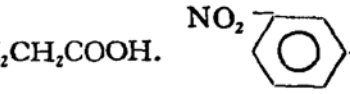
科 学 通 报
第 38 卷 第 19 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1993 年 10 月

有机加合物非线性光学新晶体

——甘氨酸间硝基苯甲酸

郑吉民 车云霞 庞 泓
(南开大学化学系，天津 300071)

关键词 甘氨酸间硝基苯甲酸、单晶生长、非线性光学

有机非线性光学晶体具有二阶非线性光学系数大、光损伤阈值高和响应速度快等特点，因此受到人们的青睐. 目前文献报道的有机非线性光学材料大体上分为 4 类：1. 脲及衍生物；2. 芳香族化合物；3. 有机盐；4. 金属有机化合物. 在这几类有机非线性化合物中，除有机盐外，其它 3 类化合物中绝大多数仅从粉末测试中得知 SHG 效应，而难于生长出单晶体. 正如文献[1]报道，目前发现具有非线性光学性能的有机物达一千余种，可能长出达到测试用尺寸(几个 mm^3)的单晶仅几十种，这说明了无论有机物比无机物非线性性能优越，还是有机物比无机物难于生长单晶(除环境对晶体生长影响因素外)，其本质原因均来源于共价分子的结构特点. 大部分有机分子的结构特点是：分子内是共价键，分子与分子之间靠范得华力相结合，而无机分子一般以离子键型式相结合，相对来说，有机化合物分子与分子间的结合力要比无机物的离子键弱的多. 因此有机物的单晶生长相比之下要难的多，其原因之一可归于分子间结合力弱. 在这种观点的基础上，为培养出新型的大尺寸有机非线性光学单晶体，近年来，我们开展了有机加合物非线性光学材料的分子工程设计，制备，单晶生长及性能研究工作[2,3]. 本文报道的甘氨酸间硝基苯甲酸加合物(结构式：NH_2CH_2COOH.  ，简称 G.mNBA)就是其中之一，有机加合物是新的一类有机非线性光学材料，有关这方面的理论研究和分子工程设计将另文报道.

本文拟报道 G. mNBA 加合物的制备、单晶生长、形貌分析、热分析、透过波段和倍频效应的性能测定.

1 实 验 部 分

1.1 制备

G. mNBA 是用生化级的氨基乙酸和分析级的间硝基苯甲酸按适当的比例在水和乙醇的混合溶剂中制备的，产物经重结晶提纯后作为生长单晶的原料.

1.2 溶解度的测定

用称重法测定了 G. mNBA 在水和乙醇混合溶液中的溶解度，图 1 是 G. mNBA 的溶

1992-11-17 收稿，1993-04-30 收修改稿.

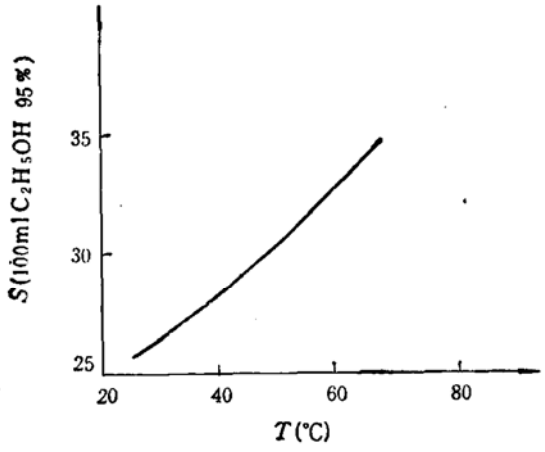


图 1 G. mNBA 在水和乙醇混合溶剂中溶解度(pH = 4)

解度曲线. 从图 1 可以看到 G. mNBA 在水和乙醇混合溶剂中溶解度适中,实验表明,该加合物的饱和溶液介稳区较窄.

1.3 单晶生长

G. mNBA 的单晶生长,我们分别采用了蒸发法和降温法,籽晶是采用蒸发法得到的晶形完整的小晶体,晶体生长温区为 45—30℃,晶体生长时,晶转速度 30 rpm, 生长槽控温精度 ±0.005℃,溶液的 pH 值 3—5 之间,籽晶的下种方向平行于[001]或[010],采用降温法生长 14 天可得到 3.0 × 22.0 × 53.2 mm 的晶形完整浅黄色透明的单晶,见图 2,单晶生长装置见文献[4].

1.4 单晶形貌分析

利用自制量角器对晶体的各晶面间夹角进行了测量,通过极射赤平投影和晶体几何常数及晶面符号间关系计算,确定了单晶各晶面的符号. GmNBA 单晶的几何外形共由 12 个晶面组成,构成 G. mNBA 晶体外形的主要晶带有[001]和[010]. 图 3 是 G. mNBA 晶体外形和晶面符号.

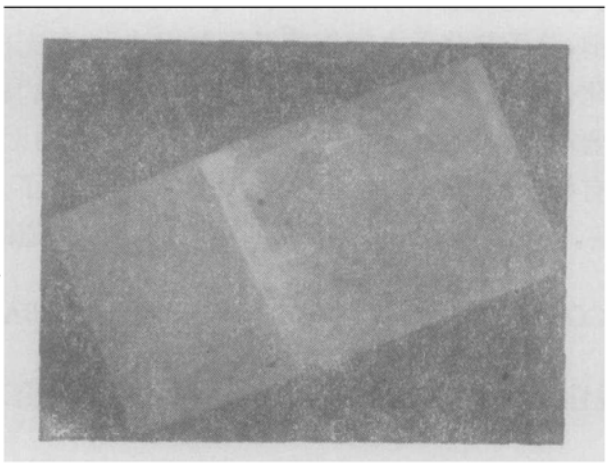


图 2 G. mNBA 单晶

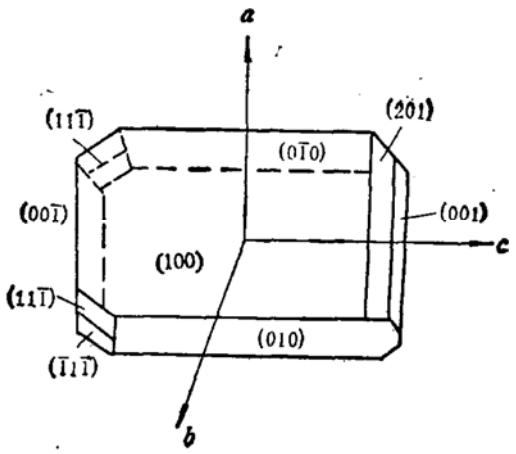


图 3 G. mNBA 晶体外形和晶面符号

1.5 结构测定

采用 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪测定了 G. mNBA 单晶的分子结构和晶体结构. 结果表明, G. mNBA 加合物的化学式及式量分别是 $C_9H_{10}N_2O_6$ 和 242.19, 其晶体学数据为: 正交晶系, $P_{c_{a2_1}}$ 空间群, $a = 2.2701(5)$nm, $b = 0.5854(2)$nm, $c = 0.7815(2)$nm, $V = 1.0387(8)$nm^3, $Z = 4$, $\mu = 1.24$cm^{-1}. 氨基乙酸与氨基乙酸之间以 N—H···O 型氢键方式构成平行于(100)平面的二维网络,间硝基苯甲酸分子均落在上述的二维网络之间, 甘氨酸与间硝基苯甲酸之间通过 O—H···O 型氢键相连接,在晶体中进一步形成三维网络.

1.6 热分析

采用美国 P-E 公司生产的 DSC-4 型差热扫描量热计进行了 G. mNBA 晶体粉末的量

热(DSC)分析. 结果表明，G. mNBA 的稳定性较好，在 151.55—167.4℃ 呈现一吸热峰，为样品熔融，熔点为 157℃，在 151℃ 以下没有相变发生，实验重复性很好. 热重 (TG) 分析表明，样品从 184℃ 开始失重至 318.6℃ 减重结束，失重量为 72.51%，残余物 28%，G. mNBA 先失去 mNBA 后剩下 G. 才最后分解.

1.7 晶体的透过波段

采用紫外远红外光谱仪在 190—2600nm 范围内测定了 G. mNBA 单晶的透过波段，结果表明，G. mNBA 在紫外区有较好的透光性，当通光方向为(100)面法线方向，晶片厚度为 3.2mm，晶面经初步抛光，7% 以上透过波段为 190—270nm 和 370—1900nm，30% 以上透过波段为 190—250nm 和 390—1540nm，50% 以上透过波段为 190—200nm 和 420—1540nm，紫外吸收波段 270—360nm.

用基频光 1064nm 的 Nd^{3+}: YAG 调Q激光器辐射 G·mNBA 晶体粉末产生 532nm 倍频光，倍频光强度约为 KDP 的 2—3 倍，用未经加工的单晶样品，沿(010)晶面入射产生明显的倍频绿色光斑. 有关非线性光学参数的测试将另文报道.

2 结果讨论

1. 用蒸发法或降温法均可以从水和乙醇的混合液中生长出大尺寸高质量的单晶.

2. G. mNBA 晶体化学稳定性较好，熔点较高.

3. G. mNBA 晶体的可使用调谐范围<190—260nm 和 400—1540nm，说明晶体在紫外区仍有良好的透过波段.

4. 测定的 G. mNBA 单晶的分子和晶体结构表明，氨基乙酸与氨基乙酸之间，氨基乙酸与间硝基苯甲酸之间分别以N—H…O和O—H…O型氢键相连接. 这种氢键的连接方式：(1)加强了分子与分子之间的结合力，这种微观的结合力导致宏观的单晶容易生长；(2)通过质子在氧氮或氧氧原子间振动，可使电荷沿晶体的三维方向有规律地传输，导致了晶体的非线性光学性能增强.

总之，有机加合物非线性光学晶体是新的一类有机非线性光学材料，有关结构特点，对单晶生长和非线性光学性能的影响还有待进一步研究.

参　考　文　献

[1] 上西直太ほか，光学，1990，19：29—30.
[2] 郑吉民、夏爱兵、车云霞等，人工晶体学报，1992，21(2)：146—150.
[3] 郑吉民、夏爱兵、车云霞等，高等学校化学学报，1992，13(7)：928—931.
[4] 郑吉民、范京富、车云霞、申洋文，中国稀土学报，1988，6(3)：41—44.