

一组新型络合物晶体结构与光学性能的研究*

袁多荣 张 因 陶绪堂 许 东 于文涛 邵宗书 蒋民华

(山东大学晶体材料研究所, 济南 250100)

提 要

研究了二氯三烯丙基硫脲合镉(ATCC), 二氯三烯丙基硫脲合汞(ATMC)和二溴三烯丙基硫脲合镉(ATCB)三种晶体的结构特点. 首次报道了 ATMC 和 ATCB 晶体的非线性光学系数及倍频性能; 文中分析比较了三种晶体的非线性光学性能; 讨论了晶体结构与性能的关系, 为探索高效非线性光学新材料提供依据.

关键词 二卤素三烯丙基硫脲合镉(汞)晶体结构, 非线性光学性能.

1 引 言

1985年作者首次提出有机金属络合物是探索非线性光学新材料的一个潜在的重要领域^[1]. 并提出了探索高效非线性光学材料的双重结构基元理论模型^[2]. 近年来, 在非线性光学及复合功能材料的探索中, 有机金属络合物成为一个令人瞩目的新领域, 国内外许多科研工作者相继开展了这方面的研究^[3,4]. 作者在无畸变多面体与不对称共轭有机分子基团相结合的双重基元结构理论模型的指导下, 先后探索出一些具有高倍频效率的有机金属络合物晶体新材料, 如 BTCC^[5], TsCC^[6] 等, 这些晶体均具有较宽的透光波段及较优良的非线性光学性能, 化学稳定性及机械强度均优于有机分子晶体.

ATCC、ATMC、ATCB 和 ATMB 晶体的粉末倍频效应均大于脲素, 其中 ATMC 和 ATMB 晶体为脲素的 3 倍, 是一组高效倍频晶体材料^[6], 前三种已培养出完美的大单晶体, 对其结构及性能已进行部分报道^[7,10], 本文首次报道了 ATCB 和 ATMC 晶体的非线性光学系数及倍频性能, 对三种晶体的结构特点和性能差异进行了对比研究并进行了分析和讨论, 发现一些规律性, 为探索高效非线性光学新材料提供了可靠的依据.

2 晶体结构特点

二卤素三烯丙基硫脲合镉(汞)的化学通式为: $M(C_4H_8N_2S)_3X_2$, $M=Cd, Hg$, $X=Cl, Br$. 采用四圆衍射仪测定了 $Cd(C_4H_8N_2S)_3Cl_2$, $Cd(C_4H_8N_2S)_3Br_2$ 和 $Hg(C_4H_8N_2S)_3Cl_2$ 三种晶体的结构表明, 它们是一组异质同构体, 均属三方晶系. 空间群为 R_3C , 分子是由 $M(C_4H_8N_2S)_3X^+$ 络离子和 X^- 阴离子构成, 图 1(a)为分子构型图, 图 1(b)为单胞投影图, 表 1 和表 2 列出三种晶体的结构数据和分子结构数据.

收稿日期: 1992年2月25日; 收到修改稿日期: 1992年5月14日

* 国家自然科学基金重大项目资助.

Table 1 Structure data of the three crystals

| Formular | Point group | Unit-cel volume nm ³ | Unit-cell parameters | Dc g/cm ³ | Dm g/cm ³ |
|--|---------------------|------------------------------------|--|-------------------------|-------------------------|
| C ₄ (C ₄ H ₈ N ₂ S) ₃ Cl ₂ (ATCC) | C _{3v} -3m | 3.2213 | a = b = 1.1527(4) (nm) c = 2.7992(6) (nm) α = β = 90° γ = 120° z = 6 | 1.65 | 1.63 |
| C ₄ (C ₄ H ₈ N ₂ S) ₃ Br ₂ (ATCB) | C _{3v} -3m | 3.3517 | a = b = 1.1621(2) (nm) c = 2.8569(7) (nm) α = β = 90° γ = 120° z = 6 | 1.85 | 1.82 |
| Hg(C ₄ H ₈ N ₂ S) ₃ Br ₂ (ATMC) | C _{3v} -3m | 3.1832 | a = b = 1.1436(3) (nm) c = 2.8106(8) (nm) α = β = 90° γ = 120° z = 6 | 1.94 | 1.91 |

Table 2 Molecular structure data

| Formular | | C ₄ (C ₄ H ₈ N ₂ S)Cl ₂ | C ₄ (C ₄ H ₈ N ₂ S)Br ₂ | Hg(C ₄ H ₈ N ₂ S)Cl ₂ | C ₄ H ₈ N ₂ S |
|--|--|--|--|---|--|
| Bond | | (ATCC) | (ATCB) | (ATMC) | (AT) |
| Bond Length (nm) | M-X ₂ | 0.2630 | 0.3570 | 0.3610 | |
| | M-X ₁ | 0.2495 | 0.2655 | 0.2602 | |
| | M-S | 0.2526 | 0.2524 | 0.2494 | |
| | M-S ₁ | 0.2525 | 0.2524 | 0.2494 | |
| | M-S ₂ | 0.252 | 0.2524 | 0.2494 | 0.1656 |
| | N ₁ -C ₁ | 0.1318 | 0.1305 | 0.1309 | 0.1336 |
| | N ₂ -C ₁ | 0.1328 | 0.1324 | 0.1354 | |
| | N ₂ -C ₂ | 0.1440 | 0.1450 | 0.1458 | 0.1482 |
| | C ₂ -C ₃ | 0.1491 | 0.1500 | 0.1486 | 0.1529 |
| C ₃ -C ₄ | 0.1226 | 0.1293 | 0.1315 | 0.1272 | |
| Bond angles (nm) | X ₁ -M-S | 10.13 | 9.940 | 9.900 | |
| | X ₁ -M-S ₁ | 10.13 | 9.940 | 9.900 | |
| | X ₁ -M-S ₂ | 10.13 | 9.940 | 9.900 | |
| | S-M-S ₁ | 11.63 | 11.74 | 11.76 | |
| | S-M-S ₂ | 11.63 | 11.74 | 11.76 | |
| | M-S-C ₁ | 10.56 | 10.67 | 10.48 | |
| | C ₁ -N ₂ -C ₂ | 12.57 | 12.63 | 12.39 | 12.31 |
| | S-C ₁ -N ₁ | 12.18 | 12.40 | 12.25 | 11.99 |
| | S-C ₁ -N ₂ | 11.77 | 11.60 | 11.64 | 12.06 |
| | N ₁ -C ₁ -N ₂ | 12.05 | 12.00 | 12.10 | 11.95 |
| | N ₂ -C ₂ -C ₃ | 11.62 | 11.77 | 11.79 | 11.34 |
| C ₂ -C ₃ -C ₄ | 12.75 | 12.51 | 12.79 | 12.82 | |

Note: M=Cd, Hg; X=Cl, Br

由图 1 和表 2 中的数据可以看出: $M(C_4H_8N_2S)X^+$ 络离子是以金属 M 为中心离子, 与 X^- 离子和三个烯丙基硫脲中的硫原子形成一个畸变的四面体。在 ATCC、ATCB 和 ATMC 晶体中, S-M-X 的键角变小, 分别为 101.3°、99.4° 和 99°, 而 S₁-M-S₂ 的键角变大, 分别为 116.3°、117.4° 和 117.6°。它们比理想四面体的键角(109.1°)分别压缩或增大 7~10°。这一变化相当于在分子的三次轴方向, 四面体受到挤压所造成, 其中 ATMC 晶体中的四面体受挤压程度最大。

在分子结构中, 硫脲分子保持其平面构型, 三个 S 原子在四面体的三个顶点上, 形成三角平面, 二个氯离子在三角平面两侧垂直方位, 其连线通过中心金属原子(由图 1(b)可以看出)整个分子构成一个畸变三方双锥体。两个氯离子在锥体的两个顶点, 距中心金属原子的距离大不相同(从表 2 可以看出), 从而形成一个大的偶极距, 这一偶极距平行于晶体的 c 轴, 即三次

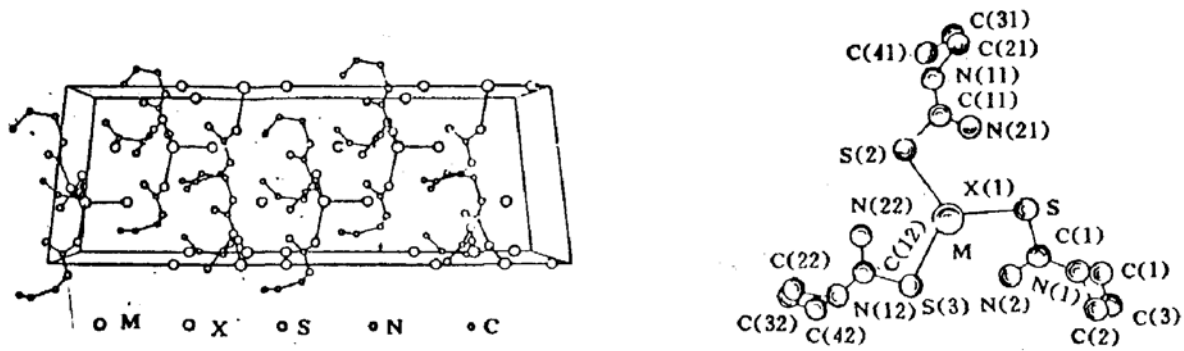


Fig. 1 Molecular and crystal structures of $M(AT)_3X_2$ ($M=Cd$; Hg $X=Cl$; Br .
 $AT=CH_2=CHCH_2NHCSNH_2$)
 (a) The molecular configuration; (b) The stereogram of crystal unit

轴.

从上述结构的描述可以看出,这三种晶体的结构特点为畸变四面体和畸变的三方双锥取向一致,有利于微观效应的几何叠加,从而使非线性效应得到加强.

3 晶体的非线性光学性能

ATCC、ATCB 和 ATMC 三种晶体均已从溶液中培养出厘米级以上的高质量单晶体,用 V 棱镜法测定了可见光波段折射率,并计算出 1.064 μm 和 0.532 μm 波长的折射率,数据列入表 3,图 2 给出了三种晶体的倍频相匹配曲线,可以看出在较宽的波段范围内均可实现匹配,对 1.064 μm 和 0.532 μm 激光倍频实验,均得到较强的绿光输出,ATMC 晶体在三者中显示出最强的绿光输出.

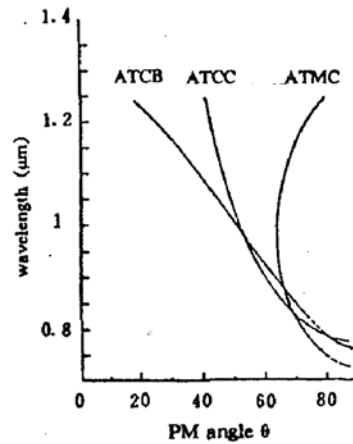


Fig. 2 The PM curves

用日立 340 型分光光度计测定其透光光谱,用马克条纹首次测定了 ATMC、ATCB 的非线性光学系数和有效非线性系数,其主要数据列入表 4,可以看出 ATMC 晶体的非线性系数最大,ATCC 的紫外吸收边最深入紫外.

Table 3 The refractive indices of three crystals

| λ (μm) | ATCC | | ATCB | | ATMC | |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | n_e | n_o | n_e | n_o | n_e | n_o |
| 0.4538 | 1.6943 | — | — | 1.7792 | 1.7145 | 1.8226 |
| 0.4046 | 1.7028 | 1.7848 | — | — | — | — |
| 0.4471 | 1.6879 | 1.7638 | — | — | — | — |
| 0.5461 | 1.6676 | 1.7362 | 1.6859 | 1.7449 | 1.6845 | 1.7805 |
| 0.5893 | 1.6623 | 1.7289 | 1.6798 | 1.7373 | 1.6791 | 1.7715 |
| 0.5876 | 1.6624 | 1.7292 | 1.6800 | 1.7376 | 1.6795 | 1.7716 |
| 0.6562 | 1.6560 | 1.7207 | 1.6724 | 1.7292 | 1.6701 | 1.7600 |
| 0.6678 | 1.6651 | 1.6718 | 1.7274 | — | — | — |
| 0.5320 | 1.6698 | 1.7305 | 1.6882 | 1.7485 | 1.6892 | 1.7840 |
| 1.0640 | 1.6398 | 1.6996 | 1.6739 | 1.7198 | 1.6341 | 1.7046 |

Table 4 Nonlinear optical (NLO) properties

| Formular | Transsition (nm) | Refractive index | NLO Coefficient 10^{-9} (esu) | Properties SHG $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ | |
|----------|-------------------------|----------------------------------|--|--|--------------------------------|
| | | | | PM angles | $d_{\text{eff}} 10^{-9}$ (esu) |
| ATCC | 300~1500 Cut-off=280 | $n_o = 1.7289$ $n_e = 1.6632$ | $d_{31} = -1.5$ $d_{33} = 1.9$ $d_{22} = 0.7$ | $\theta'_m = 48^\circ$ $\Phi = 30^\circ$ | 1.6 |
| ATCB | 300~1500 Cut-off=295 | $n_o = 1.7373$ $n_e = 1.6798$ | $d_{31} = 0.5$ $d_{33} = 0.9$ $d_{22} = 2.73$ | $\theta'_m = 47.2^\circ$ $\Phi = 30^\circ$ | 2.22 |
| ATMC | 350~1500 Cut-off=335 | $n_o = 1.7715$ $n_e = 1.6761$ | $d_{31} = 0.27$ $d_{33} = 2.7$ $d_{22} = 3.66$ | $\theta'_m = 65.37^\circ$ $\Phi = 30^\circ$ | 3.66 |

4 讨 论

4.1 结构基团电负性与晶体紫外吸收边的关系

我们在有机金属络合物晶体结构及光谱性能的研究中发现,离子配体的电负性对晶体的紫外吸收边有明显的影响.在一定情况下,表现出某种规律性,表5列出ATCC等三种晶体的紫外吸收边与晶体中离子配体的电负性数据,可以看出丙烯基硫脲的卤素族金属络合物晶体其紫外吸收边,随中心离子电负性的降低而紫移;随阴离子配体中的电负性的降低而红移;且中心离子对其影响较显著.这种现象在氨基硫脲的卤族金属络合物晶体中也表现出来.

Table 5 Relation to crystal cutoff wavelength with electronegativity of ligands

| cut-off $M(AT)_3X_2$ (nm) | electronegativity (X) | |
|---------------------------|-----------------------|-----|
| | Cl | Br |
| electronegativity (M) | 3.0 | 2.8 |
| Cd | 285 | 295 |
| Hg | 335 | |

4.2 结构基团电负性与晶体的非线性光学性能的关系

从文献[6]报道的粉末倍频的强度数据知,ATMC和ATMB分别是ATCC和ATCB晶体的两倍多,而ATCC和ATCB粉末倍频强度基本相等,测定的有效非线性系数表明ATMC晶体最大,对于同构型四种晶体为何表现出如此的差别呢?分析结构特点表明ATMC的结构畸变最大,而引起结构畸变增大的原因是什么?作者认为可能是由于中心离子 Hg^{+2} 的电负性大于 Cd^{+2} 所致.电负性大使络合能力增强,结构上表现为 $\text{Hg-S}(24.92 \text{ nm})$ 键长小于 $\text{Cd-S}(25.25 \text{ nm})$.络离子 $M(AT)_3X^+$ 的四面体沿三次轴方向相对拉长,畸变程度增大,宏观上显示出较大的非线性性能.

综合上述可以得出,对相同有机配体络合物晶体材料,其紫外吸收边可随中心离子的电负性降低而紫移,而非线性效应随中心离子的电负性的增大而增强,为此在新材料探索中合理选取中心离子和有机配体将可以获得紫外透过优良的高效新材料.

5 结 论

1) ATCC、ATCB、ATMC晶体为一组同构型的紫外倍频新材料,首次测定ATCB和ATMC的非线性光学系数.ATMC晶体的非线性光学系数最大,其中 $d_{22} = 8.2 \times 10^{-9} \text{ esu}$, $d_{\text{eff}} = 3.66 \times 10^{-9} \text{ esu}$.

2) 相同有机配体的金属络合物晶体,其紫外吸收边随中心离子的电负性降低而紫移,其非线性光学效应随中心离子的电负性增大而增强。

3) 合理地选取有机配体和中心离子可以获得非线性效应大、紫外透过良好的有机金属络合物新材料。

参 考 文 献

- [1] 蒋民华,许 东,邢光彩等, 一类潜在的非线性光学材料——金属有机络合物. *人工晶体*, 1985, 14 (3-4)
- [2] 许 东,蒋民华,陶诸堂等, 双重基元结构模型与金属有机络合物高效倍频晶体的研究. *人工晶体*, 1987, 16(1): 1~7
- [3] Manoun M. Bader, Yuzo. Itoh, Jomyuki Hamada *et al.*, NLO properties of transition metal complexes of O-salicylaldehyde, 8-hydroxy-quinoline, and some of their derivatives, *MRS-91. Abstract book*, Boston: Massachusetts, 1991: 430~431
- [4] 李宗贤,杨衍超,林 帆等, 新型非线性光学材料 $[\text{Cd}(\text{POM})_2\text{Br}_2]$ 的二次谐波效应与晶体结构的关系. *科学通报*, 1991, 36(19): 1469
- [5] 邢光彩,蒋民华,邵宗书等, 络合物型非线性光学新晶体——二氯二硫脲合镉. *中国激光*, 1987, 14 (6): 302~308
- [6] 陶诸堂,蒋民华,许 东等, 一种全新的金属——有机络合物型非线性光学晶体. *科学通报*, 1987, 32 (16): 1234~1237
- [7] 张 因,蒋民华,袁多荣等, 一种新的有机金属络合物非线性倍频材料. *科学通报*, 1989, 34(15): 1154~1156
- [8] N. Zhag, M. H. Jiag, D. R. Yuan *et al.*, The quality and performance of the organo-metallic complex nonlinear optical material tri-allylthiourea cadmium chloride (ATCC). *Cryst. Growth*, 1990, 102(3): 581~584
- [9] 袁多荣,陶诸堂,许 东等, 高效有机非线性光学新材料——二氯二丙烯硫脲合汞晶体的生长和性能研究. *科学通报*, 1991, 36(2): 151~153
- [10] 袁多荣,张 因,于文涛等, 非线性光学新材料——二溴三丙烯基硫脲合镉. *中国激光*, 1990, 17 (6): 332~335

Structure and nonlinear optical properties of a new type complex-triallylthiourea mercury (cadmium) chloride (bromine) crystals

YUAN Duorong ZHANG Nan TAO Xutang XU Dong YU Wentao

SHAO Zongshu JIANG Minhua

(*Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100*)

(Received 25 February 1992; revised 14 May 1992)

Abstract

The structural characteristics of ATCC, ATCB and ATMC crystals are studied. For the first time, this paper reports the nonlinear optical coefficients and SHG properties of ATCB and ATMC crystals. Comparisons have been made among the nonlinear optical properties of ATCC, ATCB and ATMC crystals. The difference of the properties in these three crystals is analysed and the dependence of properties on structures is discussed.

Key words triallylthiourea mercury (cadmium) chloride (bromine), crystal structure, NLO properties.