

# 有机非线性光学晶体 N-(4-硝基苯基)-L-脯氨酸(NPP)表面结构的 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)

## 摘 要

本文首次用 AFM 对非线性晶体的表面结构进行了研究. NPP 晶体属单斜晶系, 其表面结构与晶面有密切关系. 用 AFM 对其解理 (101) 面和 (001) 的研究表明, 这两个表面上的分子排列与体相结构一致, 未发生重构; 在 (001) 面上分子中的苯环和五元环可被区分开来. 用 AFM 所测得的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  $56^\circ$ , 接近理论值, 说明 NPP 晶体具有很高的宏观二阶非线性活性. 这些结果首次在实空间中直接给出了 NPP 晶体不同晶向的表面结构.

**关键词** 有机非线性光学晶体、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, 越来越多的研究工作涉及到该领域. 有机非线性光学晶体 N-(4-硝基苯基)-L-脯氨酸(NPP)是分子设计的一个成功的例子<sup>[1]</sup>. 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  $58.6^\circ$ , 接近于理论优化值 ( $54.74^\circ$ ), 因此 NPP 具有很高的宏观二阶非线性光学活性, 其二次谐波强度为尿素的 150 倍. 1984 年 NPP 被首次报道以来, 对它的晶体生长和物理性质已进行了广泛深入的研究, 对其体结构也已用 X 射线衍射法进行了研究. 由于它不具备导电性, 对其表面结构在分子水平上的研究一直难于开展, 原子力显微镜 (AFM) 的出现才使得该研究成为可能.

AFM 是一种新型的表面结构分析仪器, 它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, 如手性中心和偶极子等. 目前它已经成为有机光电子材料研究中的一种重要技术手段<sup>[2]</sup>. 本文报道了用自行研制的 AFM 对 NPP 晶体的表面结构进行研究的结果.

1993-01-28 收稿, 1993-07-13 收修改稿.

\* 国家自然科学基金和中国科学院“八五”重大基础研究资助项目.

\*\* 联系人.

## 1 实 验

NPP 是按照文献[1]的方法合成,所得样品用元素分析和核磁共振氢谱来表征,结果为:  
 $C_{11}H_{14}O_3N_2$  C: 59.18, 59.08 (理论值: 59.44); H: 6.49, 6.43 (6.46); N: 12.41, 12.52 (12.61). NPP  
 晶体采用溶液冷却或溶剂蒸发法生长,经改进生长技术,获得了尺寸为  $20 \times 12 \times 3 \text{ mm}^3$  和  
 $10 \times 10 \times 8 \text{ mm}^3$  的大块晶体[3]. 经 X 射线衍射测定其结构参数为: 单斜  $P2_1$ ;  $a =$   
 $0.5260 \text{ nm}$ ,  $b = 1.4906 \text{ nm}$ ,  $c = 0.7183 \text{ nm}$ ,  $\beta = 105.217^\circ$ ,  $V = 0.5434 \text{ nm}^3$ , 与文献报道一致[1].

实验中所用 AFM 仪器是我们自行研制的,其分辨率达原子级水平,运用它已成功地对有  
 机铁磁体等材料进行了研究[4]. 该仪器将一对微弱力极端敏感的微悬臂一端固定,另一端的  
 微小尖端与样品表面“接触”,由于其尖端原子与样品表面原子间存在极微弱的相互斥力,当  
 微悬臂在水平方向扫描时,对应于针尖与样品原子间作用力的等位面将随着样品表面的起伏  
 而在垂直于样品表面方向作起伏运动. 利用类似于扫描隧道显微镜 (STM) 中所用的靠隧道  
 电流监测表面起伏的办法,可测得微悬臂在扫描各点时垂直位置的变化,从而获得样品表面  
 的结构信息. 该仪器的微悬臂用电化学腐蚀方法由钨片制成,检测针尖由铂铱丝制成.

## 2 结 果

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,获得了原子级  
 分辨率图象, (0001) 面中两个相邻 A 位原子之间的距离为  $0.25 \text{ nm}$ [5]. 该数据用于对 NPP 样  
 品的 AFM 像进行定标.

NPP 晶体的分子结构及晶体结构示意图如图 1 及图 2 所示. 从图中我们可以看出,即使表面  
 不出现重构,从 NPP 晶体不同方向所观察到的表面结构也不相同,因此 AFM 的观察结果与

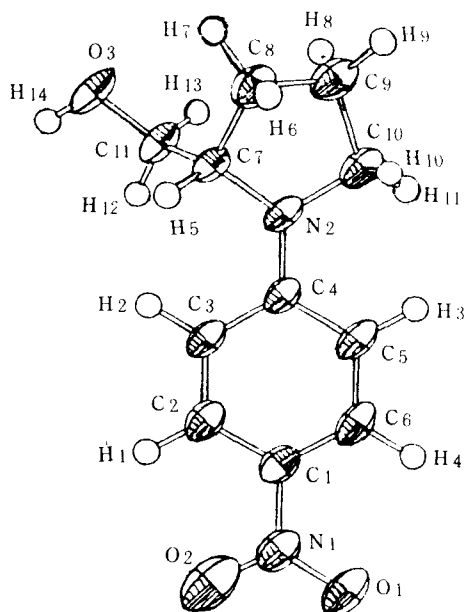


图 1 NPP 晶体分子结构示意图

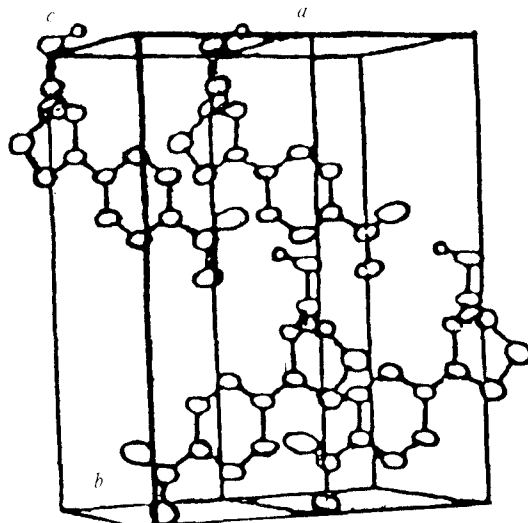


图 2 NPP 晶体立体结构示意图

NPP 晶体的晶面有密切关系. 我们分别对 NPP 晶体的 (101) 面和 (001) 面进行了实验研究, 所得结果如下:

## 2.1 解理 (101) 面结构

NPP 晶体的可能解理面为 (101) 面, 我们首先对该面用 AFM 进行了观察, 图 3 及图 4(a) 为扫描范围不同的 AFM 观察结果. 图 3(a) 的扫描范围为  $76\text{ nm} \times 74\text{ nm}$ , 图 3(b) 的扫描范围为  $31\text{ nm} \times 28\text{ nm}$ . 从范围较大的图 3(a) 中, 可看到走向一致的条纹状结构, 如凸起、沟槽等, 在图 3(b) 中的结构仍为条纹状. 图 4(a) 为小扫描范围 ( $4.6\text{ nm} \times 5.3\text{ nm}$ ) 内 AFM 观察结果, 从图中可清晰地看到沿左下角到右上角的锯齿状结构并排列. 定标表明, 锯齿链间距为  $0.8\text{ nm}$ , 一条链上两相邻折点间长度为  $1.1\text{ nm}$ .

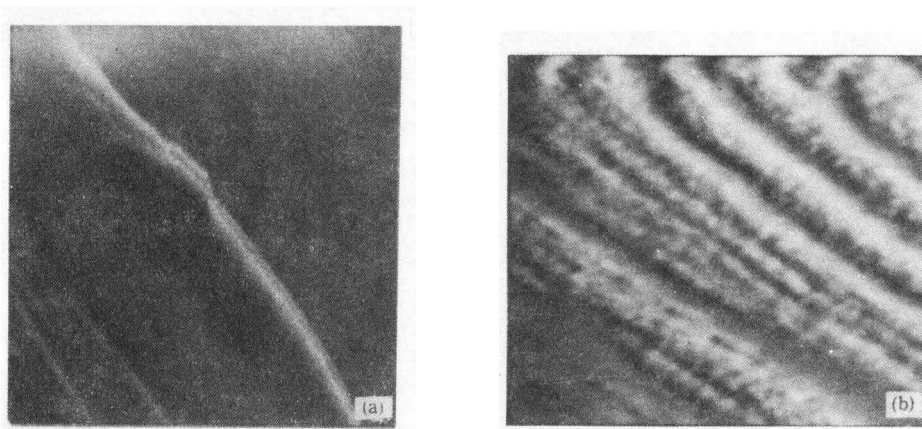


图 3 NPP 晶体 (101) 解理面 AFM 像

AFM 工作条件为: (a) 扫描范围为  $76\text{ nm} \times 74\text{ nm}$ , 所用隧道电流为  $0.88\text{ nA}$ , 针尖与微悬臂之间所加偏压为  $18\text{ mV}$ , (b) 扫描范围为  $31\text{ nm} \times 28\text{ nm}$ , 其余说明同 (a)

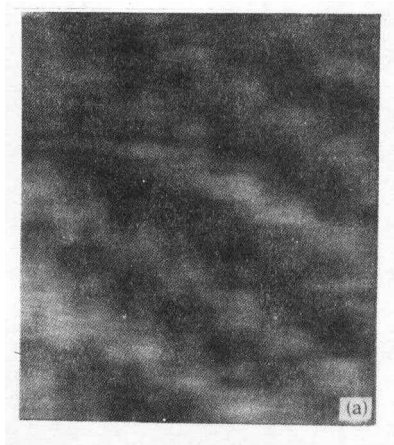


图 4(a) NPP 晶体 (101) 表面 AFM 像

测量时, 所用隧道电流为  $0.88\text{ nA}$ , 针尖与微悬臂之间所加偏压为  $19\text{ mV}$ , 扫描范围为  $4.6\text{ nm} \times 5.3\text{ nm}$

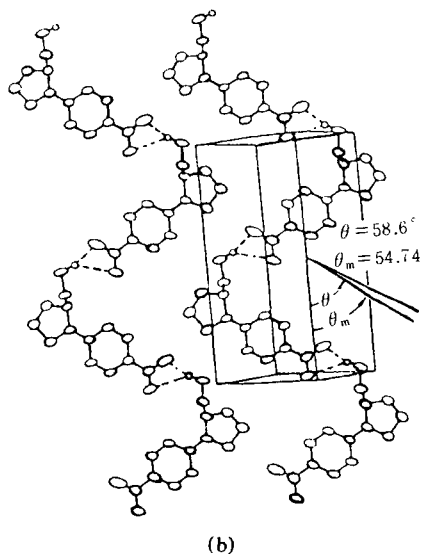


图 4(b) NPP 晶体 (101) 面分子结构示意图

## 2.2 (001) 面结构

对 NPP 晶体 (001) 面结构, 我们同样进行了不同范围的 AFM 观察, 结果如图 5, 图 6(a) 所示. 图 5(a) 扫描范围为  $35\text{ nm} \times 36\text{ nm}$ , 图 5(b) 扫描范围为  $20\text{ nm} \times 21\text{ nm}$ . 这些结果表明该表面在较大范围内仍不够平整, 存在条纹状凸起、沟槽等结构, 与解理 (101) 面类似. 图 6(a) 为小范围 ( $4.5\text{ nm} \times 5.7\text{ nm}$ ) 扫描结果, 中部长条状的明亮带表明该表面在此处有一大凸起, 并往两侧逐渐低下去. 该图同样可观察到晶体表面有规则的结构, 它是由一些长条状凸起按平行四边形均匀排列而组成, 条状凸起沿平行四边形长边伸展. 经定标表明其凸起长度约为  $1.1\text{ nm}$ , 平行四边形的长短边, 即长条凸起的间隔分别为  $1.4\text{ nm}$  和  $0.4\text{ nm}$ . 再仔细研究图 6(a) 中的每个凸起, 可发现其本身亦具有一定结构, 是由两个小凸起组成.

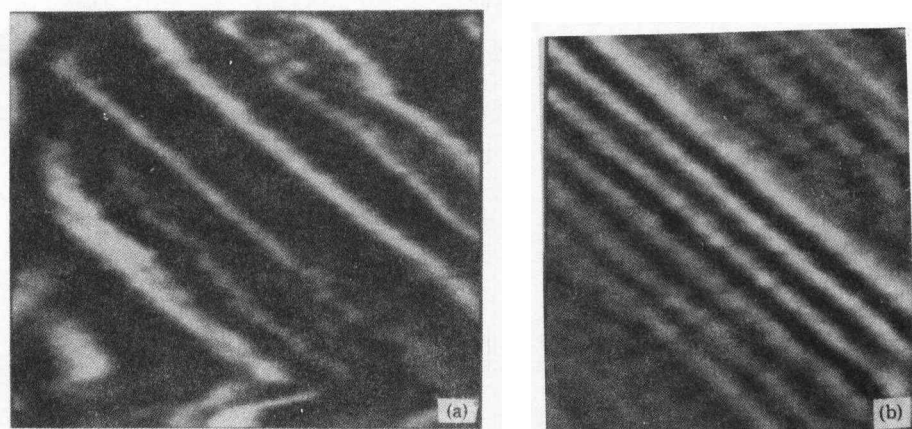


图 5 NPP 晶体 (001) 表面 AFM 像

AFM 工作条件为: (a) 扫描范围为  $35\text{ nm} \times 36\text{ nm}$ , 所用隧道电流为  $1.1\text{ nA}$ , 针尖与微悬臂之间所加偏压为  $1.1\text{ mV}$ , (b) 扫描范围为  $20\text{ nm} \times 21\text{ nm}$ , 其余说明同 (a)

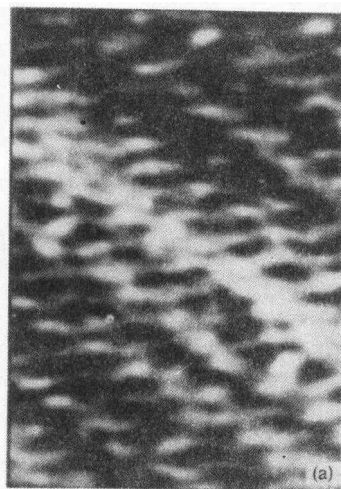


图 6(a) NPP 晶体 (001) 表面 AFM 像

测量时, 所用隧道电流为  $0.94\text{ nA}$ , 针尖与微悬臂之间所加偏压为  $8\text{ mV}$ , 扫描范围为  $4.5\text{ nm} \times 5.7\text{ nm}$

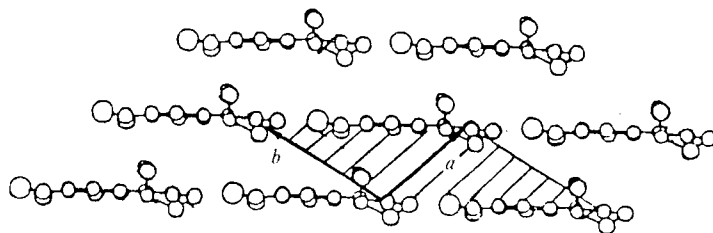


图 6(b) NPP 晶体 (001) 面分子结构示意图

### 3 讨 论

AFM 扫描样品时, 微悬臂针尖基本接触样品表面并在其上移动, 因此当接触作用力较大时, 有可能在样品表面上产生划痕. 但我们所观察到的条纹状结构走向并不同于针尖扫描方向, 而且可以重复观察到, 这说明这些结构是表面固有的, 而不是扫描所引起的. NPP 分子结构可由图 1 看出, 它是由一苯环和一五元环组成. 在堆砌成晶体时, 一个分子硝基上的 O2 原子与另一个分子 CH<sub>2</sub>OH 上的 O3 原子通过氢键头尾相连成一长链. 由于分子链沿 (001) 及 (101) 面表面伸展, 晶体停止生长时, 在这些表面上出现条纹状结构是很自然的.

表 1 NPP 晶体 (101) 面及 (001) 面分子排列的计算值及 AFM 测量值比较表

	(101) 面		(001) 面	
	计算值	测量值	计算值	测量值
分子长度 (nm)	1.1	1.1	1.1	1.1
链间距 (nm)	0.9	0.8		
夹角 (°)	58.6	56		
平行四边形长边 (nm)			1.6	1.4
短边 (nm)			0.5	0.4

对于解理 (101) 面, 从体相结构上可知, 分子的平均平面与解理面的夹角仅为 11°; 分子之间通过 O3-H14...O2 氢键头尾相连, 形成如图 4(b) 所示的锯齿状链. 而图 4(a) 的 AFM 测量结果中沿右下角到右上角也呈锯齿形状结, 链上两折点间为一 NPP 分子. 其分子大小及链间距的理论值 (由 X 射线衍射测量值计算所得) 及 AFM 测量值如表 1 所示, 两者相当接近, 这样从定性及定量上都可以看出 NPP 的 (101) 面结构与体相结构一致, 未发生重构. 尽管图 4(a) 中沿右下角到左上角看上去似乎也有锯齿状结构, 但其对称性和尺寸与理论结果相差较远, 故我们认为从左下角到右上角的锯齿链才为分子链.

对于 (001) 面, 从体相结构所得的表面分子排列呈平行四边形状, 并沿长边首尾相接, 如图 6(b) 所示. 从定性上看图 6(a) 所示 AFM 实验结果, 每个长条凸起代表一个 NPP 分子, 它是由两个更小一些的凸起组成, 这一实验现象与分子主要由一苯环和一五元环构成的特点相一致. 从 X 射线衍射结果可计算分子排列参数的理论计算值, 这些参数与 AFM 测量值列于表 1, 两者亦相当接近, 其差别除实验误差外, 还由于我们所观察的表面微区不是理想平整所致. 因此我们可以认为, NPP(001) 面结构亦与体相结构一致, 未发生重构.

有机晶体的表面结构与半导体等其他晶体表面一样仍有可能出现重构, 例如 R.M.Dverney 等人的研究结果<sup>[6]</sup>. 我们对 NPP 晶体 (101) 及 (001) 两个表面的研究表明, 它们均未发生明显重构. 这两个表面的 AFM 观察均呈现良好的规律性, 说明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 晶体具有很高的宏观二阶非线性光学活性是由于其分子跃迁偶极矩与单斜 P2<sub>1</sub> 晶体结构的二重轴之间的夹角接近于理论优化值 (54.74°) 所致. 因 NPP 晶体 (101) 解理面未发生重构, 故从此表面的分子结构就可测量该夹角. 我们的测量值为 56°, 从 X 射线衍射数据计算所测得该夹角为 58.6°, 三者相当接近, 从而很好地解释了 NPP 晶体具有很高的宏观二阶非线性光学活性.

总之, AFM 是研究材料表面结构的有力工具. 对 NPP 这种有机二阶非线性光学活性晶体不同表面的研究表明, 该晶体具有较好的结晶性. 其(101)解理面及(001)面上分子的排列与体相结构一致, 表面未发生重构; AFM 不仅观察到整个分子, 而且还区分出分子中的苯环和五元环. 用 AFM 所测得的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  $56^\circ$ , 接近于理论值. 这些结果首次在实空间中直接给出了 NPP 晶体不同晶面的表面结构, 弥补了以前只对该晶体体结构有所了解的不足, 说明 AFM 不仅可以用来研究有机材料体系的表面结构, 还有可能对其分子的结构进行研究, 进而考察其功能部位.

**致谢** 国家建材局人工晶体研究所张惠芳和王步国同志参与了晶体生长的研究, 并提供解理样品, 作者表示衷心感谢.

### 参 考 文 献

- [1] Zyss, J., Nicoud, J. F., Coquillay, M., *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**(9): 4160.
- [2] Hara, M., Sasabe, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1992, **217**: 209.
- [3] 王步国、张惠芳、郭秀英等, 第二届全国有机非线性光学材料学术讨论会论文集, 北京, 1992, 55.
- [4] Ruan, L., Bai, C. *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1991, **B9**(2): 1134.
- [5] 白春礼, 物理化学学报, 1989, **5**: 3.
- [6] Dverney, R. M., Howard, L., Frommer, J. *et al.*, *Ultramicroscopy*, 1992, **42-44**: 983.