



边界对石墨烯量子点非线性光学性质的影响

李海鹏 周佳升 吉炜 杨自强 丁慧敏 张子韬 沈晓鹏 韩奎

Effect of edge on nonlinear optical property of graphene quantum dots

Li Hai-Peng Zhou Jia-Sheng Ji Wei Yang Zi-Qiang Ding Hui-Min Zhang Zi-Tao Shen Xiao-Peng Han Kui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 057801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201643

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201643>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于石墨烯-钙钛矿量子点场效应晶体管的光电探测器

Field effect transistor photodetector based on graphene and perovskite quantum dots

物理学报. 2018, 67(11): 118502 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180129>

等离激元增强的石墨烯光吸收

Enhanced optical absorption of graphene by plasmon

物理学报. 2020, 69(6): 067801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191645>

基于石墨烯光力系统的非线性光学效应及非线性光学质量传感

Nonlinear optical effect and nonlinear optical mass sensor based on graphene optomechanical system

物理学报. 2020, 69(13): 134203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191745>

低维半导体材料在非线性光学领域的研究进展

Research progress of low-dimensional semiconductor materials in field of nonlinear optics

物理学报. 2020, 69(18): 184211 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200206>

基于磁激元效应的石墨烯-金属纳米结构近红外吸收研究

Near-infrared absorption of graphene-metal nanostructure based on magnetic polaritons

物理学报. 2018, 67(11): 118101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180196>

锯齿形石墨烯反点网络加工与输运性质研究

Fabrication of zigzag-edged graphene antidot lattice and its transport properties

物理学报. 2017, 66(21): 216103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.216103>

边界对石墨烯量子点非线性光学性质的影响*

李海鹏[†] 周佳升 吉炜 杨自强 丁慧敏 张子韬 沈晓鹏 韩奎

(中国矿业大学材料与物理学院, 徐州 221116)

(2020年10月6日收到; 2020年10月26日收到修改稿)

石墨烯作为一种新型非线性光学材料,在光子学领域具有重要的应用前景,引起研究人员的极大兴趣.本文运用量子化学计算方法研究了边界引入碳碳双键(C=C)和掺杂环硼氮烷(B₃N₃)环对石墨烯量子点非线性光学性质和紫外-可见吸收光谱的影响.研究发现,扶手椅边界上引入C=C双键后,六角形石墨烯量子点分子结构对称性降低,电荷分布对称性发生破缺,导致分子二阶非线性光学活性增强.石墨烯量子点在从扶手椅型边界向锯齿型边界过渡的过程中,随着边界C=C双键数目的增加,六角形石墨烯量子点和B₃N₃掺杂六角形石墨烯量子点的极化率和第二超极化率分别呈线性增加.此外,边界对石墨烯量子点的吸收光谱也有重要影响.无论是石墨烯量子点还是B₃N₃掺杂石墨烯量子点,扶手椅型边界上引入C=C双键导致最高占据分子轨道能级升高,最低未占分子轨道能级的降低,前线分子轨道能级差减小,因而最大吸收波长发生了红移.中心掺杂B₃N₃环后会增大石墨烯量子点的分子前线轨道能级差,导致B₃N₃掺杂后的石墨烯量子点紫外-可见吸收光谱发生蓝移.本文研究为边界修饰调控石墨烯量子点非线性光学响应提供了一定的理论指导.

关键词: 石墨烯, 非线性光学, 吸收光谱, 边界效应

PACS: 78.67.Wj, 42.65.-k, 81.05.ue, 31.15.A-

DOI: 10.7498/aps.70.20201643

1 引言

石墨烯是碳原子以sp²杂化连接成单层蜂窝状晶格结构的二维材料.石墨烯具有优异的光学、电学、热学、力学特性^[1-5],被认为是一种未来构建柔性光电子器件的理想材料.然而,本征石墨烯的零带隙特性极大地限制了它在光电子学器件上的应用^[6].为了解决这一难题,研究者们不断从理论和实验上探索石墨烯打开带隙的方法^[7].纳米尺寸的石墨烯由于量子边缘效应,带隙不为零.特别是低维纳米石墨烯,如石墨烯纳米带和石墨烯纳米薄片,表现出独特的电子结构、磁学和光学性质^[8-10].在纳米石墨烯中掺入环硼氮烷(B₃N₃)单元,形成杂化石墨烯,可以实现对其带隙的调控^[11,12].实验上,硼氮(BN)掺杂石墨烯合成方法的研究也取得

了很大的进展^[13-17],使得石墨烯在光电探测器、光调制器、锁模超快速激光等领域具有重要应用前景^[18-20].

近年来,石墨烯纳米结构非线性光学性质及其调控研究引起了人们的实验和理论研究兴趣^[2,21-24].石墨烯具有离域性很好的π电子及独特的平面结构,预示着这类分子具有很好的非线性光学性质.Jiang等^[25]利用离子凝胶技术实现了石墨烯中三阶非线性和四波混频非线性光学现象的电学调控和增强效应.Liaros等^[26]实验上测量了氟化石墨烯的三阶非线性光学系数,发现石墨烯衍生物具有很强的非线性光学响应.石墨烯量子点(GQD)可以看成是尺寸较小的纳米石墨烯薄片,它们独特的电子结构与边界上的非键轨道密切相关^[27,28],因此,对纳米石墨烯边界效应的研究十分重要.Zhang等^[29]合成了氮和硫共掺杂石墨烯量子点,实验上

* 国家自然科学基金(批准号: 11504418)和中央高校基本科研业务费项目(批准号: 2019ZDPY16)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: haipli@cmmt.edu.cn

研究了掺杂对石墨烯量子点的光学性质影响. Zheng 等^[30] 使用纳秒和皮秒 Z-扫描技术测量了石墨烯纳米带和石墨烯量子点的三阶非线性光学响应. 我们前期理论计算了锯齿型边界六角形石墨烯量子点的非线性光学性质, 研究了尺寸、取代基和入射光频率对体系极化率和第二超极化率的影响^[21], 并且发现在中心对称石墨烯量子点中外加电场作用能够诱导二次谐波产生^[2]. Hu 等^[31] 计算了硼 (B)/氮 (N) 原子掺杂锯齿形边界的石墨烯纳米带的电子性质和非线性光学响应, 发现掺 B 锯齿形边界起电子给体的作用, 而掺 N 锯齿形边界起着电子受体的作用, 因此能够增强石墨烯纳米带的二阶非线性光学响应. Otero 等^[32] 计算了扶手椅型边界和锯齿形边界的石墨烯量子点模型的线性极化率和吸收光谱. Karamanis 等^[24,33,34] 计算了 B₃N₃ 环掺杂纳米石墨烯的二阶非线性光学性质, 发现掺杂的 B₃N₃ 环的数目、位置和分布区域对纳米石墨烯的二阶非线性光学响应有重要影响. Zhang 等^[12] 报道了六方氮化硼掺杂石墨烯纳米带形成杂化异质结能够产生较强的三阶非线性光学响应. 特别地, 石墨烯量子点边界形状和边界原子分布结构与其非线性光学性质关系的研究结果, 对纳米石墨烯非线性光学材料和纳米光子器件设计具有指导意义. 但是, 边界对石墨烯量子点光学性质的影响研究报道的较少, 这方面的研究需要进一步加强. 在本文中, 我们使用量子化学计算方法, 对比研究了六角形石墨烯量子点和 B₃N₃ 环掺杂六角形石墨烯量子点分别从扶手椅型边界向锯齿型边界过渡的过程中, 极化率、第一超极化率、第二超极化率的变化规律. 通过计算分子的紫外-可见吸收光谱, 讨论边界和 B₃N₃ 掺杂对石墨烯量子点吸收光谱的影响. 本文研究对理解石墨烯量子点非线性光学性质的边界效应有重要的意义, 为新型非线性光学分子材料的设计提供理论依据和借鉴.

2 模型与计算方法

分子的非线性光学响应起源于在激光场作用下的分子内电荷转移, 其响应的强度与电荷转移的难易和多少有关. 通常材料的宏观二阶和三阶非线性光学响应与其微观分子的第一超极化率和第二超极化率密切相关. 在电偶极矩近似下, 分子体系的能量 U 对外部电场 F 进行泰勒展开^[2,35],

$$U = U^0 - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots, \quad (1)$$

式中 U^0 是无外场下分子体系总能量; 下标 i, j, k, l 表示与空间坐标 x, y, z 对应的物理量, 例如 F_i 是电场沿着坐标 i 方向的分量, μ_i 是分子的偶极矩沿着坐标 i 方向的分量; α_{ij} 是分子的极化率张量元, 是分子对外部匀强电场的线性响应, 它描述的是分子电子云的形变; β_{ijk} 是第一超极化率张量元, 也称为分子二阶非线性光学系数, 它提供了有关电子云的非线性场致响应的信息, 即表示在外电场的影响下, 价电子在分子内移动的难易程度; γ_{ijkl} 是第二超极化率张量元, 也称为分子的三阶非线性光学系数. 分子的 (超) 极化率和入射光的频率有关, 如果入射光场频率为 0 时 (超) 极化率称为静态 (超) 极化率, 即为本文所讨论的情况.

为了表达方便, 在笛卡尔坐标下, 极化率 α 、第一超极化率 β 和第二超极化率 γ 的值通常使用下面的表达式表示^[31,32,35]:

$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (2)$$

$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2}, \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xyxy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})]. \quad (4)$$

大量的研究表明^[31-38], 采用量子化学方法精确地计算分子的超极化率可以为设计性能优良的非线性光学材料提供有价值的信息. 图 1 分别给出了六角形石墨烯量子点模型和 B₃N₃ 掺杂六角形石墨烯量子点模型的分子结构. 这里, 边界上的碳 (C) 原子用氢 (H) 原子钝化饱和. 在图 1 中, 灰色、白色、粉色、深蓝色小球分别表示 C, H, B, N 这 4 种原子, 浅蓝色小球表示从扶手椅型边界向锯齿型边界过渡的过程中引入的 C=C 双键. 我们使用 GQD- n 和 B₃N₃-GQD- n 分别表示石墨烯量子点和中心掺杂 B₃N₃ 环的石墨烯量子点, n 为扶手椅型边界引入的 C=C 双键的数目. 首先, 在 B3LYP/6-31 + G(d,p) 理论水平下对研究的石墨烯量子点

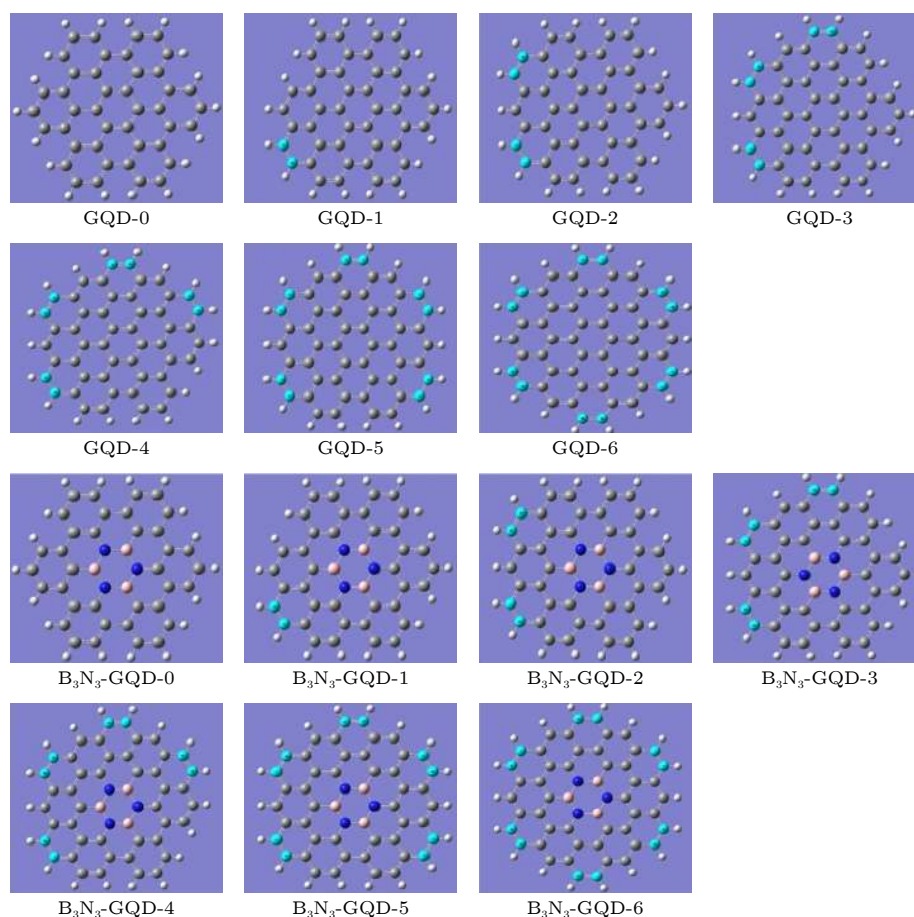

 图 1 石墨烯量子点和 B_3N_3 掺杂石墨烯量子点的结构

 Fig. 1. Structures of graphene quantum dots and B_3N_3 -doped graphene quantum dots.

进行构型优化. 优化构型的振动频率分析发现, 所有分子构型没有出现虚频, 表明优化的分子构型是稳定结构. 在 CAM-B3LYP/6-31 + G(d,p) 理论水平下, 使用解析导数法计算优化构型的线性极化率张量元、第一超极化率张量元和第二超极化率张量元. 最后, 采用含时密度泛函理论, 在 CAM-B3LYP/6-31 + G(d,p) 理论水平下计算石墨烯量子点的紫外-可见吸收光谱, 并分析了分子前线轨道. 本文中所有的计算工作由 Gaussian 09 软件^[39]完成.

3 结果与讨论

3.1 边界对石墨烯量子点分子(超)极化率的影响

表 1 列出了 GQD- n 和 B_3N_3 -GQD- n 的线性极化率、第一超极化率和第二超极化率的计算值. GQD-0 和 B_3N_3 -GQD-0 的边界是扶手椅型, GQD-6 和 B_3N_3 -GQD-6 的边界是锯齿型, 由于它们的分子结构具有六方对称性, 因此这 4 种中心对称分子

的第一超极化率为 0, 不显示二阶非线性光学效应. 通过掺杂或者改变边界类型降低体系的对称性, 可能会提高二阶非线性光学响应. 在本文中, 从扶手椅型边界向锯齿型边界变化的过程中, 通过在扶手椅型边界上引入 C=C 双键单元, 双键单元及其附近位置电荷密度明显偏大, 体系的电荷分布失去原有的中心对称性, 电荷离域性增强^[40]. 例如, GQD-4 和 B_3N_3 -GQD-3 的第一超极化率 β 分别为 $8.505 \times 10^{-51} \text{ C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$ 和 $1.087 \times 10^{-50} \text{ C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$, 表现出较高的二阶非线性光学活性.

极化率是描述电子云在弱静电场作用下的畸变的基本性质, 它传递了有关分子的电子结构和光谱行为的重要信息. 图 2 给出了石墨烯量子点和 B_3N_3 掺杂石墨烯量子点分子的极化率 α 与对应边界引入 C=C 双键数目 n 之间的关系. 随着扶手椅型边界上引入 C=C 双键数目的增加, 石墨烯量子点分子和 B_3N_3 掺杂石墨烯量子点分子的极化率 α 呈线性增加. 例如, GQD-0 的 α 值为 $8.856 \times 10^{-39} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$, GQD-6 的 α 值为 $12.548 \times$

$10^{-39} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$, 后者与前者相比增加了 41.69%。
 $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-0}$ 的 α 值为 $8.206 \times 10^{-39} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$,
 $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-6}$ 的 α 值为 $11.883 \times 10^{-39} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$,
 后者与前者相比增加了 44.79%。由于引入的
 $\text{C}=\text{C}$ 双键可以看作是芳香性碳环的一部分, 增强
 了石墨烯量子点的 π 电子离域性, 将导致第二超极
 化率的增加, 如图 3 所示。我们发现, 石墨烯量子
 点和 B_3N_3 掺杂石墨烯量子点的第二超极化率 γ 与
 边界 $\text{C}=\text{C}$ 双键数目 n 之间也具有较好的线性关系。
 扶手椅型 GQD-0 的 γ 值为 $1.807 \times 10^{-59} \text{ C}^4 \cdot \text{m}^4 \cdot \text{J}^{-3}$,
 当边界双键单元数增长到 6 时, 锯齿型 GQD-6 的 γ
 值增加了 87.05%。在 BN 掺杂石墨烯量子点中, 扶手

表 1 GQD- n 和 $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-}n$ 的极化率 α 、第一超极化率 β 和第二超极化率 γ 计算值

Table 1. Calculated polarizability α , first hyperpolarizability β , second hyperpolarizability γ of GQD- n and $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-}n$.

分子	$\alpha/(10^{-39} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1})$	$\beta/(10^{-51} \text{ C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2})$	$\gamma/(10^{-59} \text{ C}^4 \cdot \text{m}^4 \cdot \text{J}^{-3})$
GQD-0	8.856	0	1.807
GQD-1	9.455	4.167	2.069
GQD-2	10.070	4.630	2.312
GQD-3	10.666	7.037	2.521
GQD-4	11.298	8.505	2.875
GQD-5	11.928	2.332	3.185
GQD-6	12.549	0	3.380
$\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-0}$	8.206	0	1.381
$\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-1}$	8.803	3.871	1.735
$\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-2}$	9.413	0.330	2.011
$\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-3}$	10.019	10.875	2.310
$\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-4}$	10.629	6.387	2.689
$\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-5}$	11.259	9.293	3.157
$\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-6}$	11.883	0	3.446

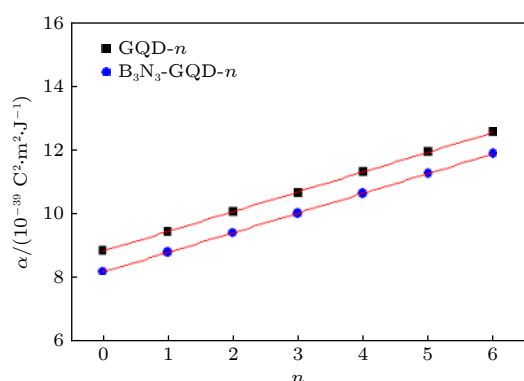


图 2 GQD- n 和 $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-}n$ 的极化率 α

Fig. 2. The polarizabilities α of GQD- n and $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-}n$.

椅型 $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-0}$ 的 γ 值为 $1.381 \times 10^{-59} \text{ C}^4 \cdot \text{m}^4 \cdot \text{J}^{-3}$,
 当边界双键数目增长到 6 时, 锯齿型 $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-6}$
 的 γ 值增加了 149.5%。

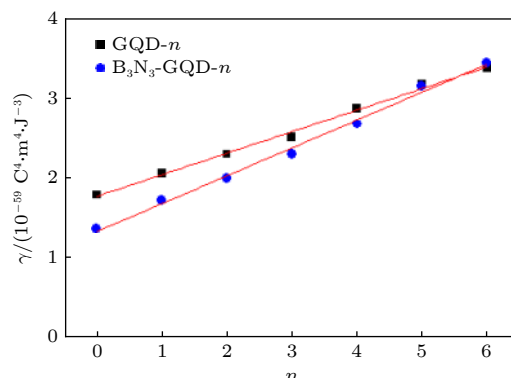


图 3 GQD- n 和 $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-}n$ 的第二超极化率 γ

Fig. 3. The second hyperpolarizabilities γ of GQD- n and $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-}n$.

3.2 边界对石墨烯量子点吸收光谱的影响

表 2 给出了 GQD- n 和 $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-}n$ 的前线
 分子轨道能级和最大吸收波长。无论是石墨烯量子
 点分子还是 B_3N_3 掺杂石墨烯量子点分子, 随着扶
 手椅型边界引入 $\text{C}=\text{C}$ 双键数目的增多, 在向锯齿
 型边界过渡的过程中, 最高占据分子轨道 (HOMO)
 能级升高, 最低未占分子轨道 (LUMO) 能级降低,
 因此前线分子轨道能级差 (HLG) 减小, 这对体系
 的光学性质产生重要影响。本文研究的石墨烯量子
 点的最大吸收波长都位于 200—380 nm 的近紫外
 区, 在可见光波段完全透明, 是一种透明性较好
 的非线性光学材料。图 4 给出了计算的 GQD-0,
 GQD-6, $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-0}$, $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-6}$ 的紫外-可
 见吸收光谱。显然, 边界类型对石墨烯量子点的紫
 外吸收光谱有重要影响。增加边界 $\text{C}=\text{C}$ 双键数
 目从扶手椅型边界向锯齿型边界变化的过程中, 石
 墨烯量子点的最大吸收波长发生了红移。中心掺
 杂 B_3N_3 环后会增大石墨烯量子点的分子前线轨道
 能级差 (见表 2), 导致对应的紫外-可见吸收光谱
 发生蓝移。例如, GQD-0 的 λ_{max} 为 308.6 nm, GQD-6
 的 λ_{max} 为 365.3 nm, 最大吸收波长红移了 56.7 nm;
 $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-0}$ 的 λ_{max} 为 254.6 nm, $\text{B}_3\text{N}_3\text{-GQD-6}$
 的 λ_{max} 为 320.6 nm, 最大吸收波长红移了 66 nm。
 最近实验上也报道了氮掺杂引起石墨烯量子点吸
 收光谱蓝移的现象^[41]。

表 2 GQD- n 和 B_3N_3 -GQD- n 的 HOMO 能级、LUMO 能级、HOMO-LUMO 能级差 (HLG) 和最大吸收波长 λ_{\max} 计算值
Table 2. Calculated HOMO energy level, LUMO energy level, HOMO-LUMO energy gap (HLG) and maximum absorption wavelength λ_{\max} of GQD- n and B_3N_3 -GQD- n .

分子	HOMO/eV	LUMO/eV	HLG/eV	λ_{\max}/nm
GQD-0	-6.606	-0.995	5.611	308.6
GQD-1	-6.324	-1.287	5.037	316.7
GQD-2	-6.203	-1.419	4.784	334.1
GQD-3	-6.266	-1.387	4.878	353.3
GQD-4	-6.078	-1.584	4.493	355.1
GQD-5	-6.038	-1.627	4.411	354.8
GQD-6	-6.126	-1.554	4.572	365.3
B_3N_3 -GQD-0	-6.982	-0.778	6.204	254.6
B_3N_3 -GQD-1	-6.594	-0.987	5.607	253.4
B_3N_3 -GQD-2	-6.593	-1.227	5.366	256.9
B_3N_3 -GQD-3	-6.403	-1.207	5.196	252.2
B_3N_3 -GQD-4	-6.443	-1.398	5.044	263.6
B_3N_3 -GQD-5	-6.273	-1.370	4.903	268.4
B_3N_3 -GQD-6	-6.348	-1.307	5.041	320.6

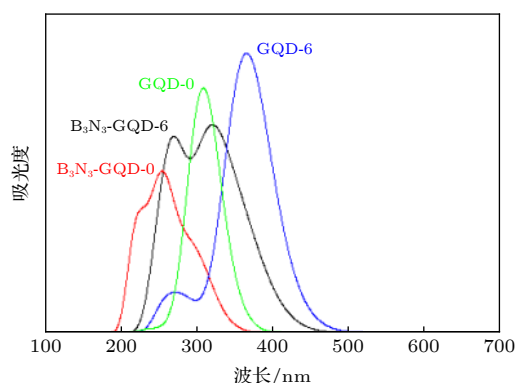


图 4 GQD-0, GQD-6, B_3N_3 -GQD-0 和 B_3N_3 -GQD-6 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4. Ultraviolet-visible absorption spectra of GQD-0, GQD-6, B_3N_3 -GQD-0 and B_3N_3 -GQD-6.

4 结 论

采用量子化学计算方法, 本文理论上研究了石墨烯量子点和 B_3N_3 掺杂石墨烯量子点的非线性光学性质及紫外-可见吸收光谱特性. 研究发现, 扶手椅边界上引入 C=C 双键后, 六角形石墨烯量子点分子结构对称性降低, 电荷分布对称性发生破缺, 导致分子二阶非线性光学活性增强. 石墨烯量子点在从扶手椅型边界向锯齿型边界过渡的过程中, 随着边界 C=C 双键数目的增加, 六角形石墨烯量子点和 B_3N_3 掺杂石墨烯量子点的极化率和第二超极化率分别呈线性增加. 此外, 边界对石墨烯量子点

的吸收光谱也有重要影响. 无论是石墨烯量子点还是 B_3N_3 掺杂石墨烯量子点, 扶手椅型边界上引入 C=C 双键导致最高占据分子轨道能级升高, 最低未占分子轨道能级降低, 前线分子轨道能级差减小, 因而最大吸收波长发生了红移. 中心掺杂 B_3N_3 环后会增大石墨烯量子点的分子前线轨道能级差, 导致 B_3N_3 掺杂后的石墨烯量子点紫外-可见吸收光谱发生蓝移. 本文研究的石墨烯量子点的最大吸收波长都位于 200—380 nm 的近紫外区, 在可见光波段完全透明, 是一种透明性较好的非线性光学材料. 本文研究有利于寻找石墨烯量子点边界结构与非线性光学性质的关系, 为纳米石墨烯非线性光学分子设计和合成提供理论依据.

感谢中国矿业大学现代分析与计算中心提供的集群机时.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Li H, Yu X, Shen X, Tang G, Han K 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 20020
- [3] Wu C C, Guo X D, Hu H, Yang X X, Dai Q 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 148103 (in Chinese) [吴晨晨, 郭相东, 胡海, 杨晓霞, 戴庆 2019 物理学报 **68** 148103]
- [4] Bai J H, Guo J G 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 056201 (in Chinese) [白家豪, 郭建刚 2020 物理学报 **69** 056201]

- [5] Guo Z, Zhang D, Gong X G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 163103
- [6] Cai L, Wang H P, Yu G 2016 *Prog. Phys.* **36** 21 (in Chinese) [蔡乐, 王华平, 于贵 2016 物理学进展 **36** 21]
- [7] Xu X Z, Yu J C, Zhang Z H, Liu K H 2017 *Chinese Sci. Bull.* **62** 2220 (in Chinese) [徐小志, 余佳晨, 张智宏, 刘开辉 2017 科学通报 **62** 2220]
- [8] Zhang H L, Sun L, Wang D 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 016101 (in Chinese) [张华林, 孙琳, 王鼎 2016 物理学报 **65** 016101]
- [9] Mei F, Zhang D W, Zhu S L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 116106
- [10] Ouyang F P, Chen L, Jin X, Zhang H 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 047304
- [11] Otero N, El-kelany K E, Pouchan C, Rérata M, Karamanis P 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 25315
- [12] Zhang M, Li G, Li L 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 1482
- [13] Krieg M, Reicherter F, Haiss P, Ströbele M, Eichele K, Treanor M J, Schaub R, Bettinger H F 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 8284
- [14] You J W, Bongu S R, Bao Q, Panoiu N C 2018 *Nanophotonics* **8** 63
- [15] Bonifazi D, Fasano F, Marinelli D 2015 *Chem. Comm.* **51** 15222
- [16] Dosso J, Marinelli D, Demitri N, Bonifazi D 2019 *ACS Omega* **4** 9343
- [17] Kan M, Li Y, Sun Q 2016 *WIREs Comput. Mol. Sci.* **6** 65
- [18] Xia F, Mueller T, Lin Y M, Valdes-Garcia A, Avouris P 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 839
- [19] Hwang M S, Kim H R, Kim K H, Jeong K Y, Park J S, Choi J H, Kang J H, Lee J M, Park W, Song J H, Seo M K, Par H G 2017 *Nano Lett.* **17** 1892
- [20] Sun Z P, Hasan T, Torrisi F 2010 *ACS Nano* **4** 803
- [21] Li H P, Bi Z T, Xu R F, Han K, Li M X, Shen X P, Wu Y X 2017 *Carbon* **122** 756
- [22] Hong S Y, Dadap J I, Petrone N, Yeh P C, Hone J, Osgood R M 2013 *Phys. Rev. X* **3** 021014
- [23] Xia F, Wang H, Xiao D, Dubey M, Ramasubramaniam A 2014 *Nat. Photonics* **8** 899
- [24] Karamanis P, Otero N, Pouchan C 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 7464
- [25] Jiang T, Huang D, Cheng J L, Fan X D, Zhang Z H, Shan Y W, Yi Y F, Dai Y Y, Shi L, Liu K H, Zeng C G, Zi J, Sipe J E, Shen Y R, Liu W T, Wu S W 2018 *Nat. Photonics* **12** 430
- [26] Liaros N, Bourlinos A B, Zboril R, Couris S 2013 *Opt. Exp.* **21** 21027
- [27] Bendikov M, Duong H M, Starkey K, Houk K N, Carter E A, Wudl F 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 7416
- [28] Hachmann J, Dorando J J, Aviles M, Chan K L 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 134309
- [29] Zhang B X, Gao H, Li X L 2014 *New J. Chem.* **38** 4615
- [30] Zheng X Q, Feng M, Li Z G, Song Y L, Zhang H B 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 4121
- [31] Hu Y Y, Li W Q, Li Y, Feng J K, Tian W Q 2016 *Can. J. Chem.* **94** 620
- [32] Otero N, Karamanis P, El-Kelany K E, Rérat M, Maschio L, Civalieri B, Kirtman B 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 709
- [33] Otero N, Pouchan C, Karamanis P 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8273
- [34] Karamanis P, Otero N, Pouchan C 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 11872
- [35] Li H, Zhang Y, Bi Z, Xu R, Li M, Shen X, Tang G, Han K 2017 *Mol. Phys.* **115** 3164
- [36] Li H P, Han K, Lu Z P, Shen X P, Huang Z M, Zhang W T, Bai L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1827 (in Chinese) [李海鹏, 韩奎, 逯振平, 沈晓鹏, 黄志敏, 张文涛, 白磊 2006 物理学报 **55** 1827]
- [37] Liang F, Lin Z S, Wu Y C 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 114203 (in Chinese) [梁飞, 林哲帅, 吴以成 2018 物理学报 **67** 114203]
- [38] Ma Y, Zou B, Li Z L, Wang C K, Luo Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1974 (in Chinese) [马勇, 邹斌, 李宗良, 王传奎, 罗毅 2006 物理学报 **55** 1974]
- [39] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *GAUSSIAN 09, Revision C.01* (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010)
- [40] Wang L, Hu H F, Wei J W, Zeng H, Yu Y Y, Wang Z Y, Zhang L J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2987 (in Chinese) [王磊, 胡慧芳, 韦建卫, 曾晖, 于滢滢, 王志勇, 张丽娟 2008 物理学报 **57** 2987]
- [41] Zhang Y P, Ma J M, Yang Y S, Ru J X, Liu X Y, Ma Y, Guo H C 2019 *Spectrochim. Acta A* **217** 60

Effect of edge on nonlinear optical property of graphene quantum dots*

Li Hai-Peng[†] Zhou Jia-Sheng Ji Wei Yang Zi-Qiang Ding Hui-Min
Zhang Zi-Tao Shen Xiao-Peng Han Kui

(School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(Received 6 October 2020; revised manuscript received 26 October 2020)

Abstract

Graphene is a two-dimensional material with single-layer honeycomb lattice structure formed by sp^2 hybrid connection of carbon atoms. Graphene has excellent optical, electrical, thermal and mechanical properties, and it is considered to be an ideal material for future flexible optoelectronic devices. In recent years, the nonlinear optical properties and regulation of graphene nanostructures have attracted experimental and theoretical interest. Graphene has good delocalization of π -electrons and its unique plane structure, showing good nonlinear optical properties. Graphene quantum dots can be regarded as small graphene nanoflakes. Their unique electronic structure is closely related to the non-bond orbitals on the boundary/edge. Therefore, it is very important to study the boundary/edge effect on the electronic and optical properties of nanographene. In this paper, effects of the number of edge C=C double bonds and Borazine (B_3N_3) doping on the nonlinear optical properties and UV-Vis absorption spectrum of graphene quantum dots are studied by the quantum chemical calculation methods, respectively. It is found that the symmetry of hexagonal graphene quantum dots decreases and the symmetry of charge distribution is broken when C=C double bond is introduced into the armchair edge, which leads the second-order nonlinear optical activity to be enhanced. During the transition from armchair to zigzag edge, the polarizability and the second hyperpolarizability of hexagonal graphene quantum dots and B_3N_3 -doped graphene quantum dots increase linearly with the number of introduced C=C double bonds increasing. In addition, the edge also has an important influence on the absorption spectrum of graphene quantum dots. For graphene quantum dots and B_3N_3 -doped graphene quantum dots, the introduction of C=C double bond at the armchair edge increases the highest occupied molecular orbital energy level and also reduces the lowest unoccupied molecular orbital energy level, which reduces the energy gap between the frontier molecular orbitals, and thus resulting in the red-shift of the maximum absorption wavelength. The doping of B_3N_3 ring will increase the energy gap between molecular frontier orbitals of graphene quantum dots, leading the UV-Vis absorption spectrum of graphene quantum dots to be blue-shifted. This study provides theoretical guidance for controlling the nonlinear optical response of graphene quantum dots by edge modification.

Keywords: graphene, nonlinear optics, absorption spectrum, edge effect

PACS: 78.67.Wj, 42.65.-k, 81.05.ue, 31.15.A-

DOI: [10.7498/aps.70.20201643](https://doi.org/10.7498/aps.70.20201643)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11504418) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 2019ZDPY16).

[†] Corresponding author. E-mail: haipli@cumt.edu.cn