

硫脲掺杂马尿酸晶体的结构及性质研究

姚佩, 蒋文伟*, 李晶晶

(四川大学精细化工实验室, 四川 成都 610065)

摘要:以丙酮/水(体积比为30:20)为溶剂,采用溶剂挥发法合成了马尿酸单晶以及硫脲掺杂的马尿酸单晶,对未掺杂和硫脲掺杂的马尿酸单晶进行了晶相、光学透过性以及热性质研究。通过元素分析(EA)和粉末X射线衍射(XRD)证实硫脲已掺入到马尿酸晶格中;根据热重分析(TGA)、紫外反射光谱(UV-Vis)和吸湿性实验发现,掺杂后晶体的热降解点变低、熔程变宽、透光性加强、吸湿量减小。实验证明,2种晶体都是综合性能优异的有机非线性光学材料。

关键词:马尿酸;SHG效应;有机NLO晶体;硫脲

中图分类号:O76

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)08-0173-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.08.036

Investigations on characterization of thiourea-doped hippuric acid crystals

YAO Pei, JIANG Wen-wei*, LI Jing-jing

(Fine Chemical Engineering Laboratory, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Taking acetone/water with a volume ratio of 30:20 as solvent, hippuric acid crystals and thiourea-doped hippuric acid crystals are synthesized by solvent volatilization method. The crystalline phase, optical transmittance and thermal properties of hippuric acid crystals and thiourea-doped hippuric acid crystals are studied. It is verified through elemental analysis and powder X-ray diffraction that thiourea has incorporated into the crystal lattice of hippuric acid. It is indicated through TGA, UV reflection spectrum and hygroscopic experiments that compared with pure hippuric acid crystals, the doped crystals show lower thermal degradation point, wider melting range, stronger light transmittance and smaller moisture absorption. Two kinds of crystals, whether doped or not, are organic nonlinear optical materials with excellent comprehensive properties.

Key words: hippuric acid; second-harmonic generation effect; organic nonlinear optical crystal; thiourea

有机非线性光学(NLO)材料在光通信、信号处理和存储设备等新兴技术领域发挥了倍频、调制、交换和存储等重要作用,从而引起了人们的广泛关注^[1-2]。许多有机化合物显示出相当大的二次倍频(SHG)效应,研发具有高非线性光学系数、高光抗阈值、机械强度和热稳定性的新型NLO材料是应对光电领域日益增长需求的关键^[3]。利用Kurtz-Perry法进行粉末倍频测试能够筛选出具有SHG效应的有机化合物,然而,目前只有少数几种有机物能够被结晶并展开其二阶非线性光学性质研究^[4]。马尿酸是一种酰胺类有机非线性光学材料,属于P2₁2₁2₁正交晶系,晶胞参数 $a = 8.874\text{Å}$ 、 $b = 10.577\text{Å}$ 和 $c = 9.117\text{Å}$ ^[5-6],具有非中心对称的晶体结构,分子中同时含有质子供体—COOH基团和质子受体—NH基团,分子内和分子间强氢键相互作用形成的共轭体系可以提高基态和激发态电子的非对称分布性,从而增加二次倍频效应^[7-9]。1966年首次报道了马尿酸粉末样品中产生的光学二次谐波,之后的研究表明马尿酸所产生的二次谐波效率是

尿素的2倍,其响应信号是KH₂PO₄(KDP)的5倍,因此可以作为一种高效的倍频器和光振荡器^[10]。

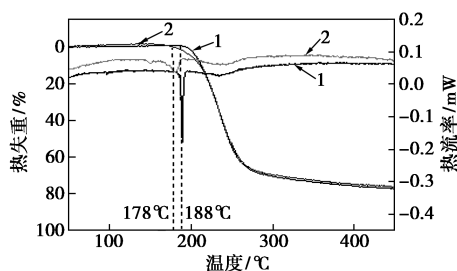
通过掺杂有机杂质可以改善NLO晶体的理化性质^[11],掺杂NLO晶体也能和纯NLO晶体一样应用于光电子器件中。国内针对马尿酸的研究主要是配位化学领域,但是国外对其物化性质和NLO性质的研究颇多^[12-15]。已经报道的苯胺、苯甲酮及无机盐掺杂的马尿酸单晶的性质研究^[16],通过内部结合的方式改变了分子排列,甚至能够有效提高SHG效应。掺杂剂硫脲具有较大的偶极矩,同时能够形成广泛的氢键网络。已有研究表明,硫脲掺杂晶体的紫外截止波长小于未掺杂晶体的紫外截止波长^[17]。为了探讨硫脲对马尿酸单晶的影响,笔者尝试将硫脲掺入到马尿酸晶格中,以期改善其理化性质。

1 材料与试剂

马尿酸,实验室自制,测得其熔点为188℃,通过液质分析原料纯度可达99%以上,由此可以确定该化合物为纯马尿酸;硫脲,质量分数为99%,分析

收稿日期:2019-10-24;修回日期:2020-06-06

作者简介:姚佩(1995-),女,硕士研究生,研究方向为功能化合物的工艺研究,yaopei132@qq.com;蒋文伟(1968-),男,博士,教授,研究方向为精细化学品研发及产业化研究,通讯联系人,jiangwenwei@scu.edu.cn。



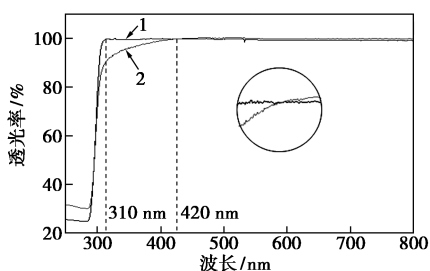
1—纯晶体;2—掺杂晶体

图2 样品晶体的TG-DSC图

的结果一致。同时,硫脲掺杂样品的分解温度略有下降,表明硫脲对马尿酸晶体的热稳定性有一定的影响,可能是硫脲掺入其晶格所致。

3.4 漫反射光谱分析

纯晶体和掺杂晶体的紫外-可见透射光谱如图3所示。



1—纯晶体;2—掺杂晶体

图3 样品晶体的紫外反射光谱

由图3中可以看出,这2种晶体材料在可见光范围透光率达90%以上,具有较大的透射水平,因此他们都具有良好的光学性质,这也是NLO材料中晶体最理想的特性^[19]。对于纯马尿酸晶体,在波长310 nm处,透光率急剧增大,表明马尿酸在近紫外区发生了单次跃迁,此外掺杂晶体的截止波长也在310 nm附近。另外,波长大于420 nm后,掺杂晶体的透射率大于纯样品晶体,表明掺杂后光学质量的提高。

3.5 吸湿性测试

尿素作为NLO材料的主要缺点在于其容易吸收空气中的水分^[20]。以尿素为参比,通过重量法测试吸湿性能。将尿素、马尿酸晶体和硫脲掺杂的马尿酸晶体分别置于空气中1个月后,测得各晶体中吸收水分大小为:尿素>纯晶体>掺杂晶体。表明掺杂晶体更能够应用于苛刻的环境条件。

4 结论

采用溶剂挥发法得到了马尿酸单晶和硫脲掺杂的马尿酸单晶,对2种晶体的性质进行探讨发现,与

纯晶体相比,硫脲掺杂马尿酸晶体的热稳定性略低,熔程加宽,但透光性更好,不易吸湿。较低的截止波长使硫脲掺杂的晶体在倍频器、激光发生器等NLO器件中可以得到更多的应用,因此,硫脲掺杂的马尿酸晶体也是一种潜在的可利用NLO材料。

参考文献

- [1] Jayarama A. Crystal growth, characterization, structural characteristics and second harmonic generation in N-benzoyl glycine crystals[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113(1): 91-95.
- [2] 吴迪,赵波,周志华.1-(4-溴苯)-5-苯基-2,4-戊二烯-1-酮的二阶非线性光学性质研究[J]. *南京师大学报(自然科学版)*, 2004, (2): 55-57, 60.
- [3] 中国化学会.中国化学会第五届全国分子手性学术研讨会论文集[C].武汉:中国化学会,2012.
- [4] Kurtz S K, Perry T T. A Powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 1968, 39(8): 3798-3813.
- [5] 张克从.非线性光学晶体材料科学[M].北京:科学出版社,2005.
- [6] 德米特里耶夫.非线性光学晶体手册[M].王继扬,译.3版,北京:高等教育出版社,1999.
- [7] Narayan Bhat M. Growth of organic nonlinear optical material; Hippuric acid[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 243(3-4): 526-530.
- [8] Karabacak M. Molecular structure and vibrational assignments of hippuric acid[J]. 2009, 74(5): 1197-1203.
- [9] Suresh Kumar B. Growth and characterization of doped hippuric acid crystals for NLO devices [J]. *Crystal Research and Technology*, 2007, 42(6): 607-612.
- [10] Mbowa A. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers[J]. *Colloids and Surfaces*, 1992, 64(1): 95-96.
- [11] 聂翠云.光功能性含硫配体的设计、合成及其纳米金复合材料的性质[D].合肥:安徽大学,2012.
- [12] 郭桂全.配合物[Cu(C₆H₇NO₃)(phen)₂](OH)·4H₂O·0.75CH₃OH的合成及晶体结构[J]. *邢台学院学报*, 2013, 28(4): 185-187.
- [13] Sadeek S A. Synthesis and characterization of V(III), Cr(III) and Fe(III) hippurates[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2004, 737(2): 139-145.
- [14] Dinakaran S. Growth of a bulk organic single crystal of benzoylglycine by unidirectional crystal growth method[J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(1): 151-155.
- [15] Kumaresh A. The effect of hippuric acid on crystal growth, structural and optical properties of ZTS single crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 401: 874-877.
- [16] Arul Raj. Investigations on growth and characterization of undoped and thiourea-doped γ -glycine crystals for NLO applications[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2011, 26(10): 1254-1260.
- [17] Wang Y. Optically non-linear organic molecules cyclodextrin inclusion complexes[J]. *Chemical Physics Letters*, 1985, 120(4-5): 441-444.
- [18] Baluja S. Solubility and solution thermodynamics of hippuric acid in various solvents from 298.15 K to 328.15 K [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 238: 84-88.
- [19] Roilos M. Electrical measurements on CoO and NiO single crystals [J]. *Solid State Communications*, 1964, 2(9): 285-290.
- [20] 周为群,张振江,于正风,等.1-苯甲酰基-3-取代苯基硫脲作为有机倍频材料的研究[J]. *苏州大学学报(自然科学)*, 2002, (1): 92-96. ■