

山东大学
硕士学位论文
新型金属有机配位化合物非线性光学晶体材料-- CdHg(SCN)4·3H2O和 Cd(COHCHOHC00C00H)3N·2H2CS
姓名：周梅
申请学位级别：硕士
专业：材料学
指导教师：许东吕;孟凯
2000. 5. 1

摘 要

现代材料科学的发展清楚地表明光电子学材料特别是非线性光学材料需要具有宽的透光波段, 短的紫外截止波长, 稳定的物理化学性质和高的非线性光学系数, 结构多样和可剪裁等性能。于是, 自八十年代中期, 金属有机配合物等各类有机非线性材料成为人们探索材料的热点。

本文基于分子的微观非线性效应与晶体的宏观非线性系数的综合分析, 结合无机材料和有机材料的优点, 寻找和探索新的非线性光学材料。近几年来, 金属有机配合物材料引起人们的极大关注, 如: ATCC、CMTC、ZCTC 等, 而且逐渐往适用的方向推进。在前人工作的基础上, 我们发现了两种新型金属配合物非线性光学材料: 硫氰酸汞镉合乙二醇一甲醚(GMECMTC) 和酒石酸硫脲合镉(TUDLTC)。

本论文的主要研究工作如下:

合成出了这两种新的配合物晶体 GMECMTC 和 TUDLTC, 并开展了这两种晶体的生长工作。它们的单晶采用降温法从水溶液中生长得到, 尺寸分别达到 $20 \times 18 \times 15 \text{ mm}^3$ 、 $10 \times 6 \times 5 \text{ mm}^3$ 。用四圆衍射仪测定了晶体的结构。分别属于: 正交晶系, $Pca2_1$ 空间群; 单斜晶系, Cc 空间群。GMECMTC 的晶胞参数为: $a=16.4310(18) \text{ \AA}$, $b=7.3794(9) \text{ \AA}$, $c=13.4711(10) \text{ \AA}$, $Z=4$, $D=2.523 \text{ g/cm}^3$, $V=1633.5(3) \text{ \AA}^3$ 。TUDLTC 的晶胞参数为: $a=17.732(2) \text{ \AA}$, $b=17.9054(16) \text{ \AA}$, $c=20.6992(19) \text{ \AA}$, $\beta=94.111(9)$, $Z=16$, $D=1.982 \text{ g/cm}^3$, $V=6555.0(11) \text{ \AA}^3$ 。探索了适宜的生长条件以及各种因素对晶体生长的影响。

对这两种晶体分别进行了 X 射线粉末衍射、元素分析、红外光谱、透过光谱及 TG-DTA 热分析的测定。从测试结果来看 GMECMTC 的透过光谱紫外截止波长比 $\text{CdHg}(\text{SCN})_4$ 紫移了 14 nm , TUDLTC 晶体的紫外

截止波长为 302nm。GMECMTC 和 TUDLTC 的粉末倍频效应分别为尿素的 10 倍和 KDP 的 2~3 倍。并且研究了 GMECMTC 的线性和非线性光学性质。

主题词： 金属有机配合物、非线性光学晶体、乙二醇一甲醚硫氰酸汞镉、硫脲酒石酸合镉、单晶生长与制备、光学性质

Abstract

Modern material science indicates clearly that photoelectronics nonlinear optics starve for materials which possess the advantages: short UV transparency cutoff wavelength, wide-transparency range, stable physicochemical properties and high nonlinear optical coefficient, and chemical flexibility. So organometallic coordination complexes were paid considerable attention since the middle of 1980s.

In this article, considering the complex relationship between the molecule microscopic nonlinear effect and the macroscopic nonlinear coefficient of optical crystals, a series of novel nonlinear optical materials processing the merits of both inorganics and the organics are explored and investigated. Recently, the organometallic coordination complex crystals possessing potentially practical value, such as ATCC、CMTC、ZCTC, have attracted much attention. Two new organometallic nonlinear compounds — cadmium mercury tetrathiocyanate (glycol monomethyl ether) (abbreviated as GMECMTC) and trithiourea (DL)tartaric cadmium (abbreviated as TUDLTC) were synthesized.

Main research work is as follows:

The compounds of GMECMTC and TUDLTC were synthesized and work of crystal growth was developed. Single crystals of GMECMTC and TULTC with dimensions of $20 \times 18 \times 15 \text{ mm}^3$ and $10 \times 6 \times 5 \text{ mm}^3$, have been obtained by means of temperature lowering of a seeded supersaturated solution. The crystal structures of GMECMTC and TUDLTC were determined by four-circle diffractometer analysis. GMECMTC is biaxial crystal, exhibiting an orthorhombic symmetry, belongs to the space group $Pac2_1$ and has the following unit cell parameters: $a=16.4310(18)\text{\AA}$, $b=7.3794(9)\text{\AA}$, $c=13.4711(10)\text{\AA}$, $Z=4$, $D=2.523 \text{ g/cm}^3$, $V=1633.5(3)\text{\AA}^3$. TUDLTC belongs to the space group Cc with lattice parameters: $a=17.732(2)\text{\AA}$, $b=17.9054(16)\text{\AA}$, $c=20.6992(19)\text{\AA}$, $\beta=94.111(9)$, $Z=16$, $D=1.982\text{g/cm}^3$, $V=6555.0(11)\text{\AA}^3$. The feasible growth conditions are discovered and the factors influencing the crystal growth are discussed in the paper.

The structures and properties of two compounds are characterized by using of x-ray powder diffraction, elemental analysis, IR spectra, UV-NIR spectra and TG-DTA analysis

technique. The results show: the cutoff wavelength of GMECMTC is 366nm, which demonstrates a 14nm hypsochromic shift compared with that of cadmium mercury tetrathiocyanate (CMTC). The cutoff wavelength of TUDLTC is 302nm. GMECMTC and TUDLTC give a powder second harmonic generation efficiency 10 times that of Urea and 2~3 times that of KDP, respectively. The linear and nonlinear optic properties of GMECMTC are investigated.

Keywords: organometallic coordination complex, nonlinear optical crystal, cadmium mercury tetrathiocyanate (glycol monomethyl ether), trithiourea (DL)tartaric cadmium, preparation and growth of single crystal, optical properties

第一章 绪 论

1.1 非线性光学材料的发展背景

自 1961 年 Frank[1]及其合作者在红宝石激光器上观察到了石英晶体的倍频现象以后,非线性光学材料和由此而产生的现象引起了人们的极大的兴趣。当光在介质中传播时,介质中束缚较松的价电子在光电场力的作用下,电子和原子间产生相对的电荷位移,引起介质的极化,成为电偶极子。电偶极子在光频电场中,产生受迫振动,辐射出光场频率的二倍、三倍频率的电磁波,这就是二次谐波、三次谐波的发生。在强激光作用下,介质的电极化强度不再与入射光强成线性关系,而是成更为一般的幂级数关系:

$$\begin{aligned} P &= \varepsilon [\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E E + \chi^{(3)}E E E + \dots] \\ &= P^1 + P^2 + P^3 + \dots \end{aligned}$$

式中 $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ 分别为介质的一阶(线性)、二阶(非线性)、三阶(非线性)电极化率并且在一般情况下需用张量表示为 $\chi_{ij}^{(1)}$, $\chi_{ijk}^{(2)}$, $\chi_{ijkl}^{(3)}$, ... 将上式代入麦克斯韦方程组,可以导出一组包含光波场强高次项的非线性电磁波方程组,从而可以理解单一频率的光入射到特定介质时产生倍频辐射,不同频率的光同时入射到一个介质中,在新的频率处产生混频辐射等新现象。人们把这种以非线性电极化的观点来解释的一类新效应称之为非线性效应,具有非线性光学效应的晶体则成为非线性光学晶体[2]。

随后人们以极大的兴趣研究非线性光学效应的产生机制及其与晶体微观结构之间的关系。1965 年, Bloembergen 首次将谐振子模型应用于非线性光学效应,继后,这个工作被 Garrett 和 Robinson(1966)以及 Kurty

和 Rbinson(1969)所扩展, 这一扩展是将势函数普遍化, 以包括非简谐项然后又证明最低阶非简谐张量是直接与 Miller χ 张量联系的。在 1969 年, Davydov 针对有机材料讨论了分子工程法, 所谓分子工程法就是根据非线性性质的需要选择基团, 组装有机分子, 使其具有较好的非线性效应。同年报道了寻找非线性光学材料的捷径—粉末测试法。在这些理论和实验测试技术的推动下, 尤其在七十年代激光器的进一步的发展的推动下, 非线性光学材料的设计和使用得到飞速发展。这段时期的研究工作主要集中于无机材料。可用于高功率激光如钕离子激光、红宝石激光和氩离子激光, 通过三倍频或四倍频可得到紫外激光的倍频晶体—KDP、DKDP、ADP 等。可用与钕离子激光倍频材料的 KTP 晶体。其它还有 LN、KN、BNN、BBO、LBO 等优秀的无机晶体。虽然无机晶体有许多的优点, 但是无机晶体较小的非线性系数限制了其应用范围。自七十年代, 比无机晶体高一到三个数量级有机晶体引起人们的注意。有机晶体的易剪裁、结构多变也是吸引人们去探索的原因之一。有机晶体可分为三类: 一是有机分子晶体, 它又包括四类, 即尿素及其衍生物, 硝基苯胺及苯胺类衍生物, 硝基吡啶类, 染料类(如偶氮苯、部花菁)。二是液晶型有机材料, 如芳香族聚酰胺, 双取代苯乙烯基二乙炔等; 三是以丁二炔为主链, 接不同侧基的有机聚合物晶体。已经发现的有机晶体如: POM[3,4]、MNA[5,6]、MAP[7]等晶体的非线性系数均为尿素的十倍以上。但是这些非线性有机晶体是通过起电子施主或受主作用的化学基团去取代苯环上的一个或多个氢, 使非局域的 π 电子发生畸变, 从而造成强的偶极矩和非中心对称, 导致较大的非线性系数。同时也是这些强共轭体系和强的吸、斥电子基团的生色助色基可引起吸收边红移, 一般其截止波段在 400—500nm。其层状堆叠往往导致大的双折射以至降低了转换效率。此外, 有机晶体一般是由弱的范德华力相联系, 机械性能较差。这些缺点在很

大程度上限制了有机晶体的实用化。

我们课题组在系统地分析了无机晶体及有机晶体的结构与性能特点的基础上, 结合分子工程学方法, 率先提出了在金属有机配合物型晶体中探索新材料的思路。并于 87 年提出双重基元结构模型理论[8], 利用非线性效应与结构及结构基元之间关系的规律, 按照“具有强非线性极化效应的无机畸变多面体和有机材料的不对称共轭分子基团相结合”这一设计思想来探索新材料。在这一领域中, 我们实验组已研制出一系列的具有优良性能的金属有机配合物型非线性晶体[9-14], 如: BTCC、ATCC、ATCB、ATMC、ATMB、TSCCC 和硫氰酸盐等, 它们具有较宽的透过波段及较好的非线性光学性能, 化学稳定性和机械强度均优于有机分子晶体, 是一类优良的非线性光学晶体材料。

1.2 蓝紫光非线性材料的研究意义和现状

光功能材料与技术是现代科学技术的基础和关键之一, 也是世界各国激烈竞争的焦点。为此, 人们争相探索各种新型非线性光学材料[15-32]。由于蓝紫光在光电子领域具有广泛重要的应用价值, 故此, 探索能够产生蓝紫光的新型激光与新型非线性光学晶体是材料科学活跃的热点之一。随着八十年代近红外半导体的激光器的重大突破和逐步实用化, 光电子技术向微型化、高密度、高速度的方向发展, 在高密度存储、彩色显示等光电子领域, 都需要蓝紫光长寿命的激光器。解决小型、稳定、实用的蓝紫光源以及相关材料的研究已成为当今光电子领域的重要发展方向。

目前, 小型蓝紫光源的获得主要通过以下几个途径:

(1) LD 直接输出蓝紫光

(2) 非线性光学材料倍频 LD 产生蓝紫光

LD 直接进行波长转换

LD 泵浦固体激光器的腔内倍频

LD 与用它泵浦的固体激光器输出光的和频

非线性光学材料: 块状晶体 波导材料 超晶格

在 LD 半导体激光器直接输出向短波逼近的研究中, 日本日亚工业化学公司开发出首次用氮化镓作基板的蓝光半导体激光器, 实现了室温连续振荡 90mW 蓝光最高输出。实现了作为产品化基准的推定寿命 1 万小时[33]。同年富士通研究所首次采用激光器结构易于形成的碳化硅基板的蓝光半导体激光器正在向实用化推进[34]。但都未见两者的实用化产品。

在倍频 LD 输出蓝紫光方面, 美国麻萨诸州澳本市 Mells Griot 公司与日本东京日立金属公司合作发展了一种在 430nm 波长能输出 10mw 以上功率的 Cr:LiSAF 内腔型全固体二次谐波发生激光器(倍频晶体是 LBO)[35]。新罕布什尔州激光光学研究公司从用于调制器投射系统的光泵激光器中发射在 430~460nm 波长范围 7W 可调谐蓝光的功率, 倍频晶体是 BBO 晶体而且其运转时间已超过 900 小时[36]。

日本东京大学和德国维尔兹堡大学的研究人员报道了室温下从光泵垂直腔面发射激光器(VCSEL)二维列阵中获得蓝光发射(399nm 波长)的成果。[37]

最新研究表明光泵蓝光有机半导体激光器可成为无机蓝光激光器的潜在替代物[38]。

近来, 通过晶体倍频来获得蓝紫光的研究也十分活跃。文献报道及专利很多。KN 晶体在(421—429nm)范围中已获得较高的倍频功率(17-65mW)[39],但其严重的双折射色散系数导致其温度半宽仅有 $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$, 以

致使其器件价格昂贵,严重影响实用化。LN[40,41]、KTP[42]及 ZBLAN[43]等材料通过倍频转换获得毫瓦及数十毫瓦蓝光的报道也较多,但仍处于研究开发阶段。

在适用于小型蓝紫光激光器的非线性光学晶体的探索和研究中,我们课题组利用 CMTC 晶体在室温下完成半导体激光器直接倍频,成功的实现了毫瓦级的蓝紫光(404nm)连续输出[44-46]。据我们所知,这是目前实现 LD 直接倍频,室温下输出波长最短、效率较高而且性能稳定的重要结果,可望在高密度信息存储等领域显示出应用前景。

1.3 材料设计

晶体的功能性质是由构造基元及相互间的结合方式决定的。自 60 年代初发现 SHG 效应以来,人们就以极大兴趣研究宏观效应及其与晶体微观结构之间的关系,并提出若干模型,进行了理论研究和测量工作。早在 1968 年,苏联科学家 Davydov 首先提出了发展有机非线性光学晶体分子工程学的观点。同年, Kurtz 和 Perry 提出了一种粉末倍频效应实验方法,后来 Dougharty 和 Halbout 又对此方法加以改进,使之成为探索新型非线性光学晶体材料的有效方法。分子工程和晶体工程的结合,大大缩短了探索新材料的时间,缩小了探索材料的范围。

理论设计

(1)、关于非线性效应的设计

在金属有机晶体中,由于分子间通过范德华力或氢键力相结合,分子间的相互作用力较弱,故可以近似认为分子之间是相互独立的。因此,晶体的二阶非线性极化率可以近似地认为是各个分子非线性极化率的叠加。在外场的作用下,晶体内极化场 P 可按电场 E 的幂级数展开[47],

即:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \cdots + \chi^{(n)}E^n + \cdots \quad (1)$$

式中 $\chi^{(1)}$ 为线性极化系数, $\chi^{(2)}$ 为二阶非线性极化率系数, $\cdots$, $\chi^{(n)}$ 为 n 阶非线性极化系数, 对金属有机非线性光学材料来说, $\chi^{(2)}$ 值主要由分子内电荷转移所贡献。因此, 我们可令:

$$\chi^{(2)} = \chi^{(2)}(\text{ct}), \text{ 而电荷转移对 } \chi^{(2)} \text{ 的贡献可由 (2) 式}$$

如下表达:

$$\beta_{ct} = \frac{3e^2 h^2 W f \Delta\mu}{2m [W^2 - (2\hbar\omega)^2] [W^2 - (\hbar\omega)^2]} \quad (2)$$

从上式中可以看出, 为了优化 $\chi^{(2)}$ 值必须增大 $\Delta\mu$, 即分子的激发态偶极矩与基态偶极矩的差, 在 2ω 处分子具有小的能级同时大的共振强度及偶极矩变化。 $\hbar\omega$ 为基光光子能量, W 为能级。 F 为分子内电荷转移的振动强度。根据上式的理论计算, 在探索有机非线性光学材料的时候, 为了提高分子的非线性极化率, 对于分子构型的设计, 一般可有以下三点因素参考[48]:

1)、选择含有电子激发跃迁比较容易的基团组成的分子即分子内必须存在高度可极化的共轭体系。理论计算和实验表明: 原子内层的电子很难激发跃迁, 因此, 内层电子对非线性光学效应的贡献很小, 其外层电子受激发跃迁的难易程度为: 共轭 π 电子 $>$ π 电子 $>$ 孤对电子 $>$ σ 电子。共轭 π 电子是非局域化电子, 具有类似金属中自由电子的性质, 所以最容易被激发而发生跃迁[49]。

2)、分子本身不具有对称中心。

3)、在外电场的作用下, 分子内应易于形成电荷转移。实验和理论都证明, 当分子内存在授受电子基团并受到外电场辐射时, 分子内的电荷转移加剧, 分子非线性极化率亦增加。

当分子本身具备了上述条件后，由其组成的晶体并不一定具有较高的非线性效应。因为，非线性系数为三阶张量，当由该种分子组成的晶体具有对称中心时，三阶张量的分量皆为零。另外，即使晶体是非中心对称的，其非线性效应的大小，也与晶体中分子的排列取向密切相关。理论上指出，只有当分子内电荷转移方向与外电场在晶体中的分量取向一致时，才能得到最佳非线性效应。

研究表明，在有机化合物中有利于二阶光学非线性的分子特性同样也有利于金属有机配合物的二阶效率的增强。有机金属配合物的结构特性同样满足上面所说大 β_{ct} 值需要的条件，特别是带有较强共轭配体的过渡金属有机配合物不仅与有机化合物具有相似的结构特性，而且其共轭配体提供了一个共轭体系，中心金属原子同其相互作用，这个作用扩大了共轭效应而且改善了 π 电子体系。

带有低能量激发态的有机金属配合物可以进一步增加非线性性质。低能量激发态的 $\Delta\mu$ 是各自的基态偶极矩与激发态偶极矩的差值。绝大多数激发态起着改变中心金属离子和与之相连的一个或多个链之间的电子密度作用，它还具有强的振荡能。当有机分子以此种方式进行电子转移时，对 β_{ct} 应当作出更大地贡献。

由于金属有机配合物兼有有机晶体较大的非线性系数和无机晶体较高的稳定性等优点，金属有机非线性光学材料的研究逐步展开和不断深入，在材料分子工程上形成了一个新热点[50]。

(2) 关于截止波长的设计

截止波长是由非线性光学晶体的一个重要的参数。特别是对于半导体激光的倍频材料，其截止波长要求至少应小于 430nm。截止波长是有晶体材料的能级结构决定的。每个能级振子强度正比于基态到该激发态跃迁偶极矩的平方，振子强度最大的激发态与基态能量差对应着截止波

长，也就是说，晶体紫外截止波长主要有最短波电子的吸收带决定的。

由于晶体紫外截止波长主要是由最短波电子的吸收带决定的。这主要取决于分子基团的两个因素：

- 1)共轭体系的共面性。适当降低其共面性，有利于截止波长的紫移。
- 2)施受电子基团的强度。适当减少授受电子强度，有利于截止波长的紫移。

既然共轭体系的长度，施受电子基团强度将决定其紫外截止波长。我们必须根据上述原则合理的选择施受电子基团和共轭体系，使结构单元既能够产生较大的电荷转移，又能够保持较好的截止波长。

从光谱上分析知：分子的紫外及可见光谱是由于电子能级的跃迁产生的(同时伴有振动—转动能级的改变)。发生能级跃迁的主要是价电子，而内层电子能量低，电子跃迁的能级差太大，即使在紫外区也难以激发[51]。基态有机分子中的价电子包括 σ 键电子、 π 电子和非键电子(n)。当这些电子由占据的轨道跃迁到未占据的反键 σ^* 轨道或反键 π^* 轨道时，出现吸收峰。对于各种类型跃迁的能量来说， $n-\pi^*$ 激发能量较低，含有孤对电子的双键原子团属于此类跃迁，其吸收带在 200nm 以上。饱和烃化合物的电子跃迁属于 $\sigma-\sigma^*$ 跃迁，其吸收峰出现在远紫外区(大约 160nm)。但是，当饱和烷烃的衍生物中含有孤对电子的 N、O、S 和卤素等杂原子时，则可导致 $n-\sigma^*$ 的出现，其吸收峰会红移至近紫外区—200nm 左右。 $\pi-\pi^*$ 跃迁的吸收峰有可能出现在 200nm 以上，因为 π 轨道的能量较 σ 轨道的能量要高一些，其跃迁会红移。而且芳香族化合物的吸收峰将受到施、受电子基团能力强弱的影响，能力越强吸收峰红移，反之紫移。而非线性系数的大小恰与此相反，因此就很容易理解有机晶体中存在的矛盾。从电子轨道跃迁的吸收峰来看，我们在选择分子基团时应考虑那些符合材料设计要求的基团。对于 $\sigma-\sigma^*$ 跃迁和 $n-\sigma^*$ 跃迁引起的吸收带所

处的波长一般在近紫外区内即小于 200nm, 所以不用考虑这两种跃迁对截止波长的影响。从非线性上考虑含有上述两种跃迁的分子尽管有较宽的透过波段, 但其束缚电子的能量较大, 电子不容易转移, 这与我们上面对保证非线性系数的要求相矛盾。因此不予考虑。含有大 π 键的芳香族有机晶体的自身矛盾使得我们无法对含有大 π 键的分子产生兴趣。含有小 π 键的基团可调谐一些矛盾, 如: 硫氢酸根 SCN^- , 尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 硫脲 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 等。现在考虑另外两种跃迁类型: $n-\pi^*$ 和 $\pi-\pi^*$ 。含有这两类跃迁的基团如: $=\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$ 等。这样我们就把目光放在含有这三种跃迁的基团上来进行材料的剪裁和设计。

在金属有机配合物中, 还要考虑金属离子对截止波长的影响。这一点可以从我们课题组所研究的 CMTC 和 ZCTC 这两种金属有机配合物的紫外截止波长的差别上得到证实: 前者的截止波长为 380nm 而后者为 290nm, 而且透过率比前者要好得多。这两种金属有机配合物具有相同的配位体-SCN, 仅金属离子 Zn 替代了 Hg, 却引起了两者的透过波段的很大差别。

实验验证—粉末测试

由 Kurzt 和 Perry 于 1968 年建立的粉末测试方法[52], 是迄今为止区分非线性材料能否实现位相匹配的两大类材料最有效的方法之一。所谓粉末效应就是当激光照射一薄层样品粉末时, 由于存在许多随机取向的小晶粒, 晶体的粉末效应是各单晶产生的倍频强度的统计平均结果。

对于可实现 PM 和 NPM 的材料, SHG 强度与粒子的大小的关系见图 1-1

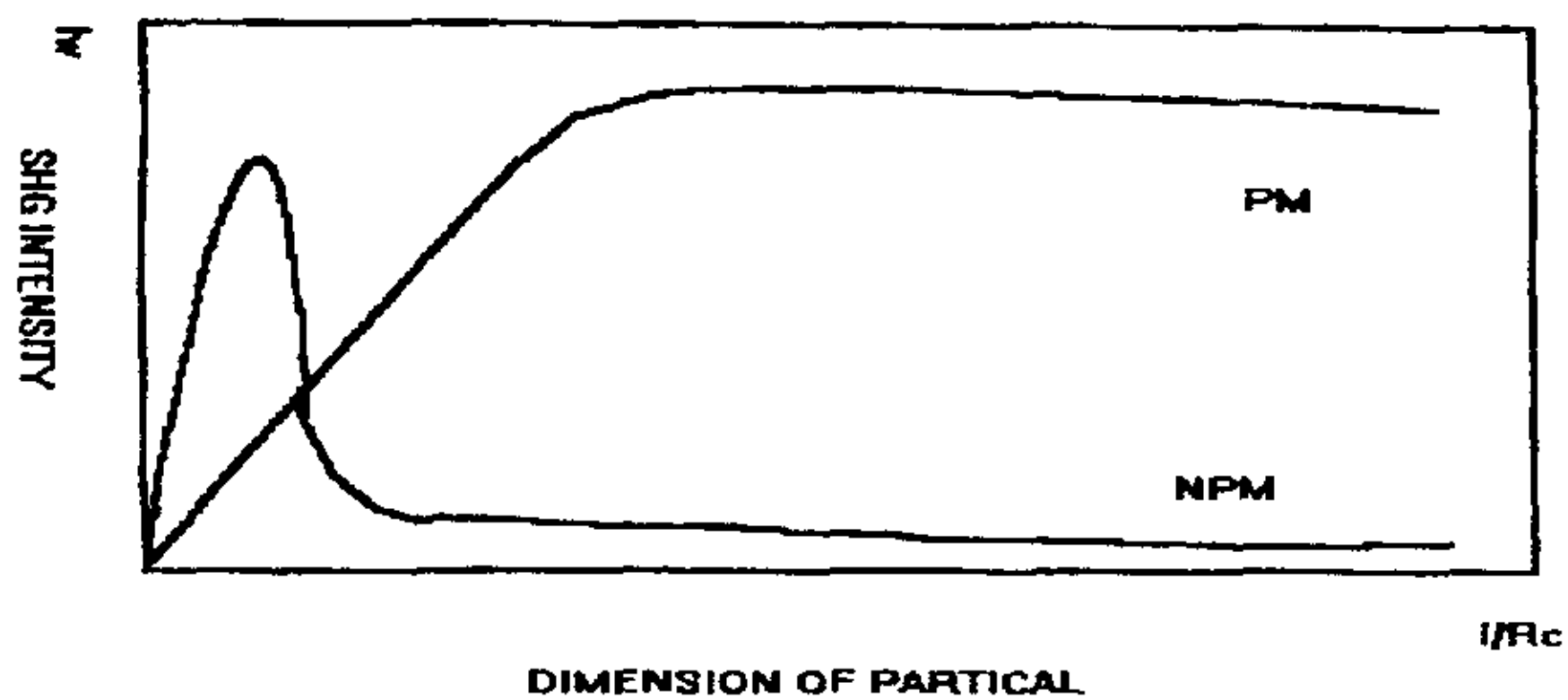


图 1—1PM 与 NPM 材料的二次谐波强度与粒子大小关系的比较曲线
因此，控制合适的颗粒度利用图 1—2 所示的装置就能将两大类材料区分开来。

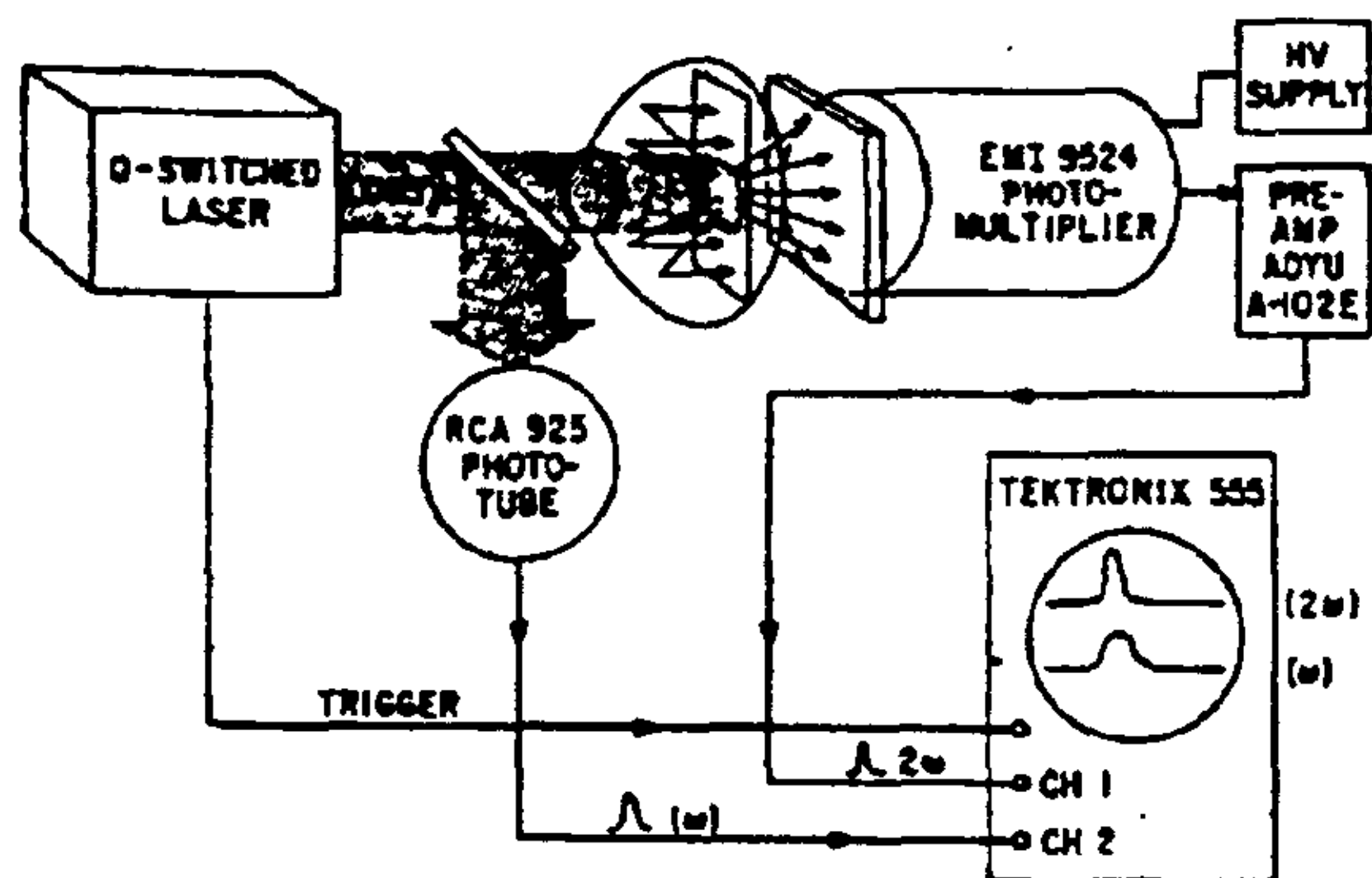


FIG. 1. Apparatus used for study of second-harmonic generation in powders.

图 1—2 粉末 SHG 测试装置原理图

1.4 本论文的研究背景和主要工作

一、论文的研究背景

基于我们上述对材料的非线性系数和截止波长的设计，详细地分析了分子中的基团对非线性系数和截止波长的影响。要想得到一种既有大的非线性系数，同时具有紫外截止波长短即透过波段宽这两个特性的材料。金属有机配合物非线性材料引起了我们的注意。金属有机配合物的主要构型是以金属作为中心离子，周围的有机和半有机的配位基大多以畸变多面体与中心金属离子配位。采取一定杂化轨道的中心金属不仅能提供一定的各项异性场以保持非线性光学活性基配体按非中心对称的构型配置，而且中心金属本身也参与非线性光学过程。量子化学计算表明：金属的原子轨道对分子超极化率 β 的表征有贡献。 β 值随金属离子的电子构型的变化而有明显的变化。而且由于金属的配位，改善了有机晶体中由于层状堆积导致的机械性能差、物理化学性能不稳定的缺点。有机配位基对截止波长起决定性的作用。一般在保持分子大的非线性系数的同时，选择透过波段宽的配位基。比如小 π 键类型基团—SCN、硫脲、尿素等，下表列出含有此基团的配合物的截止波长

配合物	cutoff(nm)	Eff($\times$ Urea)
ATMC	335	3
CMTC	380	11
ZCTC[52]	290	50
ATCB	<280	1.5
ATMB	340	3.5

由此可见这些配合物的截止波长大都在紫外区，证实了我们的选择是正确的。在这些思想的指导下，选择基团—SCN 和硫脲作为我们合成材料的有机配位体，进行了大量的材料合成，并通过粉末实验的测试得

到了两种粉末倍频效应较好、紫外截止波长较短的金属有机配合物 $\text{CdHg}(\text{SCN})_4\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ (GMRCMTC) 晶体和 $\text{Cd}(\text{COHCOOH})_2 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (TUDLTC)晶体。

二、本论文的主要工作

合成了配合物 GMECMTC 和 TUDLTC 晶体。用元素分析、红外光谱、紫外—可见光谱、X—Ray 粉末衍射以及 TG—DTA 热分析对它们进行了化学表征。结果表明：GMECMTC 晶体的透光波段较 CMTc 晶体的透光波段紫移。TUDLTC 晶体的紫外截止波长为 302nm。二者都有较稳定的物理化学性质。

利用四圆衍射仪测定的晶体结构数据，分析了它们各自的晶体结构和分子结构的特点，讨论了晶体的结构和非线性光学性能之间的关系。

在室温下，观察了 GMECMTC 晶体的显微结晶，分析了溶液的 PH 值、过饱和度、温度及纯度对自发结晶形态的影响。对 GMECMTC 晶体而言其生长的最佳 PH 值范围为 4.5—3 之间。进行了单晶的生长，用降温法生长的晶体尺寸达到 $20 \times 18 \times 15 \text{mm}^3$ 。TUDLTC 晶体的尺寸为： $10 \times 6 \times 5 \text{mm}^3$ 。

对 GMECMTC 晶体进行了线性光学性质和非线性光学性质的研究。

参 考 文 献：

- [1] P.A.Franken.,A.E.Hill and C.W.Peter, Phys.Rev.Lett., 7, 118 (1961)
- [2] 晶 体 物 理
- [3] J.Zyss, D.S. Chemla and J.F.Nicoud, J.Chem.Phys. 74(1981)4800
- [4] M.Sigelle, J.Zyss and R. Hierle.J.Non-cryst. Solids, 47
- [5] B.F.Levine, et al J.Appl. Phys.50(1979) 2523

- [6] G. F. Liscomb, et al. J. Chem. Phys. 751 (1981) 1509
- [7] J. L. Oudar and R. J. Hierle, Appl. Phys. 48(1977) 2699
- [8] 许东, 蒋民华等, 人工晶体, 16 (1), 1—8 (1987)
- [9] 陶绪堂等, 人工晶体, 16 (1), 28—32 (1987)
- [10] 刑光彩, 蒋民华等, 中国激光, 14 (5), 308—320 (1986)
- [11] 袁多荣, 张囡等, 中国激光, 17 (6), 332—335 (1990)
- [12] 袁多荣, 张囡等, 科学通报, 2, 151—153 (1991)
- [13] 张囡, 蒋民华等, 科学通报, 15, 1154—1156 (1989)
- [14] Wen-Bo Hou, Dong Xu, Duo-Rong Yuan et al., Cryst. Res. Technol., 29(7),
- [15] Williams.D.J.Angew.Chem,Int.Ed.Engl.,23,690(1984)
- [16] Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals
D.S.Chemla,J.Zyss,Eds ;Academic Orlando,Fl,Vols.1 and 2 (1987)
- [17] J.Zyss.and I.Ledoux,Chem.Rev.,94 127 (1994);
- [18] N.J.Long, Angew. Chem., Int.Ed. Engl.,34,21(1995) and references cited
in it.
- [19] D.J.Williams, Angew.Chem.Int. Ed. Engl.23,690(1984)
- [20] D.J.Williams, Nonlinear Optical Properties of Organic and polymeric
Materials,ACS Symposium series 233(1983)
- [21] R.A.Hann and D.Bloor, Organic Materials for Non-linear Optic,
p.157.Royal society of Chemistry,London(1989)
- [22] P.N.Prasad and D.J.Williams,, Introduction to Nonlinear Optical Effects in
Molecules & Polymers, John Wiley & Sons
- [23] S.R.Marder, J.E.Sohn and G.D.Stucky, Materials for Nonlinear Optics,
ACS Symposium series 455(1991)

- [24]D.F.Eaton, Science 253, 281-287(1991)
- [25]Z.Kotler, R.Hierle, D.Jodde, and J.Zyss.,J.Opt.Soc.Am.B., 9(4),534 (1992)
- [26]H.S.Nalwa, T.Watanabe, A.Kakuta, A.Mukoh and S.Miyata, Appl. Phys.Lett., 62(25), 3223(1993).
- [27]R.T.Bailey, G.Bourhill,F.R.Cruickshank,D.Pugh, and J.N.Sherwood, J.Appl. Phys. 73(4),1591(1993)
- [28]W.L.Chia, C.N.Chen, and H.J.Shou, Mat.Res.Bull.,30(11),1421(1996)
- [29]W.M.Laidlaw, R.G.Denning, T.Verbiest, E.Chanuchard, and A. Persiins, Nature, 363,58 (1993)
- [30]F.Pan, M.S.Wong,M.Bosch, C.Bosshard, U.Meier, and P.GUNTER, Appl.Phys. Lett. 71(15), 2064(1997).
- [31]H.Yamamoto, S.Funato, and T.Sugiyama, J.Opt.Soc.Am.B. 14(5),1099 (1997)
- [32]W.E.Maerner and S.M.Silence, Chem. Rev., 94,243(1994).
- [33]Proceeding of the 2nd International Symposiun on Blue Laser and Light Emitting Dioder September 29-October 2(1998)
- [34]激光与光电子学进展, 7(403), 45 (1999)
- [35]M.K.Chun, L.Goldberg and J.F.Weller, Appl. Phyls.Lett.53(13), 1170(1988)
- [36]Laser and photoelectron process, 11(1999)
- [37] Laser and photoelectron process,11(1999)
- [38] Laser and photoelectron process, 4(1999)
- [39]Y. L. Lu, Y. Q. Lu,J. J. Zheng, C. C. Xue, X. F. Cheng, G. P. Luo and N.B.Min, Appl.Phys.Lett., 69(12), 1660-1661 (1996)
- [40]L.Goldberg et al., Election Lett. 31, 1576 (1995)

- [41]M.A.Arборе et al., Opt.Lett. 22, 13 (1997)
- [42]Y.Zheng, 98· CLEO, 73
- [43]Akinori Harada, Yoji Okazaki and Koji Kamiyama et al., Appl. Phs.Lett. 59(13)
- [44]袁多荣, 许东, 刘明果, 于文涛, 方奇, 侯文博, 邴永红, 孙所英, 蒋民华: 中国科学通报, 41 (18), 1572 (1996)
- [45] 袁多荣, 许东, 刘明果, 方奇,于文涛, 侯文博, 邴永红, 孙所英, 蒋民华: 应用物理快报, 70(6),544(1997)
- [46]J.Jin,X.J.Fand, J.Q.Yao, X.Zhao, D.R.Yuan and G.H.Zhang, Chinese Journal of Laser (in Chinese).A25,962-964(1998)
- [47]David.F.Eaton, Albert. G.Anderson, Wilson.Tam and Ying.Wang, J.Am.Chem.Soc.,109,1886-1888(1987)
- [48]C.C.Frazier, M.A.Harvey,M.P.Cockerham, H.M.Hand, E.A. Chauchard, andChi H.Lee, J. Phys. Chem., 90,5703-5706(1986)
- [49]许东等, 山东大学学报 21(1986) 1
- [50]Y.Qian,Y .M. Sun, J. Z. Liu, J. Y. Wu, F. M. Li, Chinese Journal of Laser (in Chinese), 25(3),231-236(1998)
- [51]黄素秋等, 有机化学导论(上) 武汉大学出版社 1992 P275
- [52]X.Q.Wang., D.Xu, D.R.Yuan, Y.P.Tian, W.T.Yu, S.Y.Sun, Z.H.Yang, Q.Fang, M.K.Lu, Y.X.Yan, F.Q. Meng, S.Y.Guo, G.H.Zhang, M.H.Jiang, Mat.Res.Bull.,34(13) 1999

第二章 GMECMTC 和 TUDLTC 的晶体结构

由于 GMECMTC 和 TUDLTC 晶体是两种全新的金属有机化合物，因此，没有任何关于分子与晶体结构的文献报道。为了确定这两种晶体的分子结构和晶体结构，我们用四圆衍射仪对它们进行了结构的全面分析。

2.1 GMECMTC 和 TUDLTC 晶体的结构测定

2.1.1 GMECMTC 晶体结构测定

在 NICOLET 的 R3m/E 晶体学系统上收集衍射强度数据和解结构。我们用通过自发成核长大的、无色透明的小晶体，尺寸为 $0.25 \times 0.22 \times 0.2 \text{ mm}^3$ 单晶，在四圆衍射仪上进行扫描，数据收集条件为 $\text{MoK}\alpha$ 射线， $\theta-2\theta$ 扫描方式和可变扫描速度 ($5-30^\circ/\text{min}$)。在 $2.48^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$ 范围内，共收集独立衍射点 1670 个，其中 $|F_o| \geq 3\sigma |F_o|$ 1506 个。强度数据经 LP 因子校正并进行了 ψ 扫描方式的经验吸收校正。晶体结构用重原子法以及差值傅里叶法解，全矩阵法最小二乘法精化，最后，偏差因子为 $R=0.0031$ ， $R_w=0.00878$ 。分子中所有氢原子的位置都是根据理论加氢求得的。

GMECMTC 晶体的单胞参数为： $a=16.4319(18)\text{\AA}$ ， $b=7.3794(9)\text{\AA}$ ， $c=13.4711(10)\text{\AA}$ ， $V=1633.5\text{\AA}^3$ ， $Z=4$ ，晶体属于正交晶系， $\text{Pca}2_1$ 空间群。

2.1.2 TUDLTC 的结构测定

采用尺寸为： $0.35 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ 的透明 TUDLTC 小单晶，NICOLET R3m 四圆衍射仪上收集衍射强度数据。 Mo 靶 $\text{K}\alpha$ 射线，经石墨单色化后波长为 $0.71073\text{\AA}$ ，采用 $\theta-2\theta$ 扫描方式和可变扫描速度 ($3-18^\circ/\text{min}$)。在 $1.85^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ 范围内收集独立衍射点 6190 个，其中 $|F_o| \geq 3\sigma |F_o|$ 的可观察点为 5869 个。强度数据经 LP 因子校正并进行了 ψ 扫描方式经验吸收

校正。

结构分析采用重原子法，首先用 Patterson 法得到 Cd 的原子坐标，然后用 Fourier 合成和差值 Fourier 法得到其它原子坐标。全部原子坐标和各向异性温度因子经块矩阵最小二乘法精修，使最后偏离因子 $R=0.0311$

TUDLTC 晶体属于单斜晶系，空间群为：Cc，晶胞参数为： $a=17.732(2)\text{\AA}$ ， $b=17.9054(16)\text{\AA}$ ， $c=20.6992(19)\text{\AA}$ ， $\beta=94.111(9)$ ， $Z=16$ ， $D=1.982\text{g/cm}^3$ ， $V=6555.1(11)$ ， $F=3904$ 。

表2—1-1GMECMTC晶体数据和结构精修

Crystal Data and Structure refinement for GMECMTC	
Empirical Formula	C7H8CdHgN4O2S4
Formula Weight	621.45
Crystal System	Orthorhombic
Space group	Pca21 (No. 29)
a, b, c [Angstrom]	16.4319(18) 7.3794(9) 13.4711(10)
alpha, beta, gamma [deg]	90, 90, 90
V [Ang**3]	1633.5(3)
Z	4
D(obs), D(calc) [g/cm**3]	0.000, 2.527
F(000)	1144
Mu(MoKa) [/mm]	11.2
Crystal Size [mm]	0.20 x0.22x0.25
Temperature (K)	293
Radiation [Angstrom]	MoKa0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.5, 26.0
Scan, (Type & Range) [Deg]	0.00+0.35Tan(Theta)
Hor. and vert. aperture [mm]	0.00 0.00
Dataset	-1:20 ; -1:9; -1:16
Tot., Uniq. Data, R(int)	2037, 1670, 0.042
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	1506

Nref, Npar	1670, 173
R, wR, S	0.0361, 0.0921, 1.05
w = $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0576P)^2 + 0.6531P]$ P = $(F_o^2 + 2F_c^2)/3$	where
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. resd. dens. [e/Å ³]	-0.74, 0.93

表2-1-2TUDLTC晶体数据和结构精修

Crystal Data and Structure refinement for TUDLTC	
Empirical Formula	C ₇ H ₁₆ CdN ₆ O ₆ S ₃
Formula Weight	488.88
Crystal System	Monoclinic
Space group	Cc (No. 9)
a, b, c [Å]	17.732(2) 17.9054(16) 20.6992(19)
alpha, beta, gamma [deg]	90, 94.111(9), 90
V [Å ³]	6555.1(11)
Z	16
D(obs), D(calc) [g/cm ³]	0.000, 1.982
F(000)	3904
Mu (MoKα) [1/mm]	1.8
Crystal Size [mm]	0.30x0.30x0.35
Temperature (K)	568
Radiation [Å]	MoKα 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	1.9, 25.0
Scan, (Type & Range) [Deg]	0.00+0.35Tan(Theta)
Hor. And vert. aperture [mm]	0.00 0.00
Data set	-21:1; -21:1; -24:24
Tot., Uniq. Data, R(int)	6639, 6190, 0.027
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	5869
Nref, Npar	6190, 829
R, wR, S	0.0278, 0.0695, 1.07
w = $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0363P)^2 + 2.3171P]$ where P = $(F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. resd. dens. [e/Å ³]	-0.78, 0.38

2.2 GMECMTC 和 TUDLTC 晶体的结构数据

GMECMTC 晶体的原子坐标及等效温度因子见表 2.2.1, 键角和键长见表 2.2.2。

TUDLTC 晶体的原子坐标及等效温度因子见表 2.2.3, 键角和键长见表 2.2.4。

表2—2—1GMECMTC晶体的非氢原子坐标和等效温度因子

Atom	X	y	z	U(eq)
Hg1	0.75480(3)	-0.36200(7)	0.50051(6)	0.0523(2)
Cd1	0.53555(5)	0.14048(10)	0.74547(12)	0.0413(3)
S1	0.8975(2)	-0.4583(6)	0.4598(3)	0.0567(11)
S2	0.7490(2)	-0.3749(5)	0.6981(3)	0.0573(14)
S3	0.6432(2)	-0.5607(5)	0.4403(3)	0.0507(10)
S4	0.7415(2)	-0.0222(6)	0.4782(3)	0.0644(14)
O1	0.4427(6)	-0.1062(12)	0.7464(15)	0.061(4)
O2	0.5895(6)	-0.0923(12)	0.6450(9)	0.061(3)
N1	0.4699(7)	0.245(2)	0.6058(11)	0.064(5)
N2	0.4470(6)	0.2962(18)	0.8394(11)	0.059(4)
N3	0.6364(8)	0.3443(17)	0.7197(10)	0.062(4)
N4	0.6132(9)	0.0289(17)	0.8714(11)	0.069(5)
C1	0.4398(6)	0.3293(17)	0.5455(11)	0.045(4)
C2	0.4084(7)	0.4023(17)	0.8817(11)	0.045(4)
C3	0.6841(8)	0.4547(17)	0.7101(10)	0.046(4)
C4	0.6738(9)	0.0055(18)	0.9138(11)	0.052(4)
C5	0.3612(10)	-0.085(2)	0.7246(17)	0.083(8)
C6	0.4790(13)	-0.264(2)	0.7052(17)	0.095(8)
C7	0.5296(9)	-0.230(3)	0.6236(17)	0.081(7)

表 2—2—2 GMECMTC 晶体键长和键角

Hg1-S4	2.535(4)	Cd1-O1	2.375(9)
Cd1-O2	2.360(10)	Cd1-N1	2.302(14)
Cd1-N2	2.245(13)	Cd1-N3	2.265(13)
Cd1-N4	2.277(15)	S1-C1	1.650(14)
N1-C1	1.14(2)		

N1-C1	1.14(2)		
O1-Cd1-N1	87.7(5)	O1-Cd1-N2	88.5(5)
O1-Cd1-N3	168.5(5)	O1-Cd1-N4	94.5(5)
O2-Cd1-N1	87.2(5)	O2-Cd1-N2	160.0(4)
O2-Cd1-N3	96.9(4)	O2-Cd1-N4	87.3(4)
N1-Cd1-N2	89.2(5)	N1-Cd1-N3	89.7(5)
N1-Cd1-N4	173.1(5)	N2-Cd1-N3	102.8(5)
N2-Cd1-N4	97.4(5)	N3-Cd1-N4	86.8(5)
S1-C1-N1	177.9(13)		

Symmetry Operation(s) 1 X, Y, Z 2 -X, -Y, 1/2 + Z;
3 1/2 - X, Y, 1/2 + Z; 4 1/2 + X, -Y, Z

表2-2-3 TUDLTC晶体的非氢原子坐标和等效温度因子 ($\text{nm}^2 \times 10^3$)

Atom	X	y	Z	U(eq) [Ang ²]
Cd1A	-0.10009(3)	0.44704(3)	0.10539(2)	0.0263(1)
S1A	0.02981(11)	0.43065(13)	0.05888(9)	0.0384(6)
S2A	-0.18185(10)	0.33117(10)	0.06990(8)	0.0278(5)
S3A	-0.16396(17)	0.54615(12)	0.03262(10)	0.0493(8)
O1A	-0.0497(3)	0.3993(3)	0.2008(2)	0.0284(16)
O2A	-0.0377(3)	0.4148(3)	0.3068(2)	0.0365(17)
O3A	-0.1855(3)	0.4698(2)	0.1930(2)	0.0208(12)
O4A	-0.0709(3)	0.5683(3)	0.1841(2)	0.0262(12)
O5A	-0.1801(3)	0.6686(3)	0.2077(2)	0.0285(14)
O6A	-0.2086(3)	0.6107(3)	0.2980(2)	0.0279(14)
N1A	0.0889(4)	0.4878(4)	0.1708(3)	0.044(2)
N2A	0.1661(4)	0.4809(4)	0.0891(3)	0.0353(19)
N3A	-0.1533(4)	0.2427(4)	0.1707(3)	0.043(2)
N4A	-0.0667(5)	0.2380(4)	0.0944(3)	0.047(2)
N5A	-0.1635(6)	0.4509(4)	-0.0674(3)	0.061(3)
N6A	-0.2148(4)	0.5647(4)	-0.0866(3)	0.041(2)
C1A	-0.0690(4)	0.4284(4)	0.2522(3)	0.0192(17)
C2A	-0.1350(4)	0.4833(4)	0.2492(3)	0.0180(17)
C3A	-0.1056(4)	0.5632(3)	0.2433(3)	0.0184(17)
C4A	-0.1708(4)	0.6195(3)	0.2494(3)	0.0198(17)
C5A	0.0993(4)	0.4703(4)	0.1106(3)	0.0244(19)

C7A	-0.1812(4)	0.5164(4)	-0.0459(3)	0.031(2)
-----	------------	-----------	------------	----------

表 2—2—4 TUDLTC 晶体的键长和键角

Cd1A-S1A	2.576(2)	Cd1A-S2A	2.6064(19)
Cd1A-S3A	2.541(2)	Cd1A-O1A	2.275(4)
Cd1A-O3A	2.478(5)	Cd1A-O4A	2.741(5)
S1A-Cd1A-S2A	107.35(7)	S1A-Cd1A-S3A	103.33(8)
S1A-Cd1A-O1A	88.60(14)	S1A-Cd1A-O3A	154.40(12)
S1A-Cd1A-O4A	100.17(12)	S2A-Cd1A-S3A	100.00(7)
S2A-Cd1A-O1A	96.98(14)	S2A-Cd1A-O3A	88.88(11)
S2A-Cd1A-O4A	151.10(11)	S3A-Cd1A-O1A	155.18(14)
S3A-Cd1A-O3A	92.82(11)	S3A-Cd1A-O4A	81.74(11)
O1A-Cd1A-O3A	69.46(17)	O1A-Cd1A-O4A	74.69(17)
O3A-Cd1A-O4A	62.23(14)		

$a = 1/2+x, 1/2+y, z$ $b = -1/2+x, 1/2+y, z$ $c = 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$
 $d = x, 1-y, 1/2+z$ $e = -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$ $h = 1+x, y, z$
 $i = 1/2+x, 1/2+y, z$ $j = x, 1-y, -1/2+z$ $k = 1/2+x, -1/2+y, z$
 $n = 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$ $q = 1+x, 1-y, -1/2+z$ $s = -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$
 $u = -1/2+x, -1/2+y, z$ $w = -1+x, y, z$ $x = -1/2+x, -1/2+y, z$
 $* = -1+x, 1-y, 1/2+z$

2.3 GMECMTC 和 TUDLTC 晶体的结构描述和讨论

两晶体的结构图形见 2.3.1—2.3.4

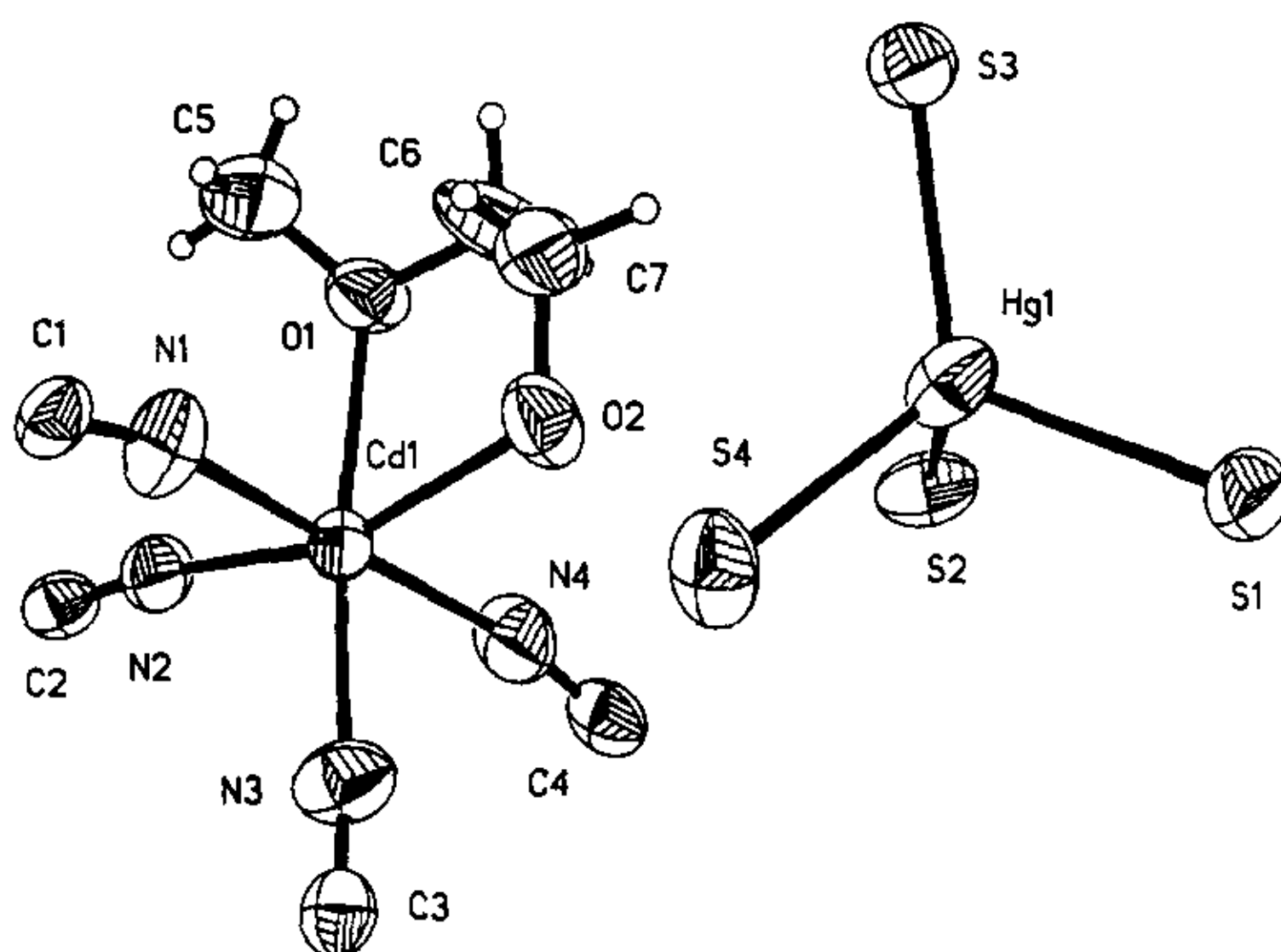


图 2.3.1 GMECMTC 晶体的分子构型图

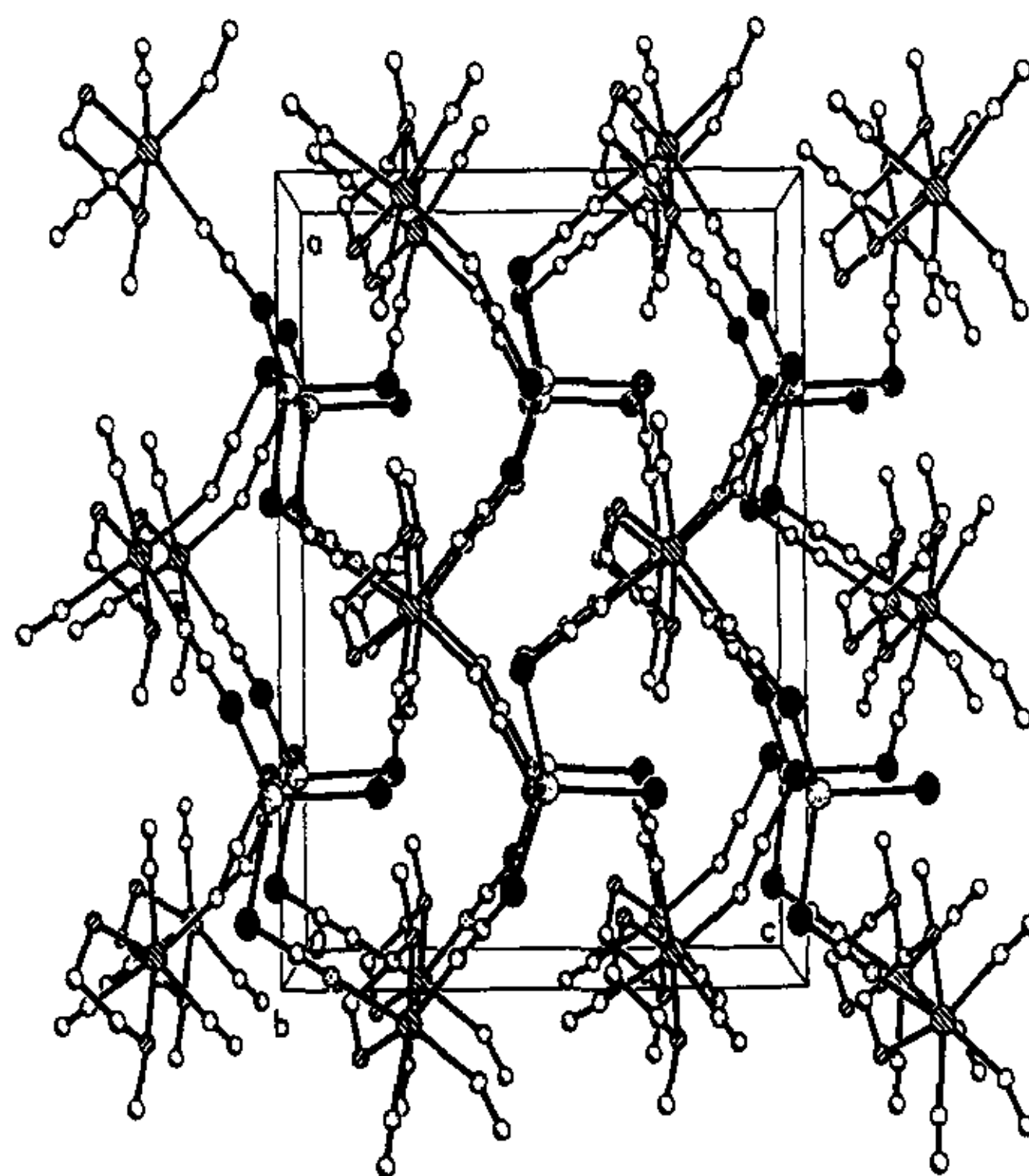


图 2.3.2 GMECMTC 晶体结构沿 c 轴投影图

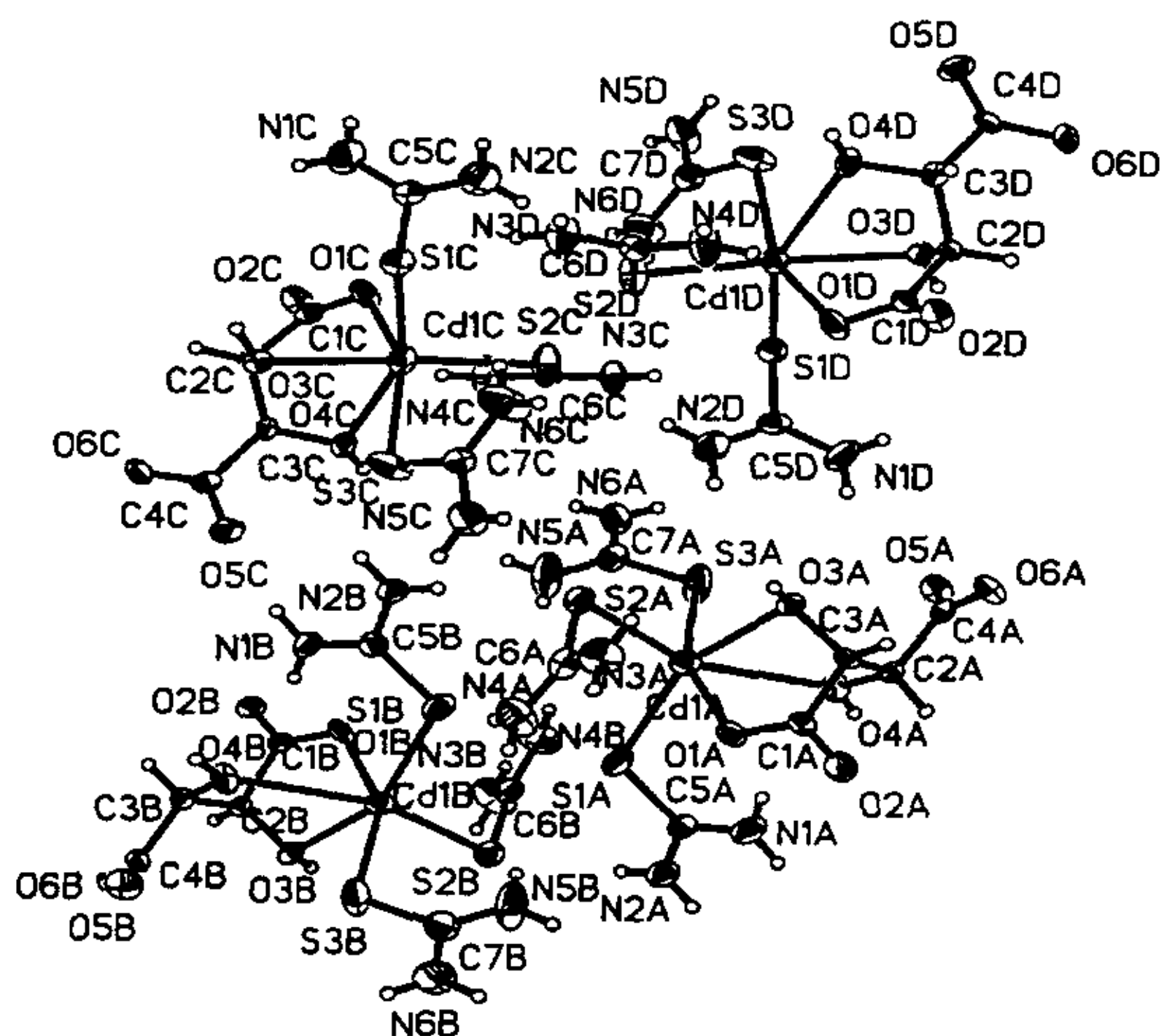


图 2-3 TUDLTC 晶体的分子构型图

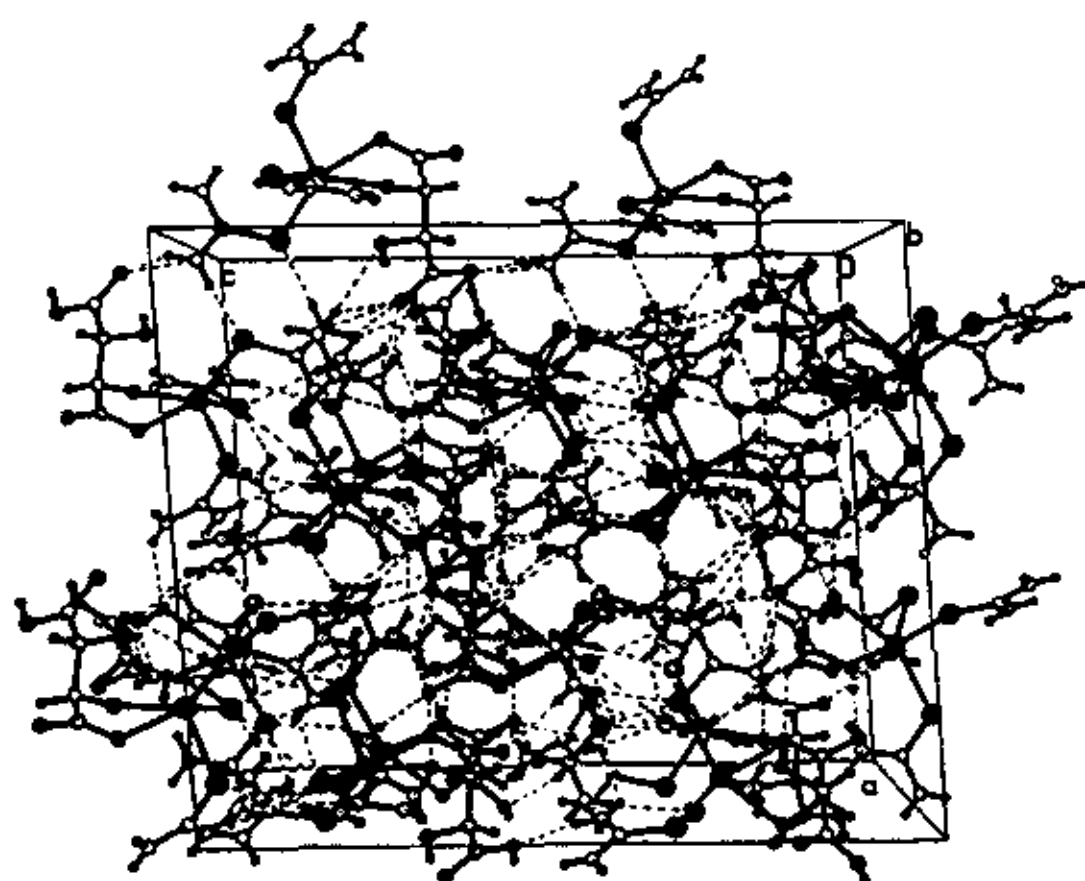


图 2-4 TUDLTC 晶体结构沿 c 轴投影图

在 GMECMTC 的晶体结构中，每个单胞中包含四个分子。从 GMECMTC 晶体的分子构型图中可看出，金属 Cd 离子属于六配位。有来自硫氰酸根的四个 N 原子和来自乙二醇一甲醚的两个 O 原子。从键角数据中，我们可看到有一个 N—Cd—N 键近乎是直线 (173.1°) 这是由于乙二醇一甲醚与镉原子键合引起的，使在 CMTC 晶体中的 CdN_4 四面体变成了 CdN_4O_2 八面体。Hg 与其配位的四个 S 原子依然保持四面体形状，但是比 CMTC 中的 HgS_4 四面体发生了更大的畸变[1]。从键长和键角上就很清楚的看到这一点。CMTC 中的 Hg-S 的键长都为 $2.574(2)\text{\AA}$ ，而 GMECMTC 中的四个 Hg-S 键各不相同，说明 Hg 已经不处于四面体的中心位置。S—Hg—S 的键角在理想的四面体中应为 109° ，但在 GMECMTC 晶体中其键角有三个依然保持与四面体相差不大的角度，而有一个键角已变为 98° 。分子中硫氰酸根作为一个双齿配体发挥了桥联作用，通过 N—Cd 键与 S—Hg 键将两金属原子 Hg、Cd 联系起来，且分别以 Hg、Cd 为核形成 HgS_4 配位四面体和 CdN_4O_2 配位八面体，Cd-N-C-S 的排列基本在一条直线上，而 Hg-S-C-N 则有一定的角度，这样以—Cd-N=C=S—Hg—为链在空间形成无限的三维网络结构。而且由于—S=C=N—的桥联作用，使得 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键长比一般的碳氮三键短， $\text{S}=\text{C}$ 则较正常的硫碳双键长，从而导致了两个配位体的畸变。

在结构中 Cd 与乙二醇一甲醚构成一个五元杂环，正是这个五元杂环使得整个晶体的共面性差，导致了 GMECMTC 晶体的非线性效应略微小于 CMTC 晶体，同时使其光谱性能得到改善。后面将有进一步的讨论。

从晶体结构图 2-4 中可以看出相邻的酒石酸镉硫脲晶体分子是通过氢键紧密地结合在一起。中心镉离子是六配位的形式，它与来自一个酒石酸中的三个氧和三个硫脲中的硫配位。在分子中，酒石酸根以双齿配体的形式与镉离子成键形成一五元杂环，同时镉离子与它周围配位的

离子形成了一个扭曲的多面体。从键长和键角数据上,我们可知 C—C 键键长为 1.432Å 而 C—O 键的键长为: 1.242Å 都比 dl 酒石酸尿(UDLT) 的相应键的键长长一些。C—C—O 键和 O—C—C 键的键角分别为: 110.9°, 119.2° 比 UDLT 中的键角短。扭拉角 C—C—C—C 是 172° 稍微畸变一点[2]。虽然硫脲与镉配位但却未引起硫脲的键长和键角的大 的变化。由于 C=N 和 C=S 的双键的作用使得晶体的硬度较大。有可能是五元杂环和扭曲的多面体造成了 TUDLTC 具有较大非线性效应的原因。

参考文献:

- [1]钟镇武硕士论文
- [2]孟凡青硕士论文

第三章 晶体的生长

本章讲述了这两种晶体的原料合成和单晶生长的系列过程，并且对合成的原料进行了精度分析和 X 物相分析。讨论了溶剂体系和不同 PH 值条件下对 GMECMTC 晶体结晶行为的影响。

3.1 GMECMTC 金属配合物原料合成与晶体生长

3.1.1 GMECMTC 晶体的原料合成

要想得到 GMECMTC 晶体，首先要合成 CMTC 原料。所需试剂为：

试剂名称	化学式	厂家	纯度
硝酸镉	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	北京朝阳西会化工厂	分析纯
硫氰酸钾	KSCN	天津市耀华化工厂	分析纯
硝酸汞	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	汕头市光体化学长	分析纯
乙二醇一甲醚	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	苏州正兴化工研究所	分析纯
丙酮	CH_3COCH_3	齐鲁石化公司研究院试剂长	分析纯

溶剂水用的是二次蒸馏水，其电导率为： $2.5 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ 。天津天达净化材料精细化工厂生产的活性炭。

制备 CMTC 的反应方程式为：



或者用硫氰酸钠代替上式中的硫氰酸钾也可以得到 CMTC 的粗产物。三种反应物的配比基本按化学计量比，实际操作中我们总是使 KSCN 稍微过量，以使反应充分反应。为了得到高纯度的原料，正如上表所示都用的是分析纯的试剂。但是这依然达不到我们的要求，反应的产物往往带有黄色或者黑色，这主要是在反应的过程中有少量的硫化汞产生以及汞的轻微分解引起的，因此仍需对原料进行提纯。反应沉淀过滤出来并且

在红外灯下烘干,把烘干的 CMTC 粗产物溶解到水和丙酮的混合溶剂中(一般是水:丙酮=1:3)。1000 毫升的这样混合溶剂能溶解 CMTC 300 克—400 克之间的产物。然后把溶液放置 40℃ 的烘箱中进行蒸发,得到缓慢结晶的高纯度的 CMTC。

下一步进行 GMECMTC 的溶液配制和单晶生长。配制蒸馏水和乙二醇一甲醚不同比例的溶液(总的体积是 100ml),把 CMTC 溶解到 42℃ 不同比例的蒸馏水和乙二醇一甲醚的混合溶液中达到饱和,缓慢降温即可析出透亮的单晶,滤出干燥即可。为了确定不同比例的溶液中析出的透明晶体是属于同一种物质,我们将不同比例的产物进行了如下的分析。

3.1.2 晶体成分分析

为了确定我们得到的晶体是纯的 GMECMTC 而没有其它的相和杂质混在其中,我们通过下列几种手段进行了分析。

一、元素分析

元素分析是在美国 Perkin-Elmer 公司的 240 型元素分析仪上测试的,主要是来测定化合物中碳氢氮的含量来初步确定该化合物的组成。下表为测试结果

表 3—1 GMECMTC 的元素分析表(分子量为: 621.4)

元素 (%)	实验值%	理论值%
C	13.4	13.52
H	0.9	1.3
N	9	9.01

不考虑测量系统误差引起的微小差异理论计算和实验结果相比较,其各成分含量是一致的。理论值是按 CMTC 晶体和 GME 为 1:1(摩尔比)得到的。由此可初步断定一个 CMTC 与一个 GME 配位体配位,化合物的分子组成是 $\text{CdHgS}_4\text{C}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_8$ 。而在配制的 1:1(体积比)溶液中并未按此

比例来溶解 CMTC, CMTC 的量要少于乙二醇一甲醚的量 (按摩尔比), 可见乙二醇一甲醚不仅仅是一种配体, 它还作为 GMECMTC 的溶剂。

二、X 射线物相分析

晶体组成鉴定的另一方法就是 X 射线粉末衍射, 它可以初步确定化合物晶体结构 (包括晶系、晶胞参数等), 它能非常客观地反应化合物的实际组成, 不带有任何人为因素, 并且可以测定化合物中可能含有的杂质及其含量。

虽然通过元素分析我们知道其化学组成, 为了进一步地证实是否有新相产生, 我们做了单晶粉末 X 射线粉末衍射图。实验仪器: 日本 D/Max- γ A 型 X 射线衍射仪; 管压: 40KV, 管流: 50mA, 靶材: Cu, 散射狭缝: 1° C, 发散狭缝: 1° C, 接收狭缝: 0.15mm。

取自发结晶得到的晶形良好的透明单晶, 研磨之后做粉末衍射, 得到如下谱图 3-1:

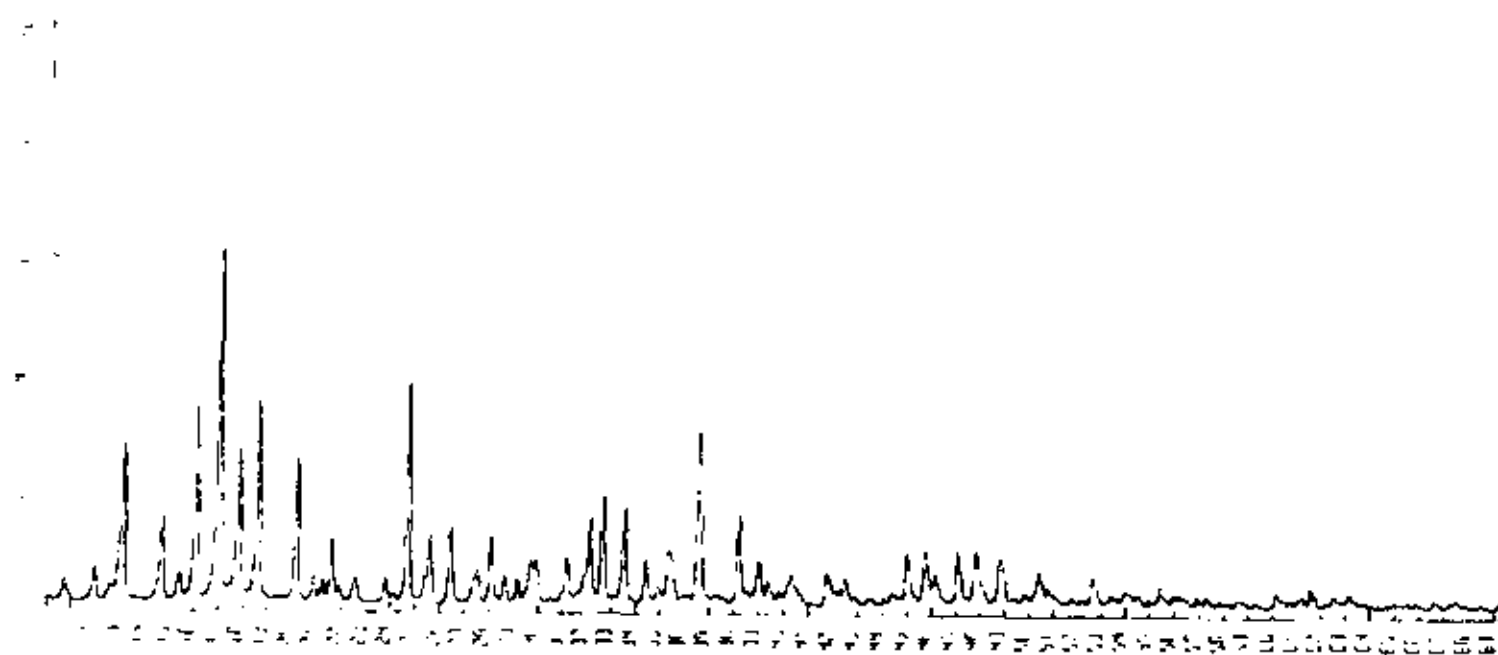


图 3-1 GMECMTC 单晶的 X 射线衍射粉末图

把衍射数据处理列与表 3-2 中。表中相对强度(I/I₁)值以谱图最强线的强

度值定为 1 0 0 计算得到。目前, GMECMTC 晶体还没有标准的粉末衍射卡, 所以无法进行对比。

表 3-2GMECMTC 晶体的粉末衍射数据

GMECMTC 晶体粉末							
No.	2θ	dA	I/I ₁	No.	2θ	dA	I/I ₁
1	10.762	8.213	10	13	25.607	3.477	22
2	11.954	7.395	12	14	26.469	3.364	26
3	13.105	6.745	45	15	28.122	3.170	23
4	14.686	6.028	25	16	32.108	2.785	28
5	15.409	5.742	12	17	32.667	2.739	35
6	16.110	5.498	56	18	33.525	2.671	32
7	17.004	5.210	100	19	36.601	2.453	54
8	17.806	4.977	45	20	38.212	2.352	28
9	18.615	4.764	59	21	45.775	1.980	18
10	20.172	4.398	46	22	47.867	1.899	19
11	21.620	4.107	9	23	50.422	1.808	15
12	24.729	3.597	68				

从上表中我们可以看到粉末衍射数据与 CMTC[1]的不同, 这说明了我們得到一种区别于 CMTC 的新物质。我們根据粉末衍射图的指标化程序及晶体的单胞参数, 计算了可能具有的衍射指标的面间距 d 值, 结果与得到的谱图数据吻合较好。下面就是对 GMECMTC 晶体单晶的粉末衍射图的计算分析。

GMECMTC 晶体属于正交晶系, 正交晶系某晶面族平面间距与晶胞参数及衍射指标 hkl 的关系为:

$$(d_{hkl})^{-2}=h^2a^{-2}+k^2b^{-2}+l^2c^{-2} \quad (1)$$

由布拉格方程 $2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$ 得到各衍射的布拉格角与 hkl 的关系:

$$\sin^2 \theta = \lambda^2 / 4 [h^2 a^{-2} + k^2 b^{-2} + l^2 c^{-2}] \quad (2)$$

由此可见各衍射线的布拉格角只与 h^2, k^2 及 l^2 有关, 而正交晶系的消光规律为:

$$0kl \quad l=2n$$

$$h0l \quad h=2n$$

$$h00 \quad h=2n$$

$$00l \quad l=2n。$$

根据可能出现的衍射指标有 (1) 式计算得对应的 d 值, 式中 a, b, c 为已知晶胞参数值:

$$a=16.4310 \text{ \AA}, b=7.3794 \text{ \AA}, c=13.4711 \text{ \AA}。$$

由于计算比较繁琐我们借助于计算机得到结果列于表 3-3 中

表 3-3 GMECMTC 指标化计算结果

物理量	H	k	L	d
1	0	1	0	7.3794
2	1	1	0	6.73166
3	1	1	1	6.02168
4	2	0	0	8.21550
	0	2	0	3.6897
	0	0	2	6.73555
5	2	1	0	5.48990
	0	1	2	4.97483
	1	2	0	3.60005
8	2	0	2	5.20874
	2	2	0	3.36583
	0	2	2	3.23598

9	2	1	2	4.25544
	2	2	1	3.26545
	1	2	2	3.17499
	0	3	0	2.4598
10	3	1	0	4.39801
	1	3	0	2.43269
11	3	1	1	4.18084
	1	1	3	3.73555
	1	3	1	2.39397
13	2	3	0	2.35644
	2	0	3	3.94022
	0	3	2	2.31054
	3	2	0	3.06009
14	2	3	1	2.32120
16	0	4	0	1.84485
	0	0	4	3.36777
	4	0	0	4.10775
17	1	4	0	1.83333
	0	4	1	3.06379
	4	1	0	3.58915

由于数据太多仅列出以上这些数据。从上表数据可看出，谱图中的数据基本上可以找到相应的指标。因此，可以证实我们制备的 GMECMTC 为纯物质。

3.1.3 GMECMTC 晶体的生长

3.1.3.1 溶解度曲线的测定

为了准确得到适合 GMECMTC 晶体生长的溶液，我们用重量法做了晶体在纯水中的溶解度，并把实验点输入计算机中，用最小二乘法处理，

拟出 GMECMTC 晶体的溶解度曲线。如图 2 所示：拟和公式为：

$$S=a+b*t+c*t^2 \quad \text{其中, } a=59.675; b=-3.801; c=0.077$$

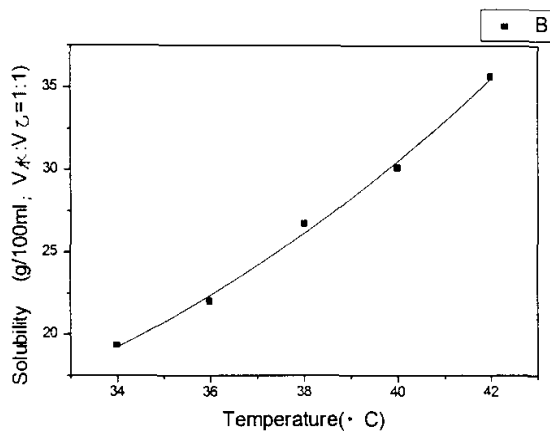


Fig.3—2 GMECMTC 晶体的溶解度曲线

表 3—4 GMECMTC 的溶解度

温度/度	34	36	38	40	42
溶解度/克	19.3	22	26.7	30.1	35.6

由上面的溶解度曲线图和溶解度数据可见 GMECMTC 晶体具有较大的溶解度和温度系数，而且有一定的温度区间，采用降温法生长比较理想。

3.1.3.2 显微结晶在 GMECMTC 晶体成核和结晶的研究

显微结晶术是我们研究晶体成核及其结晶习性的一个行之有效的方法[2]。尽管在显微镜下观察到的晶体尺寸很小，但它却真实地反映了晶体的结晶习性和宏观晶体的各种信息。正确地适用这种方法，能够帮助

我们初步了解晶体的结晶习性，为以后单晶的培养提供许多宝贵的信息。

一、溶剂不同配比(体积比)对晶形的影响

从显微结晶照片图 3-3 上可看出，在乙二醇一甲醚与纯水比为 1: 1 的溶剂体系中，结晶的晶形大而且完整，有很少的聚晶。

表 3-5 不同的溶剂配比下 GMECMTC 的显微结晶观察

溶液不同配比 $V_{\text{水}}: V_{\text{L}}(V_{\text{总}}=100\text{ml})$	溶液 PH 值	显微结晶
1: 1	4.0	晶形大而且完整，有一定的厚度少聚晶
1: 2	4.0	晶形完整稍小，少聚晶
1: 3	4.0	晶形不完整，变成薄片
1: 5	4.0	无单晶，多聚晶
2: 1	4.0	沿 b 方向增大，有聚晶
3: 1	4.0	成长条性，无完整外形
5: 1	4.0	颗粒状

由显微结晶可看出，一般溶液配比为 1:1 和 1:2 的较好，实际在这两种溶剂配比中生长出的大单晶相比较而言，前一种配比长出的晶体要比后一种配比的晶形完整。因此在生长晶体是采用溶剂比为：1:1。

二、PH 值对晶体的结晶的影响

在 GMECMTC 水溶液中，存在多种成分，当 PH 值变化时，不仅影响溶液中各种离子的平衡、生长基元的组态与数目，同时，还影响到晶体的生长过程，同时由于原料中含有硫元素，容易和汞离子水解形成硫化汞黑色沉淀从而使晶体赋色影响其透光波段及透过率。因此，必须向

溶液中加入一定量的酸调解其 PH 值，来抑制其水解。

分别取 GMECMTC 溶液 100ml，放入不同的烧杯，标号为 1#—4#，然后分别滴入不同量的盐酸调解其 PH 值分别为：4.5；3.5；3；2。从图 3—4 中可看出当 PH 值大于 3.0 时，其结晶具有较好的外形。当溶液的 PH 值逐渐变小时，溶液会由无色逐渐变黑。这主要是化合物分解产生 HgS 所致。而且结晶由 c 轴向 b 轴拉长，从长条形逐渐变成四方形。随着 PH 值的变小，结晶时出现大量的聚晶，晶粒逐渐变小。显微结晶照片如图 3-4



a



b



c



d



e



f



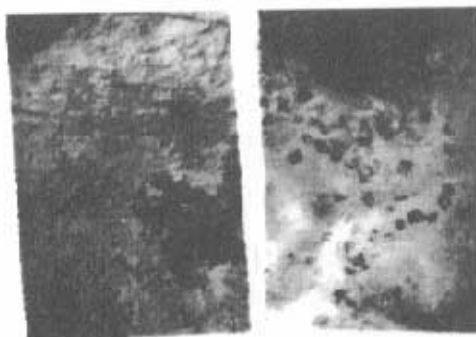
g

图 3-3GMECMTC 在不同的溶剂配比下的显微结晶($V_{水}: V_{\text{乙}}$) a、5:1
b、3:1 c、2:1 d、1:1 e、1:2 f、1:3 g、1:5



a

b



d

c

图 3-4GMECMTC 在不同的 PH 值条件下的显微结晶: a、PH=4.5 b、
PH=3.5 c、PH=3 d、PH=2

三、温度对晶体生长的影响

如果把 GMECMTC 的饱和溶液长时间的放置于高温环境中，容器的底部和容器壁上有一层黑色的沉淀。尤其是温度高于 50°C 要比低于这个温度出现黑色沉淀的速度快得多。因此我们生长晶体时应把温度控制在 50°C 以下，以防止晶体表面吸附黑色沉淀影响晶体的质量。

四、杂质对自发结晶的影响

溶液的纯度对结晶的影响不可忽略，当溶液中有杂质存在时，对结晶的速度、形状和质量都有影响。当杂质进入晶体后，便使结晶不规则，易成簇。因此在长晶体时，尽量避免杂质的影响。可以通过对乙二醇二甲醚的再蒸馏和 CMTC 的重结晶以及二次水的重蒸来提高溶液的纯度。再有可用活性炭吸附溶液的着色，使溶液透明无色，提高生长晶体的质量。

五、大单晶的生长

由以上的显微结晶的分析结果可知：溶剂的不同对比对晶体的晶形影响是很大的，因此不适用于蒸发法来生长此晶体。而且溶解度的测定和结果也为我们采用降温法生长晶体提供了理论基础。因为降温法适用于溶解度和温度系数都较大的物质，并需要一定的温度区间。我们的晶体恰好满足这些条件。降温法是利用物质较大的正溶解温度系数，在晶体生长过程中逐渐降低温度，使析出的溶质不断在晶体上生长。我们采用 FP21 控温的水浴育晶装置来生长晶体。这种控温装置是可编程温度控制器，实现控温精度至 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 并不困难，这对培养高完整性单晶十分有利。由于液面的蒸发及水蒸气的冷凝作用，会导致液面的过饱和度较大，聚成大量结晶，影响晶体的生长过程。故应控制溶液的液面稍微高于水

浴的液面，使溶液的上下能够由于温度梯度的不同而产生对流。

根据显微结晶的结果，配置溶剂比为： $V_{\text{水}}:V_{\text{L}}=1:1$ ；调解溶液的 PH 值在 4 左右；最高温度控制在 50°C 以下。由于晶体的溶解度较大，一般情况 800ml 的溶液，生长厘米级的晶体所需要的周期为一星期，a, b, c 轴的生长速率为：1: 2: 6。比一般的晶体的周期要短得多。这是此晶体的主要优点之一。

但是在具有这些优点的同时随之带来了一些相应的缺点。比如生长迅速就会在晶体的生长的过程中容易产生母液包藏、包裹体、云层、晶面花纹等缺陷，这样晶体的应力相应就会增大，温度稍有波动晶体就会开裂，给以后的晶体加工和测试带来相当大的困难。因此，怎样控制好晶体的生长速度是我们解决生长优质大单晶的首选问题。而影响晶体生长速度的因素有很多。其中介质的运动对晶体生长速度有显著的作用，这种作用往往由和过饱和度联系在一起[3]。因此，控制过饱和度是控制溶液晶体生长速度和质量的关键。当然，同样不能忽视溶液的 PH 值及纯度生长优质大单晶的关键。图 3-5 和 3-6 分别是在晶体中的包裹体和开裂的照片。

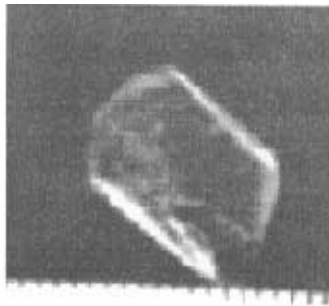


图 3-5 GMECMTC 晶体的包裹体照片



图 3-6 GMECMTC 晶体的开裂照片

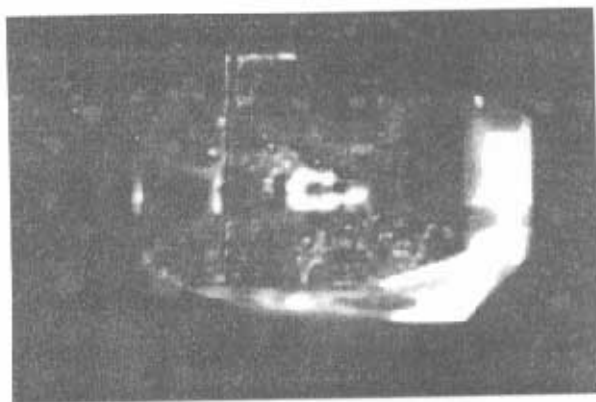


图 3-7 生长的优质大单晶

3.2 TUDLTC 晶体溶液的配制和晶体的生长

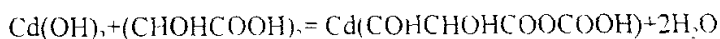
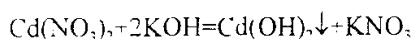
3.2.1 TUDLTC 晶体原料的合成

试剂名称	化学式	厂家	纯度
氢氧化钾	KOH	济南凯特精细化工有限公司	分析纯
酒石酸	$(\text{CHOHCOOH})_2$	北京化工厂	分析纯
氧化镉	CdO	北京工厂	分析纯
硫脲	NH_2CSNH_2	北京化工厂	分析纯

原料的合成：第一步合成酒石酸镉。酒石酸镉的合成可以从两种途径得到。第一种是氧化镉与酒石酸直接反应生成酒石酸镉，其反应摩尔比是 1:1。但是在实际过程中酒石酸要多于氧化镉，以便后者能充分反应。把所得的产物与硫脲以摩尔比 1:3 混合加入适量的水，加热使其充分反应并慢慢溶解。当白色沉淀全部溶解时停止加热。然后，过滤掉红色沉淀即氧化镉。因在该方法中要使氧化镉充分反应是很困难的，通常很难获得化学计量比的酒石酸镉溶液。所以对下面的反应在计量比上产生影响。其反应方程式为：



为了避免上述问题我们采用第二种方法：将硝酸镉与氢氧化钾按 1:2 摩尔比进行反应，将白色沉淀进行抽滤，反复洗涤，并使之与等摩尔的酒石酸溶液反应。反应方程式为：



然后把所得酒石酸镉溶液及沉淀加热至 $\sim 40^\circ \text{C}$ ，慢慢在不断搅拌下加入硫脲使酒石酸镉与硫脲的摩尔比为 1:3。将该溶液用降温法或蒸发法通过自发成核可以得到 $\Phi 2 \times 10 \text{mm}$ 的小单晶。我们将自发结晶的小单晶进行了产物分析。

3.2.2 TLDLTC 的晶体生长

3.2.2.1 溶解度的测定

由于此晶体在母液中的溶解度并不很大，而且在纯水中的溶解度更小。因此我们采用在母液中生长晶体。由于母液中的成分要比纯水中的复杂的多，用简单易行的重量法会造成很大的误差，用比较精确的纹影法测定了其在母液中的溶解度[4]。图 3-8 是纹影法的装置图：

- 1.氦氖激光器；2.准直扩束镜；3.温度计；4.晶体；5.电磁搅拌器；6.
成象透镜；7.带锐边的遮光屏；8.观察屏

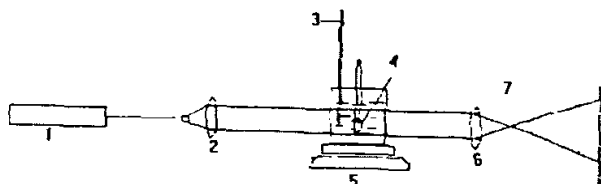


Fig 3-8

晶体磨制成楔形置于测量槽中，成象透镜将晶体成象透镜将晶体成象在屏幕上，调节遮光屏的边使其挡住直射光，在屏上即可观察到晶体的清晰轮廓一纹影像。当溶液不在饱和状态时，晶体附近存在不均匀的扩散层，它的像可以在屏幕上清楚地显示出来。扩散层的像在溶液为不饱和时出现在晶体像的一侧，当溶液为过饱和时，出现于另一侧，溶液到达饱和状态时，扩散层消失。测定时，不断搅拌溶液，调整温度，当屏幕上扩散层消失时，溶液温度即为该溶液的饱和温度。我们用此法测定了 TUDLTC 的溶解度，并把实验点输入计算机中，用最小二乘法处理，拟出 GMECMTC 晶体的溶解度曲线。如图 2 所示：拟和公式为：

$$S = a + b \cdot t + c \cdot t^2 \quad \text{其中, } a=9.806; b=-0.382 \quad c=0.00936$$

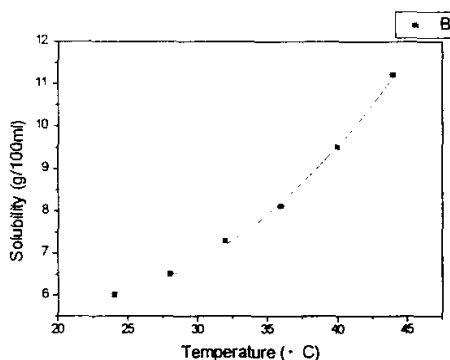


Fig.3-9 TUDLTC 晶体在母液中的溶解度曲线

3.2.2.2 物性分析:

为了验证我们所合成的是纯净物质进行了必要的物性分析。

一、元素分析:

表 3-6 TUDLTC 的元素分析(分子量为: 488.88)

元素 (%)	实验值%	理论值%
C	17.53	17.18
H	3.05	3.3
N	17.51	17.18

从元素分析表明: 物质的 C、H、N 的含量的实验值和测量值基本一致, 理论值是根据酒石酸镉与硫脲比为: 1:3 计算的。说明实验结果和理论结果是一致的, 可以确定此物质的分子组成为: $\text{Cd}(\text{COHCHOHCOO}(\text{COOH})_3\text{CSN}_2\text{H}_4$

二、X-射线衍射物象分析

本实验是在日本 D/Max- γ A 型 X 射线衍射仪; 管压: 40KV, 管流: 50mA, 靶材: Cu, 散射狭缝: 1°C , 发散狭缝: 1°C , 接收狭缝: 0.15mm。实验原料取通过自发结品的透明单晶研磨成粉末。谱图如 3-10:

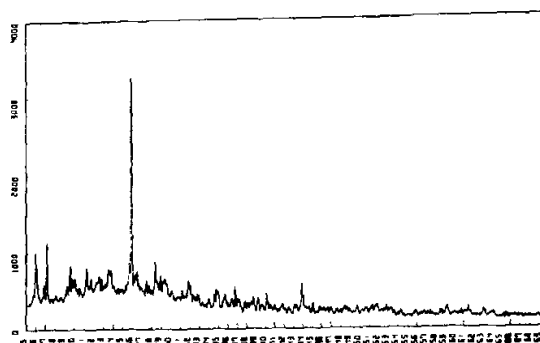


Fig. 3-10 TUDLTC 的 X-射线衍射谱图

我们把得到的数据列于下表。表中的相对强度值分别以谱图最强线的强度值定为 100 计算得到的。由于此晶体是新晶体没有标准的粉末衍射数据来参考

Table3-7: X-ray powder diffraction data of TUDLTC crystal

θ	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	HKL	I_{obs}
16.086	5.506	5.498	-222	24
17.220	5.144	5.161	004	35
23.654	3.757	3.752	043	22
25.948	3.430	3.437	-315	100
26.505	3.360	3.361	-512	21
28.475	3.132	3.132	206	22
29.440	3.031	3.032	045	19
31.943	2.799	2.780	620	17
32.880	2.721	2.721	533	13
35.636	2.517	2.516	550	13
38.768	2.323	2.324	371	12
43.191	2.093	2.095	-716	9
43.915	2.059	2.058	283	18

由以上的物性分析可以断定我们结晶的物质是纯的物质。

下一步进行 TUDLTC 晶体的生长，其装置与 GMECMTC 晶体的相同我们在这里就不再赘述。用挑选过的透明的小晶体作籽晶，用降温法得到尺寸更大的单晶。，目前单晶尺寸可达： $6 \times 5 \times 10 \text{mm}^3$ 。由于溶解度系数不是很大，所以生长周期一般一个月左右。图 3-11 为我们生长的 TUDLTC 的单晶照片。

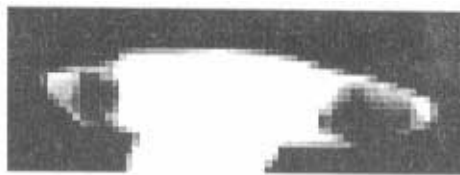


图 3—11 TUDLTC 晶体的单晶照片

参考文献

- [1] 钟镇武, 山东大学硕士论文
- [2] Cope, J. Am. Chem. Soc. 59, 2327. (1937)
- [3] 张克从等 编, 晶体生长科学与技术 (上, 下)
- [4] 刘有臣, 山东大学硕士研究生论文, 18(1992)

第四章 晶体的一般物理性质

在我们实验室工作的基础上，继报道性能优良的金属有机配合物 CMTC 和 ZCTC 之后，又发现了一种新的金属有机配合物乙二醇一甲醚硫氰酸镉汞(简称为：GMECMTC)。为了全面的探讨此晶体的性能及结构与性能之间的关系，我们进行了单晶的培养。做了晶体粉末的红外光谱并与 CMTC 进行对比和相关的分析，由于乙二醇一甲醚的键合引起原晶体 CMTC 的哪些性质变化，这些性质的变化趋向对探索材料的指导。同时进行了一个新的金属有机配合物材料硫脲酒石酸合镉(简称：TUDLTC)红外光谱分析和其它性质的研究。

4.1 红外光谱分析

红外光谱法是现代实验技术中应用较为广泛的方法之一。这种光谱学方法可以在一般反应条件下使用的特点，是其它一些在超高真空或极低温条件下才能检测的实验手段所不及的，因此，不但可以用于分子组成的分析和结构的研究，而且还可以用于动态的物理行为和化学反应行为的研究。我们在测量晶体的结构之前，首先用红外光谱对样品进行了分析。红外吸收光谱又称为分子振动转动光谱，它可以根据光谱中吸收峰的位置和形状来推断位置物结构，并可依照吸收峰的强度来测定混合物中各组分的含量。关于以硫氰酸根和异硫氰酸根为配体的络合物，对其结构和红外光谱的研究，前人已经做了不少工作并发现了一些规律性的东西[1-40]，可以帮助我们进行谱图分析，硫氰酸根基团通常以两种形式参加配位，一是用一端的 S 或 N 原子与金属键合，另一种是两端的 S，N 原子都参与配位，此时硫氢酸根基团作双齿配体，发挥了桥联的作用。通过识别硫氢酸根基团的三个特征吸收峰 (ν_{CN} , ν_{CS} , 和 δ_{SCN}) 以及对峰位位移的情况的分析，来确定络合物中各原子的配位情况。

我们利用美国 Nicolet 公司的 FT-IR 20SX 红外光谱仪得到, GMECMTC 样品做了溴化钾压片处理, 扫描范围为: $400-4000\text{cm}^{-1}$ 。所得谱图如图 4-1, 图 4-2 是 CMTC 的红外光谱图:

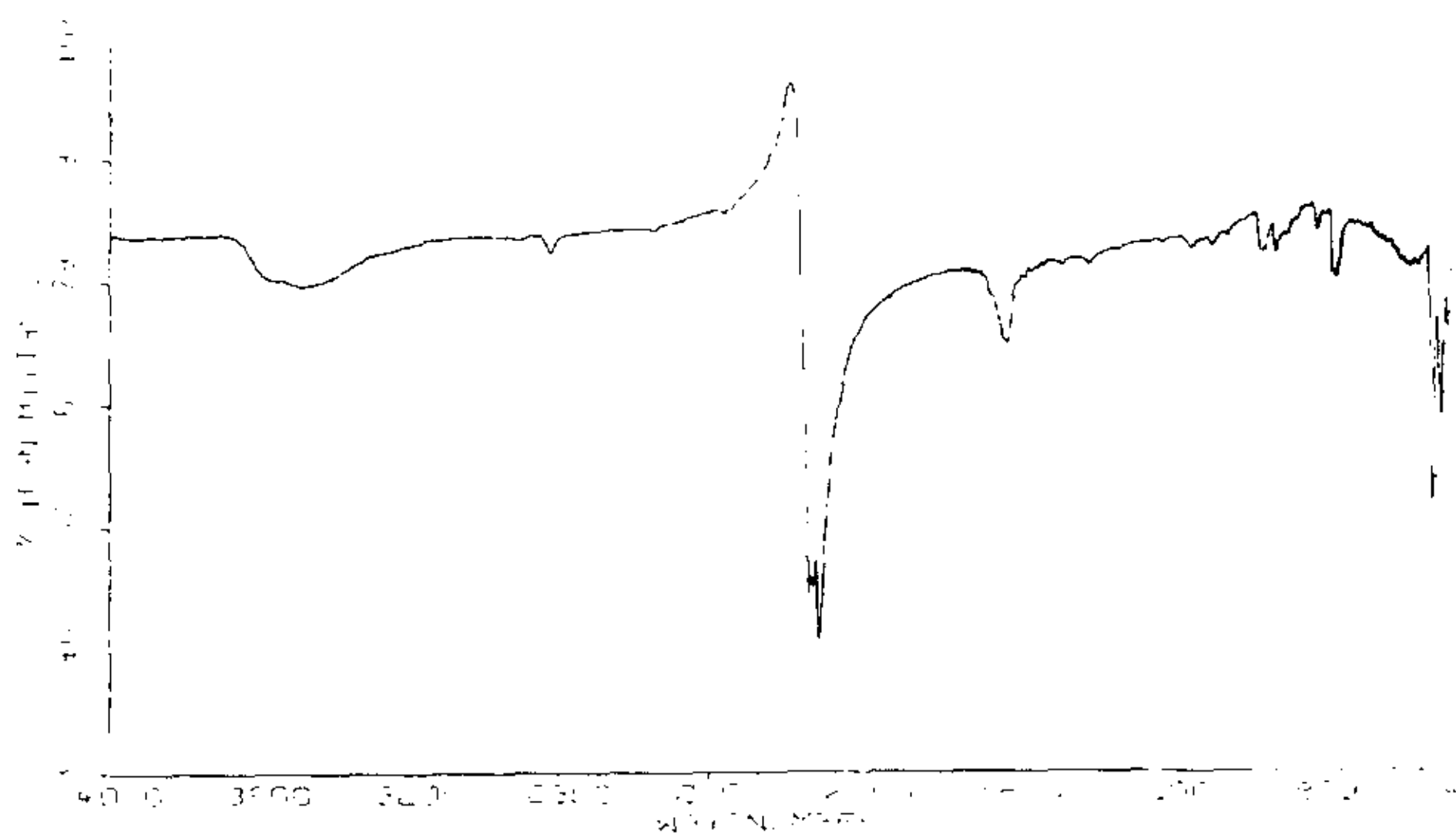
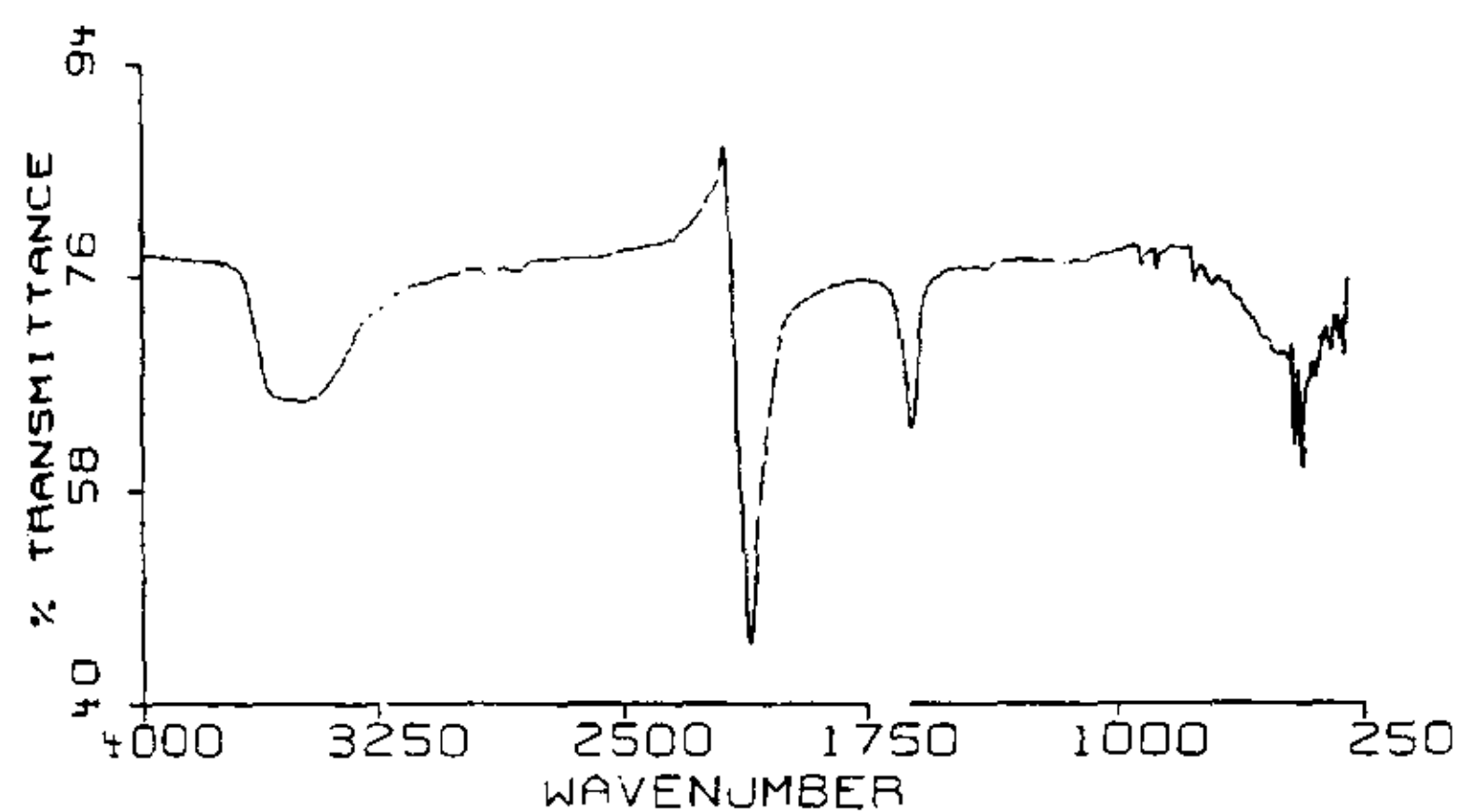


图 4-1 GMECMTC 晶体的红外光谱图



CMTC晶体的红外光谱图.

图 4-2 CMTC 的红外光谱图

同时与 CMTC 晶体的红外光谱图进行了比较[41], 观察和分析 CMTC 中加入 GME 这一配体后其红外光谱的变化。还选择了 NaSCN 的红外光谱一起进行对比分析, 是因为它是一个离子化合物, SCN 处于相对游离的自由环境中, 其它类型的配合物中, 各特征峰的位移程度通常可以参照 NaSCN 中的情况进行描述。

从 GMECMTC 的红外光谱图中我们知道, CN 伸缩振动出现在 2104.468cm^{-1} 而 ν_{CS} 在 714.911cm^{-1} 。SCN 的基频峰在 459.319cm^{-1} 和 434.696cm^{-1} , 倍频峰分别出现在 883.79cm^{-1} 和 916.694cm^{-1} 。在 2823.758cm^{-1} 处出现了一个小的吸收峰, 而 CMTC 晶体和 NaSCN 谱图中未观察到。这有可能是乙二醇一甲醚的特征峰 C—O—C 的伸缩振动。为了便于比较把 GMECMTC、CMTC 和 NaSCN 的红外光谱数据列于表 4-1:

表 4-1 红外光谱数据

振动类型	$\nu_{\text{CN}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{CS}}(\text{cm}^{-1})$	$\delta_{\text{SCN}}(\text{cm}^{-1})$	
			基频峰	倍频峰
NaSCN	2071(s)	755(m)	480(s)	958(m)
CMTC	2112(s)	761(vw)	463(m), 440(m))	未 标 出 (vw)
GMECMT C	2132.394(s)	714.911(w)	434.696(m) 459.319(m)	883.79(w), 916.694(w)

注: s-strong; m-medium; w-weak; vw-very weak.

分析表中的数据我们发现:

1). 与 NaSCN 相比 GMECMTC 晶体的 CN 键的伸缩振动高出 61.394cm^{-1} , 比 CMTC 晶体的 ν_{CN} 向高波数方向移动了 20.394cm^{-1} , 从 2112cm^{-1} 移至 2132.394cm^{-1} , 说明了 C=N 的力常数增大, CN 键的振动在

GMECMTC 中得到了加强, 其键长变短。也符合桥式基团的 CN 伸缩振动的频率高于端基的规律。

2). CMTC 晶体的 CS 键振动得到加强, 比 NaSCN 向高波数移了 6 cm^{-1} 。主要是桥式配位使电子云趋平均所导致。而这一吸收峰在 GMECMTC 晶体红外光谱中却向低波数移动至 714.911 cm^{-1} 。我们认为 GME 的键合引起 ν_{CN} 的振动增强, 从而使 C、N 间电子云密度增大, 基团中的电子分布更加不均匀。导致 C、S 间的电子云密度降低 ν_{CS} 振动减弱。C=S 键的键长增加, 趋于单键化。

3). 在 GMECMTC 晶体红外光谱中 δ_{SCN} 比表中另两种物质波数都低, 这可以由上两条的解释中看出。因为这两种振动模式力的方向不同, 引起伸缩振动的位移, 导致同一键的弯曲振动变得容易, 从而向低频移动。

谱图中在 3466 cm^{-1} 和 1605 cm^{-1} 附近出现了吸收峰, 这主要是溴化钾压片吸水引起的, 我们不予考虑。在 1455 cm^{-1} 附近有一些微弱的吸收峰, 是 δCH_2 和 δCH_3 的作用。

图 4-3, 4-4, 4-5 分别是酒石酸和酒石酸合镉、硫脲酒石酸合镉的红外光谱谱图。从图中可以很清楚的看出它们之间的区别。 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 在酒石酸中出现在 1741 cm^{-1} ; 而在 TUDLTC 中是 1626 cm^{-1} ; 在 DLTC 中是 1576 cm^{-1} 。TUDLTC 晶体比 DLT 兰移了 15 cm^{-1} , 比 DLTC 红移了 50 cm^{-1} 。可见由于硫脲的键合使 TUDLTC 中 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 振动减弱, 趋向于单键。在 TUDLTC 红外光谱中, 907 cm^{-1} 处的吸收峰是 O—H 的面外弯曲振动吸收峰。 1498 cm^{-1} 和 1391 cm^{-1} 等处的吸收峰是 $-\text{COO}^-$ 伸缩振动吸收带。 1300 cm^{-1} 处的吸收峰是 C—O 伸缩振动吸收峰移向高频的吸收峰。TUDLTC 和 DLTC 分别在 1498 cm^{-1} 和 1461 cm^{-1} 处有一极相似的吸收峰, 但在酒石酸中确未观察到, 这是由于镉的配位所引起的 C—O 键振动的变化。在 3399 和 3313 处出现的是 N—H 键的特征吸收峰, 这是硫脲的

进入酒石酸铜的特征。

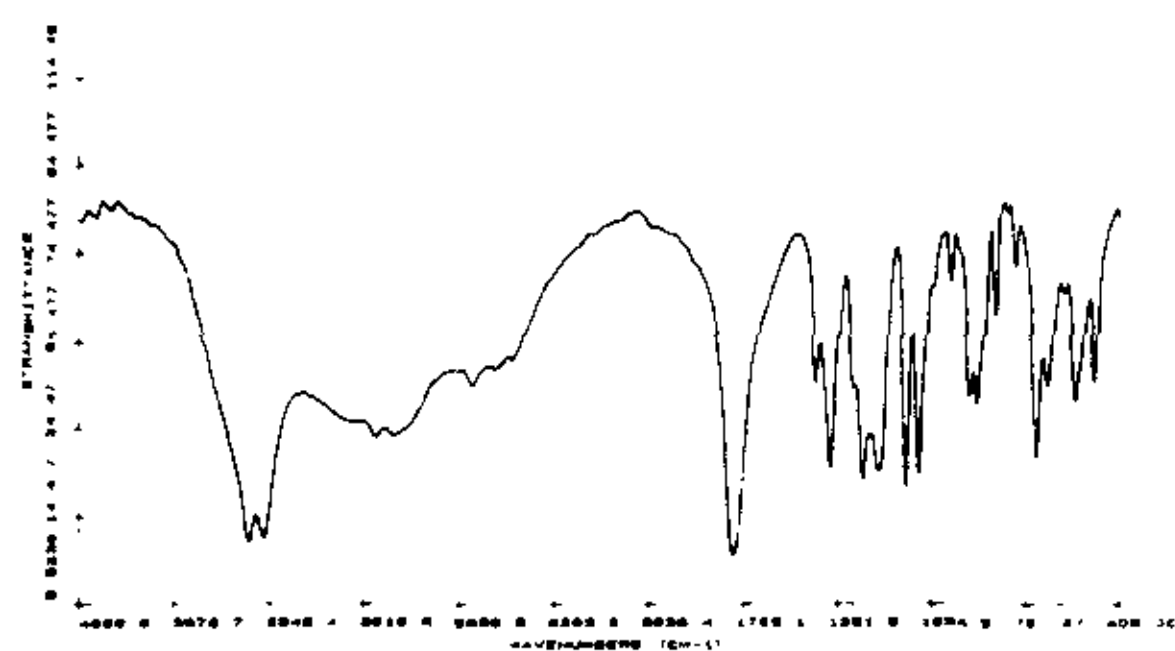


图 4-3DLT 的红外光谱图

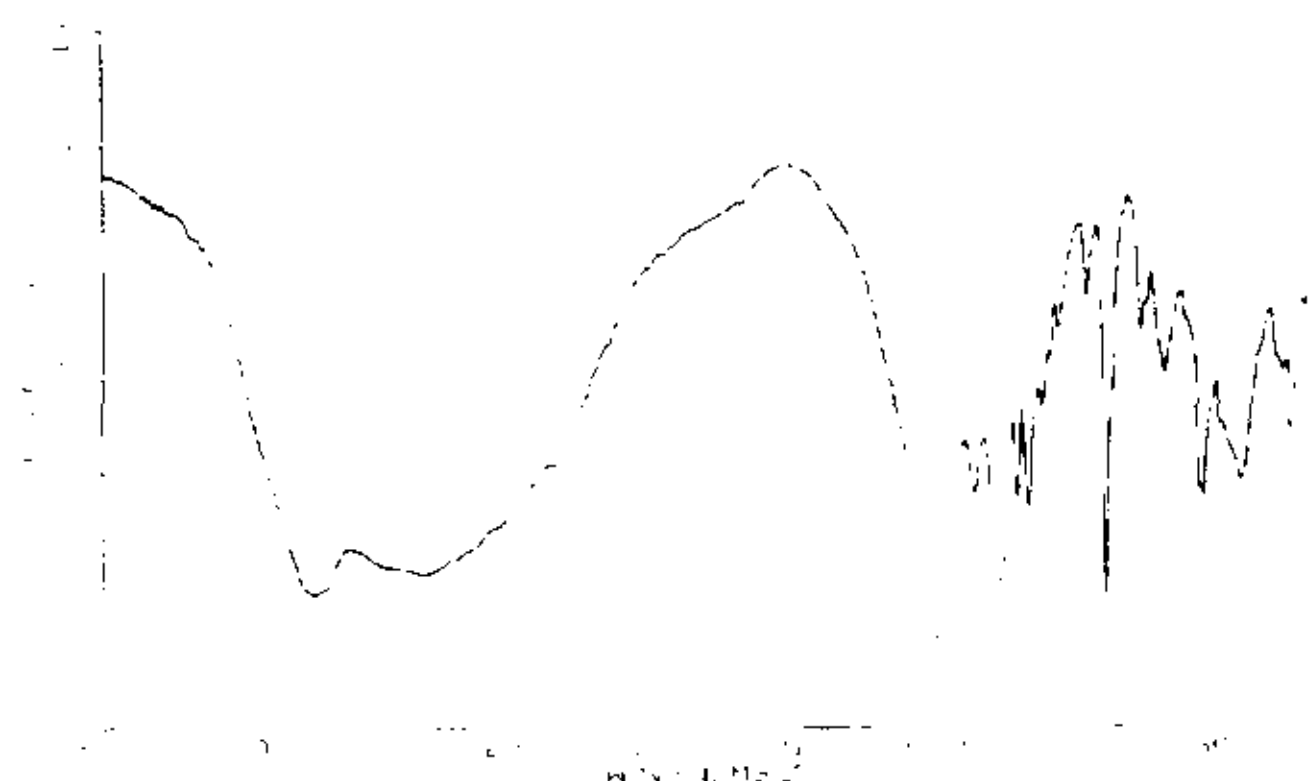


图 4-4 DLTC 的红外光谱图

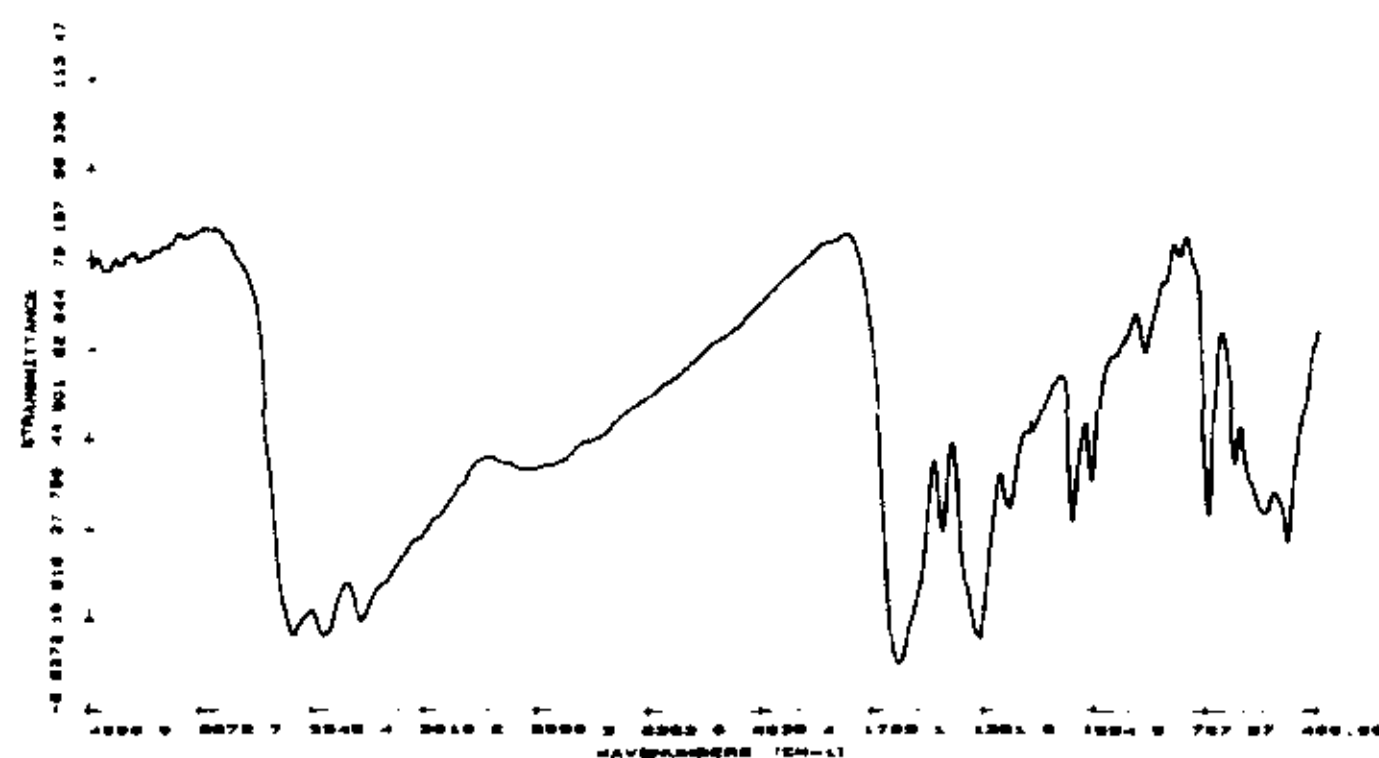


图 4-5 TUDLTC 的红外光谱图

Table-2 : The data of infrared spectra of TUDLTC

cm ⁻¹	Intensity*	Assignment
3399	s,b	N-H Stretch
3312	s	O-H Stretch
3200	s	O-H Stretch
1626	s,b	C=O Stretch
1391	s,b	C-O Stretch
1300	m	O-H Deformation
1152	m	C-O Deformation
1113	m	C-O Stretch
1056	w	C-S Stretch
907	w	O-H Deformation
713	m	O-C=O In Plane Bending
636	m	O-C=O In Plane Bending
482	m	C-C=O In Plane Bending

* s=strong; m=medium; b=broad

4.2 晶体的热学稳定性质

我们在 Perkin-Elmer 公司生产的 DSC-2C 型差示扫描量热计和

TGS-2 型热重分析仪在 50°C -580°C 的范围内对 GMECMTC 晶体和 TUDLTC 晶体进行了差热分析(DSC)和热重分析(TG), 以分析晶体的热稳定性。

GMECMTC 晶体的 TG 曲线如图 4-6 所示, 用氮气作保护气, 样品是 GMECMTC 单晶粉末重 WT: 6.9791mg, 升温速度为 20.00deg/min。

从 TG 曲线中可以看出, 样品从 108.3°C 开始失重, 从 98.14°C 到 210°C 重量变化了 12.88%, 这变化主要是乙二醇一甲醚从样品中分解出来所引起的, C、H、O 都分解随着保护气氮气跑掉只剩下 Cd、Hg、S、C、N。从 210°到 549°C 就是 CMTC 的分解, 样品的重量变化为 62.93%。

图 4-7 为 DSC 曲线, 样品重 15.87mg, 扫描速度为 10.00deg/min

由 DSC 曲线可知样品从 110°C 到 135°C 有一放热峰, 后面紧接着还有一放热峰, 这正是乙二醇一甲醚从晶体中分解出来的位置, 即在这一范围内 GMECMTC 晶体失去配体开始分解。说明了这两个峰是分解峰而不是熔解峰, 同时也说明了随着温度的升高, 样品的焓反而减小了。放热的最高点为 122.8°C。另外还看出, 此晶体不含结晶水。这两个放热峰后面出现了吸热峰, 这是 CMTC 分解所致。在整个升温的过程中未发现熔解点, 晶体还未熔解已先分解。与 TG 曲线相比可以看出两者分析基本一致。

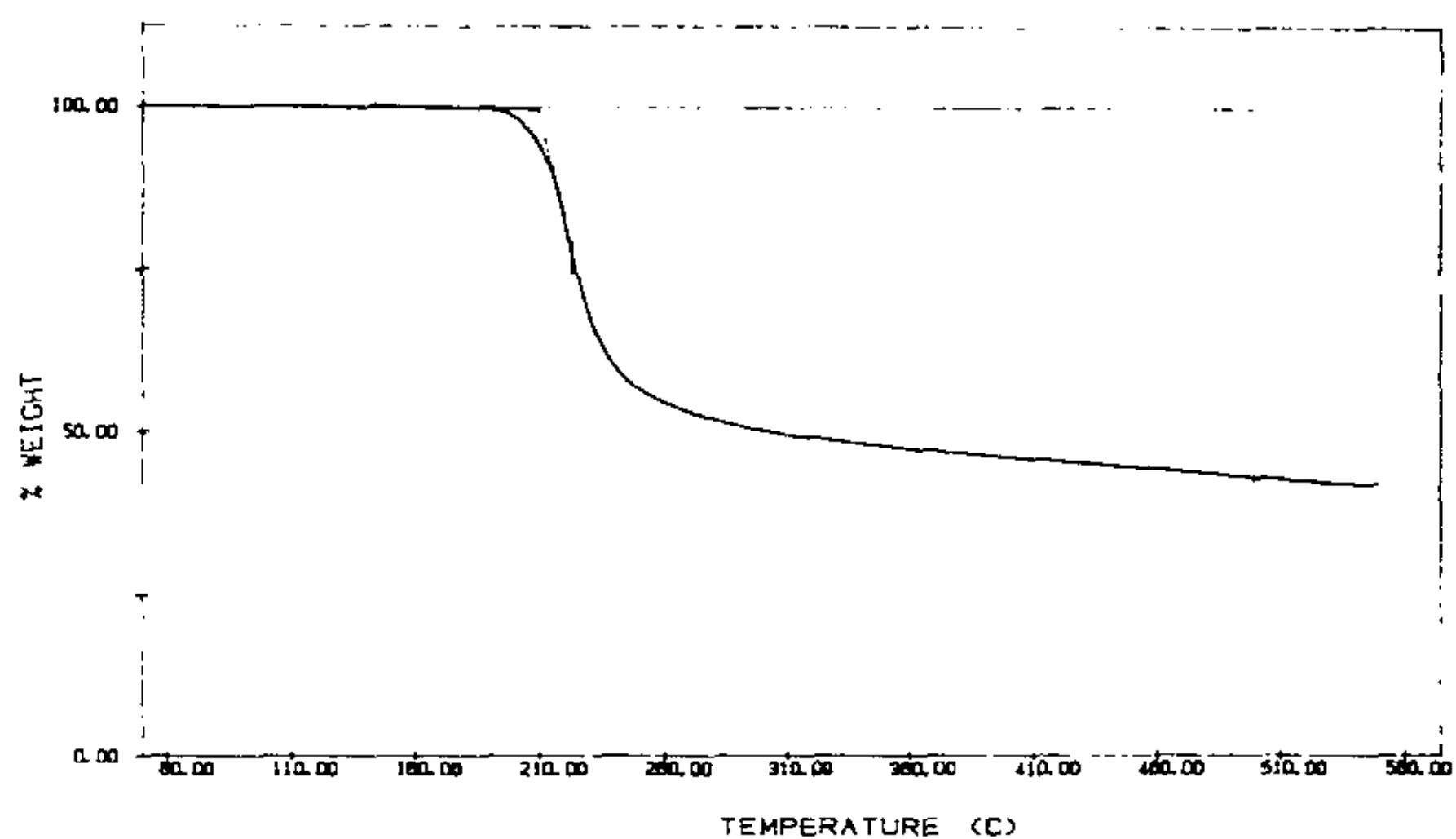


图 4—6 GMECMTC 晶体的 TG 曲线

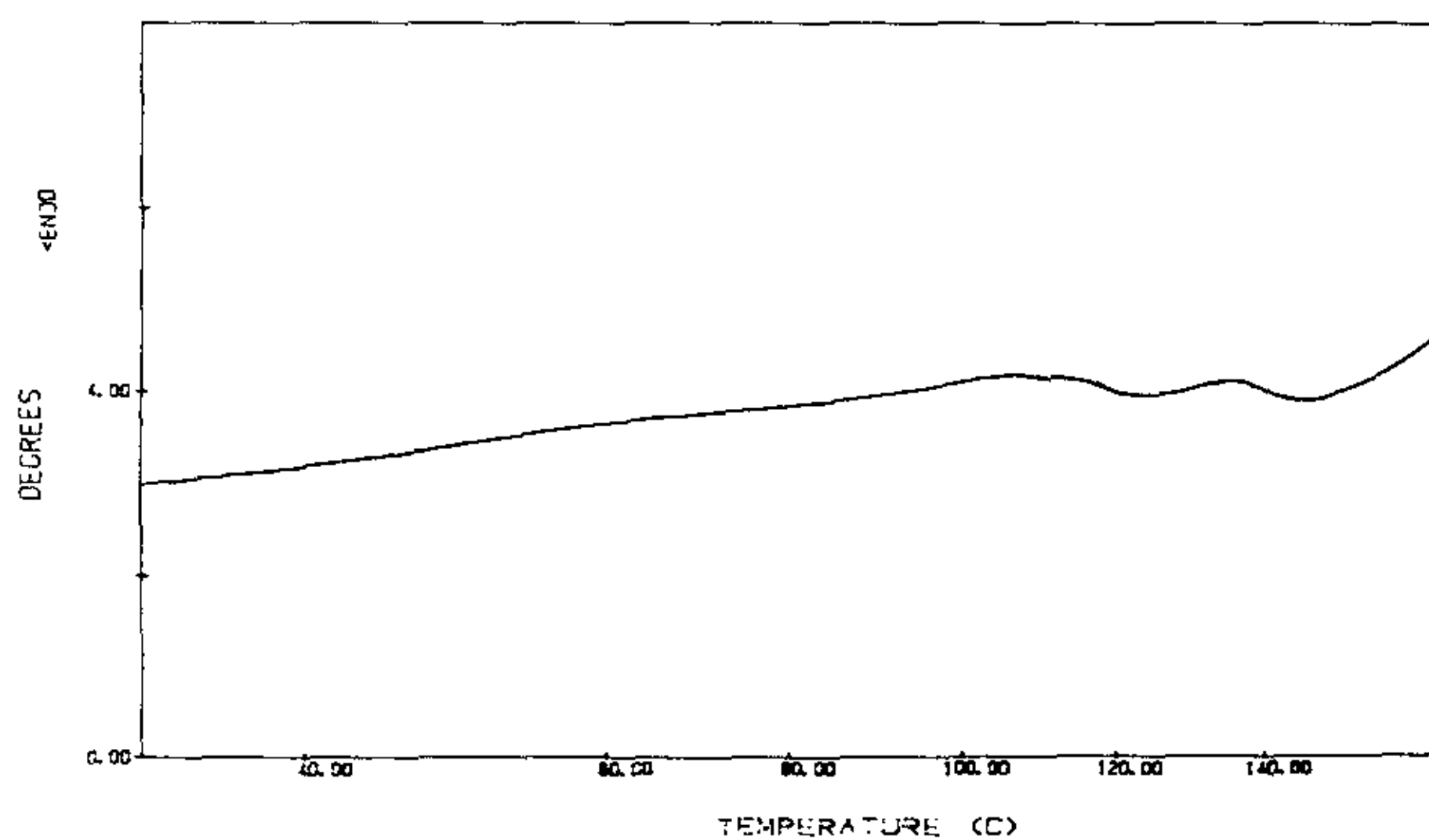


图 4—7 GMECMTC 晶体的 DSC 曲线

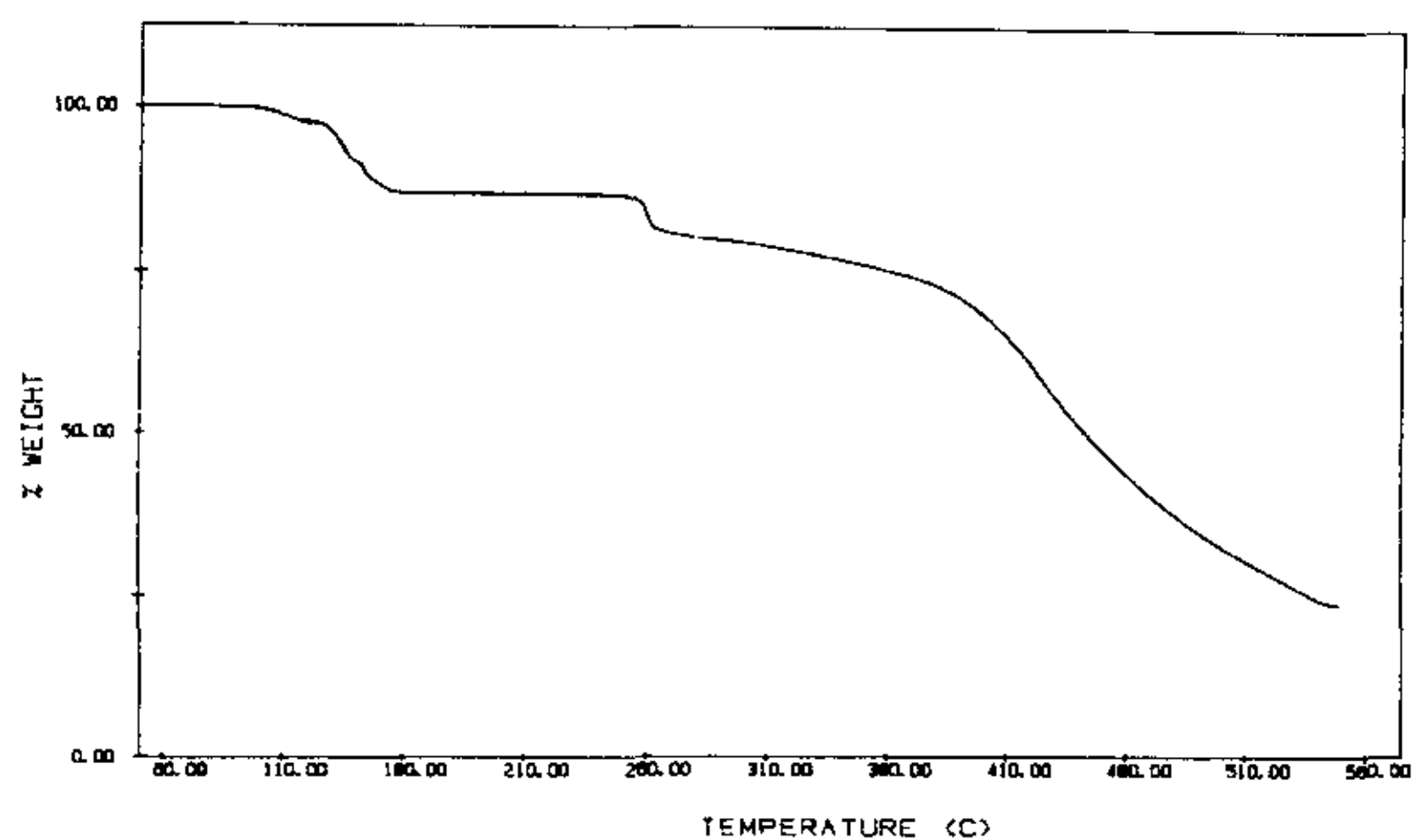


图 4—8 TUDLTC 晶体的 TG 曲线

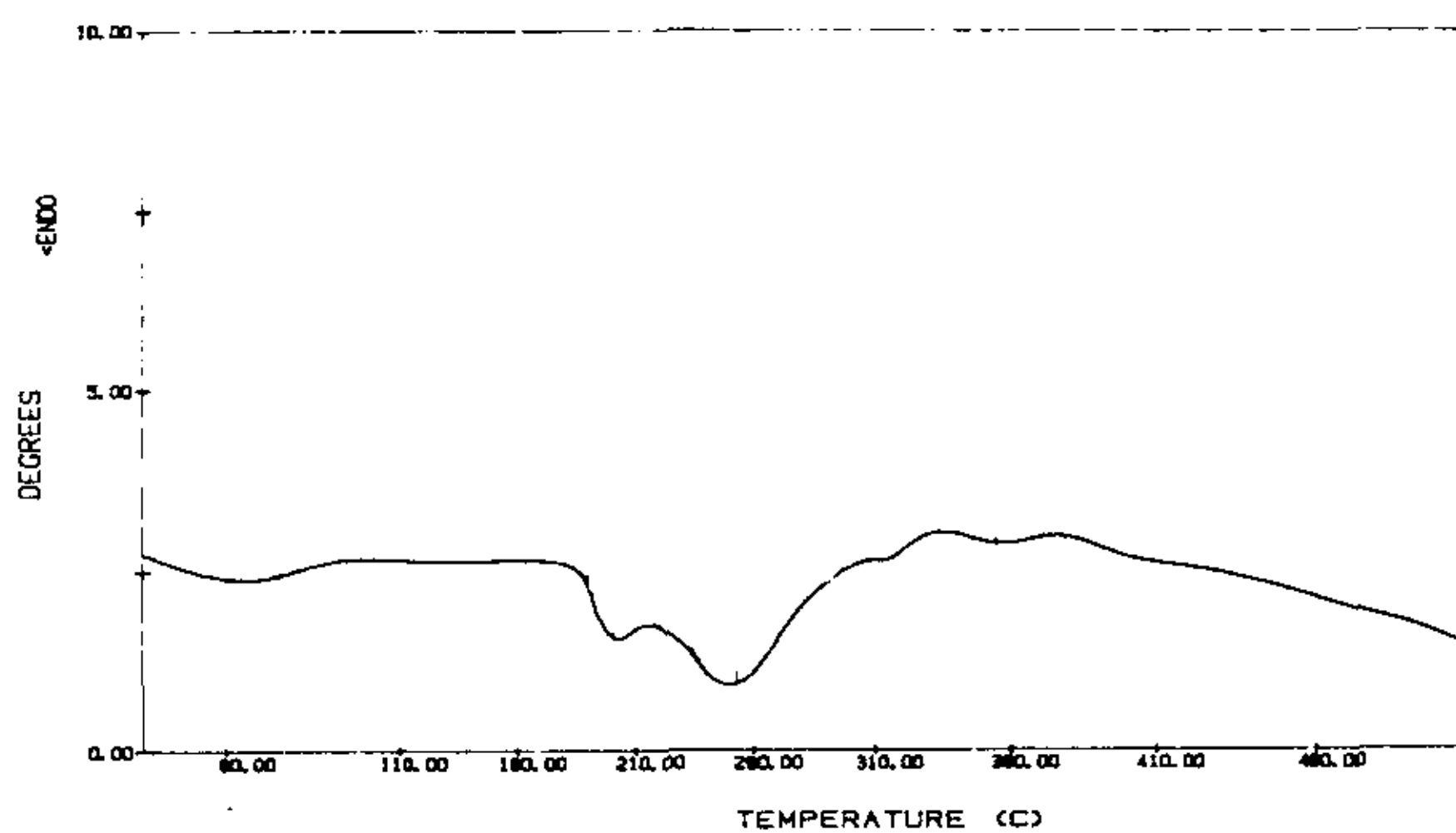


图 4—9 TUDLTC 晶体的 DSC 曲线

从图 4—9TUDLTC 的 DSC 曲线可以看出, 在 189° C 有一吸热峰, 热重曲线上未看到有重量的变化, 说明此峰不是分解峰, 所以此峰可能

是溶解峰。其后在 226° C 有一大的吸热峰热与 TG 相对比可知这是一分解峰。图 4—8TG 分析结果表明：TUDLTC 晶体在 223.26° C 开始分解，硫脲和酒石酸根一起从晶体中分解出去，重量变化为 57%，分解出来的 C、N、H、S 随着保护气氮气而跑掉。有以上分析知 TG 和 DSC 基本是符合的。

4.3 晶体的环境稳定性

生长出的 TUDLTC 晶体长期放置在空气中，未见有潮解和风化的现象发生。这说明了晶体具有很好的稳定性。TUDLTC 晶体和 GMECMTC 晶体中都不含结晶水。

参考文献

- [1] J.L.Burmeister,Coord.Chem.Rev., 3, 225 (1968); 1, 205 (1966)
- [2] R.A.Bailey, S.L.Kozak, T.W.Michelsen, and W.N.Mills, Coord. Chen. Rev., 6, 407 (1971)
- [3] A.H.Norbury, Adv.Inorg.Chem.Radiochem., 17, 231 (1975)
- [4] S.Ahrland, J.Chatt, and N.R.Davies, Quart. Rev., 12, 265 (1958)
- [5] P.C.H.Mitchell and R.J.P.Williams, J.Chem.Soc., 1912 (1960)
- [6] A.Turco and C.Pecile, Nature, 191, 66 (1961)
- [7] J.Lewis. R. S. Nyholm, and P.W. Smith, J.Chem.Soc., 4590 (1961)
- [8] A.Sabatini and I.Bertini, Inorg,Chem, 4, 959 (1965)
- [9] C.Pecile, Inorg.Chem, 5,210 (1966)
- [10]S.Fronaeus and R.Larsson, Acta Chem. Scand., 16,1447 (1962)
- [11]R.A.Bailey, T.W.Michelsen, and W.N.Mills, J.Inorg. Nucl. Chem., 33, 3206 (1971)

- [12]R.Larsson and A.Mieziš, Acta Chem. Scand., 23, 37 (1969)
- [13]R.J.H.Clark and C.S.Williams, Spectrochim. Acta, 22 1081 (1966)
- [14]D.Forster and D.M.L.Goodgame, Inorg. Chem., 4, 715 (1965)
- [15]M.A.Bennett, R.J.H.Clark, and A.D.J.Goodwin, Inorg. Chem., 6, 1625 (1967)
- [16]D.Forster and D.M.L.Goodgame, Inorg. Chem., 4 832 (1965)
- [17]H.H.Schmidtke and D.Garthoff, Helv.Chim.Acta, 50 1631 (1967)
- [18]M.M.Chamberlain and J.Cbailar, Jr., J.Am. Chem.Soc., 81, 6412 (1959)
- [19]A.B.P.Lever, B.S.Ramaswamy, S.H.Simonsen, and L.K.Thompson, Can. J.Chem., 48, 3076 (1970)
- [20]G.Contreras and R.Schmidt, J.Inorg. Nucl. Chem., 32, 1295, 127 (1970)
- [21]F.Basilo, J. L.Burmeister, and A. J. Poe, J. Am. Chem.Soc., 85, 1700 (1963)
- [22]Jburmeister and F.Basolo, Inorg. Chem. , 3, 1587 (1964)
- [23]A.Sabatini and I.Bertini., Inorg. Chem. , 4, 1665 (1965)
- [24] D.M.L.Goodgame, B.W. Malerbi, Spectrochim. Acta, 24A, 1254 (1968)
- [25]T.E.Sloan and A.Wojcicki, Inorg.Chem., 7, 1268(1968)
- [26]I.Stotz, W.K.Wilmarth, and A. Haim, Inorg.Chem., 7, 1250 (1968)
- [27]R.L.Hassel and J. L.Burmeister, Chem.Commun., 568(1971)
- [28]L.A.Eoos and L.G.Marzilli, Inorg.Chem., 12, 1514(1973)
- [29]I.Bertini and A.Sabatini, Inorg.Chem., 5, 1025 (1966)
- [30]G.E.Clark, G.J.Palenik, and D.W.Meek, J.Am.Chem.Soc., 92, 1077 (1970)
- [31] D.W.Meek, P.E.Nicpon, and V.I.Meek, J Am.Chem.Soc., 92, 5351 (1970)
- [32]S.W.Nelson and J.Rodgers, Inorg.Chem., 6, 1390 (1967)
- [33]W.Krasser and H.W.Nurmburg, Z. Naturforsch., 25a, 1394 (1970)

- [34]J.L.Burmeister, R.L.Hassel, and R.J.Phelan, *Inorg. Chem*, 10, 2032 (1971)
- [35]J.Chatt, L.A.Duncansin, *Nature*,178,997 (1956)
- [36]P.G.Owston and J.M.Rowe, *Acta Crystallogr.* 13, 253 (1960)
- [37]J.Chatt and F. A. Hart, *J. Chem. Soc.*, 1416 (1961)
- [38]B.R.Chamberlain and W.Moser,*J.Chem.Soc.,A*,354(1969)
- [39] J.Chatt, L.A.Duncansin, F.A.Hart, and P.G.Owston, *Nature*,181,43 (1958)
- [40]J.M.Homan, J.M.Kawamoto, and G.L.Morgan, *Inorg. Chem.* 9,2533(1970)
- [41]钟镇武硕士论文

第五章 晶体光学性能

由于实验条件和时间的限制，我们仅仅对 GMECMTC 晶体的光学性能进行了测试。

5.1 晶体折射率的测定

GMECMTC 晶体属于正交晶系，空间群为 $Pca2_1$ ，是双轴晶。

1

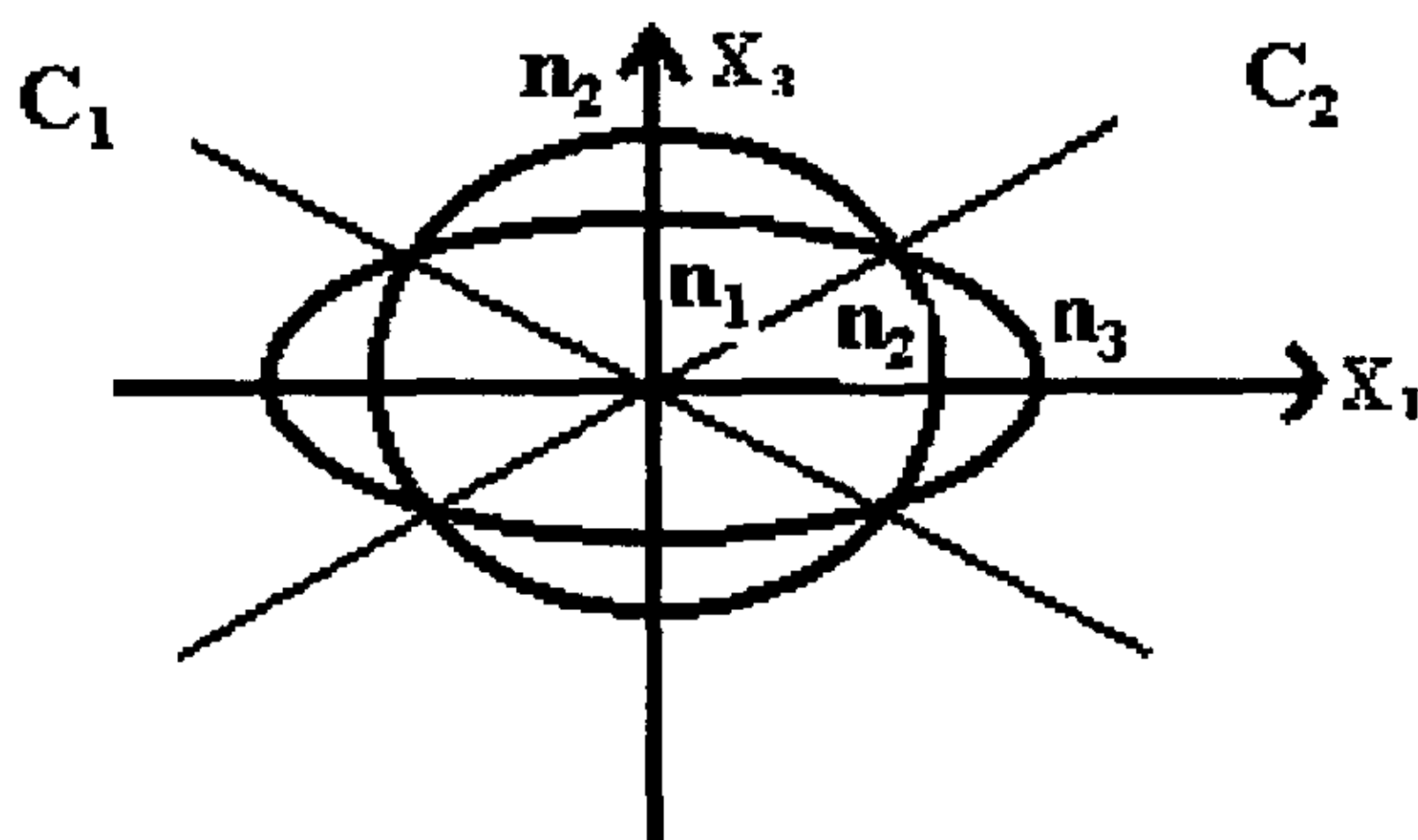


Fig.1 双轴晶的折射率面在 x_1x_3 面上的截面

我们用 V 棱镜法测量了个 GMECMTC 晶体的三个主折射率。

图 1 为双轴晶的折射率面在 x_1x_3 面上的截面[1]。 C_1 和 C_2 为双轴晶的两个光轴。测量时，按晶体主光率体主轴方位把晶体加工成一直角棱镜，并将其置于折射率为 N 的材料制成的 V 块槽中。如图 2 所示：

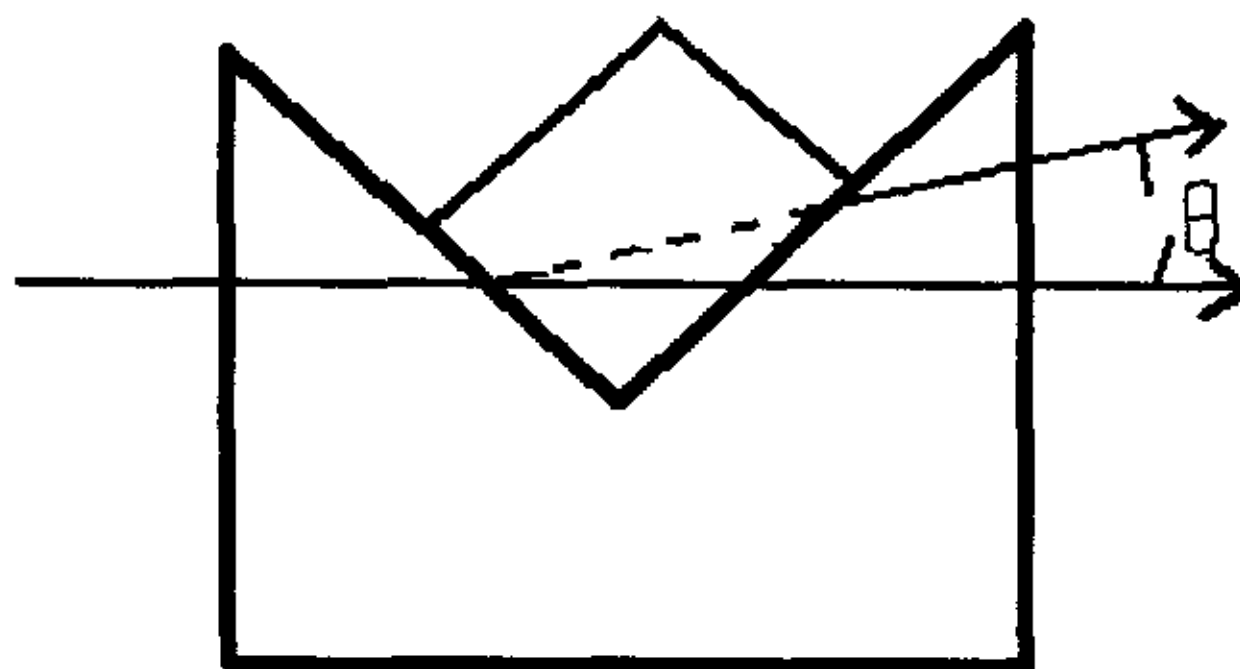


图 2: V 棱镜的原理图

当单色平行光束垂直棱镜端面入射时, 如果晶体样品的折射率 $n \neq N$ 时, 出射光束偏折 θ 角, 可证明 θ 与 N 之间的关系为:

$$n = [N^2 + \sin^2 \theta \sqrt{(N^2 - \sin^2 \theta)}]^{1/2}$$

只要测出 θ 值, 就可按上式算得该波长试样的折射率 n 。当采用不同波长的单色光入射时, 求得的即为该晶体于不同波长的折射率 n 。对于双轴晶体, 只要磨制与三个折射率主轴方向垂直的三个面, 那么用其中两面形成的直角置于 V 块槽中, 就可以求出与直角棱方向有关的折射率; 对于双轴晶, 它有两个光轴, 三个主折射率 n_x, n_y, n_z , 我们习惯上用 n_1, n_2, n_3 来表示, 且习惯定义为: $n_3 > n_2 > n_1$ 。我们用氢灯、汞灯及钠灯做光源的分别测出 GMECMTC 晶体可见光部分几个波长的折射率。结果见表 1。由测得实验值可知 n_3 与 n_x 对应、 n_2 与 n_z 对应、 n_1 与 n_y 对应, 且 $n_3 - n_2 > n_2 - n_1$, 因此, GMECMTC 晶体是正光性双轴晶, Z 轴是光轴角的锐角等分线, 光轴角为 Ω , 其计算公式为:

$$\tan \Omega = \frac{n_3}{n_1} \sqrt{\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_3^2 - n_2^2}}$$

表 1: GMECMTC 晶体在可见光范围内的折射率和光轴角

波长(nm)	n_1	n_2	n_3	$\Omega(^{\circ}\text{C})$
404.7	1.7635	1.7846	1.8754	26.7822
435.8	1.7431	1.7659	1.8429	29.5662
546.1	1.7135	1.7403	1.8073	33.3529
589.3	1.7056	1.7244	1.7990	27.5842
656.3	1.6884	1.7143	1.7752	34.1014

并将以上折射率的实验数据作为实验点, 输入计算机中, 用最小二乘法进行折射率色散公式的拟和, 其中, 色散公式为:

$$n^2=A+B/(\lambda^2-C)+D/(\lambda^2-E)$$

拟和公式中的待定系数的数值列于表 2:

表 2: 拟和公式中的待定系数

待定系数	A	B	C	D	E
n_1	2.6702797	0.0448111	-0.0442778	0.0448111	-0.0443112
n_2	2.7362282	0.0505245	-0.0655034	0.0505245	-0.0654031
n_3	29983496	0.0350539	0.024804	0.0350539	0.0246733

表 3: GMECMTC 晶体 n_1 和拟和值

序号	波长(nm)	n_1	n
1	404.7	1.7635	1.7610
2	435.8	1.7431	1.7473
3	546.1	1.7135	1.7123
4	589.3	1.7056	1.7027
5	656.3	1.6884	1.6908

表 4: GMECMTC 晶体 n_2 和拟和值

序号	波长(nm)	n_2	n
1	404.7	1.7846	1.7824
2	435.8	1.7659	1.7697
3	546.1	1.7403	1.7361
4	589.3	1.7244	1.7266
5	656.3	1.7143	1.7146

表 5: GMECMTC 晶体 n_3 和拟和值

序号	波长(nm)	n_3	n
1	404.7	1.8754	1.8715
2	435.8	1.8429	1.8501
3	546.1	1.8073	1.8041
4	589.3	1.7990	1.7932
5	656.3	1.7752	1.7807

由拟和值与测量值的比较可见大部分实验值在小数点后的第三位与拟和值有差别，所以我们测量的实验值具有一定的可靠性。

根据折射率的拟和结果，可以绘出折射率的色散曲线如图 3:

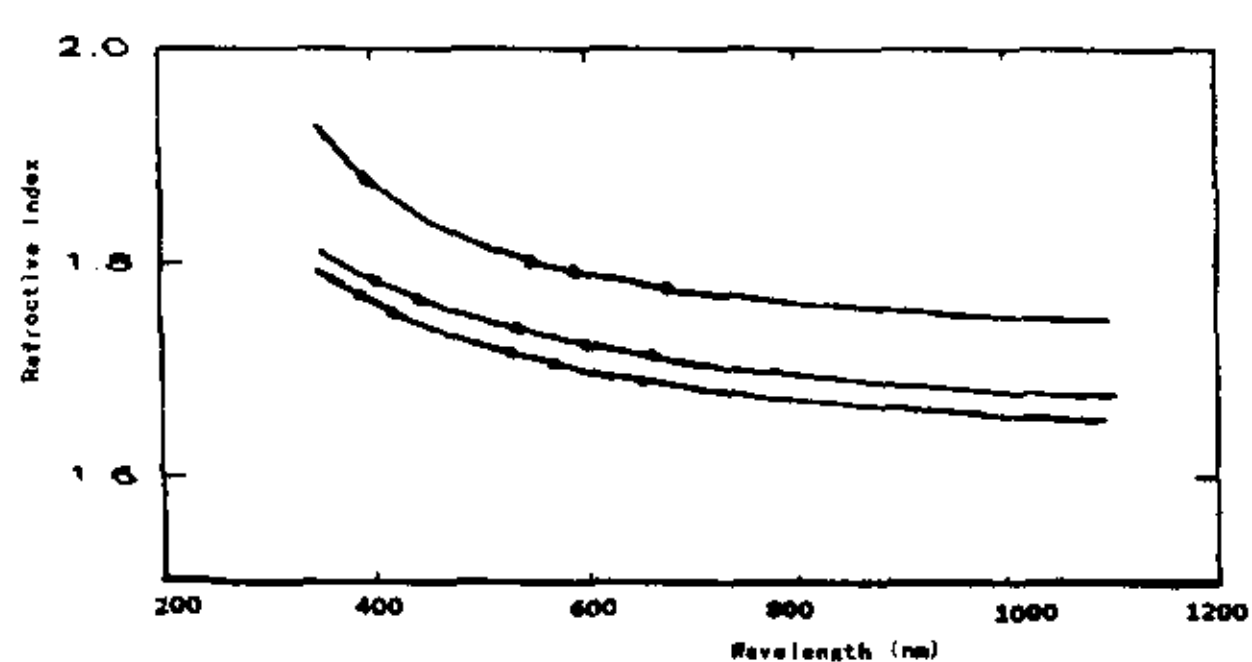


fig. 3 折射率色散曲线

将 1064 和 532nm 代入色散公式中用外推法可以求的 GMECMTC 晶体在基频光和倍频光处拟和的主折射率。结果如下：

$$N_x(\omega)=1.6572 \quad N_x(2\omega)=1.7158$$

$$N_y(\omega)=1.6795 \quad N_y(2\omega)=1.7396$$

$$N_z(\omega)=1.7498 \quad N_z(2\omega)=1.8083$$

利用折射率拟和值计算得到光轴角的色散，其色散曲线如图 4 所示

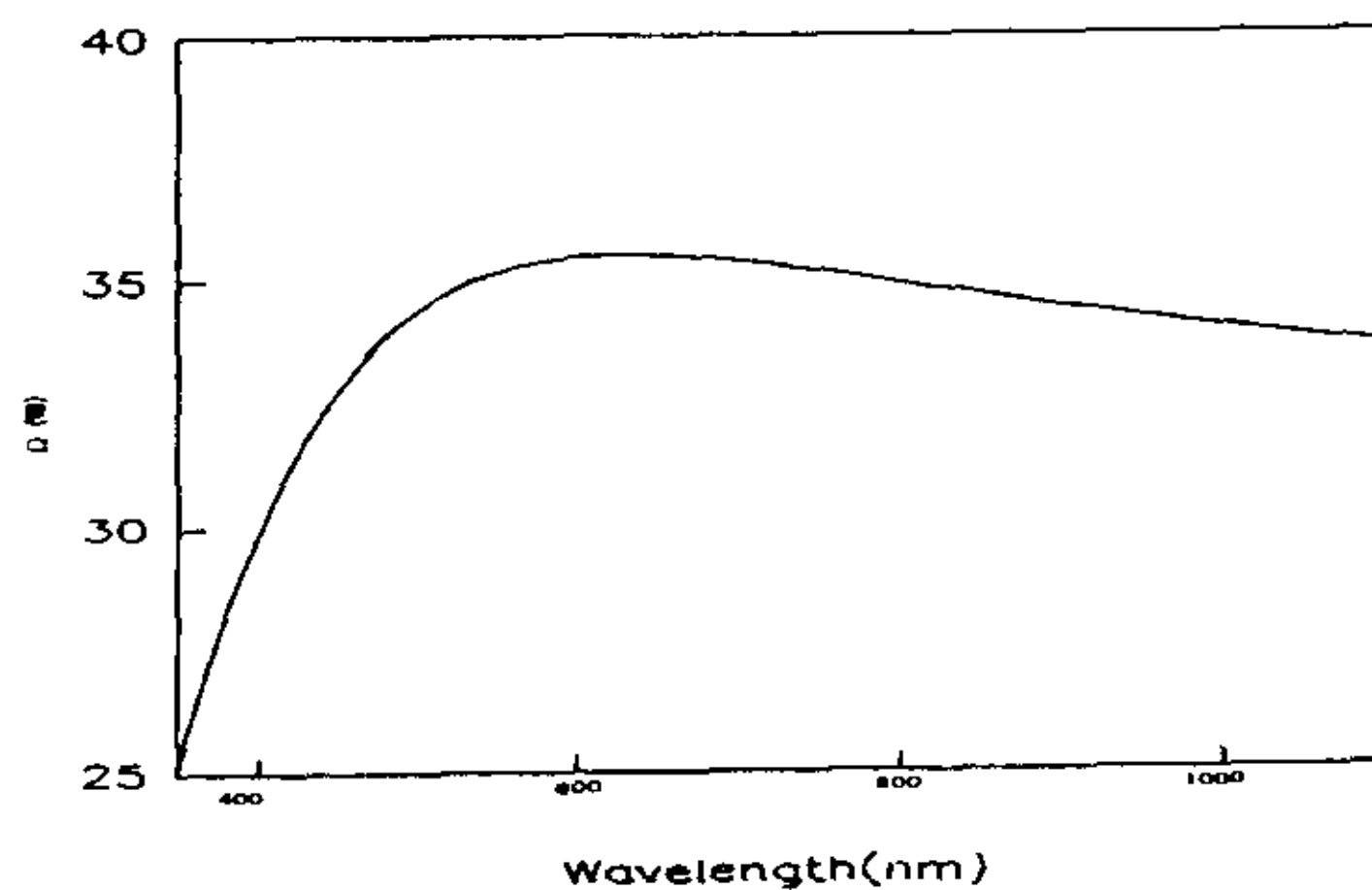


fig4 光轴角的色散曲线

5.2 晶体的非线性光学效应的测定

由于条件的限制，我们用半定量的方法测定了晶体的 SHG 性能。实验是在一台型号为 M200 高功率锁膜 Nd:YAG 激光器上完成的。采用的是 1064nm 的波长，激光脉冲的脉宽为 200ps，重复频率 5HZ。从激光光源发出的激光被分成两束光，一束光是用作产生待测样品的二次谐波信号，另一束光用来产生参考标准样品的二次谐波信号，标准样品一般是尿素压片。放入特制的样品板上，光束在样品上的直径为 3mm，待测样品的颗粒大小范围在 75—100 μ m。信号接收器为光电倍增管。

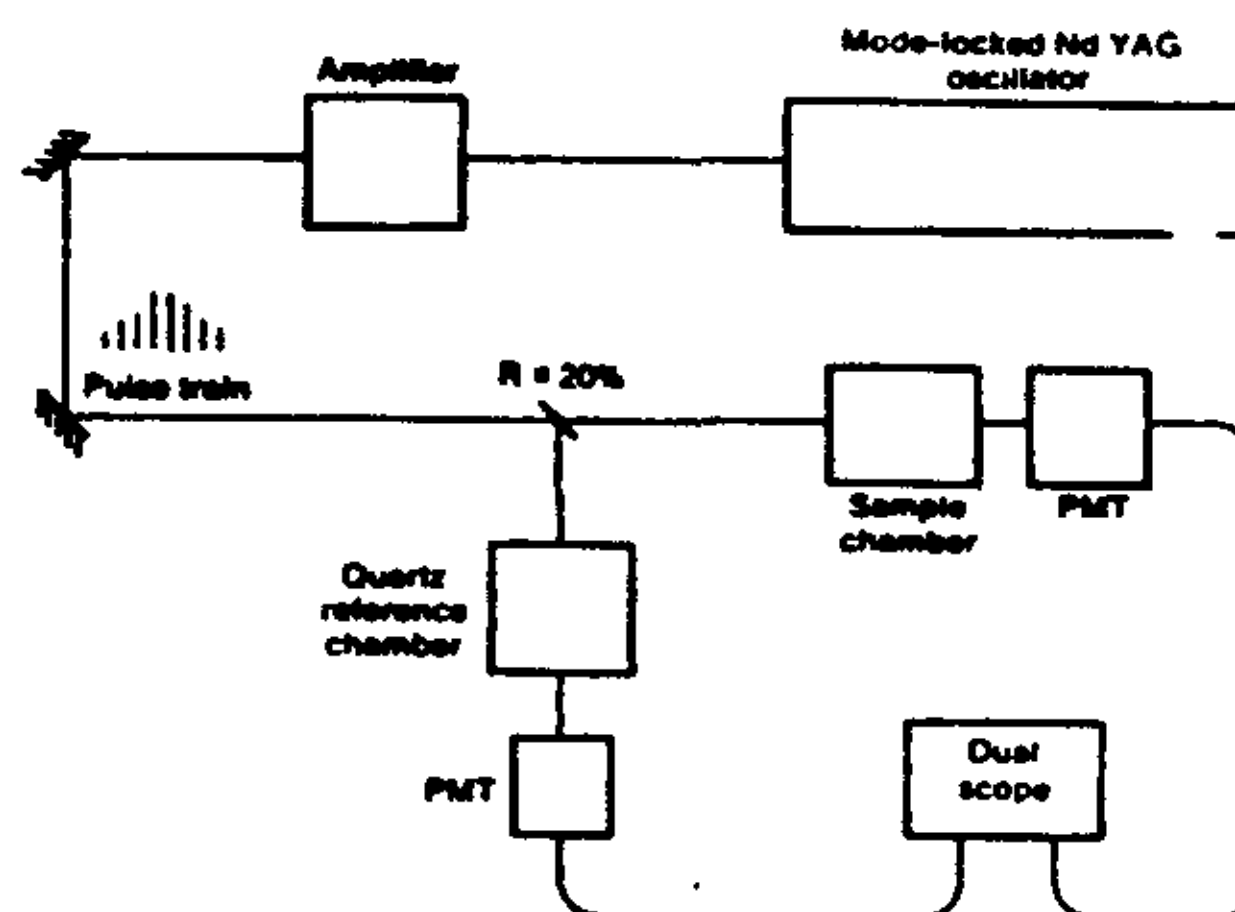


Figure 2. Experimental arrangement for second-harmonic measurements.

Fig.5 非线性光学强度测量装置图

通过半定量测试得到结果并计算：

GMECMTC 晶体的 SHG 的效率为尿素的 10 倍。

TUDLTC 晶体的 SHG 的效率为 KDP 的 2~3 倍。

图 5 是根据 Kurtz 和 Perry 提供的测试原理用于测量单晶粉末 SHG 的实验装置示意图。

GMECMTC 晶体的位相匹配角情况

在倍频过程中，入射光波在它经过的各个地方产生二次极化波，各个位置的二次极化波都发射出二次谐波。虽然极化波与二次谐波前进的方向一致，单相速度是不同的。因此，由非线性极化在不同时刻产生的二次谐波之间出现相位差，相位差的出现将导致二次谐波之间相消干涉。显然，只有当入射光波的传播速度与二次谐波的传播速度相等时，晶体中各位置产生的二次谐波才能位相一致，二次谐波之间才能相互干涉加强。这种情况称为位相匹配。双轴晶的位相匹配比较复杂，折射率面是比较复杂的双层面，不存在旋转对称轴，因而符合位相匹配条件的空间

轨迹面不象单轴晶那样是以光轴为中轴，半角为 θ_m 的圆锥面，而是由 θ 和 ϕ 共同决定的比较复杂的曲面。1967 年 M. V. Hoben[2] 仔细讨论了双轴晶的位相匹配问题，指出在正常的色散条件下，并且不考虑光率体主轴方位色散时，存在着 14 种条件下的 13 种位相匹配面的轨迹。基波和谐波的折射率曲面方程为：

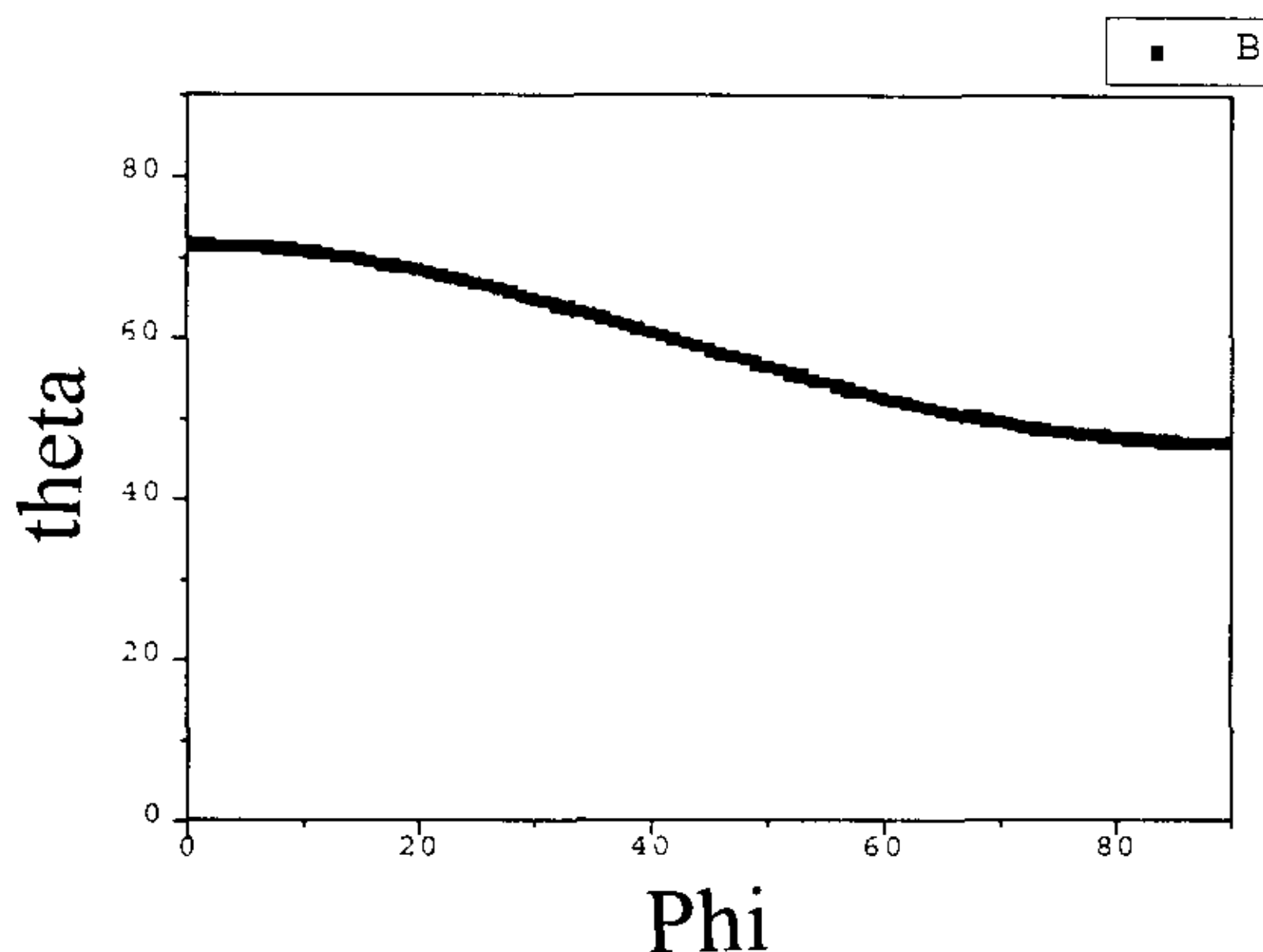


Fig.6 折射率曲线 I 类位相匹配轨迹图

$$\begin{aligned}
 & \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \phi}{(n_1^{-2} - n_{x,\omega}^{-2})} + \frac{\sin^2 \theta \sin^2 \phi}{(n_1^{-2} - n_{y,\omega}^{-2})} + \frac{\cos^2 \theta}{(n_1^{-2} - n_{z,\omega}^{-2})} = 0 \\
 & \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \phi}{(n_2^{-2} - n_{x,2\omega}^{-2})} + \frac{\sin^2 \theta \sin^2 \phi}{(n_2^{-2} - n_{y,2\omega}^{-2})} + \frac{\cos^2 \theta}{(n_2^{-2} - n_{z,2\omega}^{-2})} = 0
 \end{aligned} \tag{1}$$

其中 $n_{x,\omega}$, $n_{y,\omega}$, $n_{z,\omega}$ 是基波主折射率, $n_{x,2\omega}$, $n_{y,2\omega}$, $n_{z,2\omega}$ 是谐波主折射率, 则由(1)得基波和谐波的折射率分别为

$$\begin{aligned}
 n_{\omega,i} &= \sqrt{2} / \sqrt{-B_1 \pm \sqrt{B_1^2 - 4C_1}} \\
 n_{2\omega,i} &= \sqrt{2} / \sqrt{-B_2 \pm \sqrt{B_2^2 - 4C_2}}
 \end{aligned}$$

$i=1,2$ (即 $i=1$ 为快光折射率, $i=2$ 为慢光折射率) $n_{\omega,2} > n_{\omega,1}, n_{2\omega,2} > n_{2\omega,1}$ 所以双轴晶的倍频过程的 I, II 类相位匹配条件可表示为

I 类: $n_{\omega,2} = n_{2\omega,1}$ 即

$$1/\sqrt{-B_1 - \sqrt{B_1^2 - 4C_1}} = 1/\sqrt{-B_2 + \sqrt{B_2^2 - 4C_2}} \quad (2)$$

II 类: $\frac{1}{2}(n_{\omega,2} + n_{\omega,1}) = n_{2\omega,1}$ 即

$$1/\sqrt{-B_1 - \sqrt{B_1^2 - 4C_1}} + 1/\sqrt{-B_1 + \sqrt{B_1^2 - 4C_1}} = 2/\sqrt{-B_2 + \sqrt{B_2^2 - 4C_2}} \quad (3)$$

其中

$$a_1 = n_{x,\omega}^{-2}, b_1 = n_{y,\omega}^{-2}, c_1 = n_{z,\omega}^{-2}$$

$$B_1 = -\sin^2 \theta \cos^2 \phi (b_1 + c_1) - \sin^2 \theta \sin^2 \phi (a_1 + c_1) - \cos^2 \theta (a_1 + b_1)$$

$$C_1 = \sin^2 \theta \cos^2 \phi b_1 c_1 + \sin^2 \theta \sin^2 \phi a_1 c_1 + \cos^2 \theta a_1 b_1$$

$$a_2 = n_{x,2\omega}^{-2}, b_2 = n_{y,2\omega}^{-2}, c_2 = n_{z,2\omega}^{-2}$$

$$B_2 = -\sin^2 \theta \cos^2 \phi (b_2 + c_2) - \sin^2 \theta \sin^2 \phi (a_2 + c_2) - \cos^2 \theta (a_2 + b_2)$$

$$C_2 = \sin^2 \theta \cos^2 \phi b_2 c_2 + \sin^2 \theta \sin^2 \phi a_2 c_2 + \cos^2 \theta a_2 b_2$$

n_x, n_y, n_z 是波长的函数, 利用 GMECMTC 晶体的主折射率与波长的色散关系, 就可求得任意波长的主折射率, 从而求出任意基波下的 a_1, b_1, c_1 以及该谐波下的 a_2, b_2, c_2 , 进而求出 B_1, C_1, B_2, C_2 , 利用程序, 对 θ 和 ϕ 在一定范围内进行扫描, 就可求出满足方程(2)和(3)的 θ 和 ϕ , 从而求得 GMECMTC 晶体的两类位相匹配轨迹。结果表明, GMECMTC 晶体满足 I 类位相匹配条件, 不满足 II 类位相匹配条件。

我们得到晶体 GMECMTC 的 I 类位相匹配曲面轨迹。图 6 是 GMECMTC 晶体关于基波为 1064nm, 谐波为 532nm 时的位相匹配曲面轨迹。由于

$$n_2^3 > n_1^3 > n_2^2 > n_2^1 > n_1^2 > n_1^1; \text{ 且 } n_2^1 > \frac{1}{2}(n_1^1 + n_1^3); n_2^2 > \frac{1}{2}(n_1^2 + n_1^1)$$

(其中下脚标 1, 2 代表基频和倍频标号; 上脚标 1, 2, 3 代表折射率标号)

所以极射赤平投影属 Hobden13 种拓扑图中的第 8 种。

5.3 GMECMTC 晶体的透过曲线

我们用日立公司的 U-3500 型 UV-Vis-NIR 记录式分光光度计测定了 GMECMTC 晶体的紫外到近红外范围的透过曲线。通光方向为 (100), 晶片厚度为 2.00mm 所测得的透过曲线如图 7:

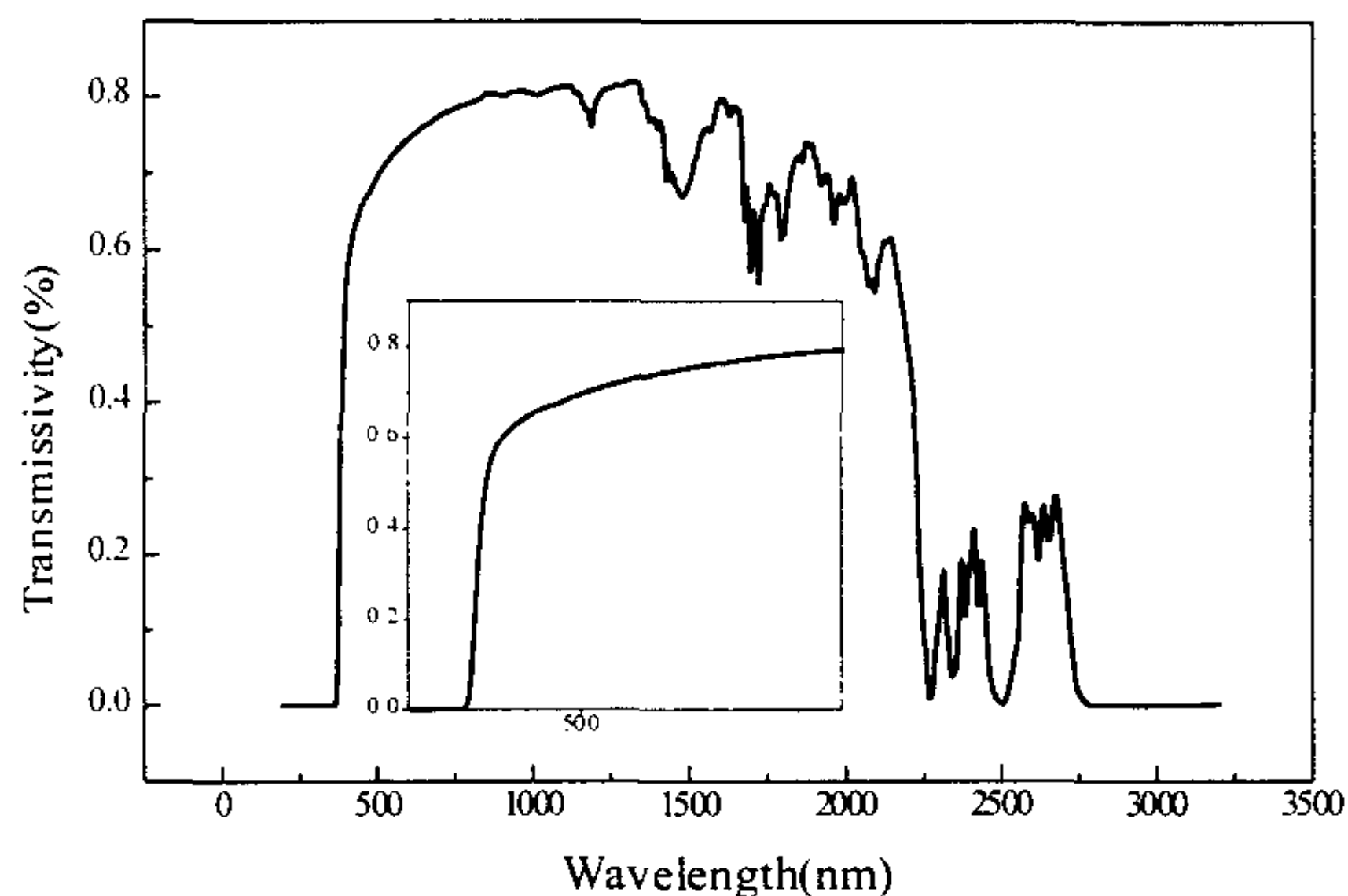


Fig.7 GMECMTC 晶体的透过曲线

从透过曲线上可以看出, GMECMTC 晶体的透过率在 60% 以上的范围为 2150nm—410nm。GMECMTC 晶体的紫外截止波长是 366nm, 在

紫外区有较好的透过率。与 CMTC 紫外截止波长 380nm 相比紫移了 14nm。在 GMECMTC 晶体中, S、N 和 O 原子上都存在着孤对电子, 同时存在硫氰酸根共轭体系, 因此, 电子跃迁类型主要有 $n-\pi^*$ 。由轨道能级及电子跃迁的相对能量可知: $n-\pi^*$ 跃迁所需的光能在可见光和紫外光区靠近 200nm 左右。但是其吸收系数较小。因此, 其紫外吸收波长主要有配体与中心离子之间的电荷转移决定。而 GMECMTC 晶体较 CMTC 晶体增加了一个配体: GME, 正是由于此配体的键合导致了一 $S=C=N$ 一电子云的分布更加不均匀, 而且此配体与镉构成五元杂环使分子结构的共面性较差。这两个主要因素使得内部离域电子转移变得很困难, 所以截止波长比 CMTC 向紫外延伸了 14nm。

从能级的观点来看, 在 CMTC 晶体的结构中, 金属离子都是四面体配位。而 GMECMTC 中, 镉离子形成了一八面体的配位体。由结构化学可知[3]: 分裂能的大小主要依赖于配合物的几何构型、中心离子的电荷和 d 轨道的主量子数 n 。在此晶体中配合物的几何构型起主导作用。而几何构型与分裂能的关系为: 平面正方形 > 八面体 > 四面体。正是晶体中的镉离子由四面体变为八面体导致了能级差的增大, 使紫外截止波长紫移。

参考文献:

- [1] 蒋民华编, 晶体物理
- [2] M.V.Hobden, J. A. P. 38, 4365 (1967)
- [3] 结构化学

结语

基于“无机畸变多面体与不对称共轭有机分子基团相结合”的设想，对金属有机配合物的非线性光学效应进行了一系列的探索，发现“金属有机配合物”是一类潜在的、有发展前途的非线性光学材料。

硫氰酸汞镉乙二醇一甲醚(GMECMTC)和酒石酸镉合硫脲(TUDLTC)是我们新近发现和研制的金属有机配合物型的非线性光学晶体材料。本文对这两种晶体开展了一系列的工作，现总结如下：

1. 用四圆衍射仪测定了晶体的结构。GMECMTC 属于：正交晶系， $Pca2_1$ 空间群。晶胞参数为： $a=16.4310(18)\text{\AA}$, $b=7.3794(9)\text{\AA}$, $c=13.4711(10)\text{\AA}$, $Z=4$, $D=2.523\text{g/cm}^3$, $V=1633.5(3)\text{\AA}^3$ ；TUDLTC 属于：单斜晶系， Cc 空间群。晶胞参数为： $a=17.732(2)\text{\AA}$, $b=17.9054(16)\text{\AA}$, $c=20.6992(19)\text{\AA}$, $\beta=94.111(9)$, $Z=16$, $D=1.982\text{g/cm}^3$, $V=6555.0(11)\text{\AA}^3$ 。分析了分子和晶体结构的特点，初步探讨了结构和性能之间的关系。
2. 对这两种晶体进行了 x 射线粉末衍射、晶体粉末热分析、透过光谱研究、粉末倍频效应的测定。由测定结果表明：两种新的金属有机配合物具有较强的倍频效应：GMECMTC 晶体的倍频效应为尿素的 10 倍；TUDLTC 晶体的倍频效应为 KDP 的 2~3 倍。两中新的金属有机配合物晶体具有较短的截止波长和较宽的透过波段：GMECMTC 晶体的透过率在 60% 以上的范围为 2150nm—410nm。紫外截止波长是 366nm。TUDLC 紫外截止波长为 302nm。这一特性展示了该两种晶体作为潜在的蓝紫光倍频材料的优势。此外，它们还具有较稳定的物理化学性能。
3. 室温下，观察了溶剂配比、温度、PH 值和杂质对 GMECMTC 晶体生长形态的影响。找到了适宜晶体生长的条件：溶剂配比 $V_{\text{水}}: V_{\text{乙}}=1: 1$ ；PH 值为 4；温度在 30—50°C 之间。

4. 由较大的溶解度系数可知：采用降温法生长晶体，GMECMTC 晶体的尺寸为： $20 \times 18 \times 15 \text{mm}^3$ ，TUDLTC 晶体的尺寸为： $10 \times 6 \times 5 \text{mm}^3$ 。
5. 对 GMECMTC 晶体的光学性能进行了测定，由测得的主折射率可知 GMECMTC 是正光性双轴晶。讨论双轴晶的位相匹配并计算得到了其 I 类位相匹配轨迹图。

总之，金属有机配合物非线性光学材料作为一类性能优良的光电材料，展现了其潜在的巨大使用价值。开展这类材料的探索和研究，具有重要的研究意义。相信随着研究工作的不断深入和测试手段的加强，会得到更好的令人满意的结果。

致谢

本论文是在导师许东教授、吕孟凯教授、郭世义讲师、袁多荣教授的悉心指导下完成的。感谢在读研的三年期间他们对我生活和学业无微不至的关心和帮助。导师严谨的治学作风，高尚的科研道德，渊博的学识及对科研工作的献身精神使我受益匪浅并终生难忘。

感谢光学系任诠教授在光学测试方面和论文撰写上给予的指导和帮助。

感谢于文涛老师在晶体结构测定，杨兆荷老师在热学性质的测定和分析，尹鑫老师在折射率测量方面，于锡玲老师和孙大亮老师在显微结晶研究中所给予的指导和帮助。感谢付昆同学在位相匹配计算方面的帮助。感谢资料室的陈国英老师、刘海珍老师在资料方面的帮助。感谢孟凡青、张光辉、孙所英老师和王新强博士生的关心和帮助；感谢赵显博士和于晓强博士的关心和帮助。感谢张志凯同志帮助。感谢本实验组的所有老师和同学。没有他们的协作和帮助本论文是难以完成的

感谢王继扬教授、吕广田书记、孙连科教授、宋永远高工、张晓阳老师、赵延文老师对本人生活和学业上的关心和帮助。

2000 年 5 月

发表和待发表论文

1. **M. Zhou**, W. T. Yu, D. Xu, S. Y. Guo, M. K. Lu D.R.Yuan, Crystal structure of cadmium mercury tetrathiocyanate (glycolmonomethyl ether), $C_7H_8CdHg N_4 O_2 S_4$, Z.Kristallogr. (be accept).
2. 周梅, 许东, 吕孟凯, 袁多荣, 张光辉, 郭世义, 孟凡青, 王新强, 一种新型非线性光学晶体 — 酒石酸硫脲合镉, 人工晶体学报。已接收
3. S.Y. Guo, D. Xu, D.R. Yuan, Z.H. Yang, G.H. ZHANG, S.Y. Sun, X.Q. Wang, **M. Zhou**, M.H Jiang. "A novel organometallic nonlinear optical complex crystal: cadmium mercury thiocyanate dimethyl-sulphoxide" Science & Technology of Artificial Crystals. (be accept).
4. **Zhou Mei**, Xu Dong, Lv Mengkai, Yuan Duorong, Zhang Guanghui, Guo Shiyi, Meng Fanqing, Wang Xinqiang, A novel nonlinear optical Crystal — Trithiourea (DL) Tartaric Cadmium, (CCCG-12). (be accept).
5. Xin-Qiang Wang, Dong Xu, Meng-Kai Lu, Duo-Rong Yuan, Guang-Hui Zhang, Fan-Qing Meng, Shi-Yi Guo and **Mei Zhou** Investigation of Bimetallic Thiocyanates Belonging to the ABTC Structure Type: $ZnCd(SCN)_4$ and $AHg(SCN)_4$ ($A = Zn, Cd, Mn$) as New Nonlinear Optical Crystal Materials Chemistry of Materials. 2000, (in press).
6. Lv Mengkai, Xu Dong, Yuan Duorong, Wang Xinqiang, Zhang Guanghui, Guo Shiyi, Meng Fanqing, **Zhoumei**, A novel UV SHG Crystal — ZCTC, (CCCG-12). (be accept).
7. **M Zhou**, M.-K. Lu, D. Xu, D.-R. Yuan, X.-Q. Wang, L.-X.Li, H.-R. Xia, Raman spectra of a New NLO Material, $ZnCd(SCN)_4$ Crystal, Chinese

laser. (submitted)

8. **Zhou Mei**, Wang Xinqiang Xu Dong, Lv Mengkai, Yuan Duorong, Zhang Guanghui, Guo Shiyi, Meng Fanqing, , Thermal properties of a novel NLO crystal ZCTC, Chinese Physic Letter. (submitted)
9. **Zhou Mei**, Xu Dong, Lv Mengkai, Yuan Duorong, Wang Xinqiang, Zhang Guanghui, Guo Shiyi, Meng Fanqing, . Crystal structure of Trithiourea (DL)Tartaric Cadmium $C_5H_4CdN_2O_6S$, Z.Kristallogr. (submitted).