

分子一阶超极化率溶剂效应的理论研究^{*}

朱 菁 吕昌贵 洪旭升 崔一平[†]

(东南大学电子科学与工程学院先进光子学中心, 南京 210096)

(2009 年 7 月 22 日收到; 2009 年 8 月 21 日收到修改稿)

基于一维谐振子模型建立了极性溶剂对光学二阶非线性分子一阶超极化率产生影响的简化理论模型, 推导出了非线性分子的线性极化率 α 和一阶超极化率 β 的表达式. 以对硝基苯胺为例, 所建立的理论模型计算结果较好地解释了实验获得的溶剂极性对其分子线性吸收峰波长 (λ_p) 和 β 值的影响.

关键词: 二阶非线性, 溶剂效应, 谐振子

PACC: 7890, 4265, 4270

1. 引 言

二阶有机聚合物非线性光学材料具有非线性光学系数大、响应时间短、损伤阈值高和分子结构丰富易于裁剪等优点, 在电光调制器、光开关、频率转换等器件中有重要的应用价值^[1-6]. 与电场诱导二次谐波 (EFISHG) 方法相比, 超 Rayleigh 散射 (HRS) 表征方法具有实验仪器简单、数据容易处理的优点^[7, 8]. 采用 HRS 技术测量有机材料的一阶超极化率 (β) 大多是在溶液状态进行. 实验研究结果表明, 测量的材料分子 β 值与所用溶剂的性质有很大的关系, 这种效应称为溶剂效应. 目前对溶剂效应的研究多采用量子化学的计算方法^[9-12], 如分析溶剂极性^[9-11] 以及氢键^[9-12] 对 β 值的影响. 量化计算方法的优点是可以得到比较准确的结果, 但缺点是没有清晰的物理图像.

本文试图找出一种研究溶剂效应的新方法. 从一维谐振子模型出发, 给出一个溶液分子的同步振动模型, 推导出溶质分子线性极化率和一阶超极化率与溶剂特性参数相关的表达式. 研究发现, 它们同溶剂的极性、密度、分子摩尔质量有关, 并较好地解释了实验得到的溶剂极性对线性吸收峰波长 (λ_p) 和 β 值的影响. 最后计算了对硝基苯胺 (PNA) 在 17 种溶剂中的线性吸收峰和一阶超极化率, 理论计算结果与现有的实验结果基本一致.

2. 同步振动模型

一维谐振子模型是通过把分子等效为谐振子, 研究其负电荷在光场作用下的运动方程, 得到其线性和非线性响应^[13]. 在溶液中, 溶剂分子分布在溶质分子周围, 通过电场力的作用影响溶质分子中负电荷的运动规律, 进而影响溶质分子的线性和非线性光学性质.

同步振动模型的出发点是假定溶剂分子和溶质分子与光场同频率同步振动. 为了给出同步振动模型, 我们需做一些合理的假设: 首先, 因为当溶质分子取向和外加电场一致时受到外加电场作用力最大, 所以假设它们取向一致; 其次, 溶剂分子分布在溶质分子四周, 垂直于溶质分子方向的合力为零, 所以只考虑来自平行于溶质分子的溶剂分子所施加的作用力, 为进一步简化模型, 假设溶质分子只受到头尾两个平行溶剂分子的作用, 如图 1 所示; 再次, 假设溶剂分子中负电荷与溶质分子中的负电荷都和光电场同步振动, 同时达到最大值和平衡位置; 最后假设溶液为稀溶液, 分子间距离远大于负电荷振动距离, 这也符合实验条件.

图 1 给出同步振动模型的一个完整振荡周期. 中心分子为溶质分子, 上下两端的分子为溶剂分子. 它们随电场做同步简谐振动. 依据以上假定, 在图 1 中, 设溶剂和溶质分子中心的间距为 d , 溶质

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 60877024) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: cyp@seu.edu.cn

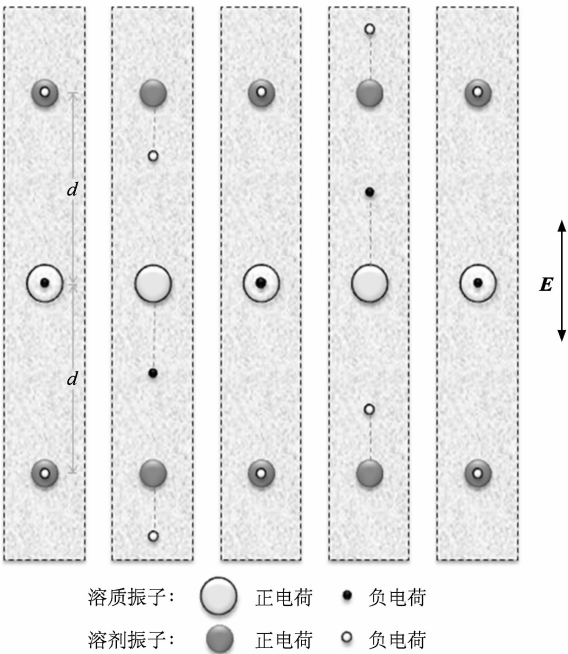


图1 利用一维振子描述的同步振动模型的一个完整周期

和溶剂分子负电荷离平衡位置距离分别为 $r_a(t)$ 和 $r_b(t)$, 其中 $r_b(t) = \delta \times r_a(t)$, 而 δ 是振子 b (溶剂分子) 和振子 a (溶质分子) 振动幅度的比值. 并设溶质和溶剂分子负电荷的电量分别为 e_a 和 e_b , 所以溶质和溶剂分子极性的偶极距分别为 $e_a \times r_a(t)$ 和 $e_b \times r_b(t)$, 其中 $d \gg r_a(t)$ 或 $r_b(t)$. 另外, 对谐振子来说回复力的方向总是指向平衡位置, 所以定义回复力的方向为正方向, 这样定义的好处在于可以方便地给出各种力的正负.

推导过程首先给出溶质分子的负电荷受到的溶剂分子正、负电荷的静电力, 再代入一维谐振子方程, 通过解这个方程得到线性和非线性极化率同溶剂极性等参数的关系. 首先, 两边的溶剂分子对溶质分子的负电荷的静电力为

$$F = \frac{ke_a e_b}{[d + \delta r_a(t) - r_a(t)]^2} - \frac{ke_a e_b}{[d - \delta r_a(t) + r_a(t)]^2} + \frac{ke_a e_b}{[d + r_a(t)]^2} - \frac{ke_a e_b}{[d - r_a(t)]^2}, \quad (1)$$

式中前两项为溶剂分子的负电荷产生的作用力, 后两项为溶剂分子的正电荷作用力. k 为 Coulomb 常数. 对于稀溶液有 $d \gg r_a(t)$ 或 $r_b(t)$, 对 (1) 式进行简化得到

$$F = -ke_a e_b \frac{4\delta \times r_a(t)}{d^3} = -Gr_a(t), \quad (2)$$

其中,

$$G = \frac{4ke_a e_b \delta}{d^3}. \quad (3)$$

合力 F 与溶质中负电荷受到的回复力方向相同, 代入一维谐振子模型^[7], 并令 $r_a(t)$ 为 $r(t)$, 由 Newton 第二运动定律, 可以得到在溶剂作用下的谐振子方程,

$$\frac{d^2 r(t)}{dt^2} + 2h \frac{dr(t)}{dt} + \omega'_0 \times r(t) - Ar^2(t) = -\frac{e_1}{m}E, \quad (4)$$

$$\omega'^2_0 = \omega^2_0 - \frac{G}{m}, \quad (5)$$

式中第一项为运动方程中的加速度项, 第二项为阻尼项, 第三项分别为回复力和溶剂效应, 第四项为非线性响应, 右边一项为外加电场的作用力. 其中 h 代表阻尼因子, ω_0 为谐振子 a 的固有频率, ω'_0 为有溶剂时谐振子的频率. A 为非线性响应参数, E 为外加光电场, m 为负电荷质量. 观察这个方程我们可以发现, 与没有溶剂效应的谐振子方程相比, 谐振子的固有频率发生了改变, 但不影响方程的求解, 因此按照微扰的方法求解. 首先将 $r(t)$ 表示成幂级数的形式 $r(t) = \sum_{k=1}^{\infty} r_k(t)$, 然后对方程 (4) 和 (5) 进行微扰展开及 Fourier 变换, 并结合下面的方程

$$\mu(\omega) = -e \sum_{k=1}^{\infty} r_k = \alpha(\omega)E(\omega) + \beta(\omega = \omega_1 + \omega_2)E(\omega_1)E(\omega_2) + \dots, \quad (6)$$

方程 (6) 是微观偶极矩 $\mu(\omega)$ 同谐振子以及同微观极化率之间的关系. 联立上述方程 (4) — (6) 可以得到溶剂效应下线性和非线性极化率的表达式,

$$\alpha'(\omega) = \frac{e^2}{m\epsilon_0}F'(\omega), \quad (7)$$

$$\beta'(\omega, \omega) = -\frac{Ae^3}{m^2\epsilon_0}F'(\omega)F'(\omega)F'(2\omega), \quad (8)$$

其中

$$F'(\omega) = \frac{1}{\omega'^2_0 - \omega^2 - 2ih\omega}, \quad (9)$$

(7) 式中, $\alpha'(\omega)$ 为有溶剂作用时的线性极化率, $\beta'(\omega, \omega)$ 为有溶剂作用时的一阶超极化率. $F'(\omega)$ 是和频率相关的因子. 可以看出, 极化率主要和频率因子 $F'(\omega)$ 有关. 下面我们首先利用线性极化率的虚部和一阶超极化率的表达式分析溶剂极性对线性吸收峰和一阶超极化率的影响, 再以 PNA 为例, 将理论计算的结果同实验进行比较.

3. 溶剂极性对光学性质影响的定性分析

分析上面的式子可以发现,有没有溶剂效应的区别在于谐振子的固有频率 ω_0 是否发生改变. 首先分析溶剂效应对线性吸收的影响. 我们都知道因子 $F(\omega)$ 体现共振增强效应,当激发光频率接近材料的共振频率时,光学效应会得到增强. $\alpha'(\omega)$ 的实部描述的是介质对光传输的色散特性,虚部描述的是吸收特性. 当 h 远小于 ω_0 时, $\alpha'(\omega)$ 的虚部在 $\omega = \omega_0$ 处有一个吸收峰,对应于实验中测得的紫外吸收峰. 有溶剂时, G 为正值, $\omega'_0 < \omega_0$, 吸收峰发生红移,且随着溶剂极性的增大(相对偶极距 $\delta \cdot e_a$ 增大),吸收峰更加红移. 这与实验的结果基本吻合.

下面讨论溶剂效应对一阶超极化率的影响. 首先我们知道实验中测量得到的一阶超极化率为(8)式中 $\beta'(\omega, \omega)$ 的模. 对有溶剂和没有溶剂的情况进行比较可以得到,

$$\left| \frac{\beta'(\omega, \omega)}{\beta(\omega, \omega)} \right| = \left| \frac{F'(\omega) F'(\omega) F'(2\omega)}{F(\omega) F(\omega) F(2\omega)} \right|, \quad (10)$$

$$\left| \frac{F'(\omega)}{F(\omega)} \right| = \left| \frac{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i h \omega}{\omega'^2_0 - \omega^2 - 2i h \omega} \right|. \quad (11)$$

通过前面的分析可以知道,溶剂极性的增大使 ω_0 减小,即 $\omega'_0 < \omega_0$. 再通过(10)和(11)式可以发现:当 $\omega_0 \geq 2\omega$ 时,即入射光波长大于材料线性吸收峰波长的两倍时,一阶超极化率会随着溶剂极性的增大而增大;当 $2\omega > \omega_0 \geq \omega$ 时,即入射光波长介于线性吸收峰波长的一倍到两倍之间时,一阶超极化率随溶剂极性的变化无法直观判断;当 $\omega_0 < \omega$ 时,即入射光波长小于线性吸收峰波长时,一阶超极化率会随着溶剂极性的增大而减小. 因为实验时采用的条件多为第一种,例如 PNA 激发光波长通常为 1064 nm,其线性吸收峰为 350—360 nm. 分析实验结果可知 PNA 的一阶超极化率基本上随着溶剂极性的增大而增大. 这同理论分析的结果相吻合. 下面通过 PNA 的定量分析检验该模型的合理性.

4. PNA 实验同理论结果的比较

首先推导出线性吸收峰的表达式,在参数的选择上我们尽量保证参数的可靠性和合理性. 线性吸

收峰由 ω'_0 决定,联立(3)和(5)式,推导出 ω'_0 的计算公式

$$\omega'_0 = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{4\mu_b}{L_a} \times \frac{ke}{m_e} \times \frac{8\rho_e N_A}{M_e}}, \quad (12)$$

ω_0 是溶质分子在熔融状态(溶剂极性为零)下的吸收峰对应的角频率,本文采用在无极性溶剂环戊烷中的吸收峰. PNA 在环戊烷中的吸收峰为 322 nm. (12)式中减号的右边有三个因子相乘:第一个因子由 $4e_a \delta$ 换算得到,其中 μ_b 代表溶剂的偶极距,数值参考文献[14], L_a 为溶质分子的偶极距长度, PNA 分子的偶极距取值为 0.55 nm;第二个因子等于 ke_b/m ,其中分子分母约掉了负电荷数目, e 为电子电荷, m_e 为电子质量;第三个因子代表 $1/d^3$, ρ_e 为溶剂的密度, M_e 为溶剂摩尔质量, N_A 为 Avogadro 常数,考虑到溶质分子在两个溶剂分子之间,故而乘以 8. 通过(12)式可以求得不同溶剂中的线性吸收峰,见表 1.

计算出 ω'_0 之后,代入(10)和(11)式,计算 $\left| \frac{\beta'(\omega, \omega)}{\beta(\omega, \omega)} \right|$,从而可以求得相对一阶超极化率. 式中的 ω 为波长 1064 nm 下的光波频率, h 为溶质分子的衰减常数,结合文献[15]中的结果,我们估计 PNA 的 h 为 $5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$,同共振频率 ω_0 (约为 $5.5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$) 相比小两个数量级,符合我们前面推导线性吸收峰时的近似. 将数值代入可以求得介质在不同溶剂中的一阶超极化率,见表 1.

文献[16]在修正局域场因子后,采用超 Rayleigh 散射的实验方法测量了不同溶剂中 PNA 的一阶超极化率,实验误差为 $\pm 5\%$. 通过上述方法,可以计算出不同溶剂中 PNA 的吸收峰和 1064 nm 处的一阶超极化率,并和实验结果进行对比分析,如图 2 所示,横坐标为溶剂的品种. 我们可以得到以下结论:(1)从整体上看,理论得到的一阶超极化率基本上接近实验结果,同时趋势基本一致,这说明这种理论分析方法是可行的;理论计算的吸收峰值与实验结果相比大部分偏小约 10—20 nm,这主要是因为该模型目前没有考虑氢键等其他因素对于溶质分子光学性质的影响;(2)对不同类型的溶剂而言,卤代类、酮类以及 DMF 线性吸收峰和实验结果吻合较好;而醇类、酯类和四氢呋喃溶剂中溶质的吸收峰理论计算的结果蓝移更多,这是因为 PNA 分子中的硝基更易与这类溶剂中 H 原子形成氢键;(3)比较一阶超极化率,我们可以得到和线性

吸收峰类似的结论,即卤代类和酮类吻合较好,醇、酯类理论结果偏小,DMF 溶剂理论结果偏大,这是因为上述氢键的存在对于溶质分子非线性光学性质的影响也是显著的;(4) 本文采用的是简化模型,实际中溶剂分子的运动状态要复杂得多,例如分子的转动和分子之间的热碰撞等,忽略这些影响也带

来一定的误差. 综上所述,由于本模型是简化的物理模型,同时没有考虑氢键等相互作用,所以同实验结果相比还存在一定的误差. 然而,该方法能够解释某些溶剂效应,如溶剂极性对溶质光学性质的影响. 另外这个模型包括了溶剂单个分子的大小,这和文献[14]中的经验公式有相似之处.

表1 PNA 的线性吸收峰和一阶超极化率

溶剂	偶极距 ^a / 10^{-30} C · m	摩尔质量 ^a / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	密度 ^a / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	吸收峰 ^b / nm		一阶超极化率 $\beta/10^{-30}$ esu	
				实验值	计算值	实验值	计算值
无溶剂	—	—	—	322	—	12.1	—
p-dioxane	1.50	88.10	1.0340	—	326.68	16.9	13.50
二氯甲烷	3.80	84.93	1.3260	350	338.64	18.8	17.82
氯仿	3.84	119.38	1.4890	348	335.23	17.5	16.47
甲醇	5.55	32.04	0.7913	370	364.93	25.9	32.52
乙醇	5.60	46.07	0.7893	371	350.29	25.2	23.28
丙醇	5.53	60.09	0.8036	374	343.15	26.1	19.77
戊醇	6.00	88.15	0.8144	374	337.47	24.4	17.34
四氢呋喃	5.70	72.11	0.8892	363	342.00	18.9	19.25
乙酸甲酯	5.37	74.08	0.9342	358	341.21	21.3	18.90
乙酸丙酯	5.94	102.13	0.8887	356	336.35	20.1	16.90
乙酸丁酯	6.14	116.16	0.8807	356	334.84	19.4	16.32
乙酸乙酯	6.27	88.07	0.9006	357	340.10	20.3	18.43
乙酸戊酯	6.37	130.18	0.8753	355	333.75	18.7	15.92
丙酮	8.97	58.08	0.7905	368	359.39	24.5	28.66
丁酮	9.20	72.11	0.8049	368	352.57	23.3	24.53
3-戊酮	9.00	86.13	0.8138	367	346.69	22.4	21.44
DMF	12.88	73.10	0.9440	381 ^c	376.54	30.0 ^d	42.36

注: ^a 文献[14], ^b 文献[16], ^c 本文作者测量值, ^d 文献[17]和[18]. 表中 p-dioxane 为二氧杂环乙烷,DMF 为 N,N-二甲基甲酰胺.

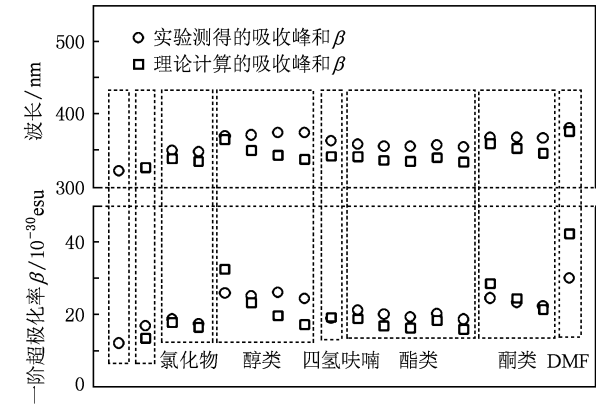


图2 PNA 在不同溶剂中的线性吸收峰和一阶超极化率

5. 结 论

本文从一维谐振子模型出发,建立了溶质和溶剂分子之间相互作用的模型,推导出不同溶剂中溶质分子线性极化率和一阶超极化率的表达式. 根据理论结果分析,随着溶剂极性增大,溶质分子的线性吸收会发生红移. 同时当入射光波长大于线性吸收峰波长两倍时,一阶超极化率会增大,这和实验结果吻合. 我们又计算出 PNA 分子在不同溶剂中的吸收峰和一阶超极化率,并和实验结果比较,理论和实验结果在一定程度上符合较好.

- [1] Prasad P N, Williams D J 1991 *Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers* (New York; John Wiley) p15—20
- [2] Liang X R, Zhao B, Zhou Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 723 (in Chinese) [梁小蕊、赵 波、周志华 2006 物理学报 **55** 723]
- [3] Gubler U, Bosshard C 2002 *Nat. Mater.* **1** 209
- [4] Srinivasan K, Painter O 2007 *Nature* **450** 862
- [5] Zheng J J, Zhang G L, Guo Y X, Li X P, Chen W J 2007 *Chin. Phys. B* **16** 1047
- [6] Wang X, Zhang Y, Deng H H, Shen Y C, Lu Z H, Cui Y P 2001 *Chin. Phys.* **10** 54
- [7] Zyss J, van T C, Dhenaut C, Ledoux I 1993 *Chem. Phys.* **177** 281
- [8] Wang G, Duan M Y, Cui Y P, Zhang Y, Liu M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 144 (in Chinese) [王 刚、端木云、崔一平、张宇、刘 必 2005 物理学报 **54** 144]
- [9] Huyskens F L, Huyskens P L, Persoons A P 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 8161
- [10] Bartkowiak W, Misiaszek T 2000 *Chem. Phys.* **261** 353
- [11] Nandi P K, Chattopadhyay T, Bhattacharyya S P 2001 *J. Mol. Struct.* **545** 119
- [12] Wang C K, Wang Y H, Su Y, Luo Y 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 4409
- [13] Shi S X, Chen G F, Zhao W, Liu J F 2003 *Nonlin. Opt.* (Xidian University Press) pp9—13 (in Chinese) [石顺祥、陈国夫、赵 卫、刘继芳 2003 非线性光学 (西安: 西安电子科技大学出版社) 第9—13 页]
- [14] Cheng N L 2002 *Solvents Handbook* (Beijing: Chemical Industry Press) (in Chinese) [程能林 2002 溶剂手册 (北京: 化学工业出版社)]
- [15] Hsu C C, Liu S, Wang C C, Wang C H 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 7103
- [16] Huyskens F L, Huyskens P L, Persoons A P 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 8161
- [17] Stäbelin M, Burland D M, Rice J E 1992 *Chem. Phys. Lett.* **191** 245
- [18] Woodford J N, Pauley M A, Wang C H 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 1989

Theoretical study on solvent effect of the molecular first hyperpolarizability^{*}

Zhu Jing Lü Chang-Gui Hong Xu-Sheng Cui Yi-Ping[†]

(Advanced Photonics Center, School of Electronic Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

(Received 22 July 2009; revised manuscript received 21 August 2009)

Abstract

Based on one-dimensional harmonic oscillator description, a simplified theoretical model is developed to describe the solvent effects for the first hyperpolarizability (β) of the second-order nonlinear optical molecules. Expressions for linear polarizability (α) and β of the molecules with the solvent effects were derived. The model satisfactorily explains experimental results for the effects of solvent polarities on linear absorption peak wavelength (λ_p) and β values of para-nitroaniline.

Keywords: second-order nonlinearity, solvent effect, harmonic oscillator

PACC: 7890, 4265, 4270

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60877024).

[†] Corresponding author. E-mail: cyp@seu.edu.cn