



Uniwersytet Jagielloński  
Wydział Chemii

**Tomasz Zbigniew Seidler**

Autoreferat pracy doktorskiej

Joint Theoretical and Experimental  
Studies of Correlation between  
Microscopic and Macroscopic  
Electric Properties of Crystals

**Promotor:**

**Prof. dr hab. Katarzyna Stadnicka**  
Uniwersytet Jagielloński  
Wydział Chemii

**Recenzenci:**

**Prof. dr hab. Marek Samoć**  
Politechnika Wrocławska  
Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej

**Dr hab. Marcin Palusiak, prof. UŁ**  
Uniwersytet Łódzki  
Wydział Chemii

Kraków, 2014

# 1 Wybór tematu i cele badawcze

Optyka Nieliniowa (NonLinear Optics - NLO) zajmuje się badaniem zjawisk związanych z indukowaną polaryzacją  $\underline{P}$  materii zależną od przynajmniej dwóch składowych zewnętrznego pola elektromagnetycznego. Zwyczajowo rozważane rozwinięcie w szereg Taylora indukowanej polaryzacji  $\underline{P}$  względem pola elektrycznego  $\underline{E}$  przedstawia się następująco:

$$\underline{P}(\underline{E})/\varepsilon_0 = \underline{\chi}^{(1)} \cdot \underline{E} + \underline{\chi}^{(2)} : \underline{E}\underline{E} + \underline{\chi}^{(3)} : \underline{E}\underline{E}\underline{E} + \dots \quad (1)$$

gdzie  $\varepsilon_0$  jest stałą dielektryczną próżni,  $\underline{\chi}^{(1)}$ ,  $\underline{\chi}^{(2)}$ ,  $\underline{\chi}^{(3)}$  są tensorami podatności elektrycznej kolejnych rzędów: liniowej oraz nieliniowej drugiego, trzeciego rzędu. Podejście to ignoruje efekty związane z niejednorodnością pola elektrycznego, co jest uzasadnione, jako że chromofory rozważane w pracy charakteryzują się dużymi odpowiedziami dipolowymi, a długości fal promieniowania wzbudzającego są rzędu co najwyżej setek nm. Kwadratowe efekty nieliniowe określa ogólny związek:

$$\underline{P}_{NL}^{\omega_1+\omega_2} = \varepsilon_0 g \underline{\chi}^{(2)}(-\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2) : \underline{E}^{\omega_1} \underline{E}^{\omega_2} \quad (2)$$

gdzie  $\omega_1$  i  $\omega_2$  są częstotliwościami fal padających, natomiast  $g$  jest czynnikiem zapewniającym tę samą granicę statyczną ( $\omega_1, \omega_2 \rightarrow (0, 0)$ ) dla wszystkich typów procesów drugiego rzędu.

Generowanie drugiej harmonicznej (ang. Second Harmonic Generation - SHG) stanowi zdegenerowany przypadek efektu sumowania fal ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ ,  $g = \frac{1}{2}$ ):

$$\underline{P}^{2\omega} = \varepsilon_0 \frac{1}{2} \underline{\chi}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) : \underline{E}^\omega \underline{E}^\omega \quad (3)$$

Zwyczajowo w pracach doświadczalnych operuje się tensorem  $\underline{d}$ , który inkorporuje czynnik  $g$ .

Synteza organiczna w połączeniu z możliwościami współczesnej chemii teoretycznej pozwala na projektowanie cząsteczek charakteryzujących się dużą nierezonansową hiperpolaryzowalnością  $\beta$ , własnością która jest źródłem nieliniowości makroskopowej  $\chi^{(2)}$ .

Głównym celem dysertacji było opracowanie i rozwinięcie metodologii służącej ilościowemu opisowi makroskopowych własności elektrycznych (liniowych i nieliniowych w procesie SHG) dla kryształów organicznych z naciskiem na użycie podejścia łączącego obliczenia kwantowo-chemiczne z klasyczną elektrostatyką. Przedmiot badań na poziomie mikroskopowym stanowi cząsteczkowy moment dipolowy  $\mu$ . Wielkość tę rozwija się w analogiczny do równania 1 szereg Taylora względem mikroskopowego pola elektrycznego  $\underline{F}$

$$\underline{\mu}(\underline{F}) = \underline{\mu}_0 + \underline{\alpha} \cdot \underline{F} + \frac{1}{2} \underline{\beta} : \underline{F}\underline{F} + \frac{1}{6} \underline{\gamma} : \underline{F}\underline{F}\underline{F} \quad (4)$$

gdzie  $\underline{\mu}_0$  jest stałym momentem dipolowym,  $\underline{\alpha}$  - tensorem dipolowej polaryzowalności,  $\underline{\beta}$ ,  $\underline{\gamma}$  - tensorami pierwszej i drugiej (dipolowej) hiperpolaryzowalności. Schemat oparty na klasycznej elektrostatyce

pozwała znaleźć związek między własnościami mikroskopowymi  $[\alpha, \beta, \gamma]$  i ich makroskopowymi odpowiednikami  $[\chi^{(1)}, \chi^{(2)}, \chi^{(3)}]$  dla kryształów molekularnych. Wyrażenie pola  $\underline{E}$  *explicite* jako sumy wektorowej  $\underline{E}$  i pola wyindukowanych dipoli elektrycznych w sieci krystalicznej oraz zastosowanie symetrii translacyjnej w kryształach daje następujące związki [1, 2, 3]:

$$\underline{\chi}^{(1)}(-\omega; \omega) = \frac{1}{V\varepsilon_0} \sum_k \underline{d}_k^T(\omega) \cdot \underline{\alpha}_k(-\omega; \omega) \quad (5)$$

$$\underline{\chi}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{2V\varepsilon_0} \sum_k \underline{d}_k^T(2\omega) \cdot \underline{\beta}_{\equiv k}(-2\omega; \omega, \omega) : \underline{d}_k(\omega) \underline{d}_k(\omega) \quad (6)$$

z pomocniczą definicją tensorów pola lokalnego  $\underline{d}_k(\omega)$ :

$$\underline{d}_k(\omega) = \sum_{k'} \underline{D}_{kk'}(\omega) = \sum_{k'} \left[ \underline{1} - \frac{1}{V\varepsilon_0} \underline{\alpha}(\omega) \cdot \underline{L} \right]_{kk'}^{-1} \quad (7)$$

gdzie  $V$  jest objętością komórki elementarnej,  $\underline{L}$  - dipolowym tensorem Lorentza. Przestrzenna rozciągłość chromoforów została uwzględniona poprzez umieszczenie polaryzowalnych dipoli punktowych na centroidach ciężkich (niewodorowych) atomów wraz z atomami wodoru. Metodę tę popularnie określa się jako RLFTn (Rigorous Local Field Theory n).

Jako że organiczne chromofory NLO posiadają zwykle duży stały moment dipolowy  $\underline{\mu}_0$ , należy w obliczeniach uwzględnić dodatkowe statyczne pole, które modyfikuje własności mikroskopowe chromoforów wewnątrz kryształu względem własności chromoforów w próżni (izolowanych). Jest to jeden z kluczowych czynników decydujących o wysokiej dokładności metody i stanowi jedno z ważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej.

## 2 Struktura pracy

Pracę doktorską przygotowałem w oparciu o 4 publikacje opatrzone wstępem, komentarzem oraz podsumowaniem. Dodatkowo załączyłem manuskrypt pracy pt. *Linear and Second-Order Nonlinear Optical Properties of Ionic Organic Crystals* wysłanej do *J. Chem. Phys.* traktujący szczegółowo zastosowanie metodyki do jonowych kryształów organicznych. Manuskrypt został przyjęty do druku i zostanie wkrótce opublikowany (*doi:10.1063/1.4894483*).

Publikacje będące podstawą rozprawy:

1. *Effects of molecular charge density polarization on  $\chi^{(1)}$  and  $\chi^{(2)}$ : a computational study of 2-methyl-4-nitroaniline (MNA) and 4-(N,N-dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene (DAN)*  
T. Seidler, K. Stadnicka, B. Champagne  
*In SPIE Organic Photonics+Electronics, International Society for Optics and Photonics*, pp. 88270Y-1-88270Y-11 (2013)
2. Investigation of the linear and second-order nonlinear optical properties of molecular crystals within the local field theory  
T. Seidler, K. Stadnicka, B. Champagne  
*J. Chem. Phys.*, 139, 114105 (2013)
3. *Evaluation of the linear and second-order NLO properties of molecular crystals within the local field theory: electron correlation effects, choice of XC functional, ZPVA contributions, and impact of the geometry in the case of 2-methyl-4-nitroaniline*  
T. Seidler, K. Stadnicka, B. Champagne  
*J. Chem. Theory Comput.*, 10, 2114-2124 (2014)
4. *Second-order nonlinear optical susceptibilities and refractive indices of organic crystals from a multi-scale numerical simulation approach*  
T. Seidler, K. Stadnicka, B. Champagne  
*Adv. Opt. Mater.*, (2014), *doi: 10.1002/adom.201400245*

### 3 Najważniejsze wyniki

Obliczenia własności izolowanych chromoforów wykonane były głównie przy użyciu metodyki TD-DFT z funkcjonałem B3LYP (CPKS w granicy  $\lambda = \infty$ ) oraz Møllera-Plesseta (MP2). Dyspersja częstości fali na poziomie MP2 była wprowadzana przy zastosowaniu uproszczonego schematu multiplikatywnego:

$$\alpha_{ij}^{MP2}(\omega) = \alpha_{ij}^{MP2}(\omega = 0) \frac{\alpha_{ij}^{TDDFT}(\omega)}{\alpha_{ij}^{CPKS}(\omega = 0)} \quad (8)$$

$$\beta_{ijk}^{MP2}(\omega) = \beta_{ijk}^{MP2}(\omega = 0) \frac{\beta_{tot}^{TDDFT}(\omega)}{\beta_{tot}^{CPKS}(\omega = 0)} \quad (9)$$

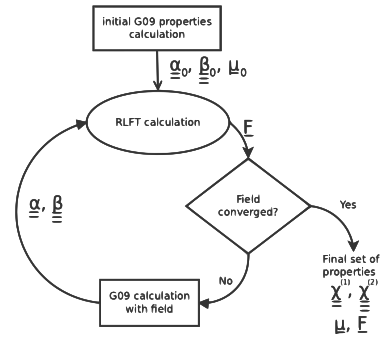
gdzie skalowanie polaryzowalności przeprowadzano w bazie własnej tensora  $\underline{\alpha}^{MP2}(\omega = 0)$ , natomiast  $\beta_{tot} = \left[ \sum_i \left( \sum_j \beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji} \right)^2 \right]^{1/2}$ .

Pierwszym etapem prac było zastosowanie pola dipolowego w przybliżeniu metodyki RLFT. W praktyce obliczenia własności cząsteczkowych wykonywane są dla chromoforów zanurzonych w jednorodnym polu elektrycznym, które wyraża się wzorem [4, 5]:

$$\underline{F}_{k0} = \frac{1}{V\varepsilon_0} \sum_{k'k''} \underline{D}_{kk'}(\omega = 0) \cdot \underline{L}_{k'k''} \cdot \underline{\mu}_{k''0} \quad (10)$$

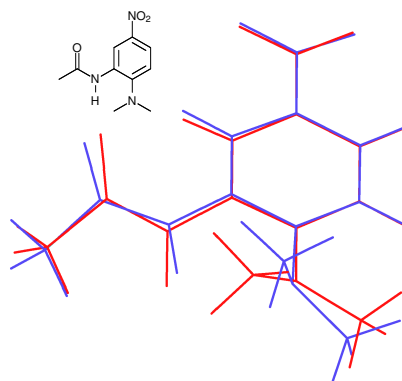
gdzie  $\underline{\mu}_{k0}$  jest statycznym momentem dipolowym  $k$ -tej cząsteczki. Obliczenia pola  $\underline{F}_{k0}$  prowadzi się postępując w sposób iteracyjny przedstawiony na Rysunku 1. Zwykle pierwsze przybliżenie jest bardzo zadowalające, a cały cykl ubieżnia się do wartości 0.05 GV/m w 2-4 cyklach.

Przybliżenie pola dipolowego zostało przetestowane dla dwóch kryształów molekularnych - pochodnych  $p$ -nitroaniliny (pNA): 2-metylo-4-nitroaniliny (MNA) i 4-( $N,N$ -dimetylamino)-3-acetamidonitrobenzenu (DAN) (**Publikacja 1**). Geometria cząsteczek została zoptymalizowana przy użyciu metody B3LYP/6-311++G(d,p) w próżni. W przypadku DAN zaniedbanie międzycząsteczkowych oddziaływań w kryształach doprowadziło do drastycznej zmiany konformacji cząsteczkowej i modyfikacji alternacji długości wiązań (Bond Length Alternation - BLA). Mianowicie podstawnik acetamidowy uległ wypłaszczeniu względem pierścienia benzenowego, z kolei podstawnik  $N,N$ -dimetyloaminowy, w konsekwencji oddziaływania sterycznego, odchylił się poza płaszczyznę (Rysunek 2).

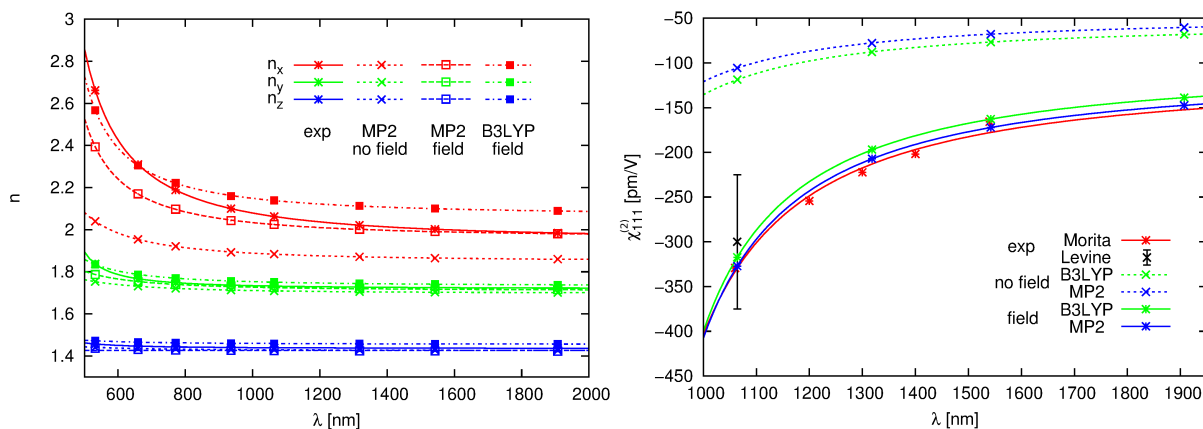


Rys. 1: Schemat procedury samouzgodnionego dipolowego pola polaryzującego w procedurze RLFT.

Odpowiedź cząsteczkowa jest kontrolowana przede wszystkim przez BLA, co jest szerzej skomentowane w Publikacji 3 dla MNA. Zastosowanie metody MP2 pozwoliło na pierwszy w literaturze ilościowo zgodny opis współczynników załamania i składowych tensora  $\chi^{(2)}$  z danymi doświadczalnymi. W przypadku DAN wykorzystanie geometrii zoptymalizowanej w próżni pozwoliło uzyskać wartość  $\chi_{233}^{(2)}$  rzędu 30 pm/V, natomiast biorąc pod uwagę geometrię chromoforu ze struktury krystalicznej uzyskany wynik rzędu 104 pm/V jest w bardzo dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi: 100(30) pm/V. Wpływ wewnątrz-krystalicznego pola wprowadzonego przy pomocy równania 10 był bardzo spektakularny - szczególnie wzrost hiperpolaryzowalności  $\beta$  względem własności izolowanych cząsteczek był rzędu 100-200%. Wpływ pola elektrycznego na dyspersję współczynników załamania i składowej  $\chi_{111}^{(2)}$  MNA przedstawia Rysunek 3.



Rys. 2: Schematyczne przedstawienie geometrii cząsteczki DAN (kol. czerwony - geometria cząsteczki w strukturze krystalicznej, kol. niebieski - geometria izolowanej cząsteczki zoptymalizowana metodą B3LYP).



Rys. 3: Obliczona i doświadczalna dyspersja współczynników załamania (po lewej) i  $\chi_{111}^{(2)}$  (po prawej) dla MNA.

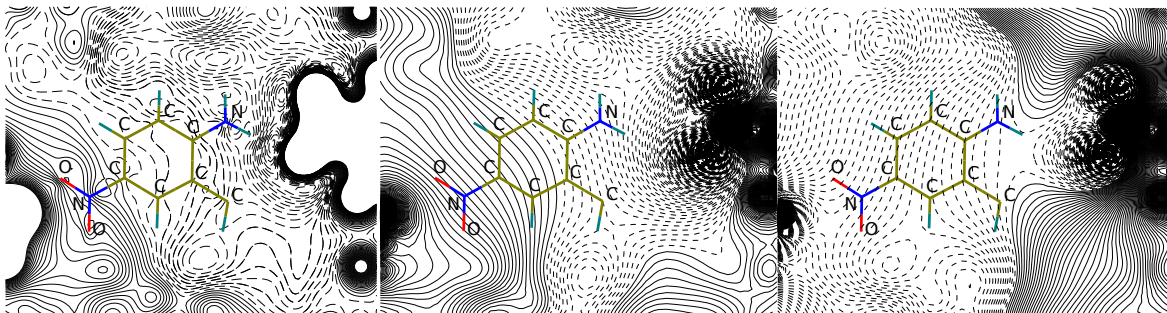
Uwzględnienie niejednorodności polaryzującego pola elektrycznego na etapie obliczeń cząsteczkowych został zaproponowany w **Publikacji 2**. Praca ta ponownie koncentrowała się na kryształach molekularnych MNA i DAN. Geometrie chromoforów użyte tym razem pochodziły z optymalizacji izolowanych cząsteczek (geometria I) oraz ze struktury krystalicznej zoptymalizowanej z periodycznymi

warunkami brzegowymi (Periodic Boundary Conditions - PBC) - B3LYP/6-31G(d,p) (geometria II). Druga z metod pozwala uwzględnić wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach i, co za tym idzie, zachować poprawną konformację. Ładunki Mullikena posłużyły do symulacji niejednorodnego polaryzującego pola elektrycznego w obliczeniach cząsteczkowych. Opracowana procedura obejmuje:

- i) wykonanie obliczeń PBC-B3LYP dla wybranej geometrii
- ii) otoczenie chromoforu ładunkami Mullikena z obliczeń PBC do zadanego promienia obciążenia
- iii) wykonanie obliczeń dla chromoforu otoczonego ładunkami punktowymi
- iv) skorzystanie z równań 5 i 6 w celu obliczenia własności kryształu.

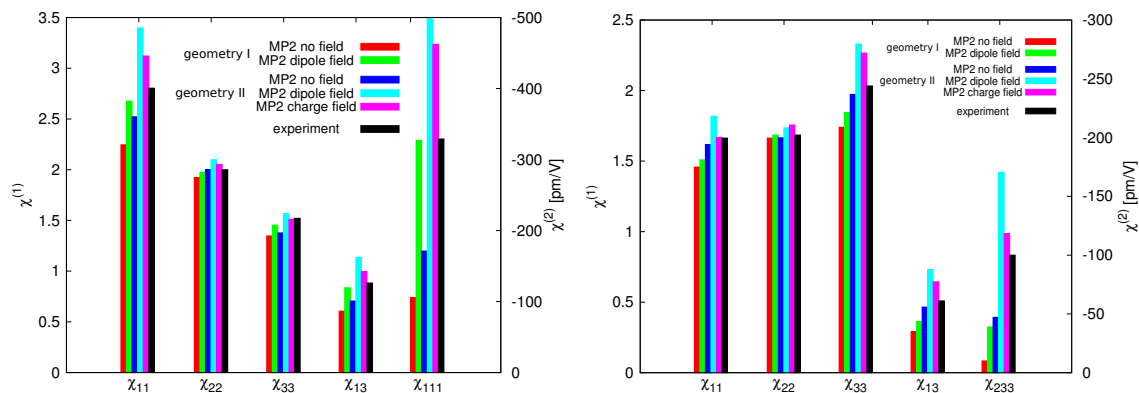
Optymalizacja geometrii PBC-B3LYP doprowadziła w przypadku MNA i DAN do znacznego zwiększenia BLA. W przypadku rozpatrywanych układów donoro-akceptorowych o sprzężonych wiązaniach  $\pi$  (*push-pull*) prowadzi to do zwiększenia separacji ładunku w stanie podstawowym charakteryzującego strukturę chinoidową. Wykorzystanie tych geometrii chromoforów skutkuje dużymi przeszacowaniami własności cząsteczkowych, a co za tym idzie - makroskopowych, względem danych doświadczalnych.

Zastosowanie niejednorodnego pola elektrycznego wyrażonego przy pomocy ładunków punktowych rozpatrzono w dwóch wariantach - narzucając elektroobojętność i ignorując ten wymóg. Szczegółowe porównanie obu podejść wskazało wyraźnie na drugie rozwiązanie, szczególnie dla MNA. Pomimo znacznie szybszego i nieoscyłającego uzbieżnienia pola (ze wzrostem promienia obciążenia) w przypadku otaczania neutralnymi cząsteczkami, peryferyjne ładunki wprowadzają rodzaj pola kondensatorowego, które wręcz może zmienić efekt na przeciwny. Porównanie potencjału polaryzującego  $\Delta\Phi$  obliczonego przez odjęcie od potencjału kryształu  $\varphi_{cryst}$  potencjału izolowanej cząsteczki  $\varphi_{mol}$  i potencjału ładunków punktowych w płaszczyźnie chromoforu przedstawione jest na Rysunku 4. Nieskompensowany ładunek elektryczny wpływa na przesunięcie izolacji  $\Delta\Phi = 0$ , natomiast nie wpływa na efekt pola elektrycznego, jako że  $\nabla const = 0$ .



Rys. 4: Porównanie potencjałów polaryzujących: z obliczeń PBC (po lewej), potencjał ładunków punktowych otrzymany przy zignorowaniu wymogu elektroobojętności otoczenia (w środku) oraz przy narzuceniu wymogu elektroobojętności otoczenia (po prawej); linie ciągłe - wartości dodatnie, linie przerywane - wartości ujemne, interwał 0.004 a.u.

Rysunek 5 zestawia graficznie wyniki obliczeń składowych tensora  $\chi^{(1)}$  i  $\chi^{(2)}$  porównując wpływ geometrii oraz metody opisu pola polaryzującego. Użycie geometrii chromoforu z optymalizacji geometrii z PBC w połączeniu z polem dipolowym prowadzi do poważnych przeszacowań. Zastosowanie metody ładunków punktowych pozwala na uzyskanie zadowalającej zgodności z doświadczeniem, zmniejszając przeszacowania.



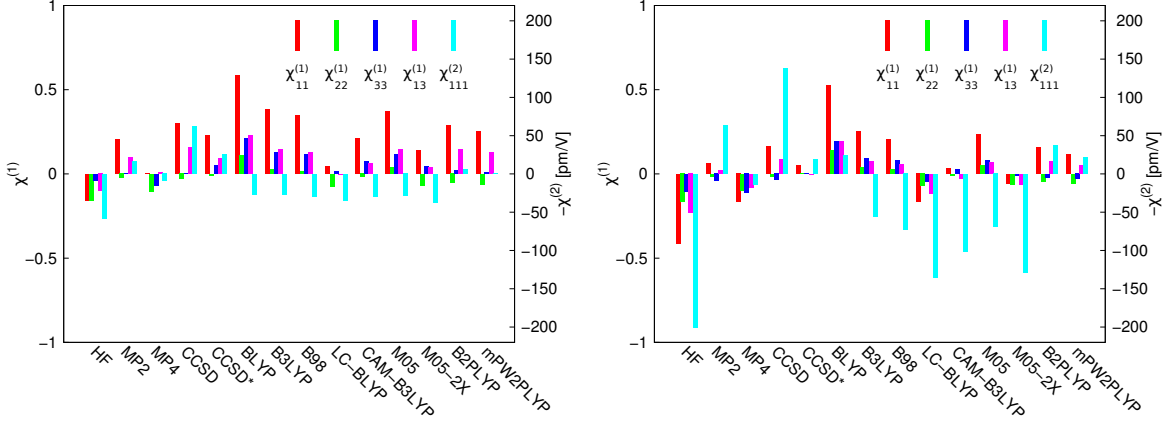
Rys. 5: Graficzne przedstawienie wielkości składowych tensora  $\chi^{(1)}$  i  $\chi^{(2)}$  dla MNA (po lewej) i DAN (po prawej).

Zamierzeniem **Publikacji 3** było bardziej dogłębne przestudiowanie wpływu i) korelacji elektronowej, ii) wyboru geometrii oraz iii) poprawek wynikających z uśrednienia własności elektrycznych po drganiach zerowych (Zero Point Vibrational Averaging - ZPVA). Obliczenia metodą CCSD/6-31++G(d,p) (Coupled Cluster Singles and Doubles) pozwoliły z jednej strony otrzymać zarówno statyczne jak i dynamiczne odpowiedzi bez konieczności skalowania, z drugiej jednak strony techniczne ograniczenia programu użytego do obliczeń (Dalton2011) umożliwiły zastosowanie jedynie jednorodnego pola dipolowego. Skalowanie składowych tensorów *a posteriori* przy użyciu metody MP2 pozwoliło na symulację wyników CCSD uwzględniających niejednorodność polaryzującego pola elektrycznego. Dane te posłużyły jako odnośnik do oceny jakości wyników uzyskiwanych przy użyciu innych metod oraz wybranych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych (exchange-correlation - XC).

Funkcjonały XC zostały podzielone na klasy w zależności od konstrukcji: GGA (generalized gradient approximation; reprezentowany przez BLYP), hybrydowe GGA (reprezentowane przez B3LYP i B98), funkcjonały o poprawionej asymptotyce (*long-range corrected*; reprezentowane przez LC-BLYP i CAM-B3LYP), hybrydowe meta-GGA (reprezentowane przez M05 i M05-2X), włączające poprawki typu MP2, tzw. *double hybrid* (reprezentowane przez B2PLYP i mPW2PLYP). Analiza wyników pozwoliła pogrupować funkcjonały w zależności od zawartości wymiany Hartree-Focka (HF). Sama metoda HF okazała się dawać najsilniejsze niedoszacowania zarówno składowych  $\chi^{(1)}$  jak i  $\chi^{(2)}$ . Z kolei metoda BLYP (bez wymiany HF) dawała najsilniejsze przeszacowania. Funkcjonały o poprawionej asymptotyce, jak również M05-2X zachowywały się podobnie. LC-BLYP dał dobre wyniki w granicy  $\lambda = \infty$



dla tensora  $\chi^{(1)}$ , podczas gdy CAM-B3LYP dla  $\lambda=1064$  nm. Jednakże funkcjonały te silnie niedoszacowują odpowiedź nieliniową  $\chi^{(2)}$ . Funkcjonały B3LYP i M05 wykazały najlepsze, choć nie doskonałe, odtworzenie dyspersji częstości tensora  $\chi^{(1)}$ . Najbardziej wyrafinowane funkcjonały typu *double hybrid* dały bardzo dobre wyniki dla  $\chi^{(2)}$ , lecz słabsze dla  $\chi^{(1)}$ . Odchylenia od wartości doświadczalnych w zależności od metody przedstawia Rysunek 6.



Rys. 6: Odchylenia od wartości doświadczalnych wybranych składowych tensorów  $\chi^{(1)}$  i  $\chi^{(2)}$ : statyczne  $\lambda = \infty$  (po lewej) i dynamiczne  $\lambda=1064$  nm (po prawej).

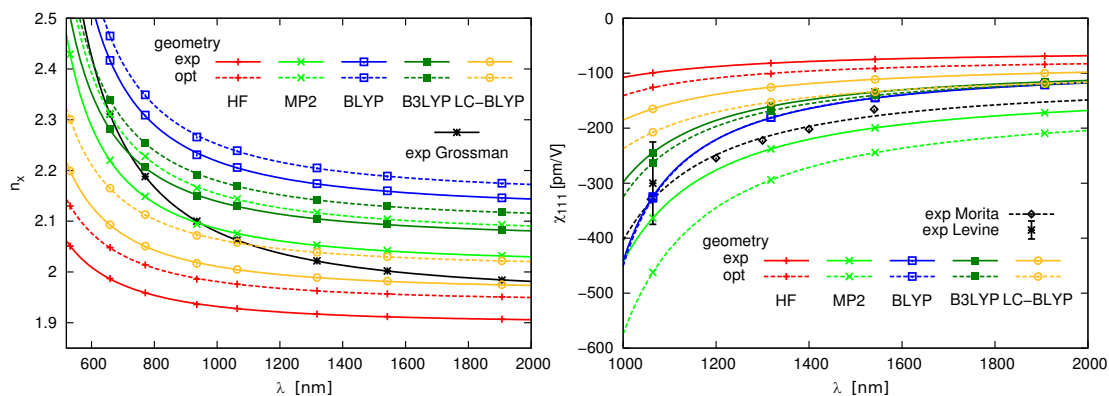
Przetestowane zostały dwie geometrie chromoforów: doświadczalna (łącząca wysokorozdzielcze dane dyfrakcji promieni X i dyfrakcji neutronów) oraz zoptymalizowaną metodą PBC-B3LYP. Wszystkie funkcjonały DFT (włączając funkcjonały typu *double hybrid*) okazały się niepodatne na dość drastyczne zmiany geometrii cząsteczki. Z kolei metody funkcji falowej wskazują wyraźnie na wzrost zarówno liniowych jak i nieliniowych własności optycznych przy przejściu z doświadczalnej do zoptymalizowanej geometrii. Metody te są bardziej adekwatne do oceny jakości geometrii chromoforu użytej w ramach metodologii RLFT. Wpływ wyboru metody na dyspersję współczynnika załamania  $n_x$  i  $\chi_{111}^{(2)}$  przedstawia Rysunek 7. Zgodność krzywych dyspersji  $\chi_{111}^{(2)}$  w przypadku funkcjonału BLYP jest efektem jednoczesnego wzrostu polaryzowalności i kompensującego go spadku hiperpolaryzowalności przy przejściu od geometrii eksperymentalnej do zoptymalizowanej.

Poprawki ZPVA w pierwszym rzędzie anharmoniczności zostały obliczone numeryczną metodą skończonych wychyleń korzystając z relacji

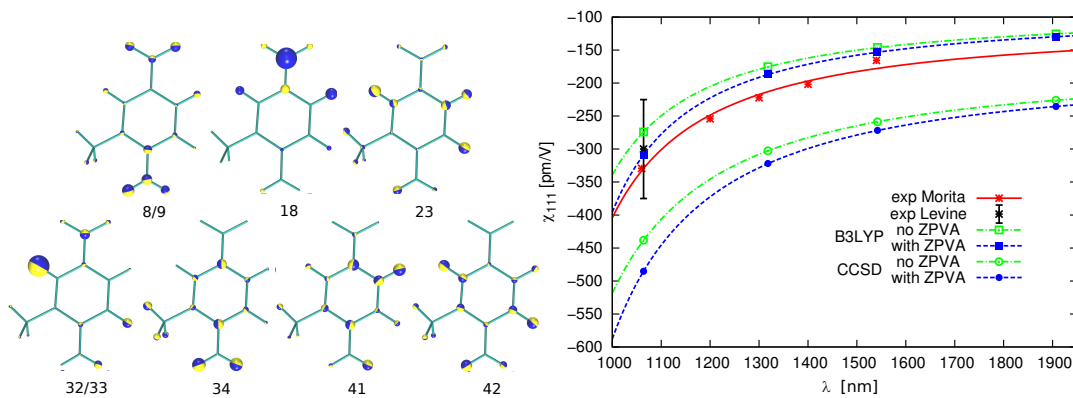
$$P^{ZPVA} = \frac{\hbar}{4} \sum_a^{3N-6} \frac{\partial^2 P / \partial^2 Q_a}{\omega_a} - \frac{\hbar}{4} \sum_a^{3N-6} \sum_b^{3N-6} \frac{F_{abb}}{\omega_b} \frac{\partial P / \partial Q_a}{\omega_a^2} \quad (11)$$

gdzie  $Q_a$  oznacza  $a$ -te drganie normalne o częstości własnej  $\omega_a$ . Obliczenia poprawek zostały wykonane dla geometrii zoptymalizowanej dla izolowanej cząsteczki oraz cząsteczki otoczonej ładunkami

punktowymi. Poprawki ZPVA dały w efekcie ok. 5% wzrost wartości elementów tensora  $\chi^{(1)}$  i ok. 10-12% dla  $\chi_{111}^{(2)}$  (dla  $\lambda=1064$  nm). Drgania normalne o największym wkładzie do poprawek ZPVA oraz wpływ poprawki dla  $\chi_{111}^{(2)}$  przedstawia Rysunek 8.

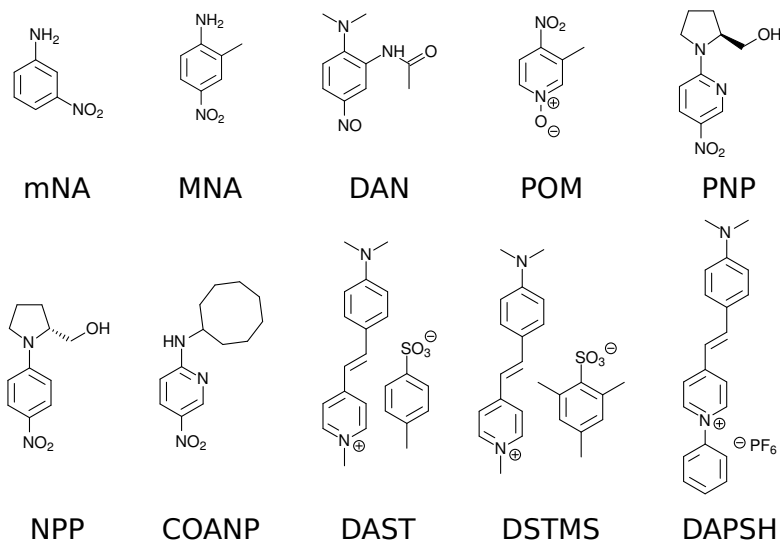


Rys. 7: Wpływ wyboru metody i geometrii na wyniki  $n_x$  (po lewej) i  $\chi_{111}^{(2)}$  (po prawej) dla MNA.



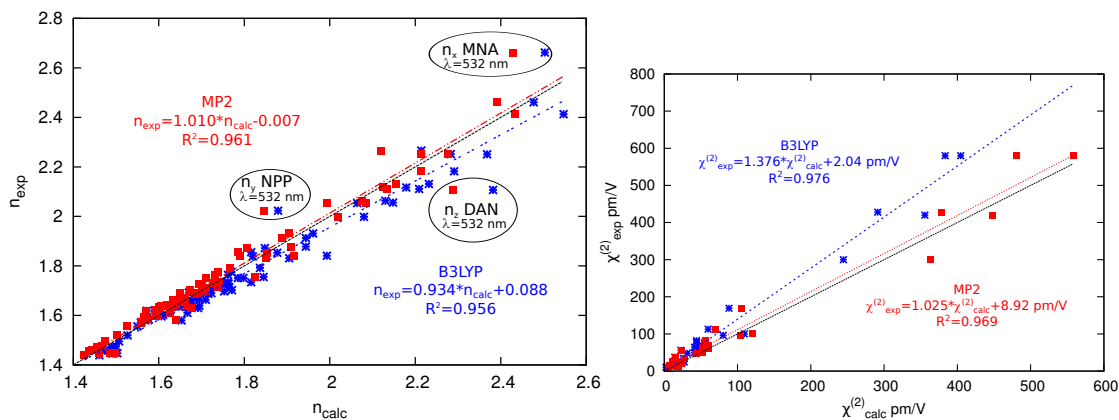
Rys. 8: Schematyczne przedstawienie drgań normalnych o największym wkładzie do poprawki ZPVA (po lewej) oraz wpływ poprawki na obliczoną dyspersję  $\chi_{111}^{(2)}$  (po prawej).

W ostatniej pracy, **Publikacja 4**, opisano zastosowanie metody opracowanej w Publikacji 2 dla 7 kryształów molekularnych: *m*-nitroanilina (mNA), 2-metylo-4-nitroanilina (MNA), 4-(*N,N*-dimetylamino)-3-acetamidonitrobenzen (DAN), *N*-tlenek 3-metylo-4-nitropirydyny (POM), 2-(*N*-prolinolo)-5-nitropirydyna (PNP), *N*-4-nitrofenylo-*L*-prolinol (NPP), 2-cyklooktylamino-5-nitropirydyna (COANP); oraz 3 kryształów jonowych: tosylanu 4-*N,N*-dimetylamino-4'-*N*-metylo-stilbazoliowego (DAST), 2,4,6-trimetylobenzenosulfonianu 4-*N,N*-dimetylamino-4'-*N*-metylo-stilbazoliowego (DSTMS), heksafluorofosforanu 4-*N,N*-dimetylamino-4'-*N*-fenylo-stilbazoliowego (DAPSH). Wzory strukturalne chromoforów przedstawia Rysunek 9.



Rys. 9: Schematy związków użytych do pokazania możliwości nowej modyfikacji metody RLFTn.

Korelacja doświadczalnych i obliczonych współczynników załamania i wybranych składowych tensora  $\chi^{(2)}$  jest przedstawiona na Rysunku 10.



Rys. 10: Korelacja doświadczalnych i obliczonych współczynników załamania (po lewej) i wybranych składowych tensora  $\chi^{(2)}$  (po prawej).

Metoda MP2 w połączeniu z dyspersją częstości fali wzbudzającej wprowadzoną równaniami 8 i 9 przy zastosowaniu metody TD-B3LYP daje bardzo dobre wyniki dla dość szerokiej klasy chromoforów NLO. Przedstawienie wyników doświadczalnych w funkcji obliczonych daje możliwość łatwego oszacowania poprawek statystycznych. Dodatnia poprawka w metodzie MP2 zarówno dla współczynników załamania jak i składowych tensora  $\chi^{(2)}$ , która w metodzie CCSD powinna być nawet większa, daje miejsce dla poprawek typu ZPVA.

## 4 Wnioski końcowe

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiłem zastosowania metody Rigorous Local Field Theory (RLFT) oraz jej stopniowo wprowadzanych modyfikacji do opisu liniowych i nieliniowych (SHG) własności kryształów organicznych. Możliwości metody były badane przede wszystkim dla kryształu molekularnego MNA. Zagadnienia poruszane dokładniej dotyczyły geometrii chromoforu, wpływu korelacji elektronowej, efektów wewnątrzkrystalicznego pola elektrycznego, poprawek ZPVA. Wnioski wyciągnięte na podstawie wyników pozwoliły unowocześnić podejście RLFT, którego zastosowanie było dotychczas sporadyczne i bardzo rozproszone w literaturze, i na nowo wskazać jego użyteczność.

Podsumowaniem możliwości przewidywania liniowych i nieliniowych własności optycznych jest pomyślny test metody w aktualnym stanie dla zestawu 10 kryształów organicznych, wśród których dla 3 kryształów jonowych wyniki obliczeniowe zostały opublikowane po raz pierwszy. Przyszłe kierunki rozwoju powinny uwzględnić: 1) poprawę jakości geometrii chromoforów uzyskiwanych w eksperymencie dyfrakcji promieni X, 2) zastosowanie zaawansowanych schematów dystrybucji własności cząsteczkowych na submolekuły, 3) opis efektów o znacznych przyczynkach od drgań (np. rektyfikacja optyczna), 4) generowania trzeciej harmonicznej (Third Harmonic Generation - THG) oraz 5) aktywności optycznej.

## Literatura

- [1] R. W. MUNN, *Chem. Phys.* **50**, 119 (1980).
- [2] M. HURST and R. W. MUNN, *J. Mol. Electron* **2**, 35 (1986).
- [3] M. HURST and R. W. MUNN, *J. Mol. Electron* **2**, 43 (1986).
- [4] H. REIS, M. G. PAPADOPOULOS, and R. W. MUNN, *J. Chem. Phys.* **109**, 6828 (1998).
- [5] H. REIS, M. G. PAPADOPOULOS, P. CALAMINICI, K. JUG, and A. M. KÖSTER, *Chem. Phys.* **261**, 359 (2000).