

有机非线性光学晶体 NPP 的 AFM 研究*

王大文 叶成 赵建良 白春礼
(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词: 有机非线性光学晶体 N-(4-硝基苯基)-(L)-脯氨酸 (NPP), 原子力显微镜

有机二阶非线性光学活性晶体的分子设计和晶体工程是复杂而又引人注目的课题。有机非线性光学晶体 N-(4-硝基苯基)-L-脯氨酸 (NPP) 是一个极为成功的例子^[1]。由于在 NPP 分子中引入了含手性碳原子和可形成分子间氢键的电子给体脯氨酸, 使得其分子跃迁偶极矩与单斜 $P2_1$ 晶体结构的二重轴之间的夹角为 58.6° 。接近于理论优化值 (54.74°), 因此, NPP 具有很高的宏观二阶非线性光学活性, 其粉末二次谐波强度为尿素的 150 倍。自 1984 年首次报导以来, 对它的晶体生长^[2] 和物理性质已进行了广泛深入的研究。原子力显微镜 (AFM) 能够以极高的分辨率研究包括绝缘体在内的各种材料的表面结构, 开拓了有机分子体系结构物性关系研究的新途径, 不仅如此, 它还可能用来观察有机分子中的功能部位, 如手性中心和偶极等。它已经成为有机光电子材料研究中的一种重要技术手段^[3]。本文报导用 AFM 观察 NPP 晶体 (001) 面结构的初步结果, 实验表明 NPP 晶体在该晶面上分子的排列与晶体结构分析得到的结果一致。

1 实验

NPP 是按照文献^[1]的方法合成的, 所得样品用元素分析和核磁共振氢谱来表征。本实验采用在丙酮溶液中由溶剂蒸发法生长的晶体, 经 X-射线衍射测定得其结构参数为: 单斜 $P2_1$, $a=5.2610\text{\AA}$, $b=14.90561\text{\AA}$, $c=7.18310\text{\AA}$, $\beta=105.2170^\circ$, 与文献^[1]所报导结果 ($a=5.261(1)\text{\AA}$, $b=14.908(3)\text{\AA}$, $c=7.185(2)\text{\AA}$, $\beta=105.18(2)^\circ$) 一致。

实验中所用 AFM 仪器是在我们自行研制的扫描隧道显微镜基础上发展起来的, 运用它已成功地对有机铁磁体等材料进行了研究^[4]。该仪器的微悬臂及针尖经电化学腐蚀方法制成, 微悬臂运动的检测采用隧道电流法进行。将 NPP 晶体颗粒粘在样品架上后, 对所研究表面进行平整处理并用丙酮清洗, 就可进行 AFM 测量。测量时, 所用隧道电流为 0.94nA , 针尖与微悬臂之间所加偏压为 8mV 。

为检验所用微悬臂的质量, 我们首先研究了高定向裂解石墨 (HOPG) 表面, 所获原子级分辨率图象如图 1 所示, 从图中可清晰地看到表面碳原子的均匀排列, 图中的亮点表示石墨 (001) 面的 A 位原子, 其中两个相邻亮点之间的距离为 0.25nm ^[5]。该数据用于对 NPP 样品的 AFM 像进行定标。

2 结果和讨论

1992-07-17 收到初稿, 1993-01-15 收到修改稿。 联系人: 王大文。 * 国家自然科学基金和中国科学院八五重大项目资助

我们用 AFM 对 NPP 晶体的一平整表面进行了大量的测量, 典型的 AFM 像如图 2 所示. 结果表明, 尽管该表面不是一原子级的理想平整表面, 但其具有良好的规律性结构. 图中中部长条状的明亮带表明该表面在此处有一大凸起, 然后往两侧逐渐低下去. 图 2 清楚地呈现出 NPP 晶体表面结构的规律, 它是由一些长条状凸起按平行四边形状均匀排列而组成, 长条状凸起沿平行四边形长边进行伸展. 标定表明其凸起长度约为 1.1nm, 平行四边形的长短边, 即长条凸起的间隔分别为 1.4nm 和 0.4nm. 再仔细研究图 2 中的每个凸起, 可发现其本身亦具有一定结构, 是由两个更小一些的凸起组成.

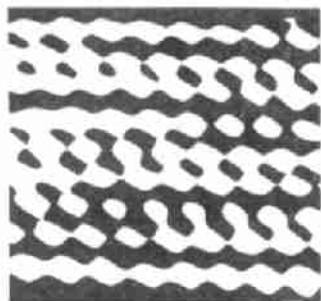


图 1 HOPG 表面 AFM 像
Fig.1 AFM image of HOPG surface



图 2 NPP 表面 AFM 像, 扫描范围为 4.5nm×5.7nm
Fig.2 AFM image of NPP surface with a scanning area of 4.5nm×5.7nm

图 2 的结果首先表明, 我们用 AFM 直接地观察到了 NPP 晶体表面在实空间的均匀结构, 证实了我们所用的晶体生长方法确实能生长出质量良好的晶体. NPP 晶体结构为一单斜晶体, 其分子结构及晶体立体结构示意图如图 3 所示. 从图中我们可以看出从不同方向观察 NPP 晶体, 所看到的表面结构将不相同, 这表明 AFM 的观察结果与 NPP 晶体的晶向有密切关系. 由图 3 可以看出, NPP 分子主要由一苯环和一五元环构成, 其理论长度为 1.1nm; 构成晶体时, 分子的平均平面与晶体 (101) 面的夹角仅为 11° , 故可以认为 (101) 面为 NPP 晶体的一个可能的解理面, 该平面上的分子排列可从图 3(b) 中看出.

在图 2 中, 我们观察到的 NPP 晶体表面所存在的均匀排列的长型凸起, 其长度 (1.1nm) 与 NPP 分子的理论长度相当接近, 每个凸起的结构 (由两个更小一些的凸起组成) 与 NPP 分子主要由一苯环和一五元环构成的特点相一致, 故我们认为这些长形凸起代表了一个个 NPP 分子, 而不是单个的苯环或五元环. 若 AFM 观察表面为 (101) 解理面, 由结构分析结果可知, 此时分子在表面上的二维排列不呈平行四边形对称性, 故此我们实验中观察的表面不是解理面.

由图 3 我们还发现, NPP 晶体的 (001) 面中, 可观察到整个 NPP 分子, 分子的平均平面基本垂直于 (001) 面, 分子的排列呈平行四边形状, 如图 4 所示. 从结构上讲这与图 2 中的 AFM 的观察结果一致, 图 4 中, 分子排列参数的理论值分别为: 分子长度 1.1nm, 平行四边形长边 1.6nm, 短边 0.5nm, 与图 2 中所指示平行四边形的实验数据相当接近. 差别除了实验误差外, 还由于我们观察的平面不是理想平面. 因此我们认为, 图 2 中 AFM 所研究的表面与 NPP 晶体 (001) 面极其一致. 对 NPP 晶体的其它表面如解理的 (101) 表面的 AFM 研究正在进行之中. 总之, AFM 是研究非导电结晶材料结构的有力工具. 对 NPP 这种有机二阶非线性光学活性晶体的研究表明该晶体结构完整, 具有较好的结晶性.

由 AFM 对其 (001) 面的结构研究表明, AFM 所观察到的晶体表面分子排列与其它方法所获结果一致; 而且 AFM 不仅仅可以观察到分子, 还可以看到分子中的苯环和五元环. 上述结果说明 AFM 不仅可以用来研究有机材料体系的结构, 还可对其分子的结构进行研究, 进而考察其功能部位.

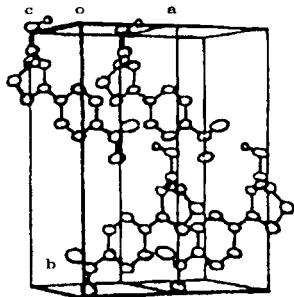


图 3 NPP 晶体立体结构示意图
Fig.3 Stereostructure of the molecular packing in the NPP crystal

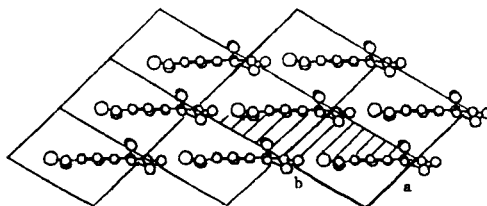


图 4 NPP 晶体 (001) 面分子结构示意图
Fig.4 The molecular structure of NPP (001) surface

参 考 文 献

- 1 Zyss J, Nicoud J F, Coquillay M. *J. Chem. Phys.*, **1984**, **81**(9): 4160
- 2 He Youping, Su Genbo, Pan Feng, et al. *J. Cryst. Growth*, **1991**, **113**: 157
- 3 Hara M, Sasabe H. The 5th International Conference on Unconventional Photoactive Solids, Symposium on Molecular Systems, Japan: Okazaki Oct. 1991, Preprint P378
- 4 Like Ruan, Chunli Bai, Hailing Wang, et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1991**, **B9**(2): 1134
- 5 白春礼. *物理化学学报*, **1989**, **5**: 3

The Study of NPP Crystal by AFM

Wang Dawen Ye Cheng Zhao Jianliang Bai Chunli
(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Atomic force microscope (AFM) can be used to investigate the surface structures of different kinds materials, and N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol (NPP), as an organic second-order nonlinear optical crystal, has very large nonlinear efficiency. With our home-made AFM instrument, the topographic images of NPP surface have been obtained. The NPP crystal was grown in acetone by solvent evaporation. The AFM results indicate that the surface structure of NPP (001) surface is in well agreement with the bulk structure determined by X-ray diffraction experiments without any reconstruction.

Keywords: N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol, Atomic force microscope