

有机分子第一超极化率色散效应和 双光子共振增强理论研究*

李海鹏 韩奎† 逯振平 沈晓鹏 黄志敏 张文涛 白磊

(中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2005 年 8 月 6 日收到, 2005 年 10 月 28 日收到修改稿)

采用含时 Hartree-Fock 和多态求和方法计算了半花菁衍生物生色团的第一超极化率色散效应. 采用二能级模型研究了第一超极化率的双光子共振增强特征. 研究发现, 第一激发态对半花菁非线性光学性质起决定性作用, 随着入射光波长向短波方向移动, 二次谐波产生 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 不断增大并且在 950 nm 附近出现双光子共振效应, 理论结果与实验结果较好相符. 此外, 共振条件下的二能级模型需要考虑激发态弛豫效应. 研究结果为实验测量和实际应用提供了理论参考.

关键词: 分子非线性光学, 超极化率, 色散效应, 共振增强

PACC: 4265K, 4270K

1. 引言

具有 D- π -A 电子受体结构的有机分子材料由于具有较大的非线性光学极化率、超快的响应速度、较高的损伤阈值、较低的介电常数和易于“裁剪”等优点, 在数据存储、全光学器件和光信息处理等光电子学和光子学领域有潜在的应用价值, 在实验和理论上受到了广泛的重视^[1-8]. 有机分子材料的非线性光学极化率主要由其生色团的分子超极化率决定. 近年来, 分子超极化率的动态频率特性的理论和实验研究开始成为有机非线性光学材料设计的研究热点. 一方面, 超瑞利散射(HRS)和电场诱导二次谐波实验大多采用 Nd:YAG 激光器, 然而大部分非线性光学电荷转移生色团在 1064 nm 激发波长下会发生单光子或双光子共振以及其他非线性光学过程(如双光子荧光和多光子荧光), 这会扩大第一超极化率 β 值, 难以得到清楚的结构与非线性光学性质关系^[9,10]. 理论计算双光子共振区的二次谐波产生 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 及其与静态第一超极化率 β_0 的关系还是比较困难的^[11]. 另一方面, 虽然共振效应可以极大地增强 β 值, 但材料会因共振而被损坏, 透明性大大降低^[1]. 因此, 理论上研究分子第一超极化

率的色散效应和共振增强行为, 对分子非线性光学材料实验研究和实际应用是十分重要的.

半花菁衍生物是一类吡啶阳离子活性染料, 显示出极大的二次谐波产生信号. 比如 4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium tosylate(DAST)的二阶非线性光学极化率为尿素的 1000 倍, 是优良的倍频材料, 可以制成电光器件^[12]. DAST 的非线性光学性质是由阳离子生色团 4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl stilbazolium(DAS)决定的. 文献[13-15]讨论了 DAS 的结构与性质关系, 但有关 DAS 第一超极化率的频率色散效应文献报道还很少. 本文基于分子轨道理论, 计算了半花菁衍生物生色团 DAS 的含频第一超极化率 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$, 研究了 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 的双光子共振增强效应.

2. 理论方法

对处于含频激光场中的分子, 外场采用含时振荡电场来近似, 即

$$E(\omega) = E_0 + E_\omega \cos(\omega t). \quad (1)$$

诱导偶极矩 μ 显然是入射光圆频率 ω 的函数, 唯象地展开成外电场 E 的泰勒级数, 则

$$\mu_\lambda(\omega) = \mu_\lambda^0 + \alpha_{\lambda\mu}(0, 0)E_{0\mu}$$

* 教育部留学归国人员实验室建设基金(批准号 2003624)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: han6409@263.net

$$\begin{aligned}
 & + \alpha_{\lambda\mu}(-\omega, i\omega) E_{\omega\mu} \cos(\omega t) \\
 & + \frac{1}{2} \beta_{\lambda\nu}(0, 0, 0) E_{0\mu} E_{0\nu} \\
 & + \frac{1}{4} \beta_{\lambda\nu}(0, i\omega, -\omega) E_{\omega\mu} E_{\omega\nu} \\
 & + \beta_{\lambda\nu}(-\omega, 0, \omega) E_{0\mu} E_{\omega\nu} \cos(\omega t) \\
 & + \frac{1}{4} \beta_{\lambda\nu}(-2\omega, i\omega, \omega) E_{\omega\mu} E_{\omega\nu} \cos(2\omega t) \\
 & + \dots, \tag{2}
 \end{aligned}$$

式中, $\alpha(0, 0)$ 称为静态线性极化率, $\alpha(-\omega, i\omega)$ 为含频线性极化率; $\beta(0, 0, 0)$ 称为静态第一超极化率, $\beta(-\omega, 0, \omega)$ 对应于电光泡克尔斯效应, $\beta(-2\omega, \omega, \omega)$ 对应于二次谐波产生, $\beta(0, i\omega, -\omega)$ 对应于光整流效应; μ, ν, λ 分别表示直角坐标分量 x, y 或 z , 这里用到了 Einstein 求和规则.

量子力学求解各阶含频超极化率张量元的方法主要有多态求和(SOS)^[6]和含时 Hartree-Fock(TDHF)^[7]. SOS 方法是基于量子微扰理论, 非线性光学响应包含了所有激发态的耦合效应, 而 TDHF 方法是一种有限场方法, 光场微扰项包含在分子含时哈密顿内. 通常采用下列公式计算第一超极化率 $\beta(-2\omega, i\omega, \omega)$:

$$\beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2}, \tag{3}$$

$$\beta_\nu = \frac{1}{3} \sum_\lambda (\beta_{\lambda\lambda\nu} + \beta_{\lambda\nu\lambda} + \beta_{\nu\lambda\lambda}). \tag{4}$$

对于分子内电荷转移(ICT)型分子而言, 非线性光学响应主要与给体和电子受体间的电荷转移过程有关, 可以采用二能级模型(TLM)来描述二阶非线性光学性质, 即

$$\begin{aligned}
 & \beta(-2\omega, i\omega, \omega) \\
 & = \beta_0 \frac{\omega_0^4}{[\omega_0^2 - \omega^2] [\omega_0^2 - 4\omega^2]} \\
 & = \beta_0 F(\omega). \tag{5}
 \end{aligned}$$

这里, ω_0 为电荷转移吸收圆频率, 对应于最大吸收波长 λ_{\max} , β_0 称为静态第一超极化率.

当 $\omega = \omega_0$ 和 $\omega = \omega_0/2$ 时, $\beta(-2\omega, i\omega, \omega)$ 均会出现共振增强, 分别对应单光子共振和双光子共振. 在共振情况下 (5) 式出现发散项, 会极大地扩大 $\beta(-2\omega, i\omega, \omega)$. 考虑到激发态弛豫效应, TLM 修正为^[11]

$$\begin{aligned}
 & \beta(-2\omega, i\omega, \omega) \\
 & = \beta_0 \frac{\omega_0^2 (\omega_0 - i\gamma)^2}{[(\omega_0 - i\gamma)^2 - \omega^2] [(\omega_0 - i\gamma)^2 - 4\omega^2]} \\
 & = \beta_0 F(\omega). \tag{6}
 \end{aligned}$$

(6) 式称为修正的 TLM(MTLM), γ 为激发态弛豫因子, 由吸收跃迁光谱的半高宽决定. (5)(6) 式中, $F(\omega) = \beta(-2\omega, i\omega, \omega) / \beta_0$ 称为色散因子.

图 1 给出了色散因子 $F(\omega)$ 模值与 $\frac{\omega}{\omega_0}, \frac{\gamma}{\omega_0}$ 的变化关系. 从图 1 可以看出, 随着 $\frac{\gamma}{\omega_0}$ 值增大, 激发态弛豫效应明显增强, 抑制了共振区的 $F(\omega)$ 模值的过分增大. 在非共振条件下, MTLM 与 TLM 计算的 $F(\omega)$ 模值一致, 激发态弛豫效应可以忽略. 因此, MTLM 在非共振情况和共振情况下都适用, 更具有—般性.

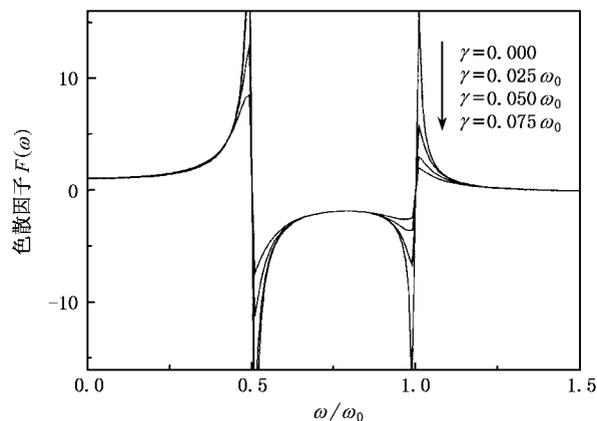


图 1 色散因子 $F(\omega)$ 模值与 $\frac{\omega}{\omega_0}, \frac{\gamma}{\omega_0}$ 的关系

3. 结果及讨论

DAS 是典型的一维 ICT 型生色团, 由二甲基氨基、苯乙烯基和吡啶阳离子组成, 如图 2 所示. 采用 6-311+G(d,p) 基组在二级 Moller-Plesse(MP2) 微扰水平上全优化得到基态的几何构型. 优化后发现生色团具有很好的平面结构. 采用间略微分重叠/组态相互作用(INDO/CI)方法计算了 DAS 分子前线轨道组态相互作用和紫外可见光谱. 结果表明, DAS 激发主要发生在最高占据分子轨道与最低未占据分子轨道之间, 第一激发态对分子体系非线性光学性质起决定性作用, 可以采用 TLM 来描述, 这与分子前

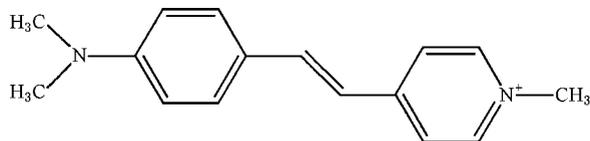


图 2 DAS 典型的分子结构

线轨道图形分析的结论是一致的^[13]。此外,尽管没有考虑对阴离子和溶剂的影响,计算得到气相中 DAS 的最大吸收波长为 480 nm,这与紫外可见光谱实验比较符合^[12,14,18]。

3.1. 色散效应

为了获得蓝光波段的激光输出,二次谐波产生

研究中基频光大多集中在近红外波段,我们考察 DAS 第一超极化率在这一波段内的色散效应。采用从头算 TDHF/6-31G,TDHF/6-31G(d,p)和半经验 Austin 模式 1(AM1)/TDHF,INDO/SOS 方法计算 DAS 在近红外波长范围内的二次谐波效应 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 结果列于表 1。

由于计算水平的限制和多电子体系问题的复杂

表 1 DAS 二次谐波产生 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 的计算值与实验值

入射光 波长/nm	本文方法计算的 β 值/ $10^{-50} \text{C}^3 \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$				文献计算的 β 值/ $10^{-50} \text{C}^3 \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$	实验值	
	TDHF			INDO/SOS		$\beta/10^{-50} \text{C}^3 \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$	$\chi_{111}/10^{-12} \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$
	6-31G	6-31G(d,p)	AM1				
静态	64	62	82	45	$89^{[5,14]}$	$137^{[51]}, 13^{[9]}$	
1907	79	76	140	68	$160^{[51]}, 44^{[15]}$		$210 \pm 55^{[19]}$
1542	89	86	209	89		$136^{[20]}$	$290 \pm 15^{[19]}$
1319	103	99	382	125	$99^{[15]}$		$1010 \pm 110^{[19]}$
1300	105	102	417	133		$37 \pm 4^{[9]}$	
1064	144	141	—	369		$-9612 - 64057^{[18]}$	$1500^{[15]}$

性,目前理论值与实验值之间的准确对比是不现实的,但是二者反映的变化规律在很大程度上是一致的。造成实验值与理论值偏差的原因主要有电子相关效应、溶剂效应^[18]、分子振动和对阴离子影响以及实验测量中荧光影响^[10]等。

从表 1 可以看出,半经验 AM1/TDHF 计算的 β 值明显大于从头算 TDHF 和半经验 INDO/SOS 方法计算的 β 值。在远红外区($\lambda = 1907, 1542 \text{ nm}$),三种方法计算的结果比较一致,并且与实验测量和其他文献计算的 β 值符合较好。在近红外区($\lambda < 1300 \text{ nm}$),随着入射光波长向短波方向移动,半经验 TDHF 和 SOS 方法计算的 β 值增大较剧烈,并且出现近共振增强效应,然而从头算 TDHF 计算的 β 值相对变化较平缓。文献 18 采用溶剂变色法测得的不同溶剂中 β 值的数量级在 $10^{-46} - 10^{-47} \text{C}^3 \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$,比理论值^[5]和 HRS 实验值^[5,20]要大 2—3 个数量级。文献 15,19 给出 DAST 晶体非线性光学系数 χ_{111} 的测量结果,随着入射波长向近红外区蓝移, χ_{111} 不断增大,并且共振效应逐渐明显。我们的计算结果很好地反映出了这一变化趋势。

3.2. 双光子共振效应

采用 INDO/CI 方法计算表明气相中 DAS 的吸收峰为 $\omega_0 = 20800 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$),并且第一激发态为电荷转移态。文献[14]报道了甲醇溶液中

DAS 衍生物的吸收峰为 $\omega_0 = 21000 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$)。由 TLM 可知,入射光波长在 950 nm 附近,DAS 的二次谐波产生信号将会出现双光子共振增强效应。我们将 AM1/TDHF,TDHF/6-31G,INDO/SOS 方法计算的色散因子 $F(\omega)$ 与入射光波长 λ 的关系示于图 3 中,同时 TLM 和 MTLM 计算得到的 $F(\omega)$ 也一并示于图 3 中(取 $\omega_0 = 21000 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 1750 \text{ cm}^{-1}$)^[14]。

从图 3 可以看出,AM1/TDHF,TDHF/6-31G,INDO/SOS,TLM,MTLM 方法计算的 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 在远共振区($\lambda > 1300 \text{ nm}$)的色散因子是一致的,但在近双光子共振区的色散因子差别很大。AM1/TDHF

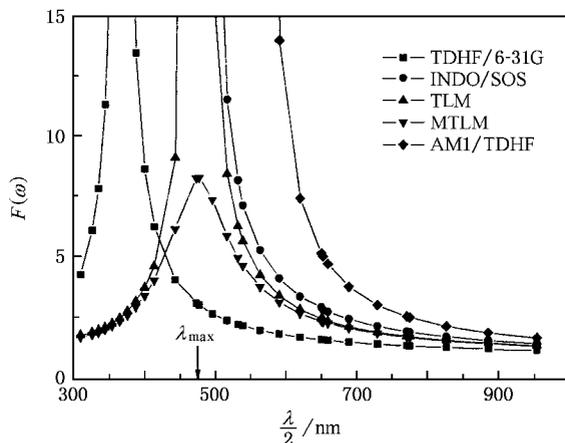


图 3 色散因子 $F(\omega)$ 与入射光波长 λ 之间的关系

得到 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 的双光子共振峰在 1100 nm, INDO/SOS 计算的 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 双光子共振峰在 960 nm, 而从头算 TDHF 方法计算的 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 双光子共振峰则在可见光区. 显然, SOS 计算 DAS 的 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 双光子共振峰与实验结果比较接近, TDHF 方法计算结果则差别较大, 这可能是由于计算中忽略了电子相关效应所致.

在远红外区, TLM 和 SOS 方法计算的色散曲线十分相符, 但是在双光子共振区 ($\lambda \approx 2\lambda_{\max} = 952$ nm), TLM 和 SOS 方法计算得到的 $F(\omega)$ 都出现发散, 这主要是因为模型中都没有考虑激发态弛豫效应的原因. MTLM 方法由于计入激发态弛豫因子, 有效地消除了发散项. 因此, 对于在共振区测量获得的二次谐波产生 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$, 应该采用 MTLM 来近似获得静态第一超极化率. 但是虚数项的引入, 使得 MTLM 公式比较复杂. 在双光子共振区 ($\lambda \approx 2\lambda_{\max}$), 一般采用下列公式来估算色散因子^[11]:

$$F(\omega)|_{2\omega=\omega_0} \approx \frac{2}{3} \frac{\omega_0}{\gamma}. \quad (7)$$

对于 DAS ($\omega_0 = 21000 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 1750 \text{ cm}^{-1}$), 由 (7) 式估算得到 952 nm 波长时的色散因子为 8.0, 与 MTLM 的计算值 $F(\omega) = 8.25$ 十分接近. 由于目前双光子共振区 952 nm 处的 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 实验值还未见报道. 根据文献 [5] 报道的静态实验结果 $\beta_0 = 137 \times 10^{-50} \text{ C}^3 \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$, 我们采用 MTLM 计算得到 DAS

在 952 nm 波长时 $\beta(-2\omega; \omega, \omega) = 1133 \times 10^{-50} \text{ C}^3 \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$ (若采用 (7) 式计算则为 $1099 \times 10^{-50} \text{ C}^3 \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$).

对于实际应用而言, Nd:YIG 激光器可以输出波长 946, 1064, 1319 和 1907 nm (1907 nm 则由 1064 nm 的激光经过拉曼开关产生的红外光). 为了在理论和实验上获得清楚的结构与性质关系, 实验测定最好选择 1319 和 1907 nm 波长, 以抑制共振和荧光的影响. 而 DAS 电光器件研制中应避免 946 nm 波长, 防止材料因共振而被损坏.

4. 结 论

对于具有 D- π -A 结构的半花菁衍生物阳离子生色团 DAS, 第一激发态对其非线性光学性质起决定作用. 随着入射光波长减小, DAS 二次谐波产生 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 值增大, 并且在 950 nm 附近出现双光子共振效应, 理论值与实验值十分符合. 采用 TLM 研究了 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 的双光子共振增强特征. 在远共振条件下, TLM 可以忽略激发态弛豫效应. 考虑到激发态的弛豫效应, 在双光子共振区 950 nm 附近 DAS 的 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 理论预测值为 $1133 \times 10^{-50} \text{ C}^3 \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$. 本文理论结果很好地反映了实验规律, 为进一步的实验和应用研究提供了参考.

[1] Ye C, Zyss J 1996 *Theory and Practice of Nonlinear Optical Molecules* (Beijing: Chemical Industry Press) [in Chinese] [叶成、习斯 J 1996 分子非线性光学的理论与实践 (北京: 化学工业出版社)]

[2] Liang Z J, Tang F L, Gan F X *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 252 (in Chinese) [梁志坚、唐福龙、干福熹等 2000 物理学报 **49** 252]

[3] Sun Y H, Zhao K, Wang C K *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 115

[4] Chen Y, Li Y J, Nie Y X *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 578 (in Chinese) [陈煜、李云静、聂玉昕等 2002 物理学报 **51** 578]

[5] Duan X M, Konami H, Okada S *et al* 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 17780

[6] Zhao B, Qi T L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1699 (in Chinese) [赵波、祁铁流 2001 物理学报 **50** 1699]

[7] Su Y, Wang C K, Wang Y H *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2112 (in Chinese) [苏燕、王传奎、王彦华等 2004 物理学报 **53** 2112]

[8] Ouder J L, Chemla D S 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 2664

[9] Olbrechts G, Clays K, Wostyn K *et al* 2000 *Synthetic Metals* **115** 207

[10] Woodford J N, Wang C H, Asato A E *et al* 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 4621

[11] Berkovic G, Meshulam G, Kotler Z 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 3997

[12] Mutter L, Jazbinšek M, Zgonik M *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1356

[13] Li H P, Han K, Wang Q 2004 *Acta Phys. Chim. Sin.* **20** 805 (in Chinese) [李海鹏、韩奎、王群 2004 物理化学学报 **20** 805]

[14] Umezawa H, Tsuji K, Okada S *et al* 2002 *Opt. Mater.* **21** 75

[15] Mestechkin M M 2001 *Opt. Commun.* **198** 199

[16] Orr B J, Ward J F 1971 *Mol. Phys.* **20** 513

[17] Sekino H, Bartlett R J 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 976

[18] Zhan C L, Wang D Y 1999 *Acta Phys. Chim. Sin.* **15** 338 (in Chinese) [詹传郎、王夺元 1999 物理化学学报 **15** 338]

[19] Meier U, Bösch M, Bosshard C *et al* 2000 *Synthetic Metals* **109** 19

[20] Bosshard C, Spreiter R, Gunter P 2001 *J. Opt. Soc. Am. B* **18** 1620

Theoretical investigation on dispersion effect and two-photon resonance enhancement of molecular first hyperpolarizability *

Li Hai-Peng Han Kui[†] Lu Zhen-Ping Shen Xiao-Peng Huang Zhi-Min Zhang Wen-Tao Bai Lei

(College of Science , China University of Mining and Technology , Xuzhou 221008 , China)

(Received 6 August 2005 ; revised manuscript received 28 October 2005)

Abstract

The calculations of the first hyperpolarizability frequency dispersion effect of hemicyanine derivative chromophore have been performed employing time-dependent Hartree-Fock and sum-over-states method respectively. Two-photon resonance enhancement characteristics of second harmonic generation $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ have also been investigated using the two-level model (TLM), which was originated by Ouder and Chemla. The results indicate that the first excited state dominates the nonlinear optical properties of hemicyanine derivatives. The first hyperpolarizability $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ increases with the decrease of fundamental wavelength and gives rise to two-photon resonance near the fundamental wavelength of 950 nm , in accordance with the known experimental facts. In addition , the relaxation effect of the excited states should be considered for TLM in the resonance regime. These researches provide theoretical references for experimental measurements.

Keywords : molecular nonlinear optics , hyperpolarizability , dispersion effect , resonance enhancement

PACC : 4265K , 4270K

* Project supported by the Laboratory Set-up Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars from the Ministry of Education of China (Grant No. 2003624).

[†] Corresponding author. E-mail : han6409@263.net