

تأثیر استخلاف BN بر خواص نوری غیرخطی نانوکاسه‌ی $C_{22}H_{12}$

سلماز عبدالهی جوفقانی^{۱*}، زینب بیگلری^۲

۱ و * - دکتر، شیمی فیزیک، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه لرستان (abdollahi.so@fs.lu.ac.ir)

۲ - دکتر، شیمی فیزیک، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه لرستان (biglari.z@lu.ac.ir)

واژگان کلیدی: نظریه تابعی چگالی، ویژگی نوری غیرخطی، نانوکاسه‌ی $C_{22}H_{12}$ ، الگوی جهت‌گیری BN

۱- مقدمه

نانوکاسه‌ها ترکیبات هیدروکربنی چند حلقه‌ای آروماتیک شامل چند حلقه‌ی پنج یا شش کربنی هستند؛ با داشتن دو سطح برآمده و فرو رفته و توزیع نامتقارن الکترونی، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاصی از خود نشان می‌دهند [1]. تاکنون تلاش‌های زیادی برای بهبود خواص الکترو-نوری نانوکاسه‌ها انجام شده است. افزایش گشتاور دوقطبی و کاهش تقارن فضایی مولکول‌ها یکی از عوامل مؤثر در بهینه کردن این خواص است. جایگزینی پیوندهای $C=C$ در نانوکاسه‌ها با گروه هم‌الکترون ولی قطبی‌تر B-N، تلاشی در این راستاست. پژوهش‌های کاملی در زمینه‌ی جایگزینی BN/CC در نانوکاسه‌های کورانولن [2] و سومانن [3] انجام شده است و اثر جهت‌گیری و موقعیت این جایگزینی بر ویژگی‌های الکتریکی، ساختاری و نوری آنها بررسی شده است.

در این پژوهش، جایگزینی BN/CC در موقعیت پل در مولکول $C_{22}H_{12}$ نانوکاسه‌ی جدیدی که از C_{70} جدا شده است [4]، بررسی می‌شود. محاسبات نظری این ساختارها با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) انجام شده است.

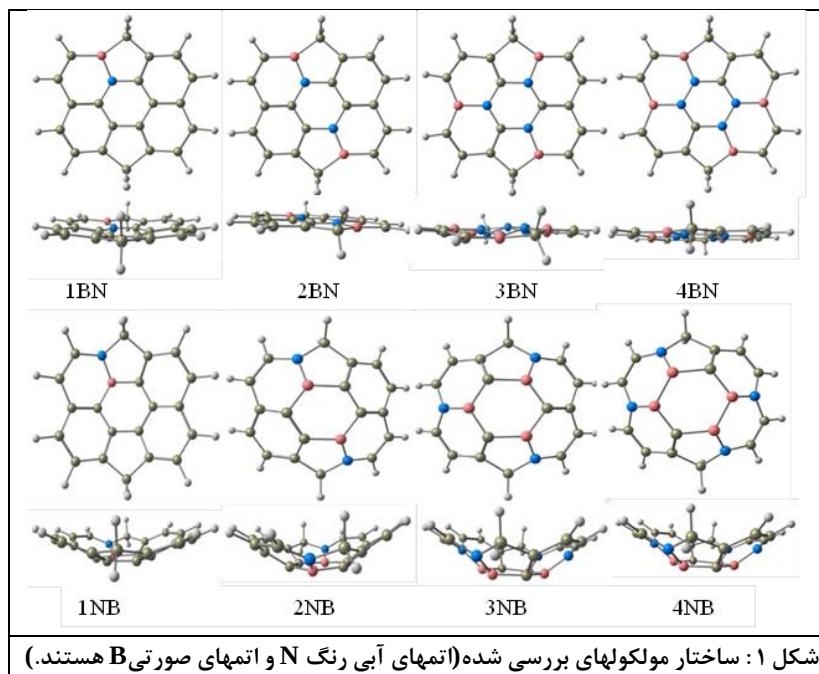
۲- روش

بهینه سازی و محاسبه‌ی فرکانس ساختار مولکول‌های $C_{22}H_{12}$ و حالت‌های جایگزین شده‌ی BN/CC در سطح نظری M06-2X/6-311++g(d,p) با استفاده از برنامه‌ی گوسین ۱۶ انجام شد. برای پیش‌بینی خواص نوری غیرخطی (NLO) روش CAM-B3LYP به کار گرفته شد. عمق مولکول‌ها از محاسبه‌ی فاصله‌ی حلقه‌ی مرکزی تا مرکز صفحه‌ی فرضی که شامل تمام ۹ کربن مرزی می‌شود، محاسبه شده است. عمق ساختارهای بهینه شده، گشتاور دوقطبی و اولین فراقطبش‌پذیری در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱: عمق نانوکاسه، گشتاور دوقطبی (μ) و اولین فراقطبش‌پذیری (β)							
مولکول	عمق (Å)	μ (D)	β (au)	مولکول	عمق (Å)	μ (D)	β (au)
$C_{22}H_{12}$	۰/۶۱۵	۱/۶۸۲	۳۹/۱۸	-	-	-	-
1BN	۰/۳۱۴	۱/۱۶۴	۳۲۴/۱۰	1NB	۰/۹۴۳	۲/۷۳۲	۲۲۱/۷۷
2BN	۰/۰۰۴	۰/۰۰۷	۶۵/۷۷	2NB	۱/۱۵۰	۳/۰۶۷	۲۳۴/۲۴
3BN	۰/۰۰۳	۱/۴۵۵	۵۸/۹۶	3NB	۱/۳۰۶	۴/۵۰۴	۳۰۷/۸۶
4BN	۰/۰۰۰	۰/۰۰۶	۰/۰۲۴	4NB	۱/۴۳۱	۴/۲۸۶	۳۹۳/۸۱

۳- نتایج و بحث

در این پروژه، محاسبات DFT بر روی مولکول $C_{22}H_{12}$ برای بررسی تغییر ساختار، قطبیت و خصوصیات نوری غیرخطی انجام شد. به این منظور، گروه B-N به جای C=C در موقعیت پل قرار گرفت. این محاسبات برای هر دو جهت گیری و تعداد متفاوتی از این گروه‌ها به کار رفت. ساختارهای بهینه شده در شکل ۱ آمده است.



۴- جمع بندی

جایگزینی BN/CC در مولکول $C_{22}H_{12}$ در جهت گیری BN با افزایش تعداد واحدهای BN، گشتاور دو قطبی و عمق مولکول کاهش می‌یابند؛ طوری که در 4BN به صفر می‌رسند. در جهت گیری NB، عمق و گشتاور دوقطبی با افزایش تعداد واحدهای NB افزایش می‌یابند. به نظر می‌رسد رابطه‌ی معناداری بین این دو کمیت و اولین فراقطبش پذیری وجود دارد، چرا که روند کاهش و افزایش β_0 هم با این دو کمیت هم‌سو می‌باشد. نتایج این بررسی می‌تواند در کنترل عوامل مؤثر بر خواص نوری غیرخطی، دیدگاه تازه‌ای ارائه دهد.

منابع و مراجع

- [1] Wu, T. C., Hsin, H. J., Kuo, M. Y., Li, C. H., & Wu, Y. T. (2011). Synthesis and structural analysis of a highly curved bucky bowl containing corannulene and sumanene fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 133(41), 16319-16321.
- [2] Biglari, Z., & Fallah, V. (2020). Influence of BN-orientation pattern at spoke location of corannulene on electro-optical properties and aromaticity. *Journal of Molecular Structure*, 1220, 128730.
- [3] عبدالمهی، س.، بیگلری، ز.، (۱۴۰۰). "بررسی تأثیر جهت‌گیری و تعداد واحدهای بورون- نیتروژن در موقعیت اسپوک نانوکاسه سومانن بر ویژگی آن". *نانومقیاس*, ۸(۱)، ۶۵-۶۸.
- [4] Zou, Y., Zeng, W., Gopalakrishna, T. Y., Han, Y., Jiang, Q., & Wu, J. (2019). Dicyclopenta [4, 3, 2, 1-ghi: 4', 3', 2', 1'-pqr] perylene: a bowl-shaped fragment of fullerene C70 with global antiaromaticity. *Journal of the American Chemical Society*, 141(18), 7266-7270.