

2, 4-二硝基苯酚的二阶非线性 光学性质研究

赵 波

(南京师范大学化学系 南京 210097)

曹 阳 李 坤

(苏州大学化学系 苏州 215006)

摘要 合成了二阶非线性光学材料 2, 4-二硝基苯酚(DNP), 测试了其二次谐波产生(SHG)的强度和晶体结构。用 CNDO/S-CI 程序计算了 DNP 的分子二阶非线性光学系数 β , 结果表明 DNP 的 β 值呈现明显的各向异性; 引起分子二阶非线性效应的分子内电荷转移主要是从氨基指向邻位硝基。分析了 DNP 的微观结构与宏观非线性光学倍频性能之间的关系。报道了 DNP 晶体的生长, 获得了尺寸为 21 mm × 17 mm × 7 mm 的优质 DNP 晶体。

关键词 非线性光学性质、晶体生长、DNP

1 引 言

在研究新型非线性光学(NLO)材料的过程中, 不对称取代供电和吸电基团的芳香族化合物得到了人们的极大关注^[1-3]。甲基-(2, 4-二硝基苯基)氨基丙脂(MAP)^[1]是这类芳香族 NLO 材料的典型代表。

2, 4-二硝基苯酚与 MAP 以及 2, 4-二硝基苯胺(DNA)有非常相似的分子结构, 但是它们的非线性光学性质却有很大的差别。其中 MAP 有很强的 SHG 效应, 为尿素的 10 倍, 这是因为它具有有利于非线性性质的分子结构^[1], 并且分子中手性原子的存在使其形成了有利于非线性效应的非中心对称的晶体结构。然而, DNA 因为形成宏观的中心对称的晶体结构而没有非线性效应。我们测试了 DNP 的粉末 SHG 效应, 结果为 KDP 的 5 倍, 分析了其分子和晶体结构对非线性光学性质的影响及晶体生长习性, 并与 DNA 和 MAP 作了比较研究。

2 实 验

标准化合物运用文献[4]中的方法合成, 用 Q-调谐 Nd:YAG 激光器(波长为 1064 nm)测量了其粉末 SHG 效应, 是 KDP 的 5 倍。DNP 的晶体结构已有文献报道^[5], 但为了防止同质多晶现象我们用 Rigaku D/MAX-3C 自动 X 射线衍射仪测量了晶体结构, 扫描范围为 5°~ 60°, 间隔为 0.01°, 5 s/步。测试结果: DNP 属于正交晶系, $P2_12_1$ 空间群, 晶胞参数 $a = 0.6099(8)$ nm, $b = 2.3208(3)$ nm, $c = 0.5183(7)$ nm, $Z = 4$ 。结果与文献报道的完全一致。

晶体生长是 NLO 材料作为实际应用的一个重要因素, 我们用挥发溶剂的方法以丙酮为



图 1 DNP 晶体照片

Fig. 1 Photograph of DNP crystal

溶剂, 经过 30 天的生长, 得到了尺寸为 $21 \text{ mm} \times 17 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 的大单晶体。我们认为在晶体生长的过程中, 溶剂和籽晶的选择是最为重要的因素。图 1 为 DNP 晶体照片。

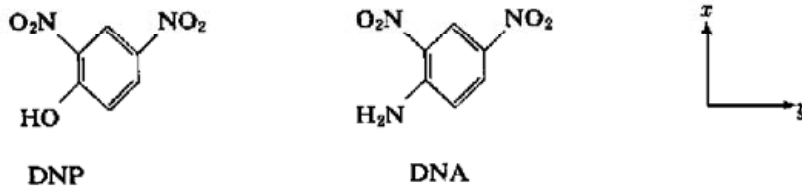
3 结果与讨论

为了研究 DNP 的分子二阶非线性性质以及它与 DNA 及 MAP 之间的不同, 我们用 CNDO/S-CI 量子化学计算程序^[6] 计算了它们的分子二阶非线性光学系数 β , 结果列于表 1。各向量用图 2 中所示的 (xyz) 坐标系表示。 μ 是指分子的基态偶极矩, 单位为 Debye, β 的单位为 $\times 10^{-30} \text{ esu}$ 。

表 1 CNDO/S-CI 计算结果

Table 1 Results of CNDO/S-CI calculations

Compound	β_{xxx}	β_{yyy}	β_{zzz}	β_{vec}	μ_x	μ_y	μ_z	μ
DNP	- 9.88	- 1.92	0	10.06	- 3.81	- 0.63	0	3.86
DNA	- 13.77	- 4.32	1.12	14.48	- 6.29	- 0.59	1.38	6.46

图 2 DNP 和 DNA 的 (xyz) 坐标系Fig. 2 The reference frame (xyz) of DNP and DNA

DNP 的近乎平面的分子结构保证了分子的有效共轭体系和分子内的电荷转移, 分子二阶非线性光学系数与分子内电荷转移密切相关。产生分子二阶非线性光学系数的电荷转移通常发生在吸电基团和供电基团之间, 在 DNP 分子中有两个硝基作为吸电基团和一个羟基作为供电基团, 因此, 电荷转移方向是从羟基指向两个硝基。从表 1 中 β 和 μ 的计算结果可以看出, 在 (xy) 平面之外的分量为零或很小, 尤其是 β 的分量。但就 (xy) 平面内的分量来说, β_x 和 μ_x 远大于其他的分量, 这表明分子内的电荷转移主要是沿 x 轴从羟基到邻位硝基而不是到对位硝基, DNA 和 MAP 有相似的性质。它们相似的分子结构和电子性质决定了它们相似的二阶微观非线性性质。从表 1 数据还可以看出, β 的方向与 μ 的方向相同而与电荷转移方向相反。

与羟基相比氨基是一个更好的供电基团, 因此 DNA 的分子二阶极化率比 DNP 的大, 但不幸的是 DNA 形成中心对称的晶体结构 ($P2_1/c$ 空间群) 而没有 SHG 效应。具有相似电子性质的 DNP 在晶体水平上属于非中心对称的 222 点群, 呈现出较强的 SHG 响应。分子结构的微小变化能极大地影响晶体结构, 从而极大地影响材料的 SHG 效率。相对温和的取代基团对非中心对称的晶体结构和非线性性质往往是有利的。

DNP 和 MAP 有相似的微观非线性性质, 而宏观非线性效应却有很大的差别, 这种差别是由于它们的分子在晶体中的趋向, 即晶体结构的差别造成的。分子的二阶极化率反映为宏观非线性的能力取决于分子在晶胞中的趋向。对 DNP 的向量 β_{vec} 的贡献主要来自沿电荷转移方

向即从羟基到邻位硝基方向的分量 β_{xxx} , 可以把 β_{vec} 很好地近似为一维向量 β_{xxx} 。

晶体的二阶非线性系数 d_{IJK} 可用一个晶胞中所有分子的二阶极化率 $\beta_{ijk}(s)$ 表示为^[6]

$$d_{IJK} = \frac{1}{V} f_i^{2\omega} f_j^{\omega} f_k^{\omega} \sum_s \sum_{ijk} \cos(I, i(s)) \cos(J, j(s)) \cos(K, k(s)) \beta_{ijk}(s) \quad (1)$$

式中 V 为晶胞的体积, $f_i^v (v = 2\omega, \omega; L = I, J, K)$ 为定域因子, I, J, K 为晶轴, ω 为频率。(1) 式表示了微观和宏观非线性的关系。DNP 属于 222 点群, 晶胞中 $Z = 4$, 在一维近似情况下(1) 式成为

$$d_{IJK} = \frac{4}{V} f_x^{2\omega} f_y^{\omega} f_z^{\omega} b_{IJK} \quad (2)$$

式中 $b_{IJK} = \sin\phi \cos\phi \cos\theta \sin^2\theta \beta_{xxx}$ (3)

其中 b_{IJK} 代表一个分子的晶体非线性系数, θ 和 ϕ 为球极坐标角度, 定义见图 3。因子 $C(\phi, \theta) = \sin\phi \cos\phi \cos\theta \sin^2\theta$ 决定于分子在晶体中的趋向, 它又决定了 β 对 b_{IJK} 的贡献。最佳值 $\theta_{opt} = 54.74^\circ$, $\phi_{opt} = 45^\circ$ ^[6], 于是 $C(\phi, \theta)_{opt} = 1/3 \sqrt{3}$ 。从文献[5] 中的数据得 $\theta = 83.27^\circ$, $\phi = 22.78^\circ$, $C(\phi, \theta)_{opt}/C(\phi, \theta) = 4.7$ 。也就是说, 如果 DNP 是以最佳方式结晶, 其非线性系数将比测量值大 5 倍。

另外, 在 DNP 的晶体结构中一个分子的羟基与另一个分子的一个硝基形成了分子间氢键, 见图 4。这就极大地削弱了 DNP 的分子内电荷转移, 其 β 值和 SHG 效应也将极大地削弱。也许这是 DNP 的二阶非线性效应比 MAP 弱得多的另一个重要原因。

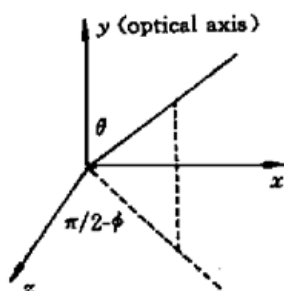


图 3 θ 和 ϕ 的宏观晶系和微观分子坐标轴定义

Fig. 3 Definition of macroscopic crystalline and microscopic molecular axis for θ and ϕ

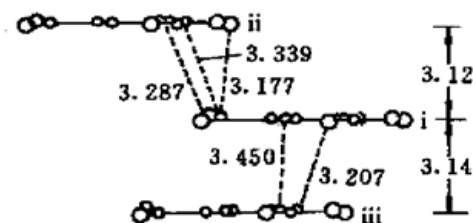


图 4 DNP 的晶体结构(沿 a 轴)

Fig. 4 The crystal structure of DNP (along a axis)

我们分析了 DNP 的微观和宏观非线性性质以及它们之间的关系。DNP 有较强的 SHG 效应, 有利于 NLO 性质的良好分子结构, 以及优良的晶体生长习性。然而, DNP 晶体中的分子趋向并非最佳, 这降低了分子非线性性质对晶体非线性性质的贡献。分子的电子性质和晶体中分子的趋向都是设计有效非线性光学材料的重要因素。

参 考 文 献

- 1 J. L. Oudar, R. Hierle. An efficient organic crystal for nonlinear optics: methyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**(7): 2699~ 2704
- 2 Zhang Nan, Tao Xutang, Yuan Duorong. Study on the highly effective organic nonlinear crystal material MHBA. *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 1992, **37**(15): 1432~ 1434 (in Chinese)
- 3 Cao Yang, Zhong Xuejun, Wang Zhiming. Crystal growth of 3-acetamido-4-(N,N-dimethylamino)-nitrobenzene and its properties. *J. Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 1990, **19**(3): 183~ 187 (in Chinese)

- 4 R. A. Slavinskaya. Nitration of readily nitrated aromatic compounds. *Zhur. Obshchei. Khim.*, 1957, **27**: 1160~ 1167
- 5 Tatsuiki Kagawa, Ryoichi Kawai, Setsuo Kashino *et al.*. The crystal and molecular structure of 2, 4-dinitrophenol. *Acta Cryst.*, 1976, **B32**: 3171~ 3175
- 6 J. Zyss, J. L. Oudar. Relations between microscopic and macroscopic lowest-order optical nonlinearities of molecular crystals with one-or two-dimensional units. *Phys. Rev. A*, 1982, **26**(4): 2028~ 2048

Study on the Second-order Nonlinear Optical Properties of 2, 4-Dinitrophenol

Zhao Bo

(*Chemistry Department of Nanjing Normal University, Nanjing 210097*)

Cao Yang Li Kun

(*Chemistry Department of Suzhou University, Suzhou 215006*)

Abstract The second-order nonlinear optical material, 2, 4-dinitrophenol (DNP) was synthesized. Measured results show that the space group of DNP is $P2_12_12_1$ and the SHG efficiency of DNP is 5 times as large as that of KDP. The calculations of the second-order nonlinear optical polarizability β with CNDO/S-CI program reveal that the β is characteristic anisotropy, and the intramolecular charge transfer being responsible for the optical nonlinearity predominantly is from the hydroxy group to the nitro group in ortho position. The second-order nonlinear optical properties of 2, 4-dinitrophenol (DNP), and the relationship between the microscopic and macroscopic nonlinearity are also analyzed. The size of DNP crystals is up to 21 mm \times 17 mm \times 7 mm.

Key words nonlinear optical property, crystal growth, DNP