

7-羟基-4-甲基香豆素的二阶 NLO 性质 对晶体结构的依赖性

赵波,周志华

(南京师范大学化学与环境科学学院 210097,江苏,南京)

[摘要] 研究了 7 种香豆素衍生物的二阶非线性光学性质,在理论和实验上分析了 7-羟基-4-甲基香豆素的二阶非线性光学性质对晶体结构的依赖性,表明这是一类热稳定性高、透光性好的化合物,分子在晶体中的趋向对二阶非线性光学响应有重要影响,改良其晶体结构是提高这类材料综合性能的主要手段。

[关键词] 7-羟基-4-甲基香豆素,二阶非线性光学性质,晶体结构

[中图分类号] O621.1, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2004)03-0053-04

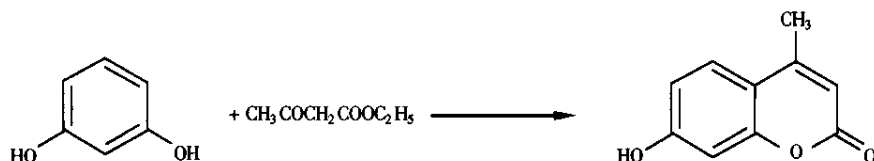
0 引言

随着激光技术的发展,二阶非线性光学(NLO)材料作为一种重要的光学通讯和光学信息处理材料在工业、国防、医疗和科研领域的应用越来越广泛^[1-3]。有机二阶非线性光学材料具有很高的非线性光学系数、抗光学损伤阈值以及响应时间快等的优良性能,但遗憾的是有机材料因其热稳定性低和透光性较差等缺点严重阻碍了其实际应用,使有机 NLO 材料的应用形成了“瓶颈”。因此,对有机 NLO 材料来说,有效地改良有机材料的综合性能,尤其是在保持有机材料的优良非线性光学性质的前提下提高其热稳定性和透光性,使有机二阶非线性光学材料的优良性能得以实际应用,是这一领域亟待解决的问题,这无论在理论上还是在实际应用上都将有重大意义。

我们选择了香豆素类化合物为研究对象,这是人们发现得较早的一类有机二阶非线性光学材料,具有很高的热稳定性和良好的透光性能,具有制备出高热稳定性有机二阶 NLO 材料的分子结构母体。但遗憾的是这类材料的二阶非线性响应很弱,本文对标题化合物进行了系统的分析研究,以期找出影响其非线性性质的主要因素,为设计制备出综合性能优良的香豆素类二阶 NLO 材料提供指导。

1 样品的合成

我们合成了 7-羟基-4-甲基香豆素(HMC)和 7-氯-4-甲基香豆素(CMC),HMC 的合成反应如下^[4]:



操作步骤:向 100 mL 三颈烧瓶中加入 50 mL 浓硫酸,用冰盐浴冷却到 10°C 以下,在搅拌下滴加由 6.5 mL 乙酰乙酸乙酯和 5.5 g 间苯二酚配成的溶液,保持温度在 10°C 以下,反应约 2 h,然后不加冷却地放置 2 d。随后在搅拌下将混合物倒入 100 g 碎冰和 150 mL 水的混合物中,析出大量黄色沉淀,过滤,收集粗品。将粗品溶于 5% 的 NaOH 溶液中,再过滤,在滤液中加入 1:10 的硫酸溶液,滤得沉淀,用冷水洗涤,再用乙醇重结晶得浅色针状晶体,用乙酸重结晶得无色块状结晶。测其熔点为 $189 \sim 190^\circ\text{C}$ (文献值为 $190 \sim 192^\circ\text{C}$)。

CMC 的合成方法见文献[5],产物呈白色结晶,熔点 $146 \sim 147^\circ\text{C}$ 。两个样品经多次重结晶后,干燥,进行元素分析,结果:HMC(%):C 67.98(68.18),H 4.56(4.54);CMC(%):C 61.59(61.80),H 3.58(3.55)。

收稿日期:2004-05-14。

基金项目:江苏省教育厅自然科学基金资助项目(02KJD150005)。

作者简介:赵波,1969—,南京师范大学化学与环境科学学院副教授,主要从事物理化学方面的教学和研究,E-mail:zhaobo@njnu.edu.cn

万方数据

2 二次谐波产生(SHG)测试及结果讨论

我们用 YAG :Nb 固体激光器根据 Kurtz-Perry 原理测试了表 1 中样品的 SHG 响应.样品经烘干、研细并用标准筛过筛,粒度 76 ~ 154 μm ,标准样品为 KDP.表中除 HMC 和 CMC 外,其它样品都是市售,分析纯.在测试的 7 个样品中 1 ~ 4 号样品都有明显的倍频效应,但对有机二阶 NLO 材料来说,这样的效应并不是很强.就 SHG 效应最强的 3 号 HMC 来说,也仅是 KDP 的 12 倍.而 5 ~ 7 号样品在用 1 064 nm 的强激光照射时,未检测到 532 nm 的倍频光.

从这类化合物的分子结构来看,在香豆素分子母体的 4 号位引入甲基或羟基并在 7 号位引入不同的基团时,化合物常常形成非中心对称的晶体结构而成为有效的二阶 NLO 材料.2 ~ 4 号化合物都具有这样的分子结构并且有明显的倍频效应.为了研究这类化合物的透光性能,我们测试了 1 号和 3 号化合物的光声光谱.结果显示 1 号样品的截止吸收波长 $\lambda_{\text{cut-off}} = 365 \text{ nm}$,同样测得 3 号样品的 $\lambda_{\text{cut-off}} \approx 370 \text{ nm}$.可见它们都具有良好的透光性.截止吸收波长深入到紫外区,这是一般的有机非线性光学材料少见的大范围透光波段.

材料的结构决定性质,非线性光学材料的性质也是与其分子和晶体结构密不可分的.HMC 晶体^[6]中其分子近乎平面结构,位于(211)面附近,分子中吡喃环上的各键都有双键特征而使整个环形成共轭体系,这将成为良好的电子通道.在晶体结构中分子被几乎平行于(*ac*)平面的氢键连在一起,而形成沿 *b* 轴的无限广大的带状结构.晶体中分子沿 *c* 轴是平移堆积,而 *a* 轴方向则是关于二次螺旋轴的对称操作.在 *a* 轴方向上偶极-偶极相互作用是主要的,其良好的热稳定性能主要是分子间氢键和偶极相互作用的结果.

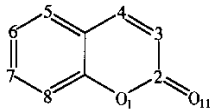
这类化合物的分子具有良好的平面性,所以其分子二阶非线性光学系数的方向必然也主要位于分子平面内.我们以 HMC 为例分析了这类化合物分子二阶非线性光学系数的各向异性特点.我们把外加电场对分子体系产生的作用当成微扰项,用扩展的 CNDO/S-CI 方法结合引入外场的微扰理论计算了其分子的二阶非线性光学系数 β 和偶极矩 μ ,计算结果见表 2,所用坐标见图 1.

表 2 HMC 的分子二阶非线性光学系数 $\beta(\times 10^{-33} \text{ m/V})$ 和偶极矩 $\mu(\times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m})$ 计算结果

分子二阶非线性光学系数				偶极矩			
β_{xxx}	β_{yyy}	β_{zzz}	β_{yyc}	μ_x	μ_y	μ_z	μ
-2.32	4.21	0.02	4.81	-4.47	17.75	0.2	18.31

表 1 香豆素衍生物的 SHG 效率

No.	Compound	SHG(\times KDP)
1	Coumarin	6
2	4-Hydroxycoumarin	3.5
3	4-Methyl-7-hydroxycoumarin	12
4	4-Methyl-7-chlorocoumarin	~ 10
5	4-Chlorocoumarin	0
6	4-Methyl-6-chlorocoumarin	0
7	4-Methoxycoumarin	0



注:表 1 中分子取代位见表 1 中原子编号.

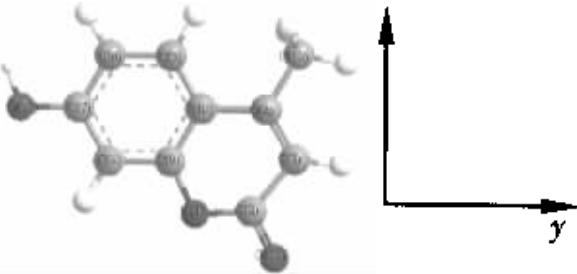


图 1 HMC 的原子编号及计算所用坐标

在垂直于分子平面的 *z* 轴方向上, β 和 μ 的分量极小,可以忽略.这样 β 和 μ 就很好地近似为在平面(*xy*)内的二维矢量.在计算分子的 β 和 μ 时我们选用 O_1 原子为坐标原点. β_{xxx} 与 μ_x 都是负值,说明分子在受外场激发时,电子是从 *x* 轴的负方向向正方向的羰基移动,也即正电荷的转移方向指向 *x* 轴的正方向.我们进一步将 β_{xxx} 和 β_{yyy} 矢量合并,合并后的矢量 β_{uuu} 与 *x* 轴的夹角为 -61° ,这个角恰好是 $C_{10} - O_{11}$ 的连线与 *x* 轴的夹角(-60.9°).也就是说,综合来看,分子内的正电荷转移是沿着 $O_{11} - C_{10}$ 方向进行的.这一部分电荷转移贡献于分子二阶非线性光学系数 β_{uuu} , β_{uuu} 的方向由 O_{11} 指向 C_{10} ,与正电荷转移方向相同.那么 HMC 的分子二阶非线性光学系数就可以近似为一维的情况来看待,从而表现出很强的各向异性的特点.

HMC 是 222 点群,其分子因为具有良好的平面性,我们可以把它看作是二维的情况来处理.根据 Klemmman 对称, HMC 非线性晶体材料只有一个晶体非线性系数是非零值^[7]:

$$b_{xyz} = \sin 2\phi \cos \alpha (\beta_{xxx} - \beta_{yyy} \sin 2\alpha) - \beta_{xyy} \cos 2\phi \sin 2\alpha$$

(1)

其中 α 、 ϕ 的定义如下:

根据 HMC 的晶体结构数据我们求得 $\alpha = 78.9^\circ$, $\phi = -73.7^\circ$,代入(1)式得:

$$b_{xyz} = -0.104(\beta_{yxz} - 0.963\beta_{yyy}) + 0.319\beta_{xyy}$$

即

$$10b_{xyz} = \beta_{yyy} - \beta_{yxz} + 3\beta_{xyy} \quad (2)$$

在(2)式中的右边三项, β_{yyy} 是主要成分, 它约是 β 值的 87.6%, 因此 b_{xyz} 的值主要取决于 β_{yyy} 项. 所以 HMC 的分子二阶非线性光学系数可以合理地近似为一维的情况, 那么其偶极矩方向合并为分子的 $C_{10}-O_{11}$ 方向, 这时 b_{xyz} 可表示为:

$$b_{xyz} = \sin\psi \cos\psi \cos\theta \sin 2\theta \beta_{yyy} \quad (3)$$

式中 $\psi = \pi/2 - \phi$, $\theta = \alpha$. 根据新定义的 $C_{10}-O_{11}$ 偶极方向我们求得 $\psi \approx 9.5^\circ$, $\theta \approx 64.2^\circ$, 那么

$$A = \sin\psi \cos\psi \cos\theta \sin 2\theta = 0.057$$

ψ 和 θ 的最佳角度分别为 45° 和 54.74° , 这时 $A_{\max} = 0.192$, 也就是说对于 222 点群来说, 材料的非线性系数由微观向宏观的转化率最高为 19.2%, 而通过计算得出的 HMC 的转化率仅为 5.7%, 加之 HMC 的微观二阶非线性光学系数较小, 其宏观非线性效应也就必然较弱. 这已被实验所证实, 因此, 可直接测量的物理量 d_{xyz} 很小, 二者关系为:

$$d_{xyz} = N f_I^{2\omega} f_J^\omega \omega f_K^\omega b_{xyz} \quad (4)$$

式中 N 是单位体积内的分子数, $f_I^{2\omega}$ 、 f_J^ω 和 f_K^ω 是洛伦兹因子. 我们对 4-羟基香豆素的分析表明, 它也是 222 点群, 其 $\psi = 98.74^\circ$, $\theta = 22.75^\circ$, 其联系 β_{ijk} 和 b_{ijk} 的系数 $A = -0.021$, 比 HMC 的系数还要小得多.

通过上面的分析可以看出, θ 和 ψ 与最佳值之间都有一定的差距, 尤其是 ψ 的差别很大. 这样在 HMC 的晶体中分子的排列趋向不利于材料非线性性质的提高. 这是大多数香豆素衍生物非线性效应不强的原因.

这类化合物有较高的熔点, HMC 达到 190°C 以上才熔化, 4-羟基香豆素的熔点更是高达 232°C . 这与晶体中分子间的氢键有密切的关系. 7-氯-4-甲基香豆素的熔点 146°C . 这是对材料有利的一面. 我们还对样品进行了抗光伤实验, 所用激光波长 1064 nm , 光斑半径 3 mm , 脉冲输出峰值 50 mJ , 在激光功率达到 0.5 GW 时, 连续照射样品, 并未发现光损现象. 它们的抗光伤阈值是很高的, 这也是 NLO 材料得以实际应用的重要性质. 通过以上研究分析我们可以看出, 如果我们能有效地提高这类化合物的二阶 NLO 效应, 香豆素衍生物将成为二阶非线性光学材料的优良候选化合物.

3 香豆素类倍频材料设计的几点设想

上述的研究分析结果是我们设计和研究新的香豆素类倍频材料的基础. 总之, 这是一类物理性质优良的材料, 如果通过合理的分子工程和晶体工程的设计, 在其二阶非线性性能方面有所突破, 这将是一类很有前途的 NLO 材料. 以此为出发点, 笔者对这类 NLO 材料的设计作了一些设想.

(1) 保证化合物在形成晶体时的非中心对称的晶体结构. 从前面的分析我们可以看出, 香豆素 4 号和 7 号位往往表现为 NLO 性质的活性点, 尤其是在 4 号位置取代甲基或羟基而在 7 号位取代不同的基团时. (2) 要尽量提高材料的非线性由微观向宏观的转化率, 也即使分子在基团中的排列尽可能达到 $\psi \rightarrow 45^\circ$, $\theta \rightarrow 54.74^\circ$ 的最佳角度. 这就要使 HMC 分子相对与 b 轴的夹角更小些. 如果改变分子的 7 号位基团, 使之体积变大, 就有可能因为这一位置的空间位阻影响而达到预期的效果. 所以香豆素衍生物虽然有的是非中心对称的晶体结构而显示出倍频效应, 但是它们的基团中分子趋向的不合理性是导致其非线性效应很弱的内在因素. (3) 尽可能提高材料的热稳定性. 这就要使分子间的结合力比较牢固, 在 4 号位或 7 号位引入羟基, 使分子间形成氢键是增强分子间作用力, 提高材料热稳定性的有效手段. 如 4-羟基和 7-羟基香豆素的熔点分别为 232°C 和 224°C , 比一般的有机化合物要高得多. (4) 尽量保持材料的良好透光性, 避免引入能引起强烈红移的基团.

基于以上设想, 我们设计了以下两种类型的香豆素衍生物作为 NLO 材料的候选化合物:

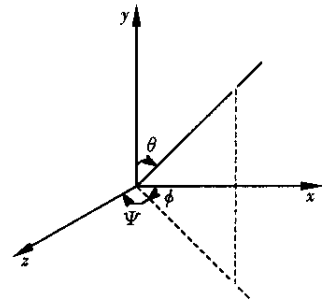
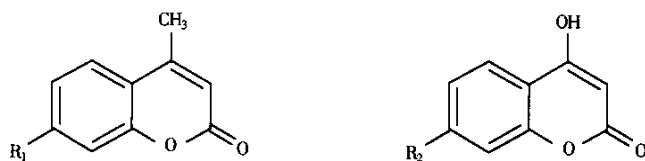


图2 α 、 ϕ 、 ψ 的定义, 其中 Y 是光轴, X 是分子内的偶极方向



其中 $R_1, R_2 = \text{Br}, \text{CH}_3 - ^* \text{CH} - \text{COOCH}_3$ 、间羟基、环戊基等. 这些基团的选择以及这两种构型的分子是尽可能考虑了以上 4 点设想的基础上设计的, 是提高材料的综合性能, 使之在实际生产生活中得以重要应用的突破口.

[参考文献]

- [1] Brédas J L. Molecule Geometry and Nonlinear Optics[J]. Science , 1994 , 263 (2) : 487—488.
- [2] Zhao B , Wu Y , Zhou Z H , *et al* . The important roles of the bromo group in improving the properties of organic nonlinear optical materials[J]. J Mater Chem , 2000 , 10 (1) : 1513—1517.
- [3] 赵波 , 周志华 . 3-甲基-4-硝基吡啶氧中甲基对二阶非线性光学性质的作用[J]. 南京师大学报(自然科学版) , 2003 , 26 (2) : 52—55.
- [4] 樊能廷 . 有机合成事典[M]. 北京 : 北京理工大学出版社 , 1992.
- [5] Tciker K A. Condensation of m-halophenols with actonedicarboxylic acid in presence of sulfuric acid[J]. J Indian Chem Soc , 1963 , 40 (5) : 397—405.
- [6] Shimizu S , Kashino S , Haisa M. The crystal and molecular structure of 4-methylumbelliferone [J]. Acta Cryst , 1975 , B (31) : 1287—1292.
- [7] Oudar J L , Zyss J. Structural dependence of nonlinear-optical properties of methyl-(2 , 4-dinitrophenyl)-aminopropanoate crystals[J]. Phys Rev (A) , 1982 , 26 (4) : 2016—2027.

The Crystal Structure Dependence of the Second-order Nonlinear Optical Properties of 7-hydroxyl-4-methyl Coumarin

Zhao Bo , Zhou Zhihua

(School of Chemistry and Environment Science , Nanjing Normal University , 210097 , Nanjing , China)

Abstract Studied the second-order nonlinear optical (NLO) properties of 7 coumarins , theoretically and experimentally analyzed the crystal structure dependence of the second-order NLO properties of 7-hydroxyl-4-methyl coumarin , the results reveal that the molecular arrangements in the crystal structure can greatly affect the second-order nonlinear response. Improving the crystal structure is the most effective approach to prepare excellent second-order NLO coumarin materials. The 4-and 7-substitution in the coumarin molecule usually are effective for the noncentrosymmetric crystal structure and the NLO properties. Hydroxyl is one of the best groups that favor the high thermal stability.

Key words 7-hydroxyl-4-methyl coumarin , second-order nonlinear optical property , crystal structure

[责任编辑 : 孙德泉]