

极性有机晶体 N-4-硝基苯-(L)-脯氨酸的结晶习性和形成机理

王步国 仲维卓 叶成* 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

* (中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要:从结晶化学角度出发,研究了极性有机非线性光学晶体 N-4-硝基苯-(L)-脯氨酸(NPP)的结构与晶体形貌间的关系,从结构基元在晶体中的方位和生长基元在各面族上的叠合规律,讨论了 NPP 晶体结晶习性的形成机制,并解释了正负极面生长速率差异很大的原因。认为晶体生长基元 NPP 分子具有偶极子特征,结构基元在晶体中的分布取向与晶体极轴取向一致;而生长基元中苯环和五元环沿极轴分布是不对称的。另一方面,在不同生长的物理化学条件下,生长基元的结构形式和维度也不同,而不同形式的生长基元往各族晶面的叠合速率的比例也发生相应变化,从而导致晶体结晶形貌上的多样性。

关键词:极性有机晶体;结晶习性;生长基元;生长机制;N-4-硝基苯-(L)-脯氨酸(NPP)

Growth Habits of Polar Organic Crystal N-4-Nitrophenyl-(L)-Prolinol (NPP) and Their Formation Mechanism

Wang Buguo Zhong Weizhuo Ye Cheng* Ying Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

* (Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 10 April 1995, accepted 10 June 1995)

Abstract

The relations between the structure of the polar organic nonlinear optical crystal N-4-nitrophenyl-(L)-prolinol (NPP) and its morphology are studied on the standpoint of crystal chemistry in this paper. It has been proposed that the growth units of the crystal, monomers or dimers of the NPP molecule, show some features of polaron, since the distribution of phenyl ring and prolinol ring in the growth units is not symmetrical. Based on distributing orientation of the structural units and incorporation discipline of the growth units on various faces of the crystal, the formation mechanism of the crystal habits are suggested, and the difference of growth rate between the positive and negative polar faces are explained. The incorporation discipline of the growth units on the various faces will vary because the

本文1995年4月10日收到,1995年6月10日收到修改稿。

dimensions and forms of the growth units change with the growth conditions such as growth solvents, temperature and supersaturation, which leads to the variety of the crystal morphology.

Key words: polar organic crystal; growth habits; polar growth units (polaron); N-4-nitrophenyl-(L)-prolinol (NPP); growth mechanism

1 引言

当前对晶体生长机理的研究焦点是对生长界面的研究。实际晶体生长的微观过程应包括:晶体生长基元的结构,生长基元在生长介质中的运输,生长基元在晶体表面上的运动与叠合以及晶体生长表面的推移,从而导致晶体长大。由于晶体生长最终要在固-液界面上进行,因此固-液界面的结构形式,对于研究晶体生长机制影响很大。

但是至今为止,描述晶体生长界面的理论^[1~6]对于晶体生长基元在介质中的行为及生长界面上的叠合还没有引起人们的关注。目前晶体生长理论的发展已迫使人们不得不结合晶体生长实际去考虑生长基元的结构形式和生长基元往界面上叠合的规律。界面反应是属于化学反应,其本质上是结晶化学反应过程,因此,研究晶体生长机制应从结晶化学角度出发。仲维卓等提出了负离子配位多面体生长基元模型^[7,8],对配位型晶体中的负离子配位多面体的结晶方位与晶体形貌间的关系进行了探讨,认为负离子配位多面体生长基元维度受生长时的物理化学条件所制约,不同维度的生长基元,它们往各族晶面上的叠合速率的比例也发生相应的改变,这种差异反应在晶体结晶形貌的变化,圆满地解释了晶体结晶习性的形成机理。而目前对有机分子晶体的生长习性与形成机制的研究尚不够深入^[9],有机分子晶体特别是有机非线性光学晶体是晶体生长的重要内容;随着分子设计和晶体工程的发展,许多高效二阶有机非线性光学晶体相继研制成功。研究有机非线性光学晶体的生长习性与形成机制为生长优质大尺寸的晶体提供理论依据具有重要意义。本文从结晶化学角度出发,从晶体结构入手,研究具有良好非线性光学特性的典型极性有机晶体 N-4-硝基苯-L-脯氨酸的生长习性与形成机理,根据结构基元在晶体中的结晶方位与晶体各个面族的生长速率,提出了生长基元的叠合规律与晶体结晶习性的关系,认为 NPP 晶体的生长基元为单个 NPP 分子或为几个 NPP 分子的聚集体,这些生长基元都具有偶极子特征。这是因为随着生长条件的不同,生长基元的大小和结构形式也相应变化,在高过饱和溶液中可以由几个偶极分子联成更大一级的偶极生长基元,不同的生长基元在各族晶面上叠合速率比例不同,表现在晶体结晶形貌的变化上。

2 NPP 的分子结构与晶体结构

有机非线性光学晶体 N-4-硝基苯-(L)-脯氨酸(NPP)是分子设计的成功例子之一^[9],它具有优化的分子结构与晶体结构,如图 1 所示。NPP 属单斜晶系,空间群为 $P2_1$,晶胞常数为 $a=0.5260\text{ nm}$, $b=1.4906\text{ nm}$, $c=0.7183\text{ nm}$, $\beta=105.217^\circ$ 。由于在其分子中引入了含手性碳原子和可形成分子间氢键的给电子体脯氨酸。使得其分子跃迁偶极矩与晶体结构二次轴之间的夹角为 58.6° ,接近于理论优化值 54.74° ,因而 NPP 具有很高的宏观二阶非线性光学效应,其 $d_{21}=d_{\text{eff}}=84\text{ pm/V}$ 。



Figure 3.2 NPP crystals with different morphologies

Figure 3.2 NPP crystal morphology

The figure shows several different morphologies of NPP crystals. The crystals are depicted as various geometric shapes, including rectangular plates, thin needles, and irregular clusters. The labels indicate different growth conditions or morphologies, such as 'thin plate', 'needle', and 'cluster'. The crystals are shown in a 3D perspective, highlighting their distinct shapes and orientations.

率亦逐渐加快,如图 2 所示。

4 NPP 晶体生长基元与结晶习性

4.1 NPP 晶体的生长基元

NPP 晶体大多以丙酮,四氢呋喃等极性有机溶剂为生长溶剂,NPP 在有机溶剂中或以单个分子存在,分子中的羟基与丙酮分子中羰基氧或四氢呋喃中的氧结合形成氢键,也可以脱附溶剂分子,形成分子间氢键。在饱和溶液中后一种结合实际上更为容易一些,因为一个 NPP 分子的羟基氢可以和另一 NPP 分子中硝基的两个氧形成氢键,如图 4(a)、(b)所示。因此,可以认为溶液中晶体生长基元是一个 NPP 偶极分子,或者是由两个或三个…NPP 分子构成的偶极子,偶极子内 NPP 分子由羟基氢和硝基氧靠氢键连接,生长基元的大小与所选溶剂及其生长时的浓度、温度等物理化学条件有关,当生长基元为二联分子时已达到晶胞级维度。

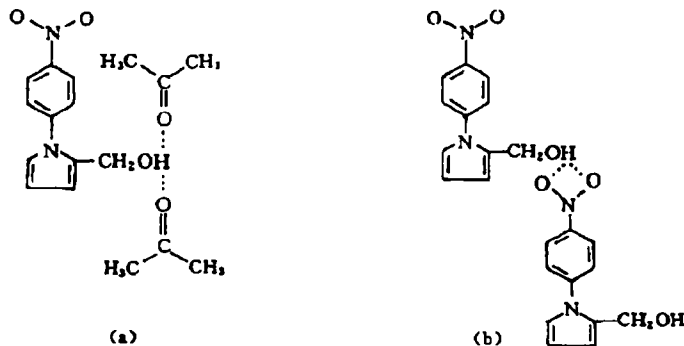


Fig. 4 Structural forms of growth units

4.2 生长基元往晶体各个面族上叠合

溶液中生长基元往各族晶面上叠合速率,取决于分子间氢键的成键方向以及分子本身的空间取向。对于 NPP 晶体,除了考虑氢键的成键以外,还要考虑分子中苯环和五元环在体相中的位置,在极性链正方向生长基元容易叠合,这是因为生长基元本身具有偶极和形成氢键的缘故。而苯环五元环 NPP 平面分子与侧身的 NPP 分子之间的叠合应以紧密堆积为原则。

4.2.1 生长基元在 $[010]$ 方向上叠合

图 5 是 NPP 晶体中 NPP 分子在晶体中的结晶方位与在 (010) 方向上的连接取向,从图 5 可以看出,晶体的极性轴与二次轴重合,在极性轴的正方向被羟基占据,而在极性轴的负方向被硝基占据,由于生长基元具有偶极的特性,因而正极面生长速率快经常消失,负极面生长速率慢顽强显露;由于 $[010]$ 为正极方向,故生长基元易于在 $[010]$ 方向叠合,随着晶体长大在 $[010]$ 方向的羟基数目露头增多,就更易于与生长基元中的硝基连接形成氢键,生长速率更快,这是因为正负相连需要能量最低,稳定性最好。反映在实际生长过程中,晶体生长后期往往难以控制,晶体生长太快,容易形成包裹体和枝晶。而负极面 $(0\bar{1}0)$ 面往往平整光滑,生长速率极慢甚至不长。

4.2.2 生长基元在 (101) , (001) , (011) 面上的叠合

对于每个 NPP 分子,苯环和五元环相连接构成一个具有偶极子特性的结构基元,正极位

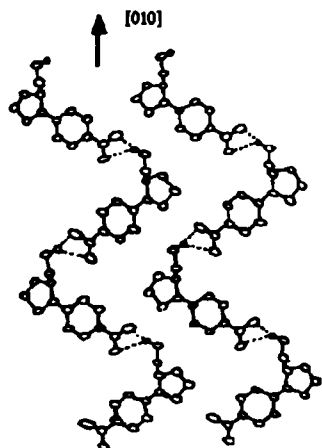


Fig. 5 Distributing orientation of structural units along $[010]$ direction in NPP crystal

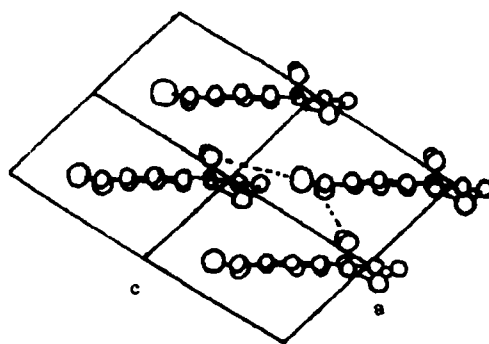


Fig. 6 Structural units projected on (010) face

于五元环端的一侧,负极为苯环一端;两个生长基元相交构成锯齿状的叠链,链的分布方向为 $[010]$ 。这些生长基元相结合成的链在 $[101]$ 方向以肩并肩形式排列,从图6可以看出这一点,它们之间存在范德华力,但是它们之间也存在氢键的作用,所以 (101) 面生长较快,一般不显露;由于分子之间是层状堆积,因而表现出晶体沿 (101) 面易于解理。对于 (001) 面,当生长基元往 (010) 方向连接时,是以苯环五元环的侧身在该面上出现,如图6。生长基元的偶极效应在该方向有一定影响,尽管分子之间存在范氏力,但能量上比较稳定,因此 (001) 面生长还是较快的,不过比起 $[010]$, $[101]$ 方向来说由于它没有氢键存在,生长要慢得多,所以有一定程度的显露。而对于 (011) 面的生长,由于生长基元链与该面斜交,生长基元的正端在该面上显露,促进了该面生长速率较快,当生长基元由几个分子组成时,在 $[010]$ 方向氢键链增长,沿 $[010]$ 方向叠合加快,是造成 (011) 面逐渐缩小,在形貌上呈圆弧形的主要原因。

4.3 生长基元的叠合在晶体表面结构上的反映^[4]

生长基元往各个面族上叠合规律,可以从生长晶体的表面结果上得到反映,现以NPP晶体的 (101) 面和 (001) 面的结构加以说明。生长基元在 $[010]$ 方向以氢键连接,反映在 (101) 面上,则表现为锯齿形链状结构,如图5所示。作者通过原子力显微镜对 (101) 解理面的结构进行观察,测量时所用隧道电流为 0.88mA ,扫描面积为 $4.6 \times 5.3\text{nm}$,偏转电压为 19mV ,发现生长晶体的表面结构同生长基元往该面上的叠合取向完全一致,如图7(a)所示,该图中的锯齿状结构实际上是苯环和五元环的NPP分子同另一NPP分子之间连接的结果;而且这些锯齿状的结晶方位也是完全一致的,其分布方向同是晶体的极轴方向。偶极基元在 (001) 面的投影见图6。从体相结构看,基元之间呈平行四边形叠合,这一点从 (001) 面的AFM象也可以得到反映,图7(b)是 (001) 面的AFM图,测量时所用隧道电流为 0.94mA ,扫描面积为 $4.5 \times 5.7\text{nm}$,偏转电压为 8mV ;AFM象明显地反映出分子之间呈规则的平行四边形网状排列。

通过对NPP晶体 (101) 面 (001) 面的表面结构的AFM研究和生长基元在各个面族上叠合规律的分析,我们可以把晶体生长的宏观和微观由表及里的统一,并通过晶体的结晶习性的研究,进一步加深了对晶体生长机理的认识。



Fig. 7 Surface structures of NPP crystal on (101) and (001) under AFM

(a) the tunneling current 0.88mA, the bias voltage 19 mV, the scanning area 4.6 nm×5.3 nm,

(b) the tunneling current 0.88 mA, the bias voltage 8 mV, the scanning area 4.5 nm×5.7 nm

5 讨 论

(1) 通过对极性有机晶体 NPP 的晶体结构和生长基元分析,可以认为这些生长基元都具有偶极特征。

(2) 生长基元在各个面族上叠合,一方面取决于界面极性,另一方面取决于氢键的成键方向,同时还受分子本身构形的制约。

(3) 晶体的结晶形貌与生长基元的结构与维度有关,在不同的溶剂中或在同一溶剂中而不同饱和度不同,生长基元的结构和大小不同。NPP 在丙酮溶液中可能在以单分子形式存在并与丙酮形成氢键,这样的生长基元在往晶体中叠合时再脱附溶剂分子;也可能 NPP 分子之间形成氢键,构成二联或三联等形式的生长基元。不同的生长基元往晶体各面族上叠合的速率不同,因而形成了晶体形貌的多样性。但是,一般说来,对于极性晶体,其正极轴方向生长快,易消失,而负极面生长慢顽强显露^[15]。

(4) 最后需要指出的是,大多数有机晶体均属极性晶体,而对有机非线性光学晶体来说均为极性晶体,故研究极性有机晶体的生长基元结构以及生长基元往晶体各个面族上的叠合的难易与晶体形貌间接关系,对于了解有机晶体的生长习性,研究有机分子晶体的生长机制具有重要意义。P. Hartman 等提出的 PBC 理论对极性晶体生长习性的解释有一定的困难^[16],PBC 理论指出了晶体中化学键链对晶体生长的作用,能够解释一些晶体中各个面族生长速率的关系,但对极性晶体正负极面生长速率差异之悬殊就不尽合适。对 NPP 晶体用偶极子生长基元的叠和模型解释极性晶体生长就比较容易,同样也适合于对其它有机极性晶体生长习性的解释。从生长基元的结构形式和基元之间化学键链的连接关系来研究晶体生长机制,能够解释晶体生长的各向异性。我们通过对典型极性有机晶体 NPP 的生长基元分析以及生长基元往各面族上的叠合,很好地解释了晶体各面族生长速率差异的原因,结合晶体表面结构的研究,不仅使晶体内部结构与表面结果得到了由表及里的统一,也使我们更加深入地了解极性有机晶体的生长习性的形成机理。

由于物理化学条件的不同,生长基元的结构形式和维度不同,而不同形式的生长基元往各个面族上叠合速率比例相应发生了变化,这就是导致了有机晶体在不同的溶剂中或不同的生

长温度和过饱和度下,晶体呈现片状,纤维状或块状等结晶形貌多变性的缘故。

国家建材局人工晶体研究所在晶体生长工作中曾给予很多支持,张惠芳同志参加了部分晶体生长工作,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Burton W K, Cabrera N, Frank F C. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1951, **A243**:299
- [2] Kossel W. *J. Cryst. Growth*, 1975, **29**:342
- [3] Chernov A A. *Soviet Phys.*, 1961, **4**:116
- [4] Sekeka R F. in *Cryst. Growth, An Introduction*, North Holl and Amsterdam, 1973:403
- [5] Jackson K A, in *Liquid Metals and Solification*, Cleveland, 1958
- [6] Bennema P. *J. Cryst. Growth*, 1974, **24/25**:491
- [7] 仲维卓等, *中国科学(B)* 1994, **24(4)**:355
- [8] 仲维卓, 华素坤. *化学通报*, 1992, (12):17
- [9] Chemla D S, Zyss J, eds. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals Vol. 1* New York 1987
- [10] Zyss J, Nicoud J F. *J. Chem. Phys.*, 1984, **81(9)**:4160
- [11] Andreatza P, et al. *Phys Rev.*, 1992, **45(14)**:7640
- [12] He Youping, Su Genbo, et al. *J. Cryst. Growth*, 1991, **113**:157
- [13] 王步国, 叶成等. *人工晶体学报*, 1995, **24(2)**:121
- [14] 王大文, 叶成等. *中国科学(B)*, 1994, **24(4)**:343
- [15] 仲维卓等. *人工晶体学报*, 1991, **20(1)**:81
- [16] 仲维卓著. *人工水晶(第二版)*, 北京:科学出版社, 1994:515