خواهی مولکول است. اختلاف انرژی بین HOMO و LUMO گاف انرژی ماده است [27]. هرچه این اختلاف بیشتر باشد ماده سخت‌تر و یا به‌عبارتی ماده پایدارتر است و واکنش

$$S = 1 - \exp\left(\frac{-2r_a^2}{\omega_a^2}\right) \quad 9$$

در این رابطه  $r_a$  شعاع روزنه آشکارساز و  $\omega$  شعاع کمر پرتو گاوسی می‌باشد:



شکل 6. نمودار دریچه بسته ترکیب HBB.

مقادیر تجربی به‌دست آمده از ضریب شکست غیرخطی  $n_2$  و ضریب جذب غیرخطی  $\beta$  توسط روابط زیر به‌ترتیب با بخش‌های حقیقی و موهومی پذیرفتاری مرتبه سوم در ارتباط می‌باشد [18]:

$$\text{Im} \chi^{(3)} (\text{esu}) = \left( \frac{10^{-2} \epsilon_0 c^2 n_0^2 \lambda}{4\pi^2} \right) \beta, \left( \frac{\text{cm}}{w} \right) \quad 10$$

$$\text{Re} \chi^{(3)} (\text{esu}) = \left( \frac{10^{-4} \epsilon_0 c^2 n_0^2}{\pi} \right) n_2, \text{in} \left( \frac{\text{cm}^2}{w} \right) \quad 11$$

که در آن  $n_2$  ضریب شکست غیرخطی،  $n_0$  ضریب شکست خطی،  $c$  سرعت نور در خلأ و  $\epsilon_0$  ضریب نفوذ پذیری در خلأ می‌باشد.

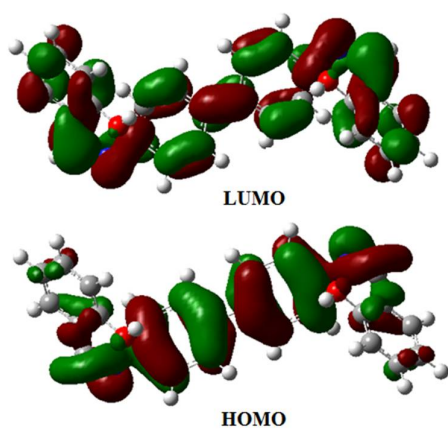
نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که پذیرفتاری غیرخطی مرتبه سوم ترکیب HBB از مرتبه بالا  $10^{-9}$  esu می‌باشد. در موادی که ضریب شکست از مرتبه  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/W باشد و البته نمونه به‌صورت محلول تحت لیزر پیوسته قرار گیرد، می‌توان ادعا کرد که منشاء آثار غیرخطی برای ضریب شکست، ساز و کار جذب اشباع اتمی می‌باشد [18].

<sup>1</sup> بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده

<sup>2</sup> پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده



بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده در شکل 7 نمایش داده شده است.



شکل 7. تصاویر اوربیتال های هومو و لومو.

در شکل 7 فازهای مثبت و منفی با رنگ های قرمز و سبز نشان داده شده اند. همان طور که مشاهده می شود اوربیتال HOMO روی حلقه بنزیدین و پیوند C=N و اوربیتال LUMO در کل مولکول غیر مستقر شده و در نتیجه هر گونه انتقال الکترونی بین هومو و لومو با انتقال دانسیته الکترونی و در نتیجه تغییر در ممان مغناطیسی همراه می باشد. مقادیر محاسبه شده انرژی دو اوربیتال به همراه گاف انرژی محاسبه شده در جدول 3 آورده شده است. با توجه به میزان سختی و گاف انرژی پایین و نیز ممان مغناطیسی بالا، ترکیب HBB یک ترکیب نرم بوده و در نتیجه قطبش پذیری بالایی خواهد داشت.

### آنالیز NBO

روش تجزیه و تحلیل NBO برای مطالعه پیوند درون و برون مولکولی و برهم کنش های بین پیوندها به کار گرفته شده است. از این تکنیک برای بررسی انتقال بار و یا برهم کنش مزدوج در سیستم مولکولی استفاده می شود [29]. در این آنالیز مقدار انرژی پایداری برای

پذیری پایین تری دارد. هرچه این اختلاف بزرگتر باشد، جابه جایی الکترون ها در آن دشوارتر است. کاهش گاف انرژی سبب قطبش پذیری آسان تر مولکول می شود. هرگاه گاف انرژی که همان فاصله بین انرژی HOMO و LUMO است کوچک باشد، ماده نرم تر است و دارای قطبش پذیری بالایی می باشد، هر چه الکترون های  $\pi$  غیر مستقر در سرتاسر مولکول زیادتر باشد گاف انرژی کمتر است و قطبش پذیری غیرخطی مرتبه اول بیشتر است، زیرا رابطه بین انرژی گاف و قطبش پذیری به صورت عکس است. با استفاده از انرژی HOMO, LUMO کمیت های I پتانسیل یونش، A الکترون خواهی،  $\eta$  سختی و S نرمی مولکول توسط معادله 12 محاسبه شده و در جدول 3 نشان داده شده است [28]. هرگاه گاف انرژی مولکول بالا باشد، مولکول را سخت تر می نامند و هرگاه گاف انرژی مولکول کم تر باشد، مولکول به عنوان مولکول نرم تر شناخته می شود. قطبش پذیری مولکول های نرم بیشتر از مولکول های سخت است، زیرا این مولکول ها نسبت به مولکول های سخت، برای برانگیخته شدن نیاز به انرژی کمتری دارند.

جدول 3. پارامترهای ساختاری ترکیب HBB.

سختی (eV)	1,8
الکترونگاتیویته (eV)	3,94
نوار انرژی (eV)	3,61
پتانسیل یونیزاسیون (KJ/mol)	554,53
الکتروندوستی (KJ/mol)	206,13
ممان مغناطیسی (Debye)	6,4839
انرژی کل (eV)	34371,05
انرژی لومو (eV)	-2,14
انرژی هومو (eV)	-5,75

$$I = -HOMO, A = -LUMO, S = \frac{1}{2\eta} \quad \eta = \frac{I-A}{2} \quad 12$$

2,55	0,159	$\sigma^* C_{40}-C_{43}$	1,988	$\sigma N_{21}-C_{25}$
2,32	0,031	$\sigma^* C_{14}-C_{15}$	1,940	$\pi N_{22}-C_{23}$
2,04	0,025	$\sigma^* C_{12}-C_{15}$	1,940	$\pi N_{22}-C_{23}$
1,62	0,0196	$\sigma^* C_{37}-C_{38}$	1,994	$\sigma C_{39}-O_{47}$

با توجه به مقادیر انرژی موجود در جدول 4، بیشترین انتقالات الکترونی از جفت غیرپیوندی هترواتم‌های اکسیژن و نیتروژن به سمت بخش بنزیدین می‌باشد. هرچقدر مقدار  $E(2)$  بیشتر باشد، برهم‌کنش بین دهنده الکترون و پذیرنده الکترون بیشتر خواهد بود.

### محاسبات قطبش‌پذیری مراتب بالا

توزیع بار مولکول به‌وسیله ممان دو قطبی بیان می‌گردد. ممان دو قطبی بیانگر جهت حرکت بار در سراسر مولکول است. جهت بردار ممان دو قطبی در مولکول به مراکز بارهای مثبت و منفی بستگی دارد [30] که در جدول 5 ذکر شده است. نتایج، حاکی از آن است که ممان دوقطبی در ارتباط مستقیم با پیوند  $\pi$  در مولکول است و هر چه تعداد این پیوند بیشتر باشد ممان دوقطبی آن نیز بزرگتر خواهد بود. ساختار تأثیر به‌سزایی بر ممان دوقطبی دارد.

هنگامی که ماده در برابر تابش نور قرار می‌گیرد به‌دلیل نوسان الکترون‌های بیرونی ماده، تابش الکترومغناطیس رخ می‌دهد و این پدیده منجر به قطبش ماده توسط میدان  $E$  می‌شود. قطبش‌پذیری در محیط‌های غیرخطی متناسب با توان‌های بالاتر میدان  $E$  است. از آنجا که مولکول‌های آلی نسبت به مولکول‌های معدنی بزرگ‌ترند می‌توان قطبش‌پذیری را از دید میکروسکوپی مورد بررسی قرار داد [31].

$$P_i = \mu_i + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l \quad 14$$

که در آن  $\mu_i$  ممان دوقطبی ذاتی،  $\alpha_{ij}$  قطبش‌پذیری خطی و  $\beta_{ijk}$  قطبش‌پذیری غیرخطی مرتبه اول است. و  $\beta_{ijk}$  همگی ماهیت تانسوری دارند.  $\alpha_{ij}$  یک تانسور مرتبه دوم دارای 9 مؤلفه،  $\beta_{ijk}$  یک تانسور مرتبه سوم با 27 مؤلفه و  $\gamma_{ijkl}$  یک تانسور مرتبه چهارم با 81 مؤلفه

NBO های دهنده و پذیرنده با استفاده از روش اغتشاش درجه دوم از معادله زیر محاسبه گردید [29].

$$E(2) = \Delta E_{i,j} = C_i \frac{F_{i,j}^2}{E_j - E_i} \quad 13$$

که در آن  $C_i$  اوربیتال پر الکترون دهنده،  $\epsilon_i$  به ترتیب انرژی اوربیتال دهنده و اوربیتال گیرنده الکترون است و  $F_{ij}$  درایه ماتریس فوک است.

تعداد زیادی از برهم‌کنش‌ها، مربوط به هم‌پوشانی اوربیتالی بین اوربیتال‌های  $\sigma(C-C)$  و  $\sigma^*(C-C)$  و  $\pi(C-C)$  و  $\pi^*(C-C)$  در حلقه‌های 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 به‌همراه انرژی پایداری در جدول 4 ذکر شده است.

جدول 4. داده‌های نظری محاسبه شده اغتشاش درجه دوم ماتریس فوک بر اساس NBO برای ترکیب HBB.

E(2) (Kcal/ mol)	Electron Density (e)	پذیرنده NBO	Electron Density (e)	دهنده NBO
532	0,016	$\sigma^* C_{40}-C_{43}$	1,977	Lp O <sub>49</sub>
500,4	0,016	$\sigma^* C_{40}-C_{43}$	1,994	$\sigma C_{29}-O_{49}$
49,96	0,015	$\sigma^* C_{42}-C_{43}$	1,994	$\sigma C_{29}-O_{49}$
13,87	0,015	$\sigma^* C_{42}-C_{43}$	1,977	Lp O <sub>49</sub>
72,03	0,353	$\pi^* C_{30}-C_{33}$	1,994	$\sigma C_{29}-O_{49}$
47,49	0,353	$\pi^* C_{30}-C_{33}$	1,977	Lp O <sub>49</sub>
38,08	0,019	$\sigma^* C_{27}-C_{28}$	1,977	Lp O <sub>49</sub>
37,68	0,388	$\pi^* C_{27}-C_{28}$	1,977	Lp O <sub>49</sub>
28,65	0,380	$\pi^* C_{39}-C_{42}$	1,866	Lp O <sub>47</sub>
13,11	0,044	$\sigma^* C_{23}-C_{27}$	1,867	Lp N <sub>22</sub>
13,11	0,044	$\sigma^* C_{25}-C_{37}$	1,866	Lp N <sub>21</sub>
9,91	0,384	$\pi^* C_{14}-C_{15}$	1,866	Lp N <sub>22</sub>
9,88	0,384	$\pi^* C_5-C_6$	1,866	Lp N <sub>21</sub>
5,94	0,384	$\pi^* C_5-C_6$	1,940	$\pi N_{21}-C_{25}$
5,94	0,384	$\pi^* C_{14}-C_{15}$	1,940	$\pi N_{22}-C_{23}$
5,58	0,025	$\sigma^* C_{39}-C_{42}$	1,866	Lp O <sub>47</sub>
4,82	0,032	$\sigma^* C_5-C_6$	1,866	Lp N <sub>21</sub>
3,67	0,015	$\sigma^* C_{42}-C_{43}$	1,988	$\sigma N_{21}-C_{25}$
3,34	0,388	$\sigma^* C_{14}-C_{15}$	1,940	$\pi N_{22}-C_{23}$
3,07	0,388	$\pi^* C_{37}-C_{38}$	1,988	$\sigma N_{21}-C_{25}$

دوقطبی لحظه‌ای  $\mu$  است، اطلاعاتی در مورد جهت انتقال بار در مولکول به دست می‌آید. جهت انتقال بار بر روی خواص نوری غیرخطی تأثیر می‌گذارد. به عبارت دیگر اگر انتقال بار یک طرفه بوده و موازی با جهت ممان مغناطیسی باشد، خواص غیرخطی افزایش می‌یابد.

برای مثال در مولکول‌های دارای گروه‌های گیرنده و دهنده قوی (D-A) انتقال بار یک ویژگی یک طرفه است و به موازات دوقطبی لحظه‌ای است. به طوری که یکی از مؤلفه‌های  $\beta$  برابر با  $\beta_{tot}$  است، هنگامی که  $\frac{\beta_{vec}}{\beta_{tot}} = 1$  باشد بیشترین جابه‌جایی بار وجود دارد. مقدار به دست آمده این نسبت برای نمونه مورد مطالعه (0/99) بیانگر آن است که میزان انتقال بار در مولکول زیاد است.

جدول 5. مؤلفه‌های تانسور قطبش‌پذیری خطی  $\alpha_{ij}$  و غیرخطی مرتبه اول  $\beta_{ijk}$

پارامتر	a.u	پارامتر	a.u
$\mu_x$	0,000558174	$\beta_{yxy}$	0,389787
$\mu_x$	0,00192162	$\beta_{yxz}$	-1,42733
$\mu_z$	2,55098	$\beta_{xxz}$	996,0210
$\mu_{tot}$	2,55098	$\beta_{yxz}$	386,497
$\alpha_{xx}$	687,008	$\beta_{yyz}$	-651,253
$\alpha_{yy}$	466,279	$\beta_{zxx}$	-0,697012
$\alpha_{zz}$	935,9060	$\beta_{zyz}$	0,595544
$\alpha_{yx}$	-28,643	$\beta_{zzz}$	-388,364
$\alpha_{zx}$	0,0245410	$\beta_x$	4,26064
$\alpha_{yz}$	-0,0680862	$\beta_y$	1,53224
$\alpha_{aev}$	504,116	$\beta_z$	-130,220
$\Delta\alpha$	293,846	$\beta_{tot}$	130,29869
$\beta_{\perp}$	-8,68134	$\beta_{\parallel}$	26,059
$\beta_{xxx}$	1,72744	$\beta_{vec}$	-130,217
$\beta_{xxy}$	1,34253	$\beta_{vec}/\beta_{tot}$	-0,999
$\gamma$	-9495,036		

است. قطبش‌پذیری در این نمونه‌ها به دلیل وجود حلقه‌های بنزن و اتم‌های الکترون دهنده است و هرچه در طول ساختار نمونه‌ها تعداد حلقه‌های بنزن بیشتر باشد قطبش‌پذیری آن نمونه بیشتر خواهد بود. میزان قطبش‌پذیری خطی  $\alpha_{i,j}$  از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad 15$$

$\alpha_{xx}$  و  $\alpha_{yy}$  و  $\alpha_{zz}$  مقادیر اصلی تانسور قطبش‌پذیری هستند. این کمیت بیانگر سهولت قطبیده شدن مولکول غیر قطبی است. این کمیت برهم‌کنش بین مولکول‌ها را بیان می‌کند [32]. موادی که دارای گاف انرژی پایینی هستند، قطبش‌پذیری بیشتری دارند. میزان ناهمسانگردی با  $\Delta\alpha$  نشان داده می‌شود [18]، که از رابطه 14 محاسبه می‌شود و در جدول 4 ذکر شده است.

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2]^{\frac{1}{2}} \quad 16$$

$\beta_{ijk}$  فراقطبش‌پذیری<sup>1</sup> مرتبه اول است [33-34]، که می‌توان آنرا به وسیله یک ماتریس  $3 \times 3 \times 3$  نشان داد. این ماتریس 27 درآیه دارد که با استفاده از تقارن کلاینمن به 10 درایه کاهش می‌یابد. این 10 درایه عبارتند از:  $\beta_{xxx}$ ,  $\beta_{xxy}$ ,  $\beta_{xyy}$ ,  $\beta_{yyy}$ ,  $\beta_{xxz}$ ,  $\beta_{xyz}$ ,  $\beta_{yyz}$ ,  $\beta_{xzz}$ ,  $\beta_{yzz}$ ,  $\beta_{zzz}$ . فراقطبش‌پذیری مرتبه اول به گونه‌های مختلفی بیان می‌شود مانند  $\beta_{vec}$  و  $\beta_{tot}$  که از روابط زیر محاسبه شده است [32].

$$\beta_{vec} = \frac{(\beta_x \mu_x + \beta_y \mu_y + \beta_z \mu_z)}{\mu} \quad 17$$

$$\beta_{tot} = \left[ (\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{zxx} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxy} + \beta_{yyx})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad 18$$

مقدار  $\beta_{tot}$  با کاهش گاف انرژی افزایش می‌یابد.  $\beta_{vec}$  مؤلفه‌ای از بردار  $\beta$  در جهت دوقطبی لحظه‌ای است. از

نسبت  $\cos \theta = \frac{\beta_{vec}}{\beta_{tot}}$  که در آن  $\theta$  زاویه بین  $\beta_{vec}$  و

به دلیل سازوکار اشباع جذب اتمی رخ داده است. این نمونه همانند عدسی همگرا رفتار می‌کند. از آنجا که مقدار به‌دست آمده برای  $\chi^{(3)}$  بالاست، این ماده برای استفاده در ادوات نوری که بر پایه خواص غیرخطی طراحی شده‌اند پیشنهاد می‌شود. با توجه به مقادیر ذکر شده برای قسمت حقیقی و موهومی پذیرفتاری مرتبه سوم در می‌یابیم که مقدار ذکر شده برای  $\text{Im}(\chi^{(3)})$  بیشتر از مقدار محاسبه شده برای  $\text{Re}(\chi^{(3)})$  است. در نتیجه نمونه اثر جذبی بهتری نسبت به ضریب شکست دارد.

مقدار نرمی  $S$  به‌دست آمده به کمک محاسبات کوآتومی بیان می‌دارد که این مولکول قطبش‌پذیری خوبی دارد و انتظار می‌رود که هنگام حضور در میدان الکتریکی قطبش‌پذیری خوبی از خود نشان دهد. قطبش‌پذیری در شیف باز سنتز شده می‌تواند به دلیل حضور حلقه‌های بنزن و جفت الکترون‌های اتم نیتروژن و اکسیژن باشد. نمونه مورد مطالعه قطبش‌پذیری خطی بالایی دارد و این به دلیل داشتن تعداد زیاد الکترون‌های  $\pi$  غیر مستقر در سراسر مولکول و همچنین داشتن گاف انرژی پایین است. علاوه بر این غیر صفر بودن درایه‌های تانسور  $\gamma_{ijkl}$  پیش‌بینی می‌کند که شیف باز سنتز شده دارای خواص غیرخطی مرتبه سوم باشد، به علت مناسب بودن مقدار تانسور  $\gamma_{ijkl}$  محاسبات جاروب  $Z$  انجام گرفت.

### مرجع‌ها

- [1] M.H. Sadr, V.M. Mohammadi, B. Soltani, K. Jamshidi-Ghaleh, S.Z. Mousavi, Nonlinear optical responses of  $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{PzMe}_3)_6\text{Cl}_2$  under low power CW He-Ne laser excitation, *Optik* 127 (2016) 6050-6055.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.051>
- [2] M. Dehghanipour, M. Khanzadeh, Sh. Aboutalebi, Enhancement of nonlinear absorption and optical limiting properties of graphene oxide in mixed with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

گاهی برخی از مواد به علت داشتن تقارن فراقطبش‌پذیری مرتبه اول را ندارند. اما همه مواد فراقطبش‌پذیری مرتبه دوم دارند و مقدار میانگین آن از رابطه زیر محاسبه می‌شود. که در جدول 5 گزارش شده است.

19

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

فراقطبش‌پذیری مرتبه دوم متأثر از ساختار مولکول و تعداد پیوندهای  $\pi$  موجود در آن است. نتایج نشان می‌دهد که ممان دوقطبی  $\mu_z$  به طور عمده میزان ممان دوقطبی مولکول را بیان می‌دارد. همچنین مؤلفه  $\beta_z$  به طور عمده قطبش‌پذیری غیرخطی مولکول را نشان می‌دهد. نتایج بیان می‌دارد که در طی فرایند قطبش/پذیری، انتقال بار در راستای محور  $z$  است. بهترین جهت برای انتقال بار درون مولکولی یک طرفه و موازی با دوقطبی لحظه‌ای است. مواد آلی ناهمسانگرد در میدان الکتریکی دچار چرخش می‌شوند و این چرخش تأثیر به‌سزایی در ضریب شکست غیرخطی مولکول دارد [26]. نتایج نشان می‌دهد که مولکول تمایل به همراستا شدن با میدان تابیده بر ماده را دارد.

### نتیجه‌گیری

بررسی طیف UV نشان داد که افزایش تطبیق حلال سبب پایدارتر شدن انرژی انرژي حالت برانگیخته  $\pi^*$  نسبت به حالت  $\pi$  در گذار  $\pi \rightarrow \pi^*$  می‌گردد و این پایداری باعث جابه‌جایی قله طیف جذبی به سمت طول موج‌های بلندتر و کاهش گاف انرژی نمونه حل شده در حلال DMSO نسبت به دیگر نمونه‌ها می‌گردد. در نتیجه این حلال کاندیدای بهتری برای بررسی خواص غیرخطی می‌باشد. نتایج به‌دست آمده از تکنیک جاروب  $Z$  بیان می‌کند که خواص غیرخطی در نمونه

- [9] G.G. Mohamed, M.A. Zayed, S.M. Abdallah, Metal complexes of a novel Schiff base derived from sulphametrole and varelaldehyde, Synthesis, spectral, thermal characterization and biological activity, *Journal of Molecular Structure* **979** (2010) 62-71.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.06.002>
- [10] G. Bhargavi, M.V. Rajasekharan, J.P. Costes, J.P. Tuchagues, Synthesis, crystal structure and magnetic properties of dimeric MnIII Schiff base complexes including pseudohalide ligands: Ferromagnetic interactions through phenoxo bridges and single molecule magnetism, *Polyhedron* **28** (2009) 1253-1260.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.02.024>
- [11] N. Wazzan, Z. Safi, DFT calculations of the tautomerization and NLO properties of 5-amino-7-(pyrrolidin-1-yl)-2, 4, 4-trimethyl-1, 4-dihydro-1, 6-naphthyridine-8-carbonitrile (APNC), *Journal of Molecular Structure* **1143** (2017) 397-404.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.101>
- [12] G. Boudebs, V. Besse, C. Cassagne, H. Leblond H, C.B. de Araújo, Nonlinear characterization of materials using the D4 $\sigma$  method inside a Z-scan 4f-system, *Optics letters* **38** (2013) 2206-2208.  
<https://doi.org/10.1364/OL.38.002206>
- [13] M. Uthayakumar, A.P. Jeyakumari, A. Dhandapani, V. Shinde, M. Arivanandhan, Synthesis, experimental and computational spectroscopic investigations of third-order nonlinear optical material (E)-N'-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene) benzohydrazide, *Journal of Physics D: Applied Physics* **52** (2019) 395102.  
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/ab284b>
- [14] R. Adair, L.L. Chase, S.A. Payne, Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing, *JOSA B* **4** (1987) 875-881.  
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.4.000875>
- nanoparticles, *Journal of Research on Many-body Systems* **8 18** (2018) 79-86.  
[https://jrmb.scu.ac.ir/article\\_13943.html?lang=fa](https://jrmb.scu.ac.ir/article_13943.html?lang=fa)
- [3] H.M. Shanshool, M. Yahaya, W.M. Yunus, I.Y. Abdullah, Using Z-scan technique to measure the nonlinear optical properties of PMMA/ZNO nanocomposites, *Journal of Teknologi* **78** (2016) 33-38.  
<https://doi.org/10.11113/jt.v78.7461>
- [4] A.N. Castro, L.R. Almeida, M.M. Anjos, G.R. Oliveira, H.B. Napolitano, C. Valverde, B. Baseia, Theoretical study on the third-order nonlinear optical properties and structural characterization of 3-Acetyl-6-Bromocoumarin, *Chemical Physics Letter* **653** (2016) 122-130.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.04.070>
- [5] A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques, *Chemical Society Reviews* **39** (2010) 2577-2632.  
<https://doi.org/10.1039/B907999H>
- [6] A. Mishra, P. Bäuerle, Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology, *Angewandte Chemie International Edition* **51** (2012) 2020-2067.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201102326>
- [7] H. Motiei, A. Jafari, R. Naderali, Third-order nonlinear optical properties of organic azo dyes by using strength of nonlinearity parameter and Z-scan technique, *Optics & Laser Technology* **88** (2017) 68-74.  
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.09.011>
- [8] M.I. Yongsheng, L. Pengxia, Y. Zhou, W. Dong, C. Hui, H.E. Wanli, Y. Huai, Effects of donor and acceptor on optoelectronic performance for porphyrin derivatives: Nonlinear optical properties and dye-sensitized solar cells, *Chemical Research in Chinese Universities* **31** (2015) 992-996.  
<https://doi.org/10.1007/s40242-015-5241-9>

- [23] M.S. Zakerhamidi, M.Moghadam, A. Ghanadzadeh, S. Hosseini, Anisotropic and isotropic solvent effects on the dipole moment and photophysical properties of rhodamine dyes, *Journal of luminescence* **132** (2012) 931-937. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.11.027>
- [24] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, John Wiley & Sons, New York, (2011).
- [25] M. Sauer, J. Hofkens, J. Enderlein, *Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging: from ensemble to single molecules*, John Wiley & Sons, New York, (2010).
- [26] K.D. Sattler, *Handbook of nanophysics: nanoparticles and quantum dot*, CRC press, New York, (2016).
- [27] F. Mostaghni, 4-(4,5-Diphenyl-1H-imidazole-2-yl)phenol: Synthesis and Estimation of Nonlinear Optical Properties using Z-Scan Technique and Quantum Mechanical Calculations, *Journal of Acta Chimica Slovenica* **68** (2021) in press. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2020.6299>
- [28] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry, *Journal of Organic Chemistry* **54** (1989) 1423-1430. <https://doi.org/10.1021/jo00267a034>
- [29] M.V. Castillo, E. Romano, A.B. Raschi, S.A. Brandán, *Frontiers in Computational Chemistry*, Bentham Science Publishers, United Arab Emirates (2015).
- [30] K.S. Vinod, S. Periandy, M. Govindarajan, Spectroscopic analysis of cinnamic acid using quantum chemical calculations, *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **136** (2015) 808-817. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.098>
- [31] A.D. Buckingham, *Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces*, *Advances in Chemical Physics: Intermolecular Forces*, [15] A. Granmayeh Rad, K. Madanipour, A. Koohian, Ag Nanoparticles: Experimental Study of Sign Identification of Nonlinear Refractive Index by Moiré Deflectometry and Z-Scan Methods, *ISRN Nanomaterials* (2013) 327575. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/327575>
- [16] Y. Abed, F. Mostaghni, H. Shafikhani, Investigation of the nonlinear optical properties of the salen-H2 ligand using Z-scan technique, *IIOAB Journal* **7** (2016) 293-297.
- [17] Fishch M.J., et.al. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2016).
- [18] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE journal of quantum electronics* **26** (1990) 760-769. <http://doi.org/10.1109/3.53394>
- [19] F. Mostaghni, Y. Abed, Synthesis and investigation of nonlinear optical properties of Para Red: Z-scan technique and quantum mechanical calculations, *Materials Science-Poland* **36** (2018) 445-451. <http://doi.org/10.1515/msp-20180039>
- [20] C. James, A.A. Raj, R. Reghunathan, V.S. Jayakumar, I.H. Joe, Structural conformation and vibrational spectroscopic studies of 2, 6-bis (p-N, N-dimethyl benzylidene) cyclo Hexanone using density functional theory. *Journal of Raman Spectroscopy*, **37** (2006) 1381-1392. <https://doi.org/10.1002/jrs.1554>
- [21] R. Bhatt, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, A.K. Karnal, M.K. Swami, H.S. Patel, P.K. Gupta, Urbach tail and bandgap analysis in near stoichiometric LiNbO3 crystals, *physica status solidi (a)* **209** (2012) 176-80. <https://doi.org/10.1002/pssa.201127361>
- [22] C. Cooper, *Organic chemist's desk reference*, CRC Press, New York, (2010).

*Physical Chemistry A* **118** (2014) 11282-11292. <https://doi.org/10.1021/jp507639z>

[34] A.M. Andrade, P.L. Inacio, J.A. Camilo, Theoretical investigation of second hyperpolarizability of trans-polyacetylene: comparison between experimental and theoretical results for small oligomers, *Journal of chemical physics* **143** (2015) 244906. <https://doi.org/10.1063/1.4939083>

John Wiley & Sons, New York, (1967). <https://doi.org/10.1002/9780470143582.ch2>

[32] M. Targema, N.O. Obi-Egbedi, M.D. Adeoye, Molecular structure and solvent effects on the dipole moments and polarizabilities of some aniline derivatives, *Computational and theoretical Chemistry* **1012** (2013). 47-53. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.02.020>

[33] S. Haghani, N. Davari, R. Sandnes, P.O. Åstrand, Complex frequency-dependent polarizability through the  $\pi \rightarrow \pi^*$  excitation energy of azobenzene molecules by a combined charge-transfer and point-dipole interaction model, *Journal of*