

某些有机晶体的倍频效应与 分子偶极矩之间的关系

李宋贤 李俊篔 陈建中

吴柏昌

(福州大学化学系)

(中国科学院福建物构所)

提要: 初步论证了有机共轭分子的偶极矩与其倍频效应的联系,并采用 EHMO 法对 4-硝基吡啶-1-氧的 3 位和 2 位甲基衍生物及 4-硝基苯胺的 2 位和 3 位卤素衍生物的分子偶极矩进行了理论计算,合成并测定了它们的倍频性能和偶极矩。实验结果与理论预测规律相吻合。

Relationship between molecular dipole moments and frequency doubling effects in some organic crystals

Li Songxian, Li Junqian, Chen Jianzhong

(Department of Chemistry, Fuzhou University)

Wu Bochang

(Fujian Institute of Material Structure, Academia Sinica)

Abstract: The article has proved preliminarily connection of dipole moments and frequency doubling effects of organic conjugate molecules. The molecular dipole moments of 3-methyl and 2-tmethyl-4-nitropyridine-1-oxide (3-POM and 2-POM) and 2-halogen and 3-halogen-4-nitroniline (2-CNA, 3-CNA, 2-BNA and 3-BNA) have been calculated by using EHMO method, and synthesized, their frequency doubling properties and dipole moments have been measured. The experimental results are in agreement with the theoretical production.

一、前言

由于判别晶体的非线性光学效应与分子的电子结构之间的关系目前尚无简便可靠的规律,加上溶液法培养晶体的周期很长,因此若能找出一种简易而有效的判别方法,便可

显著提高筛选效率,也可进一步了解分子的电子结构与晶体性能的关系。

作者曾运用 EHMO 法计算了某些有机分子和离子的电荷分布及偶极矩,并对这些晶体的倍频效应规律作了初步探讨^[1]。为了进一步探索这方面的规律,本文又对 4-硝基

收稿日期: 1984 年 10 月 16 日。

吡啶-1-氧的甲基衍生物(POM)以及4-硝基苯胺的氯和溴衍生物(CNA和BNA)等6个分子的偶极矩进行了理论计算,并合成了理论预测将有显著的倍频性能差异的3-POM、2-POM、2-CNA、3-CNA和2-BNA、3-BNA等化合物。测试验证与理论预测相符合。

二、分子的电荷密度和偶极矩的计算

晶体在交变电场作用下的极化率 P 的非线性部分既取决于外电场 E , 也与非线性极化系数 $\chi^{(2)}$ 有关; 后者则与外电场存在下状态的诱导矩 $\langle b|\xi|b\rangle$ 及线性极化系数 $\chi^{(1)}$ 有关, 而

$$\chi^{(1)} = ne^2\hbar^2/mE_0^2$$

有机共轭分子具有能级较高的 π 轨道, 故能

级差 E_0 较小, 相应的 $\chi^{(1)}$ 较大; 且由于共轭关系, 分子轨道分布区域大, 诱导矩也较大。所以有机共轭分子有可能具有较大的 $\chi^{(2)}$, 而成为优良的非线性光学材料。然而, 近来人们发现, 在同样的有机共轭分子母体上加进一些极性基, 如 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 之后, 频率效应将有明显的差别^[2]。根据 Г. П. Скапанви 的观点^[3], 这可能与这些极性基在晶体中仍然能随外电场发生转向极化有关, 由于这些极性基即使在固态中也能旋转, 因而与这些极性基有明显关系的固有偶极矩 μ_0 即使在交变电场中, 也可在电场方向上有明显的贡献, 因而加强了外电场并使频率效应增强, 即

$$\mu_E = \mu_0^2 \cdot \sin^2 \theta \cdot E / |U| \quad (1)$$

式中 U 为分子内电场中的偶极子能量。由此可见, 对于母体相同的有机共轭分子, 计算

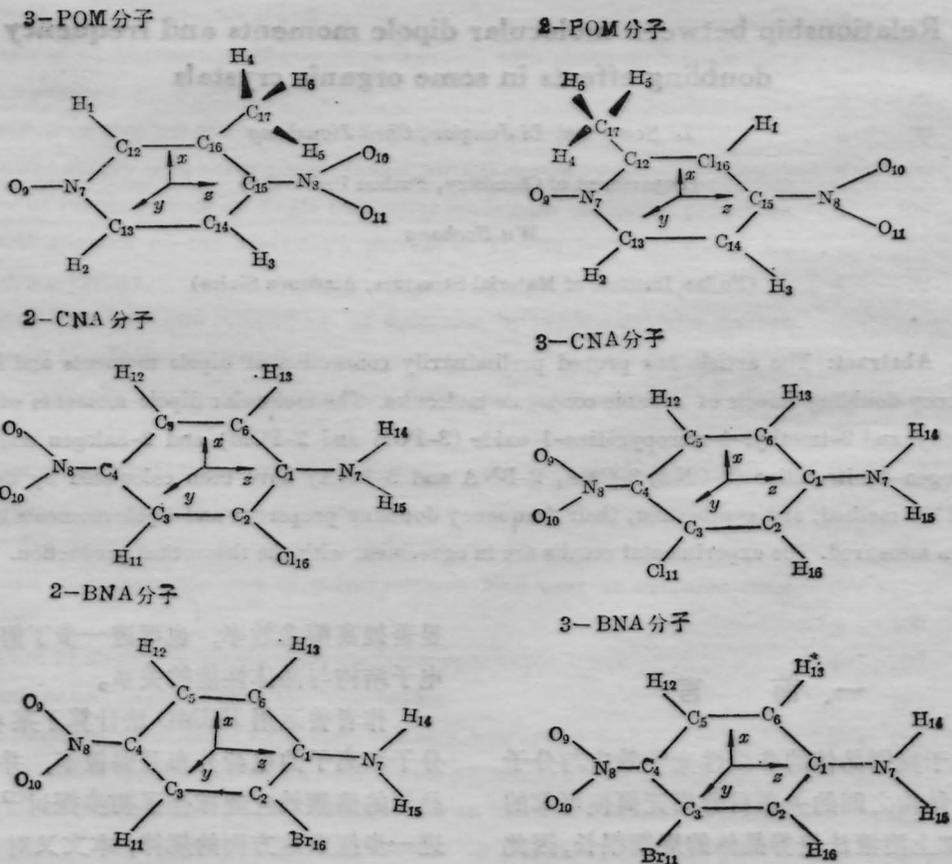


图1 各种分子的构型及原子编号

其 μ_0 就有可能找到判别其倍频能力大小的规律。

利用密度矩阵方法, 分子中 z 方向电子分布的偶极矩可表示为:

$$\mu_z = \langle \psi | z | \psi \rangle = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \quad (2)$$

α 为占据的分子轨道。

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha} &= -2 \sum_r \sum_s R_{rs} z_{sr} \\ &= -2 \left[\sum_{r=s} R_{rr} z_{rr} + \sum_{r>s} 2R_{rs} z_{sr} \right] \quad (3) \end{aligned}$$

r, s 为原子轨道。

$$\text{若令 } R_{rs} z_{sr} = R_{rs} z_{rs} = R_{rs} \cdot \frac{S_{rs}}{2} (z_{rr} + z_{ss})$$

且同核上的 $z_{rs} = 0$, 式中 S_{rs} 为重叠积分。

$$\text{则 } \mu_{\alpha} = -2 \left[\sum_{r=s} R_{rr} z_{rr} + \sum_{r>s} R_{rs} \cdot S_{rs} (z_{rr} + z_{ss}) \right] \quad (4)$$

如果只取 r 原子的轨道和来表示, 则

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha} &= -2 \left[C_{ra} C_{ra} z_{rr} + C_{ra} \sum_{s<r} C_{sa} S_{rs} \cdot z_{rr} \right] \\ &= -2 \sum_r C_{ra} \sum_s C_{sa} S_{rs} \cdot z_{rr} \quad (5) \end{aligned}$$

式(5)表明偶极矩 μ_{α} 可表达为原子上的电荷密度与 z 方向矢径的乘积之和。如果取各个分子轨道在各原子上净电荷密度与 z_{rr}

乘积的和, 则可近似表达既包括电子连续电荷密度, 又包括核的离散电荷所产生的分子偶极矩。

本文采用 R. Hoffmann 编制的 EHMO 程序在 PDP 11/70 型计算机上算得净电荷密度后, 经矢量迭加而求出各分子的偶极矩。

表 2 2-CNA 和 3-CNA 的原子净电荷

2-CNA		3-CNA	
原子编号	净电荷	原子编号	净电荷
C ₁	0.25146	C ₁	0.14855
C ₂	0.25157	C ₂	-0.00618
C ₃	0.06044	C ₃	0.27329
C ₄	0.21827	C ₄	0.09467
C ₅	0.03574	C ₅	-0.34151
C ₆	-0.00501	C ₆	-0.07863
N ₇	-0.24147	N ₇	-0.47295
N ₈	0.69765	N ₈	0.67959
O ₉	-0.68001	O ₉	-0.17920
O ₁₀	-0.68504	O ₁₀	-0.10210
H ₁₁	0.03566	H ₁₁	-0.43607
H ₁₂	0.03169	H ₁₂	0.03217
H ₁₃	0.02618	H ₁₃	0.02178
H ₁₄	0.17829	H ₁₄	0.16974
H ₁₅	0.18124	H ₁₅	0.16960
Cl ₁₆	-0.35661	H ₁₆	0.02727

表 1 3-POM 和 2-POM 的原子净电荷

3-POM		2-POM	
原子编号	净电荷	原子编号	净电荷
H ₁	0.04850	H ₁	0.03829
H ₂	0.04980	H ₂	0.05209
H ₃	0.04769	H ₃	0.04503
H ₄	-0.00188	H ₄	0.00663
H ₅	0.02265	H ₅	0.00563
H ₆	0.07271	H ₆	0.07362
N ₇	0.38190	N ₇	0.37922
N ₈	0.81778	N ₈	0.82934
O ₉	-0.93617	O ₉	-0.94485
O ₁₀	-0.61100	O ₁₀	-0.61790
O ₁₁	-0.62479	O ₁₁	-0.61776
C ₁₂	0.19113	C ₁₂	0.26876
C ₁₃	0.19090	C ₁₃	0.18660
C ₁₄	0.03699	C ₁₄	0.04142
C ₁₅	0.24455	C ₁₅	0.23915
C ₁₆	0.12378	C ₁₆	0.04424
C ₁₇	-0.05460	C ₁₇	-0.02953

表 3 2-BNA 和 3-BNA 的原子净电荷

2-BNA		3-BNA	
原子编号	净电荷	原子编号	净电荷
C ₁	0.22223	C ₁	0.20911
C ₂	0.16102	C ₂	-0.06033
C ₃	-0.00086	C ₃	0.20363
C ₄	0.20393	C ₄	0.20752
C ₅	0.01877	C ₅	0.02346
C ₆	-0.02148	C ₆	-0.01946
N ₇	-0.23929	N ₇	-0.36694
N ₈	0.67572	N ₈	0.67177
O ₉	-0.72699	O ₉	-0.72854
O ₁₀	-0.66366	O ₁₀	-0.65242
H ₁₁	0.02618	Br ₁₁	-0.02519
H ₁₂	0.02914	H ₁₂	0.02828
H ₁₃	0.02160	H ₁₃	0.01936
H ₁₄	0.17561	H ₁₄	0.17455
H ₁₅	0.17673	H ₁₅	0.17454
Br ₁₆	-0.06270	H ₁₆	0.01942

表4 各种化合物的偶极矩和倍频效应

化合物	偶极矩(D)		$I^{2\omega}/I_{ADP}^{2\omega}$	$\bar{d} \times 10^9$ (e. s. u.)
	计算值	实验值		
3-POM	1.295	1.244	53	23
2-POM	0.523	1.108	假讯号	—
2-CNA	14.26	5.93	32	61*
3-CNA	2.65	3.18	假讯号	—
2-BNA	15.85	5.60	27	55*
3-BNA	13.45	—	2	—

* 由 β 值换算的 \bar{d} 值。

各分子的构型、净电荷密度和偶极矩的计算值分别见图1、表1~4。

三、晶体的合成与性能测定

1. 晶体的合成

按文献[4]合成了3-POM晶体,并将该方法改进后采用2-甲基吡啶先在80°C氧化,然后在110°C硝化合成2-POM晶体。

2-CNA和2-BNA由对-硝基苯胺在-5°C时分别通入氯气和滴加液溴制得。而3-CNA和3-BNA则分别采用间-氯苯胺和间-溴苯胺在0至5°C时硝化得到。在上述的溴化和硝化之前需用醋酐将苯环上的氨基乙酰化保护起来,待溴化和硝化之后再水解成产物。

2. 晶体性能的测定

提纯后的3-POM和2-POM均为黄色透明晶体,熔点分别为135±1°C和155±1°C;而2-CNA^[6]、3-CNA、2-BNA^[6]和3-BNA均为浅黄色细小晶粒,熔点分别为108±2°C、156±2°C、104±2°C和173±3°C。

3-POM的红外光谱测定表明有吡啶环、硝基、甲基、N→O等吸收峰,与红外谱图#14260一致。2-CNA和2-BNA的红外光谱测定表明有苯环振动、硝基苯、芳胺、C-OI(或O-Br)等吸收峰,分别与红外谱图#8634K和#1449一致。从熔点和红外光谱的测定均表明合成出来的晶体与设想的一致。

3-POM以丙酮为溶剂,采用蒸发法培养已获得22×12×8 mm³透明完整的单晶。

合成出来的六种晶体,采用双信道结晶粉末倍频性能测定装置^[7]进行了倍频效应的测定(以ADP作为参比),以二级谐波讯号的相对强度 $I^{2\omega}/I_{ADP}^{2\omega}$ 来表示它们的倍频性能,见表4。表中还列出部分的有效非线性系数 \bar{d} 文献值^[2,5]。同时采用溶液法测得3-POM、2-POM、2-CNA、3-CNA和2-BNA的分子偶极矩,亦列于表4。3-BNA因尚未找到一种能溶解它的非极性溶剂,以致未能测定。

四、讨 论

1. 本文计算得到的3-POM和2-POM、2-CNA和3-CNA以及2-BNA和3-BNA三对分子的偶极矩均有明显的差异,这与从多晶倍频效应测得的二级谐波讯号强度的规律是吻合的。

由于在上述有机物中—CH₃、—Cl、—Br等极性基的取代位置不同,相应分子的电荷分布和偶极矩也随之发生变化,导致这些极性基对于晶体在外电场中发生转向极化的贡献亦有不同,从而使晶体的频率效应有明显的差异。当这些极性基取代在某种位置上使分子的偶极矩显著增大时,其晶体的倍频效应随之明显增强;反之,倍频效应则较弱。这说明通过由EHMO法计算得到的分子偶极矩的大小来定性地预测某些有机晶体倍频性能的强弱是可行的,从而为有效地筛选优良的有机倍频晶体提供了一定的依据。

2. 上述分子偶极矩的计算值与实验值定性上符合较好,说明应用EHMO法计算分子偶极矩的方法是可取的。但由于采用溶液法测定分子偶极矩时存在溶剂化效应以及在计算时采用了Mulliken近似,使得计算值与实验值之间有某些偏差。

3. 本文还对理论预测将有显著倍频性

(下转第718页)

1)^{1/2}, 则

$$\operatorname{tg} \varphi = \left[\frac{\delta}{\omega_1} + \sqrt{1 + \left(\frac{\delta}{\omega_1} \right)^2} \right].$$

二、波函数

薛定谔方程给出了波函数的运动规律:

$$i\hbar \dot{\psi}(t) = H\psi(t) \quad (8)$$

以 H 的本征态 (6)、(7) 为基矢, (8) 式的解为

$$\psi(t) = \sum_{n=1,2} c_n u_n \exp(-iE_n t/\hbar). \quad (9)$$

三、拉比精确解

设初始时刻原子在受激态 $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$, 由 (6)、

(7) 此时波函数为

$$\psi(0) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \cos \varphi u_1 - \sin \varphi u_2, \quad (10)$$

由 (9) 式, 波函数随时间的变化为

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \cos \varphi u_1 \exp(-iE_1 t/\hbar) \\ &\quad - \sin \varphi u_2 \exp(-iE_2 t/\hbar) \\ &= \exp\left[-i\left(n + \frac{1}{2}\right)\omega_L t\right] \\ &\quad \cdot \begin{bmatrix} \cos^2 \varphi \exp(-i\omega_{12} t/2) + \sin^2 \varphi \exp(i\omega_{12} t/2) \\ \sin \varphi \cos \varphi [\exp(-i\omega_{12} t/2) - \exp(i\omega_{12} t/2)] \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (11)$$

式中 $\omega_{12} = (\delta^2 + \omega_1^2)^{1/2}$.

原子处于上能级 $|e\rangle$ 的几率为

$$|\langle e, n | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\delta^2 + \omega_1^2 \cos \omega_{12} t}{\omega_{12}^2} \right) \quad (12)$$

处于下能级 $|g\rangle$ 的几率为

$$|\langle g, n+1 | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\delta^2 + \omega_1^2 \cos \omega_{12} t}{\omega_{12}^2} \right) \quad (13)$$

共振时 $\delta=0$, (12) 和 (13) 式化为

$$|\langle e, n | \psi(t) \rangle|^2 = \cos^2(\omega_1 t/2), \quad (14)$$

$$|\langle g, n+1 | \psi(t) \rangle|^2 = \sin^2(\omega_1 t/2) \quad (15)$$

最后两式与文献 [1] 中的解一致。

图 1 给出三种不同的偏调下, $|\langle e, n | \psi(t) \rangle|^2$ 随时间的变化。

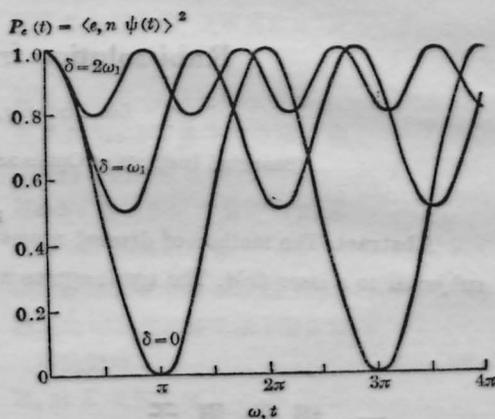


图 1 原子在上能态的几率 $P_e(t)$

参 考 文 献

- [1] M. Sargent III et al.; "Laser Physics", Addison-Wesley Publishing Company 1974, p. 25.
- [2] J. Zyss, D. S. Chemla; *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, No. 9, 4800.
- [3] Г. И. Скандав; "电介质物理学", 高等教育出版社, 1958, 第一版, p. 169.
- [4] N. Rabjohn; *Organic Syntheses, Collective Vol. IV*, 1963, 654.
- [5] B. F. Levine et al.; *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**, No. 4, 2523.
- [6] P. D. Southgate, D. S. Hall; *J. Appl. Phys.*, 1972, **43**, 2765.
- [7] 吴柏昌等; "1979 年全国晶体生长与材料学术会议论文摘要汇编", 819.

(上接第 716 页)

能差忌的三对不同取代位置的衍生物的合成条件进行了多方的摸索和改进, 为合成同系物中的其他衍生物积累了经验。对初步判明倍频性能优异的 3-POM 单晶培养进行了探索, 已获得 $22 \times 12 \times 8 \text{ mm}^3$ 光学均匀性好的单晶。

参 考 文 献

- [1] 李宋贤等; 《福州大学学报》, 1983, No. 4, 90.