

चालकोन डेरिवेटिव 3-(4-chlorophenyl)-1-(pyridin-3-yl) prop-2-en-1-one के प्रथम व द्वितीय घातीय स्थिर अरेखिक प्रकाशकीय गुणों (NLO) का अध्ययन

राम कुमार तिवारी¹ एवं राकेश कुमार सिंह²

¹भौतिक विज्ञान विभाग, बी0एस0एन0वी0 पी0जी0 कॉलेज, चारबाग, लखनऊ-226001, उ0प्र0, भारत

²भौतिक विभाग, लखनऊ विश्वविद्यालय, लखनऊ-226007, उ0प्र0, भारत

rktshri@gmail.com

प्राप्त तिथि- 31.07.2016; स्वीकृत तिथि- 30.08.2016

सार- रासायनिक प्रमात्रा के द्वारा डेनसिटी फंक्शनल थ्योरी की सहायता से चालकोन डेरिवेटिव 3-(4-chlorophenyl)-1-(pyridin-3-yl) prop-2-en-1-one का अध्ययन किया गया है। अणु का अरेखिक प्रकाशकीय अध्ययन गैस अवस्था में किया गया है। अध्ययन से पता चलता है कि अणु दृश्य प्रकाश में पारदर्शी है। अणु के क्रियाशील समूहों की स्थिति और आवेशों के प्रवाह के संबंधों को स्पष्ट किया गया है। अध्ययन दर्शाता है कि यह अणु अरेखिक प्रकाशकीय कार्यों के लिए उपयोगी हो सकता है।

बीज शब्द- अरेखिक प्रकाशकीय पदार्थ, डी एफ टी, क्वांटम केमिस्ट्री, फोटॉनिक्स, हाइपरपोलराइजेबिलिटी।

Study of 1st and 2nd order nonlinear optical(NLO) properties of chalcone derivative 3-(4-chlorophenyl)-1-(pyridin-3-yl) prop-2-en-1-one using quantum chemical techniques

Ram Kumar Tiwari¹, Rakesh Kumar Singh²

¹Department of Physics, B.S.N.V. P.G. College, Charbagh, Lucknow-226001, U.P., India

²Department of Physics, Lucknow University, Lucknow-226007, U.P., India

rktshri@gmail.com

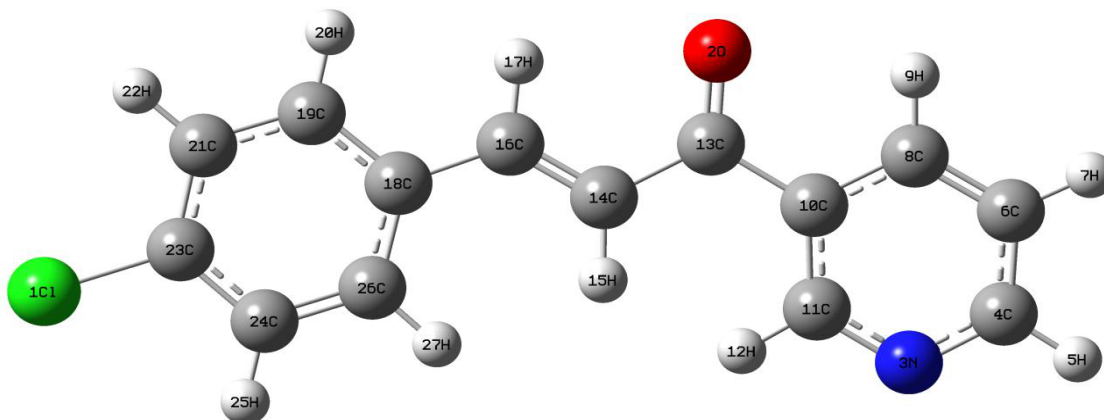
Abstract- The chalcone derivative 3-(4-chlorophenyl)-1-(pyridin-3-yl) prop-2-en-1-one has been investigated by quantum chemical calculations carried out using density functional theory. The nonlinear optical properties of the molecule are studied in the gas phase. The study shows that the molecule is transparent in the entire visible range. The effect of position of functional groups on the mobility of charges in push-pull type of structure has been discussed. Nonlinear properties of the molecule show that the molecule has a potential candidature for organic NLO material.

Key words- 3-(4-chlorophenyl)-1-(pyridin-3-yl) prop-2-en-1-one, density functional theory, non-linear optical material, hyperpolarizability

1. **प्रस्तावना-** अरेखिक प्रकाशकीय पदार्थों का उपयोग ऑप्टोइलेक्ट्रॉनिक्स और फोटॉनिक्स में लगातार बढ़ता जा रहा है। अकार्बनिक एवं कार्बनिक पदार्थों में अरेखिक प्रकाशकीय गुण पाये जाते हैं।¹ कार्बनिक अरेखिक प्रकाशकीय पदार्थ आवृत्ति परिवर्तन, उच्च लेजर कार्यशीलता एवं तीव्र ऑप्टिकल रैस्पॉन्स टाइम के कारण अकार्बनिक अरेखिक प्रकाशकीय पदार्थों से बेहतर होते हैं। कार्बनिक अरेखिक प्रकाशकीय पदार्थों में पाई-संविन्यासी संरचना संभव होती है जिसके एरोमेटिक रिंग से जुड़ने के कारण दाता एवं ग्राही समूह का निर्माण हो जाता है।²⁻⁶ यह युग्मन दाता और ग्राही के मध्य इलेक्ट्रॉन के प्रवाह को सरल बना देता है। अंतरआण्विक आवेशों के इस प्रवाह के कारण ऐसे पदार्थों में अरेखिक प्रकाशकीय गुणों के पाये जाने की प्रबल संभावना होती है।

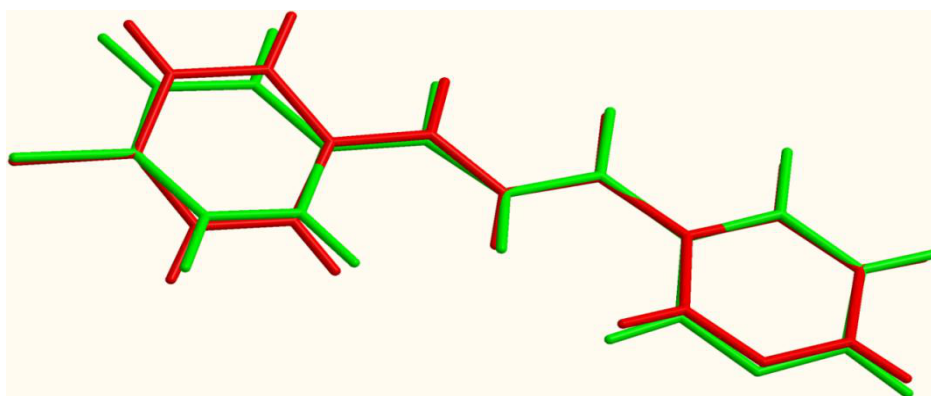
2. **अभिकलनात्मक विवरण-** अणु के इलेक्ट्रॉनिक संरचना का ऑप्टमाइजेशन गॉसीयन 09 साफ्टवेयर के द्वारा डीएफटी विधि से किया गया। इसमें बेक के तीन प्राचल निर्देशांकों के साथ ली-यांग-पार के B3LYP कोरेलेसन फंक्शन का प्रयोग हुआ।⁷ बेसिस सेट 6-311++G(d,p) जिसमें भारी परमाणु हेतु d ध्रुवीकृत फंक्शन तथा हाईड्रोजन परमाणु पर p ध्रुवीकृत फंक्शन एवं हल्के तथा भारी दोनों परमाणुओं पर डिफिउज्ड फंक्शन को लगाया गया है।⁸⁻¹⁰ ऑप्टमाइज संरचना पर गॉसीयन साफ्टवेयर में पोलर की-वर्ड लगाकर स्थिर अरेखिक प्रकाशकीय चलनों को अभिकलित किया गया। जिसकी एनालिसिस केमक्राफ्ट साफ्टवेयर द्वारा किया गया है।¹³

3. **संरचना का इष्टमीकरण**— चित्र-1 में CPP को निम्न ऊर्जा स्तर में प्रदर्शित किया गया है। प्रारंभिक संरचना क्रिस्टलोग्राफिक इन्फॉर्मेशन फाईल से लिया गया है जिसे B3LYP/6-311++G(2d,p) थ्योरी स्तर पर बिना किसी रुकावट के ऑप्टिमाइज किया गया। इस प्रकार से प्राप्त अणु की संरचना को प्रयोगों से प्राप्त अणु की संरचना से मिलान कराया गया, जिसमें लिस्ट स्कायर एलगोरिथ्म का उपयोग किया गया है जो गैर हाइड्रोजन परमाणुओं के मध्य दूरियों को न्यूनतम करता है। ज्ञातव्य है कि थ्योरेटिकल मान तथा प्रायोगिक मानों में कुछ अंतर प्राप्त हो रहा है जो संभवतः अणुओं के मध्य अंतरआण्विक बलों के कारण हो सकता है। इस प्रकार प्राप्त इष्टमीकृत संरचना तथा प्रायोगिक संरचना की साम्यता प्रदर्शित करने के लिए दोनों संरचनाओं को एक दूसरे पर अध्यारोपित किया गया है जिसे चित्र-2 में दिखाया गया है। एब एनिशियो डीएफटी (बी3एलवाईपी) का उपयोग करके अणुओं की सापेक्षिक ऊर्जा को ज्ञात किया गया है। प्राकलित ऊर्जा का मान -1129.8904 एयू तथा प्राकलित द्विध्रुव आघुर्ण 0.3539 डिबाय है।



चित्र- 1

अभिष्ट संरचना दो रिंगों से निर्मित है जो एक ही समतल में है और जिनके मध्य डाईहेड्रल कोण निम्नवत है— सी19—सी18—सी16—सी14 = -179.8309 तथा सी8—सी10—सी13—सी14 = -171.7165 । ऑक्सीजन का कार्बन के सापेक्ष अधिक इलेक्ट्रोनिगेटिव होने के कारण कार्बोनिल ग्रुप ध्रुवित हो जाता है और उसमें द्विध्रुव आघुर्ण उत्पन्न हो जाता है। रिंग 2 के सापेक्ष कार्बोनिल ग्रुप एक ही प्लेन में रहता है जिसका डाईहेड्रल कोण ओ2—सी13—सी10—सी11 = -171.2671 है। इस समतलीय संरचना के कारण π कान्जुगेटेड अणुओं की इलेक्ट्रोनिगेटिविटी बढ़ती है जो अंततः अणु के अरेखिक प्रभाव को बढ़ाता है।



चित्र- 2

4. **अरेखिक गुण**— रासायनिक प्रामात्रा गणनायें अणुओं के अरेखिक प्रकाशिक गुणों के अध्ययन में अत्यंत उपयोगी हैं।¹⁴⁻¹⁵ हाईपरपोलराइजेबिलिटी से आण्विक संरचना और अरेखिक प्रकाशिक गुणों के संबंधों को समझने में सहायता मिलती है। उक्त अणु के पोलराइजेबिलिटी और हाईपरपोलराइजेबिलिटी को प्राप्त करने के लिए गॉसियन 09 सॉफ्टवेयर से बी3एलवाईपी स्तर पर पोलर कीवर्ड के द्वारा सेमुलेट किया गया। हाईपरपोलराइजेबिलिटी के मान बेसिस सेट तथा थ्योरी के स्तर के चुनाव पर पूर्णतः निर्भर करता है। द्वितीय हाईपरपोलराइजेबिलिटी के सही प्राकलन हेतु एक्सटेंडेड बेसिस सेट की आवश्यकता होती है। साथ ही ध्रुवित एवं डिफ्यूज्ड फंक्शन के उपयोग से प्राकलन की शुद्धता बढ़ जाती है।¹⁶ अतः अध्ययन में प्रयुक्त 311++g(d,p) बेसिस सेट संभवतः हाईपरपोलराइजेबिलिटी प्राकलन हेतु उपर्युक्त बेसिस सेट है।

द्वितीय स्थिर हाईपरपोलराईजेबिलिटी प्राकलित करने हेतु अणु के सेंटर ऑफ मास को मूल बिंदू पर लिया गया है। γ (0;0,0,0) तथा γ (-3 ω ; ω , ω , ω) क्रमशः $\omega=0$ पर स्थिर द्वितीय हाईपरपोलराईजेबिलिटी तथा ω पर डायनामिक हाईपरपोलराईजेबिलिटी या थर्ड हारमोनिक जेनरेशन को प्रदर्शित करते हैं। टोटल स्टेटिक ड्राईपोल मोमेंट (μ), माध्य पोलेराईजेबिलिटी (α_0), एनिसोट्रोपी ऑफ पोलेराईजेबिलिटी ($\Delta\alpha$), माध्य प्रथम घातीय हाईपरपोलराईजेबिलिटी (β) तथा माध्य स्टेटिक द्विघातीय हाईपरपोलराईजेबिलिटी (γ) को निम्न समीकरणों से प्राप्त किया जा गया है।¹⁷⁻¹⁸

$$\begin{aligned}\mu &= (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \\ \alpha_0 &= 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \\ \Delta\alpha &= 2^{-1/2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]^{1/2} \\ \beta &= [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \\ <\gamma> &= \left(\frac{1}{5}\right)[\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})]\end{aligned}$$

5. परिवर्तन तालिका-

α हेतु 1 atomic unit (a.u.) = 0.1482 x 10⁻²⁴ electrostatic unit (esu)

β हेतु 1 a.u. = 8.6393x10⁻³³ esu तथा

γ हेतु 1 a.u. = 5.0367x10⁻⁴⁰ esu

तालिका-1

टोटल स्टेटिक ड्राईपोल मोमेंट (μ), माध्य पोलेराईजेबिलिटी (α_0), एनिसोट्रोपी ऑफ पोलेराईजेबिलिटी ($\Delta\alpha$), माध्य प्रथम घातीय हाईपरपोलराईजेबिलिटी (β) तथा माध्य स्टेटिक द्विघातीय हाईपरपोलराईजेबिलिटी (γ)- CPP

Property	B3LYP/6-311++G(d,p)	Property	B3LYP/6-311++G(d,p)	Property	B3LYP/6-311++G(d,p)
μ_x	0.1107 Debye	β_{xxx}	152.7454 a.u.	γ_{xxxx}	-9190.6250 a.u.
μ_y	-0.1468 Debye	β_{xyy}	-56.9032 a.u.	γ_{yyyy}	-1034.7955 a.u.
μ_z	0.3024 Debye	β_{xzz}	-4.4709 a.u.	γ_{zzzz}	-131.3832 a.u.
μ	0.3539 Debye	β_{yyy}	6.7038 a.u.	γ_{xxyy}	-1857.4785 a.u.
α_{xx}	-98.2688 a.u.	β_{yzz}	1.4087 a.u.	γ_{xxzz}	-1774.5175 a.u.
α_{yx}	-0.9638 a.u.	β_{yxx}	42.4480 a.u.	γ_{yyzz}	-193.2118 a.u.
α_{yy}	-109.447 a.u.	β_{zzz}	-0.3633 a.u.	Static γ	-1.814*10 ⁻³⁶ e.s.u.
α_{zx}	2.1701 a.u.	β_{zxx}	10.0755 a.u.		
α_{zy}	-0.5458 a.u.	β_{zyy}	2.0688 a.u.		
α_{zz}	-110.1393 a.u.	β	105.0898 a.u.		
α_0	-15.7021*10 ⁻²⁴ esu	β	9.079*10 ⁻³¹ esu		
$\Delta\alpha$	1.7103*10 ⁻²⁴ esu				

6. निष्कर्ष- सीपीपी की उच्च एसएचजी रूपान्तरण क्षमता बी-अक्ष के सापेक्ष परमाणुओं की वक्राकार संरचना से उत्पन्न आण्विक द्विध्रुव के कारण है। दूसरे क्रम के अरेखिक गुणों पर क्रियाशील समूहों के प्रभाव की चर्चा की गयी है। क्लोरीन समूह पैरा स्थिती में संलग्न क्रिस्टल की गतिविधि को बढ़ाता है। इसके अलावा, पिरिडीन रिंग में नाइट्रोजन परमाणु की स्थिति चालकोन डेरिवेटिव सीपीपी के एनएलओ गुणों पर महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है। इस अध्ययन से यह संकेत मिलता है कि उच्च दक्षता एसएचजी के कारण सीपीपी का एनएलओ अनुप्रयोगों में उपयोग किया जा सकता है।

संदर्भ

1. अहमद, ए0 बेन; एल्यूच, एन0; फेकी, एच0 एवं आबिद, वाई0(2011) एस्पेक्ट्रोकेमिका एक्टा, खण्ड-ए 79, मु0पृ0 554-561।
2. नालवा, एच0 एस0 एवं मियाता, एस0(1996) नॉनलीनियर ऑप्टिक्स ऑफ ऑरगेनिक मॉलिक्यूल एण्ड पॉलिमर्स, सीआरएस प्रेस, न्यूयार्क।
3. जायस, जे0; निकाउड, जे0 एफ0 एवं कोक्यूलरी, एम0(1984) जरनल ऑफ केमिकल फिजिक्स, खण्ड-81, पृ0 416।
4. अग्रवाल, एम0 डी0; वांग, डब्लू0 एस0; भट्ट, के0 बी0; पेन्न, जी0 एवं फ्रेजियर, डी0 ओ0(2001) हेन्डबुक ऑफ एडवान्स इलेक्ट्रॉनिक मेटेरियल्स एंड डिवाइसेज, एकेडमिक प्रेस, सान डिएगो, कैलिफोर्निया, खण्ड-9।

5. पेन्न, बी० जी०; बेइटिज, एच० सी०; मूरे, सी० ई०; सिल्डस, डब्लू० एवं फ्रेजियर, डी० ओ०(1991) प्रोग्रेसिव क्रिस्टल ग्रोथ एंड केरेक्टरेस्टिक्स, खण्ड-22, पृ० 19।
6. मेयर्स, फेबिने; मार्डर, सेठ आर०; पैरी, जोसेफ डब्लू०, इंटरान्टे, एल० वी०; मार्क, जे हैम्पडन स्मिथ(1998) केमिस्ट्री ऑफ एडवांस मेटेरियल्स, विलि-वीएचसी आईएनसी, न्यूयार्क, पृ० 207।
7. मार्टिन, जे० एम० एल० एवं एसलिनाअ, सी० वान, गार2पेड, एंटवर्न विश्वविद्यालय।
8. झुरको, जे० ए०(2005) केमक्राफ्ट।
9. कैसिडा, एम० ई० एवं चोंग, डी० पी०(1995) रिसेन्ट डेवलेपमेंट इन डेनसिटी फंक्शनल थ्योरी, वर्ल्ड साइंसटिफिक एडिसन, सिंगापुर, पृ० 155।
10. कैसिडा, एम० ई०; कैसिडा, के० सि० एवं सालाहब, डी० आर०(1998) इंटरनेशनल जरनल ऑफ क्वांटम केमिस्ट्री, खण्ड-70, पृ० 933।
11. स्ट्रेटमैन, आर० ई०; स्क्यूसेरिया, जी० ई० एवं फ्रिश, एम० जे०(1998) जरनल ऑफ केमिकल फिजिक्स, खण्ड- 109, पृ० 8218।
12. मिरसस, एस०; स्क्रोक, ई० एवं तोमासी, जे०(1981) केमिकल फिजिक्स, खण्ड-55, पृ० 117।
13. पोलित्जर, पी० एवं थूहलर, डी० जी०(1981) केमिकल एप्लीकेशन ऑफ ऐटॉमिक एंड मॉलिक्यूलर इलेक्ट्रोस्टेटिक पोटेंशियल्स, न्यूयार्क।
14. बैलि, आर० टी०; दिनेश, टी० ज० एवं टेडफोर्ड, एम० सी०(2011) जरनल ऑफ मॉलिक्यूलर स्ट्रक्चर, खण्ड-992, अंक-1-3, मु०पृ० 52-58।
15. शुभाषिनी, ए०; कुमारवेल, आर०; लीला, एस०; इवान्स, एच० एस०; सस्तीकुमार, डी० एवं रामामूर्ति, के०(2011) स्पेक्ट्रोकेमिका एक्टा, खण्ड-ए 78, अंक-3, मु०पृ० 935-941।
16. ब्रेडास, जे० एल०; एडेन्ट, सी०; टेक्स, पी० एवं ए परसून्स(1994) केमिकल रिव्यू, खण्ड-94, पृ० 243।
17. गुनाय, एन०; पीर, एच० एवं अटालाय, वाई(2013) जरनल ऑफ केमिस्ट्री, आर्टिकल आईडी 712130, पृ० 16।
18. शेलड्रिक, जी० एम०(1997) सेलेक्स -97, प्रोग्राम फॉर दी सॉल्यूशन ऑफ क्रिस्टल स्ट्रक्चर्स, गोर्टिजन विश्वविद्यालय।