

Ko-kryształy 2-amino-5-nitropirydyny i barbitalu oraz sposób ich wytwarzania

Przedmiotem wynalazku są ko-kryształy 2-amino-5-nitropirydyny i barbitalu oraz sposób jego ich wytwarzania. Przedmioty wynalazku mają zastosowanie przy wytwarzaniu urządzeń 5 optycznych bazujących na liniowych i nieliniowych materiałach optycznych, w szczególności wykazujących zjawisko dużej dwójłomności oraz generowania drugiej harmonicznej.

Zjawisko dwójłomności jest wykorzystywane w wielu urządzeniach optycznych, w tym monitorach ciekłokrystalicznych, modulatorach światła, OAGs (optical axis gratings), a także przy produkcji materiałów polaryzacyjnych (np. pryzmat Nicola, płytki półfalowe). Filtry o 10 znanej dwójłomności są wykorzystywane także w kamerach elektronicznych w celu zniwelowania nieodwracalnego zniekształcenia sygnału (spatial aliasing). Dwójłomność odgrywa także kluczową rolę w procesach nieliniowych, w tym w generowaniu drugiej harmonicznej. Dzięki temu, że kryształ wykazuje dwójłomność, istnieje możliwość dopasowania fazowego poprzez odpowiednie zorientowanie kryształu bez konieczności 15 stosowania innych metod dopasowania fazowego, np. poprzez zmianę temperatury lub quasi-dopasowanie fazowe wymagające odpowiedniego przygotowania próbki. Zaletą dużej dwójłomności jest możliwość zaistnienia różnego typu dopasowania fazowego w znacznie większym zakresie spektralnym co jednocześnie upraszcza obróbkę mechaniczną kryształu niezbędną do zastosowania technologicznego.

20 Materiały NLO są powszechnie wykorzystywane w optoelektronice np.: do konwersji częstotliwości światła, w fotonice czy telekomunikacji. Kryształy posiadające wysokie wartości podatności drugiego rzędu stosuje się często do generowania światła koherentnego w urządzeniach, takich jak parametryczny oscylator optyczny (OPO) czy generator drugiej harmonicznej. Zaletą pierwszego urządzenia jest możliwość zmiany emitowanej długości 25 światła w szerokim zakresie, co jest użyteczne w badaniach spektroskopowych. Dodatkowo OPO umożliwia generowanie stanów ściśniętych oraz splątanych światła będących zainteresowaniem wielu fizyków zajmujących się m.in. teorią przetwarzania informacji kwantowej. Generatory SHG (ang. SHG - Second Harmonic Generation) są urządzeniami pozwalającymi na wytwarzanie światła o dwukrotnie krótszej długości fali niż światło padające 30 i najczęściej używane są z laserami znajdującymi powszechnie zastosowanie, takimi jak

PK/4444/RW/KP

Nd:YAG, He-Ne, czy Ti:szafir, do generowania koherentnego światła w zakresie UV-VIS ze światła podczerwonego. Powstająca wiązka światła wykorzystywana jest do badań spektroskopowych, jonizacji, dysocjacji molekuł lub w reakcjach fotochemicznych. Dodatkowym zastosowaniem generowanej drugiej harmonicznej jest optyczne przechowywanie i przekazywanie informacji, gdzie gęstość przechowywanej informacji jest proporcjonalna do λ^{-2} .

W chwili obecnej poszukuje się nowych nieliniowych materiałów optycznych o dużej odporności mechanicznej i optycznej (czyli o wysokim progu zniszczenia), o odpowiedniej przezroczystości oraz wysokiej wydajności konwersji. Fazy krystaliczne polarne i/lubchiralne są szczególnie interesujące ze względu na możliwość występowania własności piezoelektrycznych, piroelektrycznych, ferroelektrycznych a także liniowych i nieliniowych własności optycznych. Kluczowym etapem w projektowaniu optycznych materiałów jest dobór bloków budulcowych, posiadających odpowiednie właściwości cząsteczkowe, np. moment dipolowy czy (hiper)polaryzowalność, oraz ich połączenie w trójwymiarową strukturę krystaliczną tak, aby zmaksymalizować optyczny efekt liniowy/nieliniowy. Atrakcyjne chromofory NLO to najczęściej cząsteczki organiczne o sprzężonym systemie wiązań podwójnych rozdzielających donory i akceptory elektronów. Takie układy typu push-pull, ze względu na swój duży moment dipolowy, często organizują się w struktury centrosymetryczne. Obecność środka symetrii wyklucza znaczną część interesujących efektów, w tym optycznych takich jak generowanie drugiej harmonicznej (SHG) czy występowanie aktywności optycznej, a także właściwości piezoelektryczne, piroelektryczne czy ferroelektryczne. Kolejnym problemem jest odporność mechaniczna i optyczna materiału: często kryształy o organicznych fazach niecentrosymetrycznych ulegają rozkładowi pod wpływem promieniowania laserowego. Co więcej, materiały organiczne o przewidzianych teoretycznie bardzo dużych efektach nieliniowych często silnie absorbują promieniowanie z zakresu 400-600 nm, co powoduje ich bezużyteczność np. w procesie generowania drugiej harmonicznej. Ponieważ efekty nieliniowe obserwowane w kryształach organicznych wielokrotnie przewyższają efekty obserwowane dla materiałów nieorganicznych wciąż poszukuje się nowych układów push-pull do praktycznych zastosowań.

Jednym z możliwych podejść w projektowaniu materiałów do zastosowań w optoelektronice jest wykorzystanie cząsteczek aktywnych farmakologicznie (ang. API – active pharmaceutical ingredient). Kompozycja farmaceutyczna zawierająca ko-kryształ z API oraz produkt ko-kryształu znana jest między innymi z amerykańskiego patentu US7927613 (B2). Cząsteczki API mogą być wykorzystywane w inżynierii krystalicznej ze względu na możliwość tworzenia różnych syntonów (tj. powtarzalnych fragmentów cząsteczek połączonych ze sobą słabymi oddziaływaniami) z jednakowych grup donorów i akceptorów wiązania wodorowego. Poprzez

PK/4444/RW/KP

ko-krystalizację modyfikuje się między innymi biodostępność cząsteczek farmakologicznie aktywnych.

W celu otrzymania wydajnych materiałów NLO należy dobrać cząsteczki zapewniające odpowiedni rozkład donorów i akceptorów dający nadzieję na dobre właściwości elektronowe (tym samym zapewniające pożądany efekt optyczny) oraz takie, które będą promowały tworzenie struktur polarnych/chiralnych (tutaj API) w połączeniu z cząsteczkami chromoforu NLO. Nową jakość projektowanych materiałów może dać połączenie metod ilościowej inżynierii krystalicznej (patrz przykładowo Hathwar V.R, Tejender T., Guru Row T.N, and Desiraju G.R. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(2),616-623) oraz metod inżynierii in silico (patrz przykładowo Tiekink E.R.T., Vittal J.J., Zaworotko M. *Organic Crystal Engineering. Frontiers in Crystal Engineering*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2011). Ilościowa inżynieria krystaliczna umożliwia głęboką analizę struktury krystalicznej poprzez wykorzystanie rozkładu gęstości elektronowej i jego własności, co w połączeniu z narzędziami dostępnymi w bazie danych Cambridge Structural Database (CSD) oraz analizą oddziaływań pozwala zrozumieć, jak właściwości atomowe i cząsteczkowe bloków budulcowych wpływają na tworzenie trójwymiarowej struktury krystalicznej.

Materiały do celów optyki liniowej i nieliniowej wykorzystujące API jako bloki budulcowe zostały przedstawione między innymi w publikacji naukowej Gryl M. Charge density and optical properties of multicomponent crystals containing active pharmaceutical ingredients or their analogues. *Acta Cryst.*, 2015, B71, 392-405; Gryl M., Cenedese S. & Stadnicka K. *Crystal Engineering and Charge Density Study of Pharmaceutical Nonlinear Optical Material: Melamine-Barbital Co-Crystal*. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 590–5980 oraz Gryl M., Koziel M., Stadnicka K., Matulková I., Němec I., Tesařová N. & Němec P. Lidocaine barbiturate: a promising material for second harmonic generation. *CrystEngComm*, 2013, 15, 3275–3278. Ujawnione w publikacjach materiały: barbituran lidokainy oraz ko-kryształy melaminy i barbitalu posiadały wydajność SHG porównywalną oraz 2 razy większą niż dla stosowanego wzorca KDP. Przeprowadzone badania potwierdziły także ich dobrą odporność mechaniczną i zdolność do uzyskania dopasowania fazowego. Wykonano także badania rozkładu gęstości elektronowej dla ko-kryształów barbitalu i melaminy w celu określenia korelacji pomiędzy strukturą i własnościami optycznymi.

Problemem technicznym stawianym przed niniejszym wynalazkiem jest zapewnienie takiego ko-kryształu, który będzie wykazywał kilkanaście razy lepszą wydajność generowania drugiej harmonicznej niż powszechnie stosowany KDP, będzie odporny mechanicznie oraz będzie posiadał dobrą zdolność do uzyskania dopasowania fazowego. Pożądane jest ponadto, aby otrzymany ko-kryształ był bezbarwny. Dodatkowo celem niniejszego wynalazku jest

PK/4444/RW/KP

zapewnienie sposobu wytwarzania takiego ko-kryształu, który umożliwi hodowlę dużych monokryształów, odpowiednich do obróbki mechanicznej. Nieoczekiwanie wspomniane problemy techniczne rozwiązał prezentowany wynalazek.

5 Pierwszym przedmiotem wynalazku jest są dwie odmiany polimorficzne ko-kryształu 2-amino-5-nitropirydyny i barbitalu o dyfraktogramie rentgenowskim wykazującym obecność charakterystycznych odległości międzypłaszczyznowych wynoszących dla formy (I): d_{hkl} 2.966_x, 3.582₃, 2.997₂, 2.930₂, 3.077₂, 5.265₂, 5.760₁, 4.046₁ albo d_{hkl} 3.165_x, 3.050₆, 3.117₃, 5.117₂, 3.274₂, 4.819₂, 2.767₂, 3.461₂ dla formy (II).

10 Drugim przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania Ko-kryształów 2-amino-5-nitropirydyny i barbitalu, charakteryzujący się tym, że obejmuje następujące etapy: przygotowuje się dwa równomolowe roztwory nasycone 2-amino-5-nitropirydyny w alkoholu oraz barbitalu w alkoholu, łączy się przygotowane roztwory, a następnie krystalizuje się poprzez powolne odparowanie rozpuszczalnika.

W korzystnej realizacji wynalazku alkohol stanowi etanol.

15 W kolejnej korzystnej realizacji wynalazku do roztworu alkoholu dodaje się mieszaninę 1:1 n-heksanu i toluenu.

W następnej korzystnej realizacji wynalazku roztwory łączy się w temperaturze około 50°C.

Otrzymane ko-kryształy formy (I) wykazują bardzo dobrą wydajność generowania drugiej harmonicznej, odporność mechaniczną i zdolność do uzyskania dopasowania fazowego.
20 Ponadto ko-kryształy są bezbarwne, o pokroju odpowiednim do hodowli dużych monokryształów do obróbki mechanicznej, np. pod przygotowanie płytek o odpowiedniej orientacji tak, aby otrzymać maksymalny efekt nieliniowy. Ponadto, ponieważ forma (I) ko-kryształu barbitalu i 2-amino-5-nitropirydyny jest polarna dopuszczalne przez symetrię są także aktywność optyczna, piroelektryczność, piezoelektryczność a także dodatkowo
25 właściwości ferroelektryczne czy ferroelastyczne.

Przykładowe realizacje wynalazku zaprezentowano na rysunku, na którym:

Fig. 1 przedstawia jednostkę asymetryczną ko-kryształu 2-amino-5-nitropirydyny i barbitalu dla (I) (a) dla (II) (b);

30 Fig. 2 przedstawia motyw trimeru ko-kryształu 2-amino-5-nitropirydyny i barbitalu występujący w (I) (a) i w (II) (b);

PK/4444/RW/KP

Fig. 3 przedstawia upakowanie barbitalu i 2a5np w (I) w kierunku [010] (a) oraz w (II) w kierunku [100] (b);

Fig. 4 przedstawia punkty krytyczne dla motywu trimera w (I) (a) oraz w (II) (b);

Fig. 5 przedstawia regiony NCI w (I) (a) oraz w II (b);

5 Fig. 6 przedstawia izopowierzchnie potencjału elektrostatycznego dla (I) (a) oraz dla (II) (b);

Fig. 7 przedstawia dyfraktogram proszkowy dla (I);

Fig. 8 przedstawia dyfraktogram proszkowy dla (II);

Fig. 9 przedstawia dyspersje współczynników załamania światła;

Fig. 10 przedstawia diagram obrazujący dopasowanie fazowe dla (I) (1064nm); natomiast

10 Fig. 11 przedstawia obrazy konoskopowe dla (a) płytka kryształu (I) zorientowana prostopadle do jednej z dwóch osi optycznych (b) płytka (II) płytka zorientowana lekko skośnie względem pierwszej dwusiecznej.

Przykład 1

Wytwarzanie ko-kryształów 2-amino-5-nitropirydyny i barbitalu

15 Ko-kryształy 2-amino-5-nitropirydyny zostały otrzymane na drodze współkryształizacji barbitalu oraz 2-amino-5-nitropirydyny. Przygotowano równomolowe roztwory nasycone obu komponentów w etanolu, a następnie połączono po całkowitym rozpuszczeniu składników w temperaturze około 50°C. Kryształizację prowadzono metodą powolnego odparowania rozpuszczalnika. W takich warunkach, w próbce, po kilku dniach tworzą się monokryształy
20 dwóch odmian polimorficznych produktu. Aby uzyskać preferencyjną kryształizację w kierunku formy niecentrosymetrycznej do roztworu etanolu dodano niewielką ilość mieszaniny 1:1 n-heksanu i toluenu.

Przykład 2

Analiza strukturalna ko-kryształu 2-amino-5-nitropirydyny i barbitalu

25 Ko-kryształ 2-amino-5-nitropirydyny i barbitalu posiada dwie odmiany polimorficzne. Odmiana (I) kryształizuje w polarnej grupie przestrzennej Fdd2 i jest ona interesująca ze względu na swoje nieliniowe własności optyczne. Odmiana (II) kryształizuje w centrosymetrycznej grupie przestrzennej P2₁/n i dla niej zabronione jest występowanie nieliniowych efektów optycznych parzystych rzędów, takich jak generowanie drugiej harmonicznej. Dla kryształów z obu form

polimorficznych wykonano wysokorozdzielcze pomiary dyfrakcyjne w celu wyznaczenia rozkładów gęstości elektronowej. Pomiary dla monokryształów każdego z polimorfów przeprowadzono na dyfraktometrze Agilent SuperNovaTM wyposażonym w lampę molibdenową ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), w temperaturze 95 K. Dane zbierane były metodą ω -scan zarówno dla refleksów wysoko- jak i nisko- kątowych, z wysoką redundancją (> 10). Metodą multi-scan uwzględnione zostały poprawki na absorpcję.

Struktury krystaliczne zostały rozwiązane z pomocą programu SIR97 (zgodnie z Altomare, A., Burla, M.C., Camalli, M., Cascarano, G.L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A.G.G., Polidori, G. & Spagna, R. . J. Appl. Cryst., 1999, 32, 115-119.) i następnie udokładnione sferycznie przy pomocy oprogramowania SHELXL2014 (zgodnie z Sheldrick, G.M. Acta Cryst., 2015, C71, 3-8). Atomy wodoru zostały znalezione na mapie różnicowej Fouriera lub umiejscowione w idealnych pozycjach i udokładnione zgodnie z riding model. Szczegółowe informacje dotyczące otrzymanych struktur krystalicznych podano w Tabeli 1.

Tabela 1. Struktura krystaliczna polimorfów ko-kryształu 2-amino-5-nitropyridyny i barbitalu.

	(I)	(II)
Wzór sumaryczny	$C_{13}H_{17}N_5O_5$	$C_{18}H_{22}N_8O_7$
Mr	323,35	462,48
Układ krystalograficzny	rombowy	jednoskośny
Grupa przestrzenna	F dd2	P 2 ₁ /n
a, b, c (Å)	a = 41,6324(4) b = 11,98706(13) c = 8,25029(9)	a = 6,95170(10) b = 22,8097(2) c = 12,90000(10)
α, β, γ (°)	$\alpha=\beta=\gamma=90$	$\alpha=\gamma=90$ $\beta=95,0470$
V (Å ³)	4117,31(7)	2037,57(4)
Z	16	4

Na jednostkę asymetryczną (I) składa się połowa cząsteczki barbitalu oraz jedna cząsteczka 2-amino-5-nitropyridyny (2a5np) (fig. 1a). Druga połowa barbitalu wraz z cząsteczką 2a5np są odtwarzane przez oś dwukrotną (2llz) o współrzędnych x,y odpowiednio 0,5 i 0,0. Polimorf (II) posiada w jednostce asymetrycznej jedną cząsteczkę barbitalu oraz 2 cząsteczki 2a5np (fig. 1b). Analiza otrzymanych struktur pokazała, że obie odmiany polimorficzne zbudowane są z trimerów, w skład których wchodzi jedna cząsteczka barbitalu oraz dwie cząsteczki 2a5np. W (I) obie cząsteczki 2a5np są zorientowane w tym samym kierunku względem cząsteczki barbitalu, natomiast w (II) jedna cząsteczka 2a5np jest obrócona (fig. 2). W (I) fragmenty trimerów łączą się ze sobą tworząc nieskończone taśmy (fig. 3a) zaś w (II) trimery układają się w połałdowany łańcuch (fig. 3b).

Korzystając z formalizmu multipolowego Hansena-Coppensa (patrz Hansen N.K., Coppens P. Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets (1978) Acta Cryst. A34, 909-921) zaimplementowanego w programie XD2016 (zgodnie z XD2016 - A computer program for multipole refinement, topological analysis of charge densities and evaluation of intermolecular interaction energies from experimental of theoretical structure factors. Volkov A., Macchi P., Farrugia L. J., Gatti C., Mallinson P., Richter T., Koritsanszky T. (2016)) udokładniono asferycznie rozkłady gęstości elektronowej, które następnie przeanalizowano w oparciu o teorię Atoms in Molecules Bader'a (patrz Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford, 1990). Topologiczne własności pozwoliły na dokładną analizę struktur krystalicznych oraz występujących oddziaływań (Tabela 2 i Tabela 3 i fig. 4). W obu polimorfach motyw trimeru stabilizowany jest przez silne wiązanie wodorowe typu N-H...N, które ma charakter pośredni między closed-shell i shared-shell. Dodatkowo pomiędzy cząsteczkami barbitalu i 2a5np występują wiązania typu N-H...O oraz C-H...O.

Tabela 2. Analiza topologiczna oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w motywie trimeru w (I).

	ρ	$\nabla^2\rho$	G	V	E	V /G	G/ ρ	E/ ρ
C6B-H6B...O4Ai	0,06	0,76	0,08	-0,06	0,02	0,75	1,33	0,33
N1A-H1A...N1Bii	0,29	3,37	0,49	-0,53	-0,04	1,08	1,69	-0,14
N2B-H1B...O2Ai	0,11	1,36	0,15	-0,13	0,02	0,87	1,36	0,18

i[-x+1/4,y+3/4,z+3/4]; ii[x+1/4,y+1/4,z+1/4]

$\rho(r)(e\text{\AA}^{-3})$ - gęstość elektronowa; $\nabla^2\rho(r)(e\text{\AA}^{-5})$ - laplasjan; $G(r_{CP})(e^2\text{\AA}^{-4})$, $V(r_{CP})(e^2\text{\AA}^{-4})$ - kinetyczna i potencjalna gęstość energii; $E(r_{CP})(e^2\text{\AA}^{-4})$ - całkowita gęstość energii

Tabela 3. Analiza topologiczna oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w motywie trimeru w (II).

	ρ	$\nabla^2\rho$	G	V	E	V /G	G/ ρ	E/ ρ
N2B-H2B1i...O4A	0,13	3,22	0,34	-0,25	0,09	0,74	2,62	0,69
C6C-H6C...O6A	0,06	0,72	0,08	-0,06	0,02	0,75	1,33	0,33
N2C-H1C2...O2A	0,08	2,16	0,21	-0,13	0,08	0,62	2,62	1,00
C6B-H6Bi...O2A	0,03	0,36	0,04	-0,02	0,02	0,50	1,33	0,67
N3A-H3A...N1Bi	0,18	3,72	0,42	-0,34	0,08	0,81	2,33	0,44
N1A-H1A...N1C	0,27	3,82	0,51	-0,53	-0,02	1,04	1,89	-0,07

i[-x,-y,-z]

$\rho(r)(e\text{\AA}^{-3})$ - gęstość elektronowa; $\nabla^2\rho(r)(e\text{\AA}^{-5})$ - laplasjan; $G(r_{CP})(e^2\text{\AA}^{-4})$, $V(r_{CP})(e^2\text{\AA}^{-4})$ - kinetyczna i potencjalna gęstość energii; $E(r_{CP})(e^2\text{\AA}^{-4})$ - całkowita gęstość energii

Jakościowe porównanie siły wiązań zostało zobrazowane na fig. 5 używając oprogramowania Non-Covalent-Interaction (NCI) (patrz Contreras-Garcia J., Johnson E., Keinan S., Chaudret R., Piquemal J-P, Beratan D., Yang W., NCIPLOT: a program for plotting non-covalent interaction regions. *J. Chem. Theor. Comp.* 7, 625 (2011)). Obliczono również izopowierzchnie potencjału elektrostatycznego (fig. 6). Ujemny potencjał posiadają fragmenty nukleofilowe, zaś dodatni potencjał dobre elektrofile. Obie struktury tworzą się na zasadzie dopasowania typu zamek-klucz bloków budulcowych, wszystkie dostępne donory i akceptory biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych.

Dla dwóch odmian polimorficznych ko-kryształów 2-amino-5-nitropirydyny i barbitalu wysymulowano z danych dyfrakcyjnych monokrystalicznych dyfraktogramy proszkowe, które stanowią „odcisk palca” dla obu odmian polimorficznych. Forma (I) charakteryzuje się następującymi wartościami d_{hkl} 2.966_x, 3.582₃, 2.997₂, 2.930₂, 3.077₂, 5.265₂, 5.760₁, 4.046₁ (fig. 7). Forma (II) charakteryzuje się następującymi wartościami d_{hkl} 3.165_x, 3.050₆, 3.117₃, 5.117₂, 3.274₂, 4.819₂, 2.767₂, 3.461₂ (fig. 8).

15 **Przykład 3**

Analiza właściwości optycznych ko-kryształu 2-amino-5-nitropirydyny i barbitalu

Podejście teorii pola lokalnego (z ang. Local Field Theory – LFT) opracowane przez R.W. Munn'a wraz ze współpracownikami (Munn R.W. *Microscopic Dielectric Theory for Molecular Crystals. Chem. Phys.* 1980, 50, 119–126) z modyfikacjami (Seidler T., Stadnicka K., Champagne B. Investigation of the Linear and Second-Order Nonlinear Optical Properties of Molecular Crystals Within the Local Field Theory. *J. Chem. Phys.* 2013, 139, 114105) zostało zastosowane w celu wykonania obliczeń liniowych i nieliniowych podatności elektrycznych dla otrzymanych ko-kryształów. Pozycje atomów w komórce elementarnej zostały zoptymalizowane za pomocą metody B3LYP/6-31G** z periodycznymi warunkami brzegowymi zaimplementowanymi w oprogramowaniu Crystal14 (Dovesi R., Orlando R., Erba A., Zicovich-Wilson C.M., Civalieri B., Casassa S., Maschio L., Ferrabone M., De La Pierre M., D'Arco P., Noël Y., Causà M., Rérat M., Kirtman B. CRYSTAL14: A Program for the Ab Initio Investigation of Crystalline Solids. *Int. J. Quant. Chem.* 2014, 114, 1287–1317). Symetria kryształu została obniżona z Fdd2 do F1d1 w celu odtworzenia całej cząsteczki barbitalu. Obliczenia własności cząsteczkowych wykonano metodą MP2/6-311++G(d,p) (statyczne, $\lambda=\infty$), natomiast dyspersja częstości fali zaburzającej została wprowadzona z pomocą metody B3LYP/6-311++G(d,p) (Frisch M.J., et al. *Gaussian 09 Revision D.01.* Gaussian Inc. Wallingford CT 2009) według schematu zaproponowanego w Seidler T., Champagne B. *Second-Order Nonlinear Optical Susceptibilities of Metal–Organic Frameworks Using a*

Combined Local Field Theory/Charge Embedding Electrostatic Scheme. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 6741-6749. Statyczne oraz dynamiczne ($\lambda=1064$ nm oraz 532 nm) współczynniki załamania światła oraz składowe tensora $\chi^{(2)}$ zestawiono w Tabeli 4. Dyspersję współczynników załamania światła przedstawiono na fig. 9.

- 5 Najmniejszą wartość dla n_y można jakościowo zrozumieć, jako że kierunek \underline{b} jest prawie prostopadły do pierścieni aromatycznych 2a5np oraz barbitalu. Dość powolna dyspersja współczynników załamania światła wskazuje na brak pasm absorpcyjnych w zakresie widzialnym, co jest zgodne z obserwowaną przezroczystością materiału. Składowa $\chi_{311}^{(2)}$ dla $\lambda=1064$ nm wynosi ok. 30 pm/V, co stanowi bardzo wysoką wartością nierezonansową.
- 10 Obliczona dwójłomność wraz z pełnym tensorem $\chi^{(2)}$ posłużyła do przygotowania teoretycznego diagramu d_{eff} w dopasowaniu fazowym I i II rodzaju (Boulanger B. and Zyss J. *Nonlinear Optical Properties*, in ITC vol. D *Physical Properties of Crystals*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 2003, ch. 1.7) jako funkcja kąta padania na monokryształ. Wynik przedstawiono na fig. 10. Maksymalna przewidywana wartość d_{eff} wynosi
- 15 ok. 14 pm/V ($d = 1/2 \chi^{(2)}$), co pokazuje, że maksymalna wartość tensora $\chi^{(2)}$ może być potencjalnie wykorzystana w urządzeniach.

Wyniki obliczeń teoretycznych zostały potwierdzone eksperymentalnie przez pomiary wydajności generowania drugiej harmonicznej (zmodyfikowana metoda Kurtza-Perry'ego). Eksperymentalna uśredniona wartość d_{eff} dla próbki proszkowej (I) jest ponad 14 razy większa

20 niż dla używanego wzorca kryształów diwodoroforforanu potasu KDP ($d_{\text{eff}} = 14,68$ KDP oraz 3,63 mocznik dla 1000 nm).

Wykonano również pomiary współczynników załamania światła i dwójłomności przy użyciu kompensatora Eringhausa oraz określono znak optyczny kryształów poprzez zbadanie obrazów konoskopowych w następstwie reakcji z płytkami pomocniczymi (mika, gipsówka, klin

25 kwarcowy). Dane zamieszczono w Tabeli 4. Uzyskane wyniki eksperymentalne pozwalają na scharakteryzowanie obu odmian polimorficznych: oba kryształy są dwuosiowe, optycznie ujemne o różnie zorientowanych osiach krystalograficznych względem osi indykatrysy. Kąty pomiędzy osiami optycznymi wynoszą odpowiednio 66.5° dla formy (I) oraz 77° dla formy (II). Kryształy polimorfów różnią się także dwójłomnością - dla formy (I) maksymalna dwójłomność

30 wynosi 0,46 a dla formy (II) 0,3. Są to duże wartości dwójłomności zwłaszcza w porównaniu z innymi materiałami przezroczystymi. Przykładowo dla kalcytu maksymalna dwójłomność wynosi około 0,17. Obrazy konoskopowe dla obu kryształów przedstawiono na fig. 11.

Tabela 4. Właściwości optyczne dla (I) oraz (II).

Faza krystaliczna	λ/nm	n_x	n_y	n_z	$\chi^{(2)}_{113}$	$\chi^{(2)}_{311}$	$\chi^{(2)}_{223}$	$\chi^{(2)}_{322}$	$\chi^{(2)}_{333}$
Fdd2 (I)	∞	1,754	1,426	1,714	14,4		-0,7		8,8
	1064	1,775	1,430	1,731	27,4	29,8	-0,8	-1,0	15,7
	532	1,865	1,442	1,807					
	532 (exp)	1,91	1,45	1,80					
P2 ₁ /n (II)	∞	1,453	1,804	1,945					
	1064	1,440	1,734	1,825					
	532	1,436	1,717	1,799					
	532 (exp)	1,46	1,74	1,76					