

导电聚合物中的非线性光学效应*

帅志刚

孙鑫

复旦大学物理系, 上海, 200433;

南开大学数学研究所理论物理研究室, 天津, 300071

傅柔励

中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室, 上海, 200081

1989年5月12日收到; 1989年8月3日收到修改稿

本文研究了导电聚合物的三阶非线性光学极化, 分析了提高非线性系数的物理因素。对于三次谐波产生系数得到了与实验一致的结果。

PACC: 4265K; 7215N; 7820B

近几年, 对导电聚合物的非线性光学性质的研究引起了人们很大的兴趣^[1]。传统的半导体如 Ge, GaAs, Si 等具有很高的非线性光学极化率^[2], 这是由于在半导体中单位元胞内有大量的饱和共价键引起的^[3]。而人工合成的有机材料如共轭聚合物有比半导体更高的非线性极化率^[4], 并且响应速度很快^[5], 甚至在远离双光子、三光子共振区和远红外区都有很大的非线性极化率^[6]。在四波混频方面^[7], 相位共轭有其重要应用背景; 而由于对光子计算机的向往, 光学双稳态越来越受到重视。这两方面都要求具有很高的三次非线性系数和响应速度的材料。合成聚合物有希望满足这个要求。聚乙炔或聚双乙炔的三次谐波产生系数高达 10^{-9} e.s.u., 并且有迹象表明还可提高。而对通常的固体, 其典型值为 10^{-12} — 10^{-15} e.s.u. (文献[7]中第98页), 半导体要高一些, 见表1(文献[1]中第173页)。

表1 几种半导体的三阶非线性系数典型值

材料	$\chi^{(3)}$ (e.s.u.)
GaAs	1.2×10^{-11}
InSb	$> 5 \times 10^{-11}$
Si	6×10^{-12}
Ge	10^{10}

实验表明, 共轭聚合体比其单体 (monomer) 的非线性极化率高二至三个数量级^[8], 链状聚合物如聚双乙炔中平行链方向的极化分量比垂直方向的高三个数量级^[1]。这说明 π 电子的共轭性是高级化率的一个原因。在具有反演对称性的体系如聚乙炔中, 二阶极化为零^[7]。Kajzar 等人测量了聚乙炔中的三次谐波产生及其与频率的关系^[9]; Heeger 等

* 国家自然科学基金资助的课题。

人^[10], Etemad 等人^[11]从实验上研究一维聚合物的非线性元激发和维度性对非线性光学响应的影响, 苏武沛等人对此从理论上进行了分析^[12]. 最近, Wu 和 Kivelson^[13]用 TLM 模型^[14]和 Keldysh 格林函数^[15]计算了三次谐波产生, 取得了一定的结果, 但与实验仍有不符之处(详情见下文). 由于 TLM 模型已作了连续介质近似, 略去了高分子链的原子结构, 这对于处理非线性元激发(如孤子、极化子, 其线度扩展到十几个晶格常数)是合理的, 但对于牵涉到极化问题, TLM 模型用简单的直线色散关系代替电子能谱显然是过于简单. 本文计算将不作连续近似, 保持链的原子结构. 同时, 本文用 Orr 和 Ward 对分子体系非线性极化率的三阶含时微扰结果^[16], 研究一维导电聚合物的非线性光学性质.

由 Orr 和 Ward 的结果, 易得

$$\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = K\hbar^{-1} \sum_p \left\{ \sum_{\substack{m, n, q \\ (\neq g)}} \frac{\langle g | \mu_\alpha | m \rangle \langle m | \mu_\beta | n \rangle \langle n | \mu_\gamma | q \rangle \langle q | \mu_\delta | g \rangle}{(\omega_{mg} - \omega)(\omega_{ng} - \omega_1 - \omega_2)(\omega_{qg} - \omega_1)} \right. \\ \left. - \sum_{\substack{m, n \\ (\neq g)}} \frac{\langle g | \mu_\alpha | m \rangle \langle m | \mu_\beta | g \rangle \langle g | \mu_\gamma | n \rangle \langle n | \mu_\delta | g \rangle}{(\omega_{mg} - \omega)(\omega_{ng} - \omega_1)(\omega_{ng} + \omega_2)} \right\}, \quad (1)$$

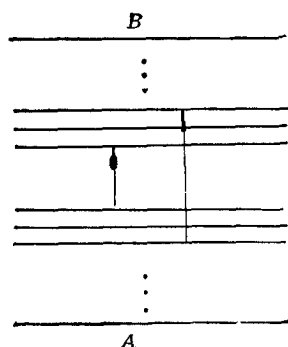
式中 $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$, $\sum_p$ 表示对 $(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ 的所有置换求和, 共 24 项. μ_α 是

电偶极矩算符的 α 分量, $|g\rangle$ 是体系基态, m, n, q 是激发态. K 为数值因子,

$$K(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = 1/4 \quad \text{THG (三次谐波产生);}$$

$$K(-\omega; \omega, 0, 0) = 3 \quad \text{Kerr 效应;}$$

$$K(-\omega; -\omega, \omega, \omega) = 3/4 \quad \text{简并四波混频.}$$



考虑一有限长聚合物链, $2N$ 个原子, 平均每个格点占据一个价电子, 即半填满, 由于 Peierls 不稳定性会导致二聚化, 其能级结构示意图见图 1.

电子的基态波函数可如下构造:

$$|g\rangle = \det |\phi_{B1}\bar{\phi}_{B1} \cdots \phi_{Bi}\bar{\phi}_{Bi} \cdots \phi_{BN}\bar{\phi}_{BN}|, \quad (2)$$

ϕ_{Bi} 是成键轨道中第 i 个能级波函数, $\bar{\phi}$ 与 ϕ 自旋相反. 利用 LCAO 近似,

$$\phi_{B(A)i} = \sum_{n=1}^{2N} C_{ni}^{B(A)} \phi_n, \quad (3)$$

图 1 二聚化体系的能级结构 B 为成键轨道; A 为反键轨道

ϕ_n 是第 n 格点上的原子波函数, C_{ni} 是展开系数, 近似于 Wannier 波函数. 由于光子动量几乎为零, 所以光跃迁中电子动量不变, 因而对于实际固体, 可只考虑图 1 中箭头所示的跃迁. 由此可构造如下单态 (singlet) 激发态:

$$|e\rangle_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (\det |\phi_{B1}\bar{\phi}_{B1} \cdots \phi_{Bi}\bar{\phi}_{Ai} \cdots \phi_{BN}\bar{\phi}_{BN}| - \det |\phi_{B1}\bar{\phi}_{B1} \cdots \phi_{Bi}\bar{\phi}_{Bi} \cdots \phi_{BN}\bar{\phi}_{BN}|)$$

$$-\det|\phi_{B1}\phi_{B1}\cdots\phi_{Ai}\phi_{Bi}\cdots\phi_{BN}\phi_{BN}|), \quad (4)$$

$$\text{则} \quad \langle g|\mu|e\rangle_i = \sqrt{2} \int d1 d2 \phi_{Bi}^*(1) \mu_{12} \phi_{Ai}(2), \quad (5)$$

$$\langle m|\mu|n\rangle = 0 \quad (m, n \neq g). \quad (6)$$

(6)式实际上是动量守恒的结果,这使得(1)式等号右端第一项为零,而在第二项中没有二倍频的共振因子,因此双光子共振受到抑制,这与 Wu, Kivelson^[13]的结论一致.

利用 Hückel 近似^[17],

$$\int dr \phi_n^* \mu \phi_n = \int dr \phi_n^* \mu \phi_n \delta_{nn'}, \quad (7)$$

可得

$$\langle g|\mu|e\rangle_i = \sqrt{2} \sum_n C_{ni}^{B*} C_{ni}^A \int dr \phi_n^* \mu \phi_n \equiv -\sqrt{2} e a D_i, \quad (8)$$

式中 a 是晶格常数.

对准一维体系,设其介电常数为 ϵ_0 ,由于强烈的各向异性,可只考虑平行链方向的极化分量,单位体积的非线性系数为

$$\chi_{ij}^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega) = -\frac{K}{\epsilon_0 V \hbar^3} \sum_{\substack{m, n \\ (\neq g)}} \frac{1}{(\omega_m - \omega)(\omega_n - \omega_1)(\omega_n + \omega_2)}, \quad (9)$$

式中 $\omega_m = (E_m^A - E_m^B)/\hbar$, E_m 是能谱, $V = L/\sigma$, σ 是单位横截面的链数,假定所有链平行排列, $L = 2Na$.

对于三次谐波产生, $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 \equiv \omega$,

$$\begin{aligned} \chi_{ij}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) &= -\frac{24\sigma e^4 a^3}{\epsilon_0 \hbar^3 (2N)} \sum_{\substack{m, n \\ (\neq g)}} \\ &\times \frac{|D_m|^2 |D_n|^2 (\omega_m \omega_n^2 - 3\omega_m \omega^2 - 4\omega \omega_n^2)}{(\omega_m - 3\omega)(\omega_n^2 - 9\omega^2)(\omega_m + \omega)(\omega_n^2 - \omega^2)}. \end{aligned} \quad (10)$$

对于 Kerr 效应, $\omega_1 = \omega, \omega_2 = \omega, \omega_3 = 0$,

$$\begin{aligned} \chi_{ij}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, 0) &= -\frac{48\sigma e^4 a^3}{\epsilon_0 \hbar^3 (2N)} \sum_{\substack{m, n \\ (\neq g)}} \\ &\times \frac{|D_m|^2 |D_n|^2 (3\omega_n^2 - \omega^2) [2\omega_n^2 \omega_m^2 - \omega^2 (\omega_n^2 + \omega_m^2)]}{\omega_m \omega_n^2 (\omega_n^2 - \omega^2)^2 (\omega_m^2 - \omega^2)}. \end{aligned} \quad (11)$$

对于简并四波混频, $\omega_1 = -\omega, \omega_2 = \omega_3 = \omega$,

$$\chi_{ij}^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega) = -\frac{48\sigma e^4 a^3}{\epsilon_0 \hbar^3 (2N)} \sum_{\substack{m, n \\ (\neq g)}} \frac{|D_m|^2 |D_n|^2 \omega_m (3\omega_n^2 + \omega^2)}{(\omega_m^2 - \omega^2)(\omega_n^2 - \omega^2)^2}. \quad (12)$$

因此只要给出系统的电子态,则可计算以上各式.

描述一维导电聚合物的单电子哈密顿量由 Su, Schrieffer 和 Heeger 给出^[18],即 SSH 哈密顿量为

$$H = - \sum_{n,j} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)] (a_{n+1,j}^\dagger a_{n,j} + a_{n,j}^\dagger a_{n+1,j})$$

$$+ \frac{1}{2}K \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (13)$$

式中 t_0 是 π 电子最近邻交迭积分, α 为电声子作用系数, u_n 是等 n 个原子偏离等距排列的位移, $a(a^\dagger)$ 是 π 电子湮灭(产生)算符, K 是晶格弹性常数, M 是原子基团质量. 考虑静态分布, $\dot{u}_n = 0$, 并将哈密顿量无量纲化, 以 t_0 为单位, 并令 $\beta_n = (-1)^n \alpha u_n / t_0$,

$$H/t_0 = - \sum_{n,s} (1 + (-1)^s (\beta_n + \beta_{n+1})) (a_{n+1,s}^\dagger a_{n,s} + \text{H.c.}) \\ + \frac{1}{\pi\lambda} \sum_n (\beta_n + \beta_{n+1})^2. \quad (14)$$

(14) 式只依赖于无量纲化的电声子耦合常数 λ , $\lambda = 2\alpha^2 / \pi K t_0$.

设本征函数为 ϕ_μ , 它可展开为

$$\phi_\mu = \sum_i C_{i,\mu} a_i^\dagger |0\rangle, \quad (15)$$

代入本征方程 $H\phi_\mu = E_\mu \phi_\mu$ 得

$$E_\mu C_{n,\mu} = -(1 + (-1)^n (\beta_n + \beta_{n+1})) C_{n+1,\mu} \\ - (1 + (-1)^{n-1} (\beta_n + \beta_{n-1})) C_{n-1,\mu}. \quad (16)$$

由体系总能量(电子与晶格两部分)极小, 得自给条件

$$(-1)^n (\beta_n + \beta_{n+1}) = \lambda \pi \sum_{\mu(\text{occ})s} (C_{n,\mu}^s C_{n+1,\mu}^s - \frac{1}{N} \sum_n C_{n,\mu}^s C_{n+1,\mu}^s). \quad (17)$$

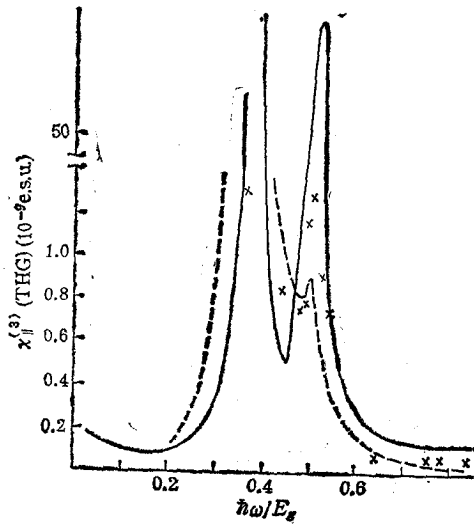


图2 三次谐波产生系数与频率的关系 虚线为 Wu, Kivelson 的结果(已放大 10 倍); × 为实验值; 实线为本文结果

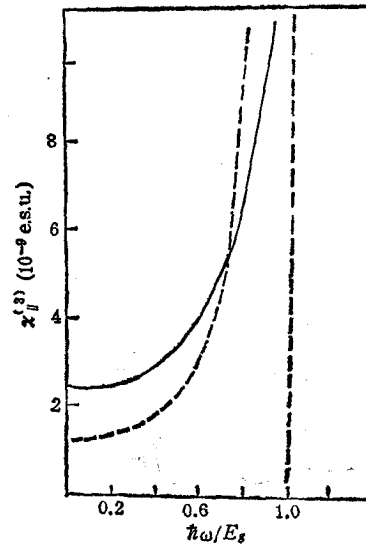


图3 简并四波混频(虚线)和 Kerr 效应(实线)

(16), (17) 式联立求解便可求出电子能谱, 波函数和晶格位形. 为便于与 Kajzar 等人的实验作比较, 求解了二聚化位形. 有关常数可取常用的数值^[43], $N = 50$, $a = 1.22 \text{ \AA}$,

$\sigma = 0.0618 \text{ \AA}^{-2}, \lambda = 0.2, t_0 = 2.5 \text{ eV}, \epsilon_0 \approx 15$, 则

$$B = \frac{24\sigma a^3 e^4}{\epsilon_0^3} \approx 6.29 \times 10^{-13} \text{ e.s.u.},$$

式中 $\epsilon_0 \approx 15$ 是 Heeger 等人从实验的反射谱作 Kramers-Kronig 分析估计的^[10], 而 Wu, Kivelson 取 $\epsilon_0 = 1.5$, 因此他们的结果实际上应该小一个数量级。

将数值求解的二聚化能谱代入(10)–(12)式中, 便可求出三阶非线性光学系数, 结果在图 2, 图 3 中给出。图 2 中画出三次谐波产生系数与频率的关系, 本文结果以实线标出。虽然理论公式中没有二倍频的共振因子, 但在数值计算中自动出现一个峰, 与实验符合。

图 2 中在 $\hbar\omega \approx E_g/3$ 的位置上, 出现了三光子共振峰, 这从公式中也可看出。Wu, Kivelson 的结果有二点存疑: 1) 实验上有双光子共振峰, 而他们只给出一个不可微折角, 虽然对于峰值具体大小, 实验上本身也难以确定, 理论上要考虑的因素也很多, 但本文的结果定性上给出了共振峰。2) 由于他们用的介电常数 $\epsilon_0 = 1.5$, 所以对于偏离共振区的非线性系数实际上比实验值小一个数量级, 图 2 中实际上放大了 10 倍以比较。可以认为这是由于 TLM 模型过份简化了能谱造成的, 虽然我们所取 SSH 哈密顿量较简单, 但我们的能谱是作过自给迭代的, 与实际情况更接近。从前面的计算可以看出, 极化率是直接与电子态相关的。

还对 $\lambda = 0.15$ 和 $\lambda = 0.3$ 的情况作了同样的计算, 发现其曲线形状与 $\lambda = 0.2$ 相似, 典型数值以 $\omega = 0$ 点为例, 列入表 2 中。

表 2 $\chi_{\text{T HG}}^{(3)}(0)$ 与电声子耦合常数的关系

λ	0.15	0.2	0.3
$\chi_{\text{T HG}}^{(3)}(0)$ (e.s.u.)	4.6×10^{-10}	2×10^{-10}	3×10^{-12}

结果说明: 1) 电子的扩展性 (delocalization) 有利于非线性极化; 2) 电声子相互作用 λ 变强和增大能隙不利于三次谐波产生。

本文所取模型很简单, 进一步研究各种物理因素如非线性元激发, 量子涨落, 链间耦合等对非线性光学系数的影响将是很有意义的。

感谢 S. Kivelson 教授赠送预印本和有益的讨论。本工作是在 863-715 课题的支持下完成的。

- [1] Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials, ed. by D. J. Williams, American Chemical Society Symposium, Series 233, (1983).
- [2] C. Sauteret *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **36**(1976), 956.
- [3] G. P. Agrawal, C. Cojan and C. Flytzanis, *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 776.
- [4] A. J. Heeger, D. Moses and M. Sinclair, *Synth. Met.* **15**(1986), 95.
- [5] A. J. Heeger, D. Moses and M. Sinclair, *Synth. Met.*, **17**(1987), 343.
- [6] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 781.
- [7] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Translated by Gu Shijie, Science Press, Beijing, (1987).
- [8] J. Ducuing, in "Nonlinear Spectroscopy", Proceedings of the International School of Physics, "Enrico Fermi" Course, LXIV, ed. by N. Bloembergen, New York, (1975).
- [9] F. Kajzar, S. Etemad, G. L. Baker and J. Messier, *Synth. Met.*, **17**(1987), 563.

- [10] M. Sinclair, D. Moses, K. Akagi and A. J. Heeger, *Phy. Rev.*, **B38**(1988), 10724.
- [11] S. Etamad and G. L. Baker, to appear in *Synth. Met.*, **28**(1989), 159.
- [12] M. Sinclair, D. Moses, D. McBranch, A. J. Heeger, J. Yu and W. P. Su, *Synth. Met.* **28**(1989), D655.
- [13] W. K. Wu and S. Kivelson, *Synth. Met.*, **28**(1989), D575.
- [14] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 2388.
- [15] S. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP*, **20**(1965), 1018; K. C. Chou, Z. B. Su, B. L. Hao and L. Yu, *Phys. Rep.*, **118**(1985), 1.
- [16] B. J. Orr and J. F. Ward, *Mol. Phys.*, **20**(1971), 513.
- [17] J. N. Murrell, *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, Methuen, London, (1963).
- [18] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 1698.

NONLINEAR OPTICAL EFFECTS IN CONDUCTING POLYMERS

SHUAI ZHI-GANG

Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433

SUN XIN

Theoretical Physics Division, Nankai Institute of Mathematics, Tianjin, 300071;

FU ROU-LI

Laory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics Academia Sinica, Shanghai, 200433

(Received 12 May 1989; revised manuscript received 3 August 1989)

ABSTRACT

The third order optical nonlinearity in 1-d conducting polymers are investigated with a simple model. The relevant physical effects on the nonlinear polarization are analysed. For third harmonic generation our result is in good accordance with the experiment of prestine polyacetylene.

PACC: 4265K; 7215N; 7820B