

高分子和 MX 络合物的光学非线性*

李列明 傅荣堂 孙鑫

(复旦大学物理系, 上海, 200433)

傅柔励

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 上海, 200083)

摘要: 根据一维分子链中的电荷密度波 (CDW) 和价键序量波 (BOW) 统一地研究了 MX 络合物和高分子中的三阶光学非线性. 揭示了 Pt—Cl 络合物和聚乙炔的三次谐波产生频谱共振峰结构的物理来源: Pt—Cl 络合物的 1.8eV 峰和聚乙炔的 0.9eV 峰都是由能带间的双光子共振产生的. 本理论能定量地阐明这两种材料的已观察到的三阶光学非线性的实验数据, 还能预测 Pt—Cl 络合物的三次谐波在 0.9eV 处存在另一个由三光子共振引起的峰.

关键词: 光学非线性, 高分子, MX 络合物, 双光子共振, 三光子共振.

引言

新一代计算机和通讯技术要求制备全光学开关器件, 这需要三阶光学非线性特强且响应极快的光学非线性材料. 1982 年美国空军实验室首先提出研究有机和高分子的光学非线性材料, 经过几年的理论和实验探索, 于 1987 年发现反式聚乙炔的三阶光学非线性比无机材料大几十倍, 而且响应时间很短, 只有 $0.1\text{ps}^{[1]}$. 于是有机光学非线性材料的研究在国际上受到了高度的重视. 对于反式聚乙炔的三次谐波产生率 (third harmonic generation (THG)), 进行了系统地测量, 发现其频率 $\chi^{(3)}(\omega)$ 有两个峰: 一个在 0.6eV, 另一个在 0.9eV^[2]. 产生这两个峰的物理机理是了解高分子光学非线性的关键问题, 在国际上引起了广泛的讨论, 提出了多种理论, 其中包括: 弱耦合格林函数理论^[3]、晶格起伏理论^[4]、强关联分子价键理论^[5]、双光学实质态理论^[6]等, 但都不能与实验定量地符合.

今年, 东京大学首次在实验上成功地测得了 MX 络合物的三次光学非线性系数^[7], 他们发现在 1.2~2.3eV 范围内, Pt—Cl 络合物的 THG 频谱在 1.7eV 附近有一个共振峰, 于是又提出了一个如何解释这个共振峰物理机理的课题.

本文 1991 年 11 月 29 日收到, 修改稿 1992 年 1 月 20 日收到.

*国家自然科学基金和新材料委员会资助项目.

本文提出统一的理论来阐明高分子和 MX 络合物的三阶光学非线性. 这两种材料的差别在于, 前者是价键序量波 (bond order wave) 状态, 后者是电荷密度波 (charge density wave) 状态. 将我们的理论用于这两种不同的状态, 就能统一地定量解释两者 THG 的共振结构, 并给出理论预测, 供实验上的进一步观察.

我们根据三阶响应函数求得了 THG 的解析表达式^[8]为

$$\chi^{(3)}(\Omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = -\frac{e^4}{6h^3 V} \sum_{k(\text{occ.})} \sum_p \left\{ \frac{1}{(\omega_{cv}(k) + \omega_1 + \omega_2)} \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{\Omega_{vc}}{\omega_{cv}(k) + \omega_1} \right) \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{\Omega_{cv}}{\omega_{cv}(k) - \Omega} \right) \right. \\ + \frac{1}{2} \left[\frac{\Omega_{vc} \Omega_{cv} \Omega_{vc} \Omega_{cv}}{[\omega_{cv}(k) - \Omega](\omega_{cv}(k) + \omega_1)(\omega_{cv}(k) - \omega_2)} \right. \\ \left. + \frac{\Omega_{vc} \Omega_{cv} \Omega_{vc} \Omega_{cv}}{(\omega_{cv}(k) + \Omega)(\omega_{cv}(k) + \omega_1)(\omega_{cv}(k) - \omega_2)} \right] \\ - \frac{\partial}{\partial k} \left[\frac{1}{2} \frac{\Omega_{vc}}{(\omega_{cv}(k) + \omega_3)(\omega_{cv}(k) - \omega_1 - \omega_2)} \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{\Omega_{cv}}{\omega_{cv}(k) - \omega_1} \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \frac{\Omega_{cv}}{(\omega_{cv}(k) - \omega_3)(\omega_{cv}(k) + \omega_1 + \omega_2)} \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{\Omega_{vc}}{\omega_{cv}(k) + \omega_1} \right) \right. \\ \left. + \frac{\Omega_{vc}}{(\omega_{cv}(k) - \omega_1 - \omega_2 - \omega_3)(\omega_{cv}(k) - \omega_1 - \omega_2)} \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{\Omega_{cv}}{\omega_{cv}(k) - \omega_1} \right) \right. \\ \left. + \frac{\Omega_{cv}}{(\omega_{cv}(k) + \omega_1 + \omega_2 + \omega_3)(\omega_{cv}(k) + \omega_1 + \omega_2)} \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{\Omega_{vc}}{\omega_{cv}(k) + \omega_1} \right) \right] \left. \right\}, \quad (1)$$

其中

$$\hbar\omega_{cv}(k) = \varepsilon_c(k) - \varepsilon_v(k), \quad (2)$$

$$\Omega_{vc} = \int d_r u_v^*(r) \frac{\partial}{\partial k} u_c(r). \quad (3)$$

式(2)和(3)中, $\varepsilon_c(k)$ 和 $\varepsilon_v(k)$ 是导带和价带的能谱, $u(r)$ 是 Bloch 波函数, $\hbar\omega_{cv}(k)$ 是激发能, Ω_{vc} 是偶极跃迁矩阵元.

对 BOW 和 CDW 求出其相应的能谱 $\varepsilon(k)$ 和波函数 $u(r)$, 可得到 $\omega(k)$ 和 Ω_{vc} , 再用统一公式(1)就能求得反式聚乙炔和 MX 络合物的三次谐波产生率 $\chi(\omega)$.

1 反式聚乙炔的 THG

反式聚乙炔处于 BOW 状态, 可用二聚化哈密顿表示为

$$H = - \sum_n [t_0 + (-1)^n \Delta / 2] (\hat{a}_n a_{n+1} + \hat{a}_{n+1} a_n), \quad (4)$$

其中 $t_0 = 2.5\text{eV}$ 是近邻跳跃几率, $2\Delta = 1.8\text{eV}$ 是能隙. 根据式(4)可求得

$$\varepsilon_c(k) = -\varepsilon_v(k) = -[(2t_0 \cos ka)^2 + (\Delta \sin ka)^2]^{1/2}, \quad (5)$$

$$\Omega_{vc} = -\Omega_{cv} = [t_0 a \Delta / \varepsilon_c^2(k)] \text{sgn}(k). \quad (6)$$

由此可见, 价带顶与导带底具有相反的宇称. 聚乙炔链的共轭长度是有限的, 大约几百个

碳原子. 电子-声子相互作用会引起激发态的衰减, 激发态愈高, 衰减愈大. 因为起主要作用的是低激发态, 其阻尼可在导带底处展开并只取首项 $\eta = \alpha(k_0 - k)$, 其中 $k_0 = \frac{\pi}{2a}$ 是布里渊边, α 由平均阻尼 0.1Δ 确定. 因此电子激发能 $\hbar\omega(k)$ 具有虚部 $i\eta$. 将式 (5) 和式 (6) 代入式 (1), 就可用数值计算求得 THG. 对于链长 $N = 320$, 其结果如图 1 所示, 图中的黑点是实验数据, 来源于参考文献[2], 有两个共振峰, 本文的理论曲线与实验数据符合得很好.

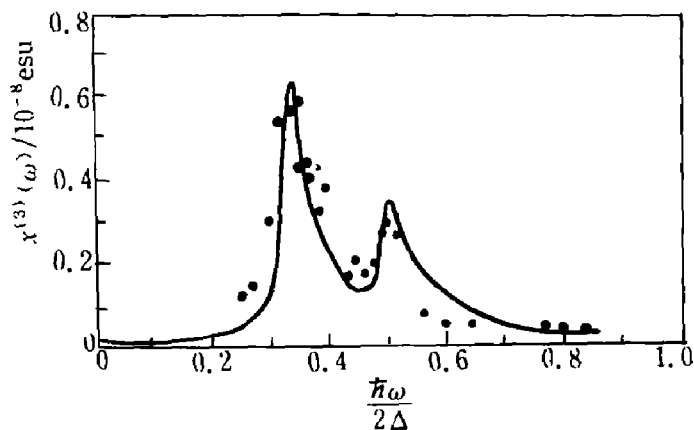


图 1 反式聚乙炔的 THG

Fig. 1 THG of trans-polyacetylene

在 0.6eV 的峰是由跨过能隙的三光子共振所产生的, 在 0.9eV 的峰是带间双光子共振所产生的. 对于无限长的链, 由于阻尼的影响, 双光子过程只在 0.9 eV 处产生一个很小的丘, 比实验上观察到的峰小得多^[8]. 实际高分子的链长只有数百个碳原子, 有限长链的带间双光子共振可产生一个相当大的峰. 但是, 如果只考虑常数阻尼, 双光子共振峰在 1.1eV^[9], 与实验值 0.9eV 并不相符. 只有在考虑了电子-声子相互作用和定域化后, 阻尼要随激发态而变化, 不再是常数, 此时双光子共振峰的位置才在 0.9eV, 与实验一致.

2 Pt—Cl 络合物的 THG

MX 络合物的基态可随 M 和 X 的元素而变, 当电子-晶格相互作用占主要地位时, 它是电荷密度波 (CDW); 当电子-电子相互作用占主要地位时, 它是自旋密度波 (SDW). 对于 Pt—Cl 络合物, 电子-晶格相互作用超过了电子-电子相互作用, 它是电荷密度波, 其哈密顿量是

$$H = -t_0 \sum_n (\hat{a}_n a_{n+1} + \hat{a}_{n+1} a_n) - S \sum_n (U_n - U_{n+1}) \hat{a}_n a_n + K \sum_n U_n^2. \quad (7)$$

式 (7) 中 U_n 是第 n 个 Cl 原子的位移, S 是电子-晶格相互作用, K 是弹性系数.

对于 CDW, 有 $U_n = (-1)^n U_0$. 将哈密顿式 (7) 对角化后即可得到能谱和波函数, 并算出偶极跃迁矩阵元为

$$\varepsilon_v(k) = -\varepsilon_c(k) = -[4t_0^2 \cos^2(ka) + d^2]^{1/2}, \quad (8)$$

其中 $d = 2SU_0$.

由此可见, 能隙 E_g 和能带宽度 W 各为

$$\left. \begin{aligned} E_g &= 2d, \\ W &= 2(d^2 + 4t_0^2)^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

对于 Pt—Cl 络合物, 实验表明能隙 $E_g = 2.8\text{eV}$, $t_0 = 0.5\text{eV}$, 因而 $W = 3.4\text{eV}$, 这说明价带底至导带顶的能量差为 3.4eV , 价带顶至导带底的能量差为 2.8eV . 由

$$\Omega_{vc}(k) = -\Omega_{cv}(k) = t_0 da \frac{\sin(ka)}{\varepsilon_c^2(k)} \quad (10)$$

可见, 当 $k=0$ 时, $\Omega_{vc} = 0$; 当 $ka = \pi/2$ 时, $\Omega_{vc} = t_0 a / d$. 这说明在价带底至导带顶之间是偶极禁戒的, 在价带顶至导带底之间是偶极允许的. 因而, 在价带底至导带顶之间可产生双光子共振, 其共振频率为 $\hbar\omega = W/2 = 1.7\text{eV}$, 这就是实验上在 1.7eV 处观察到的共振峰^[7]. 根据我们的理论, 在价带顶至导带底之间还应该发生三光子共振, 其共振峰在 $\hbar\omega = E_g/3 = 0.9\text{eV}$. 目前, 对 Pt—Cl 的三次谐波实验只能在 $1.2 \sim 2.3\text{eV}$ 范围内观察, 我们的理论预言, 在此范围以外, 在 0.9eV 处还存在一个三光子共振峰, 希望在实验上得到验证.

3 结论

3.1 对于反式聚乙炔, 跨过能隙的三光子共振在 0.6eV 处产生 THG 的共振峰, 导带和价带间的双光子共振在 0.9eV 处产生另一个共振峰, 只有在正确地考虑到激发阻尼后, 理论曲线才能与实验相符.

3.2 对于 Pt—Cl 络合物, 跨过全能带(从价带底至导带顶)的双光子共振在 1.7eV 处产生 THG 的共振峰, 与实验一致. 理论还预言, 跨过能隙的三光子共振应在 0.9eV 产生另一个共振峰, 这有待于实验的进一步验证.

致谢: 本工作是在国家自然科学基金和新材料委员会资助下完成的, 在研究过程中得到了吴长勤和帅志刚博士的帮助, 在此表示深切的谢意.

参考文献

- 1 Kajzar F, Etemad S, Baker G L et al. *Synthetic Metals*, 1987, **17**: 563; Heeger A, Moses D, Sinclair M. *Synthetic Metals*, 1987, **17**: 343
- 2 Fann W S, Benson S, Madey J et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**: 1492
- 3 Wu W. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **61**: 1119
- 4 Sinclair M, Moses D, McBranch D et al. *Synthetic Metals*, 1989, **28**: 655
- 5 McWilliams P, Soos Z. *J. Chem. Phys.*, (in press)
- 6 Dixit S, Guo D, Masumdar S. *Phys. Rev.*, 1991, **B43**: 781
- 7 Iwasa Y, Funatsu E, Hasegawa T et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**: 2219
- 8 Wu C, Sun X. *Phys. Rev.*, 1990, **B41**: 12845
- 9 Wu C, Sun X. *Phys. Rev.*, 1990, **B42**: 9736

OPTICAL NONLINEARITIES OF POLYMERS AND MX COMPLEX*

Li Lieming, Fu Rongtang, Sun Xin

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Fu Rouli

*(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)*

Abstract: The resonant structures of THG spectra of polyacetylene and Pt-Cl complex are quantitatively interpreted based on BOW and CDW, respectively. The authors' theory shows that the two-photon interband resonance is the origin of the peak at 0.9eV for polyacetylene and the peak at 1.7eV for Pt-Cl complex. It is also predicted that there exists another higher peak, which comes from the three-photon interband resonance, at 0.9eV in THG of Pt-Cl complex.

Key words: optical nonlinearities, polymers, MX complex, two-photon resonance, three-photon resonance.

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China and the New Material Committee of China.