第 49 卷 第 4 期 2000 年 4 月
1000-3290/2000/49(04)/0730-03

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 49, No. 4, April, 2000
©2000 Chin. Phys. Soc.

一种新型有机倍频材料——苯基脲的倍频性能研究

赵 波　　吴 芸
(南京师范大学化学系,南京 210097)　(中国药科大学基础部,南京 210038)
孙真荣　王祖庚
(华东师范大学量子光学实验室,上海 200062)

(1999 年 7 月 1 日收到)

报道了一种新型优质有机倍频材料——苯基脲并对其进行了初步研究. 苯基脲具有很强的二阶非线性光学效应,其粉末二次谐波产生效率为尿素的 11 倍,截止吸收波长为 $\lambda_{cut\text{-}off}=290$ nm,有很宽的透光波段,抗光损伤实验表明,苯基脲具有较高的抗光损伤阈值,并且晶体生长习性良好. 计算分析了苯基脲的微观二阶非线性光学性质.

PACC:4265;4270

1 引　言

倍频材料又称为二阶非线性光学(NLO)材料,在光电子学领域有着广泛的应用,是近年来人们的研究热点之一[1,2]. 与无机材料相比,由于有机倍频材料具有非线性光学系数大、响应时间短、抗光损伤阈值高等优异性能而倍受人们的关注. 但非线性效应的提高与吸收边红移之间的矛盾,极大地阻碍了有机倍频材料的性能优化,使之应用也受到限制. 因而有效地解决这一问题,研制出非线性效应强、透光性好的有机倍频材料是其得以广泛应用的关键.

有机分子中强推-拉基团的引入和共轭体系的增大往往能有效地增强材料的非线性效应,但同时会引起吸收边的强烈红移而大大降低材料的透光性能[3],因而,通过这种方式来增强材料的非线性效应是不可取的. 我们认为要研制出有效的优质紫外倍频材料,应遵循以下原则:1) 分子母体是小共轭分子,取代温和的吸基团和供电基团,这可以有效地改善材料的透光性能[4];2) 材料非线性效应的提高不能单从增加分子的共轭体系来实现,这往往是以强吸收边红移为代价的,而应在保证有足够大微观非线性效应的基础上,通过合理的基团取代来改变分子在晶体中的排列方式,从而增加非线性系数由微观向宏观的转化率,使材料的晶体结构更为合理,在不影响材料透光性的基础上达到增强材料非线性效应的目的;3)分子间的氢键以及两性离子对提高 NLO 材料的热稳定性和牢固性,以及晶体的生长习性都有良好的效果. 这是将无机和有机材料的优点有机地结合在一起的有效途径,它能使有机倍频材料的综合性能得到极大的改善,苯基脲就是在这样的指导思想下研制出来的.

2 实　验

苯基脲样品从上海化学试剂商店购得,分析纯,样品再经 2 次重结晶纯化,研磨过筛,粒度选择为 76—154 μm;粉末 SHG 效应的测试采用 Kurtz 和 Perry[5] 设计的原理,用 PY61-10 型染料可调谐激光器测定,波长为 1064 nm,样品池厚度为 0.8 mm;样品的透光性用英国 EDT Research OAS 400MKII 型光声光谱仪测得.

3 结果与讨论

苯基脲是一个苯基取代了尿素上的一个 H 原子而得到的产物,其分子属于 C_1 点群,具有不对称性强,引起的吸收波段红移小的特点,完全符合我们前面所述的原则. 我们用 1064 nm 的基频激光束照射苯基脲粉末样品,产生很强的绿色倍频光,定量测试粉末 SHG 结果为尿素的 11 倍. 苯基脲具有如此强的倍频效应,与它的分子结构特点和晶体对称特点是有着密切联系的. 苯基脲的分子结构如图 1 所示,我们用 CNDO/S-CI 程序计算了其分子二阶非线性光学系数 β 值[6]. 为了便于与实验值比较,我们在程序中把张量 β_{ijk} 转化成矢量形式

$\beta_{vec} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}$,

$\beta_i = 1/3 \sum_k (\beta_{ikk} + \beta_{kik} + \beta_{kki})$　$i,k = x,y,z$. (1)

程序中双中心积分采用 Nishimoto-Matag 近似方法来处理,

$$r_{AB} = 14.3986/(R_{AB} + \delta), \qquad (2)$$

式中 R_{AB} 为两原子间距,$\delta = 14.3986/[(r_{AA} + r_{BB})/2]$. 计算结果如下,单位为 $10^{-40}m^4/V$.

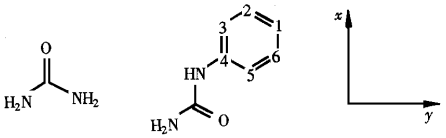


图 1　计算所用坐标系

$\beta_x = 4.90, \beta_y = -13.37, \beta_z = -7.80, \beta_{vec} = 16.26$.

计算中选苯环所在的平面为(xy)平面(z 轴垂直于该 xy 平面). 以 C_4 为原点. 因为苯基脲分子是三维立体结构,因而其 β 值沿三个坐标轴的分量都不为零,β_y 和 β_z 分别指向 y 轴和 z 轴的负方向,β_x 为正值,这恰好与分子内的电子转移方向相反,沿 y 轴的分量 β_y 最大. 计算结果表明,苯基脲具有较大的二阶非线性光学系数,这是它具有较强非线性效应的微观基础. 作为比较还计算了尿素的 β 值($10^{-40}m^4/V$),

$\beta_x = -2.64, \beta_y = -0.25, \beta_z = 0, \beta_{vec} = 2.64$.

计算尿素所用的坐标见图 1. 与苯基脲相比,尿素的微观二阶非线性光学系数要小得多,仅为苯基脲的 1/6,这是二者宏观非线性效应产生很大差别的根本原因. 说明苯环的引入对提高微观非线性效应起着重要的作用.

苯基脲晶体属于单斜晶系,$P2_1$ 空间群[7],2 不对称点群,是能实现非线性效应由微观向宏观转化率最大的四个点群之一. 在其晶体中苯基脲分子沿 c 轴以 N—H…O 氢键相连而成带状,这些带状结构之间又以 N—H…O 相连而成无限扩展的片状结构. 其晶胞如图 2 所示. 在苯基脲晶体中,氢键起着十分重要的作用,分子间多个氢键的形成,使苯基脲分子间形成一个大的体系,这对材料的热稳定性和宏观倍频效应都是有利的.

苯基脲分子中苯基是一个温和的供电基团,羰基是温和的吸电基团,它们的引入比分子中取代强的推-拉基团对材料的透光性更为有利. 为了研究苯基脲的透光性能,我们测定了其固体样品的光声光谱,测定了样品在 235—600 nm 之间的吸收情况,表明苯基脲在 290 nm 以上没有吸收,即 $\lambda_{cut\text{-}off} = 290$ nm,其透光波段一直延伸到深紫外区,具有很宽的透光范围,这是一般有机 NLO 材料所无法比拟的优良透光性能. 可见以小共轭分子为母体,取代温和的供电和吸电基团,对材料透光性能的改良是很有效的.

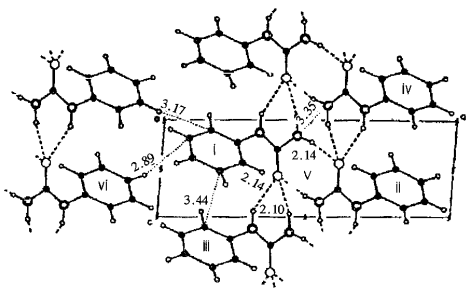


图 2　苯基脲的晶胞图

抗光损伤实验表明,苯基脲粉末样品对 1064 nm 波段激光的抗光损伤阈值大于 500 MW/cm^2 以上. 我们还对苯基脲的晶体生长习性作了初步的研究,分别以四氢呋喃、乙醇、丙酮等为溶剂对之进行籽晶培养实验,发现苯基脲在前两者中易得平片体,而在丙酮中通过控制溶剂蒸发速度可获得块状无色透明的晶体. 说明苯基脲通过精细的单晶培养完全可以长成大块优质单晶. 对苯基脲的进一步研究工作正在进行之中.

4　结　论

(1)通过对苯基脲的初步研究我们发现它具有以下特点:非线性光学效应强;透光性好,可深入紫外区;具有较高的热稳定性和化学稳定性;晶体生长习性好. 作为二阶非线性光学材料,苯基脲具有良好的综合性能,是一种具有很大潜力的倍频材料. (2)以小共轭分子为母体,分子中取代温和的供电和吸电基团,通过合理的分子设计,能有效地制备出非线性效应强、透光性能良好的有机倍频材料.

[1] P. N. Prasad, D. R. Vlrich. Nonlinear Optical and Electroactive Polymers (Plenum Press, New York, 1988), p. 10.
[2] D. S. Chemla, J. Zyss. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals (Academic Press, New York, 1987), p. 2.
[3] T. Wilson *et al*., *Phys. Rev. Lett*., **2** (1989), 154.
[4] Y. Cao, B. Zhao, R. L. Zhang, *Proc. SPIE*, **2897** (1996), 174.
[5] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys*., **39** (1968), 3798.
[6] Y. Cao, Y. L. Wang, X. Y. Wang, *Comput. Appl. Chem*., **8** (1991), 161 (in Chinese) [曹 阳、王友良、王学业, 计算机与应用化学, **8** (1991), 161].
[7] K. Setsuo, H. Masao, *Acta. Cryst*., **B27** (1971), 2112.

PRIMARY STUDY ON A NEW KIND OF SECOND-ORDER NONLINEAR OPTICAL MATERIAL——PHENYLUREA

ZHAO BO
(*Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing* 210097, *China*)
WU YUN
(*Department of Basic Science, China Pharmaceutical University, Nanjing* 210038, *China*)
SUN ZHEN-RONG WANG ZU-GENG
(*Laboratory of Quantum Optics, East-China Normal University, Shanghai* 200062, *China*)
(Received 1 July 1999)

ABSTRACT

A new kind of second-order nonlinear optical (NLO) material——phenylurea is reported in this paper. A primary study was carried out and the results revealed that phenylurea had fairly strong nonlinearity, its powder second harmonic generation efficiency was 11 times larger than that of urea. The solid cut-off wavelength $\lambda_{\text{cut-off}} = 290$ nm, which is very short compared with other organic second-order NLO materials. The experimental results also showed that phenylurea had high laser damage threshold and good characteristic of crystal growth. Furthermore, We have calculated its molecular second-order hyperpolarizability β and analyzed its microscopic nonlinear properties.

PACC: 4265; 4270