

# 新型非线性光学材料

## ——有机分子晶体与共轭聚合物晶体

肖定全 郑文琛

(四川大学物理系)

许多光学现象如低强光下的电光效应、光弹效应, 高强光下的光混频以及一些光散射效应, 都在非线性光学之列。其中二阶非线性光学过程在非线性光学器件、远距离通讯和光混频中有着广泛的应用, 因而研究十分活跃。但是, 迄今多数研究限于无机绝缘体和半导体, 因为人们对无机电介质的介电、压电、铁电性质, 以及半导体中的输运现象的研究比较深入, 对这些材料的性能比较熟悉。

七十年代以来, 有机分子晶体和共轭聚合物晶体的非线性光学性质引起人们极大的兴趣。因为有机材料的二阶非线性光学系数极高(在许多情况下, 比最好的无机晶体如 KDP 和  $\text{LiNbO}_3$  高一个量级以上), 具有这种性质的分子晶体种类繁多、结构可变, 有希望人工合成出一大批结晶材料, 以用于多种非线性光学器件<sup>[1-6]</sup>。十多年来, 在材料研究、机制探索、性能检测和器件应用等方面均取得了可喜的成果。目前的研究工作主要是寻找优值极高、尺寸较大、光学均匀性好的有机分子晶体与共轭聚合物晶体, 以用于制作 Q 开关、参量振荡器, 放大器、倍频器、调制器和滤波器等器件。

### 一、有机分子晶体的光学非线性

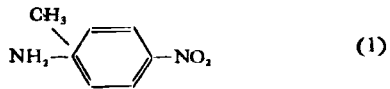
发生在非中心对称晶体中的二阶非线性光学效应(如二次谐波发生和线性电光效应), 起源于二阶非线性光学极化率  $\chi_{ijk}(\omega_3; \omega_1, \omega_2)$ , 其中  $\omega_1$  和  $\omega_2$  分别为施加电场的频率,  $\omega_3$  为感生极化的频率。三个频率间的关系及其与晶格振动频率的关系, 决定了所观察到的效应类型。

若三个频率均在远高于晶格振动频率但低于带间跃迁频率的光频范围, 且  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ ,  $\omega_3 = 2\omega$ , 则为二次谐波发生; 若  $\omega_1$  和  $\omega_2$  在光频范围, 而调制频率  $\omega_3$  远低于晶格振动频率, 则可观察到线性电光效应。二次谐波发生和线性电光效应可分别用  $d$  系数和  $r$  系数, 或密勒  $\delta$  系数和极化-光学系数( $f$  系数)来描述。各种材料的  $\delta$  和  $f$  系数比相应的  $d$  和  $r$  系数的变化范围要小得多, 由此可比较不同材料的非线性光学性能。有机分子晶体的  $\delta$  和  $f$  优值比通常使用的无机绝缘体和半导体大 1—2 个数量级。无机材料的  $\delta$  和  $f$  优值一般均不大于磷酸二氢钾(KDP)相应值的二倍, 而有机分子晶体 MNA(2-甲基-4-硝基苯胺)的  $\delta$  和  $f$  优值约为 KDP 的五十倍<sup>[1]</sup>。

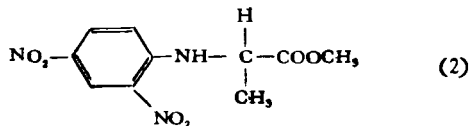
分子晶体中共价键的电子云叠加方式有  $\sigma$  键和  $\pi$  键两种, 形成相应键的电子分别称为  $\sigma$  电子和  $\pi$  电子。六个碳原子构成的苯环的  $\pi$  电子系统是最简单的  $\pi$  电子结构。在有机导体与有机半导体中, 作为电导载流子的  $\pi$  电子起着决定性的作用<sup>[7]</sup>。在有机非线性光学材料中, 也是  $\pi$  电子系统, 尤其是  $\pi$  电子的激发, 使材料具有异常大的  $\delta$  和  $f$  优值。

但是, 具有  $\pi$  电子系统的有机分子晶体, 通常都如同苯分子一样, 是中心对称的。因而这类材料不可能呈现宏观二阶非线性光学性质。要使分子晶体具有非中心对称结构, 以用于非线性光学之中, 必须设法使其  $\pi$  电子云发生畸变。通常改变  $\pi$  电子结构的方法是, 用超电子施主或受主作用的化学基团去取代苯环上的一个或多个氢。这种取代作用完全类似于无机半

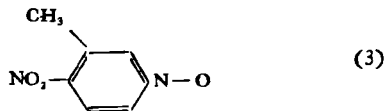
导体中的 P 型或 n 型掺杂。目前二阶非线性光学系数大的有机分子晶体有四类：第一类是硝基苯胺类。这类中性能最好的是 2-甲基-4-硝基苯胺 (MNA)<sup>[1,2]</sup>，它是单斜晶系， $C_2^1$  空间群， $a = 11.17 \text{ \AA}$ ， $b = 11.60 \text{ \AA}$ ， $c = 7.90 \text{ \AA}$ ， $\beta = 137^\circ$ ，它的熔点为  $131^\circ\text{C}$ ，分子结构为



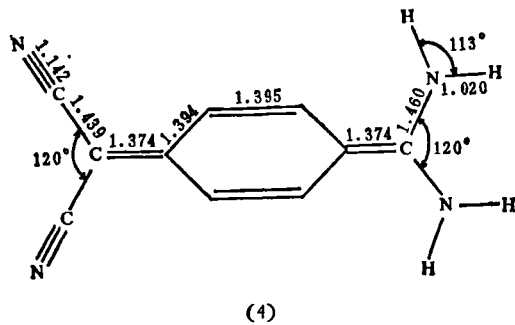
第二类是添加手性基团的硝基苯胺类。这类的代表是甲基-(2,4-二硝基苯)-氨基丙酸酯 (MAP)<sup>[4]</sup>。它是单斜晶系， $P_2_1$  空间群， $a = 6.829 \text{ \AA}$ ， $b = 11.121 \text{ \AA}$ ， $c = 8.116 \text{ \AA}$ ， $\beta = 95.59^\circ$ ，它的熔点为  $70^\circ\text{C}$ ，分子结构为



第三类是四位取代的吡啶-1-氧类。这一类的代表是 3-甲基-4-硝基吡啶-1-氧 (POM)<sup>[5]</sup>。它是正交晶系， $P_{1,2,2}$  空间群， $a = 21.359 \text{ \AA}$ ， $b = 6.111 \text{ \AA}$ ， $c = 5.132 \text{ \AA}$ ，它的熔点为  $136^\circ\text{C}$ ，结构式为



第四类是醌类，其代表是 7,7-二氨基-8,8-二氰代对二次甲基苯醌 (DCNQA)<sup>[6]</sup> 和与之相关的 2-(4-二氰代次甲基环己-2,5-二烯基)-咪唑烷基醌 (DCNQI)。DCNQA 的结构式为



在添加的化学基团中，氨基 ( $\text{NH}_2$ ) 和甲基 ( $\text{CH}_3$ )

起电子施主作用，而硝基 ( $\text{NO}_2$ ) 和氰基 ( $\text{CN}$ ) 则起受主作用。以 MNA 分子为例，六碳苯环上的氢被施主基团  $\text{NH}_2$  和  $\text{CH}_3$  取代，而与施主基团  $\text{NH}_2$  相对应位置的氢则由受主基团  $\text{NO}_2$  取代。这样，分子的基态偶极矩由  $\text{NH}_2$  沿苯环对角线指向  $\text{NO}_2$ ，该方向即为分子的单一极轴。X 射线分析表明，各单个分子的微观偶极矩均沿极轴方向排列。正是这样单一的取向，使得 MNA 晶体具有极大的  $\delta$  和  $f$  优值<sup>[2]</sup>。

对无机晶体，线性电光效应和二次谐波发生对应的外场频率不同，相应的二阶极化率  $\chi_{ijk}$  的起源也不同。电子和声子激发均对与线性电光效应有关的二阶极化率  $\chi_{ijk}(\omega; \omega, 0)$  有贡献，但只有电子激发才对与二次谐波发生有关的极化率  $\chi_{ijk}(2\omega; \omega, \omega)$  有贡献，因为在二次谐波发生中，三个频率均远高于晶格振动频率，不可能与声子耦合。然而，许多有机分子的线性电光效应和二次谐波的发生都仅与电子激发有关。如 MNA 晶体，由低频电光系数  $\gamma_{11}$  算得出的  $\chi_{111}(\omega; \omega, 0) = 500 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ ，与由二次谐波系数  $d_{11}$  得出的  $\chi_{111}(2\omega; \omega, \omega)$  相同。由此得出 MNA 中的线性电光效应是纯电子型的。这一显著特点表明，有机分子晶体中的本征开关时间可以短至  $10^{-14} \text{ s}$ ，而无机晶体可能的电光开关时间，因受晶格振动激发时间的限制，只能在  $10^{-12} \text{ s}$  以下。

对无机晶体，键的非简谐性模型<sup>[6]</sup> 成功地描述了晶体的非线性极化率。该模型的基本出发点是，晶体的宏观极化率可以视为分子中各共价键的极化率之和。在光学非线性的有机分子晶体中，分子内共价键的结合力远大于分子间的范德瓦耳斯力，因而分子间的化学键对非线性光学效应的贡献远比分内键的贡献小。换言之，每个分子基本上可以视为一孤立的非线性极化源。这些分子组成非中心对称结构，主要通过很弱的局部场与其邻近分子耦合。这样对有机分子晶体仍可采用键的非简谐性模型，将晶体的宏观极化率  $\chi_{ijk}$  视为单个分子基元的微观非线性二阶极化率  $\beta_{ijk}$  之和，即

$$\chi_{ijk}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) = N f_{ij} f_{ik} \beta_{ijk}(\omega_3; \omega_1, \omega_2),$$

式中  $N$  是分子基元数,  $f_{ii}$  是与晶体结构有关的局部场修正系数,  $\beta_{ijk}$  由下式定义:

$$P_i(\omega_3) = \sum_{j,k} \beta_{ijk}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) \times E_j(\omega_1) E_k(\omega_2),$$

其中  $P_i(\omega_3)$  是分子内由频率为  $\omega_1$  和  $\omega_2$  的局部场  $E_j(\omega_1)$  和  $E_k(\omega_2)$  所感生的、频率为  $\omega_3$  的电极化<sup>[2,9]</sup>。根据上述基本假定,理论上解释为什么有机分子晶体具有异常大的  $\chi_{ijk}$ , 就归结为计算单个分子基元的微观极化率  $\beta_{ijk}$  和估计局部场修正系数  $f_{ii}$ 。理论上算出的微观结果,可与采用直流感应二次谐波发生 (DC-SHG) 法<sup>[10]</sup>, 并通过有机分子溶液测得的  $\beta$  值进行比较。

若已知系统完备的电子本征态, 利用与时间有关的微扰理论, 便可以计算单分子的  $\beta_{ijk}$  值, 而完备的电子本征态可用包括组态相互作用在内的考虑全部价电子的分子哈特-福克方法求出<sup>[9]</sup>。对部分有机分子晶体的  $\beta_x (= \beta_{xxx})$  的计算值列于表 2。由表 1 可见, 计算值与用 DC-SHG 法的测定值符合得很好。MNA 晶体是顺式硝基苯胺中三位的氢由甲基 ( $\text{CH}_3$ ) 取代而成。已有报道, MNA 的非线性光学系数  $d_{31}$  比  $\text{LiNbO}_3$  的  $d_{31}$  大 5.8 倍, 使其相匹配优值  $d^2/n^3$  为  $\text{LiNbO}_3$  的 45 倍。MNA 的  $d_{11}$  比  $\text{LiNbO}_3$  的大 40 倍, 相应的相匹配优值比  $\text{LiNbO}_3$  的大 2000 倍<sup>[12]</sup>。表 1 指出, DCNQA 的  $\beta_x$  约为 MNA 的 20 倍, 因而其非线性光学优值比无机晶体的更要高得多。

表 1 部分有机分子晶体的微观二阶非线性极化率  $\beta_x$

晶 体	实验值 ( $10^{-30}\text{cm}^3/\text{esu}$ )	计算值 ( $10^{-30}\text{cm}^3/\text{esu}$ )
苯胺	$1.10 \pm 0.17^{[4]}$	$1.18^{[9]}$
硝基苯	$-2.20 \pm 0.33^{[4]}$	$-2.30^{[9]}$
顺式硝基苯胺	$6.40 \pm 1.00^{[11]}$	$6.53^{[9]}$
MNA	—	$8.6^{[2]}$
醌类	$-240 \pm 60(\text{DCNQA})^{[6]}$	$190(\text{DCNQI})^{[6]}$

针对顺式硝基苯胺的理论计算表明<sup>[9]</sup>, 有机分子晶体中大的  $\beta$  值与  $\pi$  电子系统激发态的电荷分布高度非对称性有关。感生的非线性极物理

化率主要因电子浓度沿晶体极轴方向运输所致, 亦即电子从苯环上的  $\text{NH}_2$  基团拉向  $\text{NO}_2$  基团。对其它有机分子晶体 (如 MNA, POM 和 DCNQA),  $\beta$  值异常大, 也与相应的电荷运输机制有关。这样, 基于微观二阶非线性极化率的理论计算得出的、对分子晶体宏观非线性光学过程的认识, 为有机分子晶体的合成指明了方向。

## 二、共轭聚合物晶体的光学非线性

虽然有机分子晶体具有极高的非线性光学系数, 但因其固有的缺点限制了在器件上使用。主要是: 机械强度与化学稳定性差, 难于培育尺寸大、光学质量好的晶体; 晶体易于老化和性能随样品变化较大等。然而, 聚合物因形成高分子链的共价键的作用, 机械强度高, 化学稳定性好。因而人们设想, 若把光学非线性好的有机分子作为侧基加在聚合物链上, 并设法制备聚合物宏观大晶体, 则有可能得到机械强度高、非线性光学极化率大的晶体材料。适当选取侧基, 可保证晶体不具有对称中心, 而且, 聚合物晶体各向异性大, 将产生自然双折射, 有可能满足二次谐波发生的相位匹配要求。

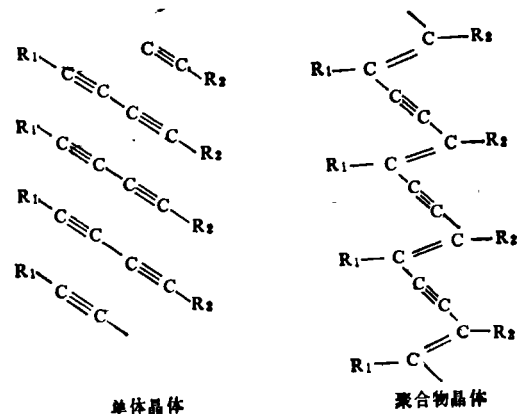
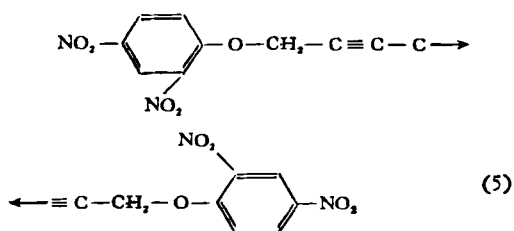


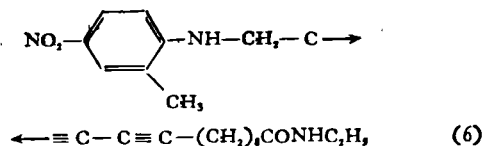
图 1 双炔单体固态聚合反应示意图

正好, 人工合成的双炔单体晶体通过固态聚合反应, 能形成尺寸大、结晶完整、机械强度高、化学稳定性好的聚双炔宏观大单晶, 其主链

完全伸直,纯而立体规整<sup>[13]</sup>。反应过程如图 1 所示。双基取代的双炔单体成线状排列,取代基 R 和 R' 可以相同,也可以不同。固态聚合反应经由热处理、X 射线或紫外线辐射、电子束轰击、甚至施加机械应力来实现。反应后,单体晶体转变成三维长程有序的、结晶极其完整的聚合物晶体。用此法已合成了取代基不同的聚双炔类大尺寸单晶,如对甲苯磺酸块 (PTS)<sup>[14]</sup> 和对硝基苯氧 (DNP)<sup>[15]</sup> 图 2 表示直接由 X 射线定出的 DNP 的链结构。DNP 的分子结构为



目前,人们已成功地光学非线性好的有机分子 MNA 和 DCNQI, 作为侧基,加在聚双炔主链上,制备出两类光学非线性好,且都满足相位匹配要求的共轭聚合物单晶<sup>[6,16]</sup>。利用 2-甲基-4-硝基苯胺 (MNA) 和乙酰胺作双基取代的双炔晶体 NTDA 的分子结构为



固态聚合反应经由紫外光或 X 射线辐射完成。聚合后生成的聚合物单晶的抗张强度高、光学双折射大,呈现出宽带 ( $E_g \geq 2\text{eV}$ ) 半导体性能。

在聚合物晶体中,除 R 和 R' 侧基中的  $\pi$  电子系统外,聚合物共轭链也具有  $\pi$  电子结构。所有这些电子都呈现光激发。规则排列的聚合物链使晶体呈现结构各向异性和很大的光学双折射,故可满足相位匹配要求。聚双炔类单晶还具有极大的抗辐射损伤和抗机械损伤性能。当  $\lambda = 1.89\mu\text{m}$  时,对 20 ns 的光脉冲,其辐射损伤阈值为  $10^9 \text{W}/\text{cm}^2$ 。沿聚合物链方向的杨氏模量和抗张强度可与金刚石媲美。

用 NTDA 聚双炔单晶,最先观察到相位匹配的二次谐波发生。单体晶体和部分聚合体的相位匹配二次谐波信号随聚合比的增加而增加。完全聚合后,二次谐波信号可达到用碘酸锂作对比的 SHG 信号的 10~15 倍。用其它聚双炔类非线性光学晶体所观察到的相位匹配 SHG 信号甚至比碘酸锂的大几个数量级<sup>[1]</sup>。

除研究尺寸大而且光学质量好的聚合物单晶外,人们还研究了用于导波结构的双炔高分子薄膜。薄膜可通过使双炔单晶蒸发、结晶,或采用朗缪尔-布洛奇特 (L-B) 技术获得<sup>[17]</sup>。利用高分子薄膜制作导波结构和光学器件的重要意义在于,可以采用通常的紫外、X 射线或电子束平板印刷术使薄膜发生选择性的聚合反应,从而制得高分辨率的器件。用该法制作由不同双基取代的双炔

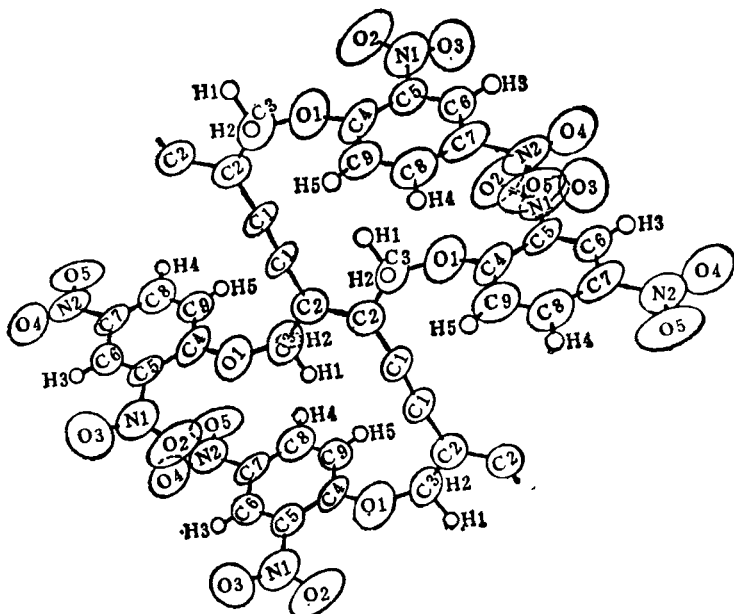


图 2 对硝基苯氧聚双炔晶体 (DNP) 的链结构<sup>[15]</sup>  
(碳原子 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> 构成聚合物主链,两旁分布的是侧基 R'-R)

高分子薄膜导波结构已获成功。此外,对具有对称中心的聚双炔晶体中的三阶非线性光学效应的研究也已开展<sup>[3,18]</sup>。

有机非线性光学材料是多学科交叉的领域,迄今所取得的令人鼓舞的结果向人们展现了光明的前景。目前,在物理机制、新分子晶体合成、聚合物晶体和薄膜的制备,非线性光学器件的研制以及高阶效应的研究等方面都在深入地开展工作。不过,相对于无机晶体来说,有机非线性光学材料的研究尚处于幼年时期,目前急待解决的主要问题是寻找培育晶体和制备薄膜的更好的方法,以提供器件上实用的材料。这需要固体物理学家和有机化学家密切合作。可以展望,随着理论和实验研究的进一步深入,以及晶体生长技术的进一步完善,有机分子晶体和共轭聚合物晶体将在非线性光学中扮演重要的角色。

### 参 考 文 献

[1] A. F. Garito and K. D. Singer, *Laser Focus*, No. 2(1982), 59.

[2] G. F. Lipscomb et al., *J. Chem. Phys.*, **75**(1981), 1509.  
 [3] A. Careno et al., *J. Chem. Phys.*, **66** (1977), 3806.  
 [4] J. L. Oudar and D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, **66**(1977), 2664.  
 [5] J. Zyss et al., *J. Chem. Phys.*, **74** (1981), 4800.  
 [6] S. J. Lalama et al., *Appl. Phys. Lett.*, **39** (1981), 940.  
 [7] 顾振军, 自然杂志, **1**(1978), 479.  
 [8] F. N. H. Robinson, *Bell Syst. Tech. J.*, **40** (1967), 913.  
 [9] S. J. Lalama and A. F. Garito, *Phys. Rev. A*, **20** (1979), 1179.  
 [10] K. D. Singer and A. F. Garito, *J. Chem. Phys.*, **75** (1981), 3572.  
 [11] B. F. Levine and C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.*, **69** (1978), 5240.  
 [12] B. F. Levine et al., *J. Appl. Phys.*, **50** (1979), 2523.  
 [13] W. E. Hatfield, *Molecular Metals*, Plenum Press, (1979) 209.  
 [14] G. C. Stevens et al., *Polymer*, **17** (1976), 623.  
 [15] G. F. Lipscomb et al., *Ferroelectrics*, **23** (1981), 161.  
 [16] A. F. Garito et al., *J. Opt. Soc.*, **70**(1980), 1399.  
 [17] J. E. Sohn et al., *Makromol. Chem.*, **180** (1979), 2975.  
 [18] C. Sauteret et al., *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976), 956.

(上接第 462 页)

(玻色子),有超光子(费米子);对应于电子(费米子),有超电子等等。不过这些预言的超粒子,至今尚未被发现。

把超对称理论推广于引力,便是超引力理论。这种推广,是很自然的。在能量不太高时,引力的确可以忽略,但大统一理论的一个尺度( $10^{15}\text{GeV}$ )离开 Planck 质量( $10^{19}\text{GeV}$ )已经不远,倘能量再增高,则引力必须考虑在内。在超引力理论中,对应于引力子(玻色子),存在有超引力子(费米子),犹如引力子,它也是无质量的。因此,在考虑自发破缺的超对称-超引力

耦合理论时,自发破缺产生的超 Goldstone 粒子——Goldstino 使超引力子得到质量,而且这种超 Higgs 机制可以保证诱导的 Einstein 宇宙项很小。

所有的这些研究,发展得都很迅速,但还处于一个探索的阶段。前景是诱人的,同时在对诸如质子的稳定性、中微子的质量、磁单极子及超粒子的存在等等的实验检验的基础上,在这些方面有新的认识是完全可能的。离开实验的基础,更深邃的思想也未必能够找到正确的途径来实现。因此,新的粒子加速原理和新的探测手段的出现,将是意义深远的。