

有机物中的全光学非线性

所有材料中,有机固体具有最大全光学非线性。这一研究结果促进了各学科间为发展有机固体基本理论以及开拓其应用共同努力。在光电通信时代,全光学器件最有竞争力,有可能引起一次技术革命。器件是建立在非线性材料的基础上的,因此希望有一个简单的理论模型来讨论有机物和无机物材料的非线性相同或不相同之处。能够制备成晶体的聚二乙炔(PDA)可作为该模型的理想例子,它有几种不同的晶体,最典型的是PDA-pTS。pTS代表侧基对-甲基-硫酸酯。

一、初步设想——双能级体系

极化率张量 $\chi^{(n)}$ 是材料非线性响应的具体体现形式;在简单情形下,与人射光密切相关的电场诱导偏振度 P 值正比于常数 χ 。对一个足够强的电场(例如强激光场),严格地讲,不呈线性关系。偏振度可用 E 的展开式的指数形式来表示:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 \dots + \chi^{(n)}E^n, \quad (1)$$

用张量 $\chi^{(3)}$ 的第四列来表征材料的全光学非线性特性。

据测定PDA-pTS在固体材料中具有最大的非共振非线性折射指数 $n_2(\Delta n = n_2 I, I$ 为入射光强度),该材料具有窄谱带,低电子跃迁吸收光谱,因此具有明显的非线性光学特性。其他一些材料,凡具有大的非共振 n_2 值,就具有较强的低电子态跃迁。因此可以推断,光学非共振和非线性是由于低电子态跃迁造成的。试图以修正双能级模型来模拟和表征非线性光学响应。该模型足以解释有机物和无机物中观察到的大量重要的非线性效应。模型的能级相当于最高空带和最低导带的成键和反键轨道(在晶体情况下,相当于基态和第一激发态)。以 $|v\rangle$

代表较低电子态, $|c\rangle$ 代表较高电子态, E_g 代表能级差 $\epsilon_c - \epsilon_v$,可用哈密顿方程描述与光场的相互作用:

$$H_{\text{dipole}} = -\mu E(t)|c\rangle\langle v| - h.c., \quad (2)$$

其中 μ 是偶极矩矩阵因子, $h.c.$ 代表哈密顿共轭因子;对一单色激光场而言, $E(t) = E_{\text{exp}}(-i\omega t)$ 。图1所示为修正双能级模型($\hbar=1$)。经简化后,可消去哈密顿时间相关项。其物理意义是: $|v\rangle$ 电子态的 $N+1$ 光子与 $|c\rangle$ 电子态的 N 光子兼并,由于偶极矩相互作用,偶合两电子态,导致能级的相互排斥,分裂成两个态。同样的理由可以解释图1中较低双重态的形成。这一现象类似于静态(dc)电场中的能级位移或分裂,并称之为全光学动态(ac)斯塔克效应。

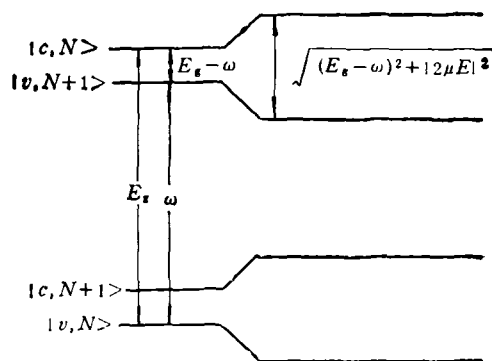


图1 修正双能级原子态示意图

一般实验方法测定全光学(三级)非线性需要两束入射光和一个样品。第一束较强的人射光诱导样品的非线性响应,称为“激发光束”;较弱的一束称“测试光”,测定样品的光学特性的变化。如图1所示,由于激发光的存在,样品对测试光的吸收有明显的变化,例如显示出非共

振激发 ($\omega < E_g$) 的蓝移跃迁。利用双能级模型并引入态密度矩阵、现象反转 γ_2 和径向弛豫速度 γ_1 , 双能级模型的偏振度 $P(t)$ 和激发态布居 $f(t)$ 的耦合方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(t) &= -iE_g P(t) + i|\mu|^2 \\ &\cdot [1 - 2f(t)]E(t) - \gamma_2 P(t), \quad (3) \\ \frac{\partial}{\partial t} f(t) &= i[P^*(t)E(t) - P(t)E^*(t)] \\ &- \gamma_1 f(t). \quad (4) \end{aligned}$$

在电场 $E(t)$ 下, 可求得上述方程的任意级次的解来表征非线性极化率 $\chi^{(n)}$ 。为了说明上面提到的激发光和测试光, 将激光光场分成激发光 P 和测试光 t , $E(t) = E_p(t) + E_t(t)$, 并用该式将(3)式和(4)式线性化。用 $P_p(t)$, $P_t(t)$ 分别代表激发光和测试光诱导的偏振度, 略去四波混频的参量振荡信号。这样, 可求得激发光和测试光同时作用下的双能级模型的极化率

$$\begin{aligned} \chi_{p,t}^{(n)} &= P_p^{(n)}(t)/E_{p,t}(t); \\ \chi_{p,t}^{(1)} &= \frac{|\mu|^2}{E_g - \omega_{p,t} - i\gamma_2}, \quad (5) \\ \chi_p^{(3)} &= -\chi_p^{(1)} \frac{2|\mu|^2}{(E_g - \omega_p)^2 + \gamma_2^2} \frac{2\gamma_2}{\gamma_1}, \quad (6) \\ \chi_t^{(3)} &= -\chi_t^{(1)} \left[\frac{2|\mu|^2}{(E_g - \omega_p)^2 + \gamma_2^2} \frac{2\gamma_2}{\gamma_1} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2|\mu|^2}{\omega_t - \omega_p + i\gamma_1} \left(\frac{1}{\omega_t - E_g + i\gamma_2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{\omega_p - E_g - i\gamma_2} \right) \right]. \quad (7) \end{aligned}$$

(5)式和(6)式说明, 对于一定频率的激发光, 样品对它的吸收 $\alpha_p \sim \text{Im}\chi_p^{(1)} + \text{Im}\chi_p^{(3)}|E_p|^2$, 随着激发光强度的增加而降低; 对测试光的吸收, $\alpha_t \sim \text{Im}\chi_t + \text{Im}\chi_t^{(3)}|E_p|^2$, 由于激发光和测试光诱导相干布居的调制, 因此(7)式右边引进了附加项。

图 2(a) 和 2(b) 画出当保持激发光布居为常数, 在没有激发光的情况下(虚线)以及在激发光的作用下(实线), 测试光的共振和非共振吸收 α_t 对 $(\omega_t - E_g)/\gamma_2$ 的关系曲线。由图 2(a) 可见在共振激发和不正常相移的情况下 ($\gamma_1 = 2\gamma_2$), 吸收 α_t 类似于线性吸收, 由于布居和布

居调制的作用, 出现饱和吸收; 当 $\omega_t = \omega_p$ 时, 测试光的饱和吸收是激发光吸收的二倍。相反, 在不正常相移情况下 ($\gamma_1 = 0.1\gamma_2$), 在 HWHM 近似于 γ_1 时, 吸收谱线中心出现“烧孔”; 当 $\omega_t = \omega_p$, 测试光的吸收与上述相同, 当 $|\omega_t - \omega_p| > \gamma$ 时, 布居不再符合激发光与测试光的差拍, 消去了布居调制的贡献。图 2(b) 所示为非共振激发, 由于激发光的诱导布居, α_t 出现饱和现象。如图所示, 根据 γ_1 值的变化, 出现 ac 斯塔克效应; 当 $\gamma_1 = 0.1\gamma_2$, 出现色散现象。

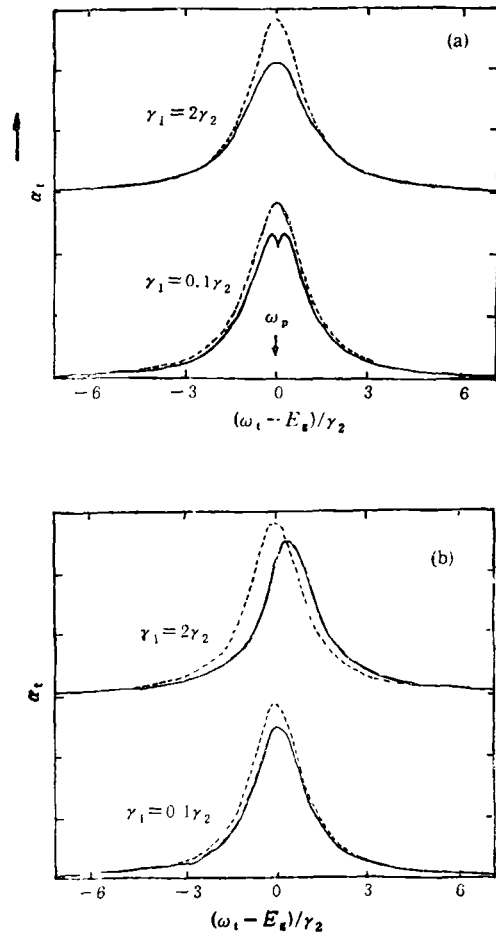


图 2 双能级激发态线性(虚线)和非线性(实线)吸收光谱
(a) 共振条件; (b) $\sim 3\gamma_2$ 非共振条件
[不存在正常相移 ($\gamma_1 = 2\gamma_2$), 存在正常相移 ($\gamma_1 = 0.1\gamma_2$); 激发和测试光均为单色光并保持激发态布居为常数值 0.0625]

二、模型有机物的吸收光谱

精确测定材料的光学受激响应，整个测试系统必须具备这样的性能：形成和测定光学特征变化的持续时间必须小于或等于材料的特征变化的弛豫时间，因此必须使用超短脉冲激光测试系统，才有可能得到理想的结果。图3所示是用100fs超高速激光测试系统，对样品PDA-pTS的测定结果。图3上面曲线是用低强度连续白光光源，测得样品厚度为200Å的单晶线性吸收光谱。线性吸收不符合前面谈到的 $\text{Im}\chi^{(1)}$ 的关系，出现了明显的畸变。图3的中部曲线和下部曲线均为样品的微分光密度随 ω_1 变化的函数关系。

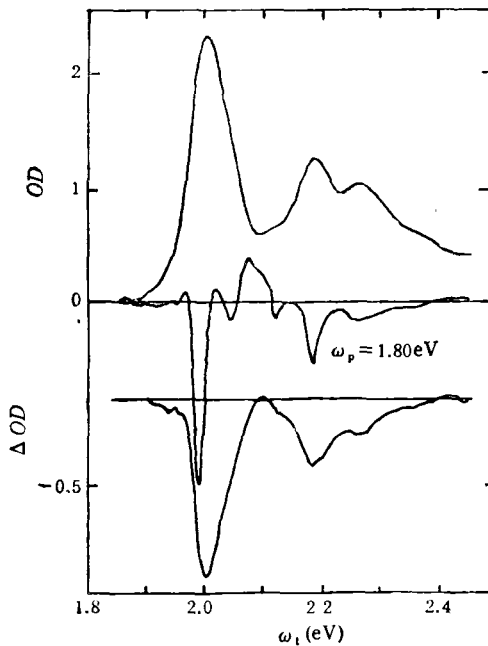


图3 光密度与 ω_1 的函数关系

上面曲线为 $\sim 200\text{\AA}$ PDA-pTS单晶膜光密度；中部曲线为激发光 $\omega_p \sim 1.8\text{eV}$ 时的微分光密度；下部曲线为共振激发 $\omega_p \sim 2\text{eV}$ 时的微分光密度

三、双能级模型的延伸

为了解释图2(a)所示的饱和吸收现象，在双能级模型的基础上，采用相间填充模型并考

虑库仑力的相互作用，可得到最终的线性极化率的表达式为

$$\chi^{(1)} = \frac{N}{V} \sum_n \frac{|\mu \phi_n(\mathbf{z}_i = 0)|^2}{E_n - \omega - i\gamma_2}, \quad (8)$$

V 是总的活化体积

$$\left(\text{PDA-pTS 中, } \frac{N}{V} \sim 500\text{\AA} \right).$$

对短程相互作用库仑力，求得最低激子态($n = \chi$)为

$$\phi_\chi(\mathbf{z}) \sim \left(\frac{a}{a\chi} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{z}|}{a\chi}\right). \quad (9)$$

假定激子的玻尔半径 $a\chi$ 大于晶格常数 a (样品PDA-pTS, $a \sim 5\text{\AA}$)，将此值代入(8)式，便可求得总的振子强度方程：

$$|\mu_\chi|^2 = \frac{a}{a\chi} N |\mu|^2. \quad (10)$$

由于激子偶极矩具有 $\sim N^{1/2}$ ，因此 $\chi^{(3)} \sim N^2$ ，与体系的大小无关。在相间填充模型中， $\chi^{(1)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 均取原子浓度单位。

单色激光场 $E(t) = E_p \exp(-i\omega t)$ ，并考虑库仑作用力和非谐振的激子相互作用，经一定代数处理，可直接写出三级极化率的饱和式为

$$\chi_p^{(3)} |E_p|^2 = -\chi_p^{(1)} \frac{N_\chi}{N_i}, \quad (11)$$

而

$$N_i^{-1} = \frac{2 \sum_k |\phi_\chi(k)|^2 \phi_\chi(k)}{\sum_k \phi_\chi(k)}, \quad (12)$$

该式称为饱和参数式。(9)式的傅里叶变换为

$$\phi_\chi(k) \sim 2 \left(\frac{a\chi}{N_a} \right)^{1/2} \frac{1}{1 + k^2 a_\chi^2}, \quad (13)$$

式中 $N_i^{-1} \sim 3a_\chi/N_a$ ，因此多维体系中的饱和密度就等于激子密度体积的倒数。(11)式从理论上说明了均匀激子漂白，与图3的实验结果完全一致。若用 $\sim 0.2\text{ps}$ 延迟的激子数代入(11)式，求得吸收峰 $\Delta OD/OD \sim -N_\chi/N_i \sim -0.2$ ，则一维体系的激子半径 $a_\chi \sim 30-40\text{\AA}$ 。这一结果与时间反射率和光声光谱测得 PDA-

p-TS LB 膜的结果是一致的。按(8)式,类似线性吸收, $\chi_0^{(3)}/\chi_0^{(1)}$ 比值与材料大小无关。

非共振情况下,设 $\gamma_1 = 2\gamma_2$, 经推导可得到解调情况下非共振三级极化率表达式:

$$\chi_0^{(3)}|E_p|^2 = \frac{N|\mu\phi_X(z=0)|^2 N_X}{V(E_X - \omega_p) N_i}, \quad (14)$$

$$N_X = \frac{N|\mu E_p \phi_X(z=0)|^2}{(E_X - \omega_p)^2}. \quad (15)$$

从上面诸式可求得非共振非线性折射指数 $n_2 \sim 10^{-12} \text{cm}^2 \text{W}^{-1}$, 该值与文献报道的结果完全一致。同样的方法可求得测试光的三级极化率方程。上述相间填充模型不要求进行参数调整, 可以成功地解释 PDA-pTS 的光学响应中的许多物理现象。

图 3 中部的曲线所示的微分光密度不同于图 2(b) 所示的双能级模型的预示结果。当激发光强度 $I_p \sim 3 \text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\Delta OD/OD \sim -0.2$ 。非线性响应与激发光解调的依赖关系十分明显: 不随激发光的解调单值下降。这些结果说明, PDA-pTS 中, 接近于激子共振的非线性响应是由声子形成的激子间的相互作用为主, 并促使激发光与测试光之间的相互作用。

当 $\omega_t = \omega_p + \omega_0$ (ω_0 为声子频率), 产生非线性效应的现象, 最早在溶液中观察到, 称为反转拉曼散射。在分子场中, 如图 4 所示, 由基态-0 声子 ($|0\rangle$)、基态-单声子 ($|1\rangle$) 和激发态-0 声子 ($|X\rangle$) 形成的三能级体系的共振 ac 斯塔克效应可以解释反转拉曼效应。用于基态-单声子相共振的激发光激发到 0-声子跃迁, 诱导后者 ac 斯塔克分裂, 并用测试光测定其分裂现象。在这一模型中, 激子分裂成两条的现象, 可以定量地解释图 3 中的数据。图 4 所示三能级的共振线性和三能级极化率为

$$\chi_i^{(1)} = \frac{|\mu_{0X}|^2}{E_X - \omega_t - i\gamma_2}, \quad (16)$$

$$\chi_i^{(3)}|E_p|^2 = \chi_i^{(1)} \frac{|\mu_{1X} E_p|^2}{(E_X - \omega_t - i\gamma_2)(\omega_p + \omega_0 - \omega_t - i\gamma_0)}, \quad (17)$$

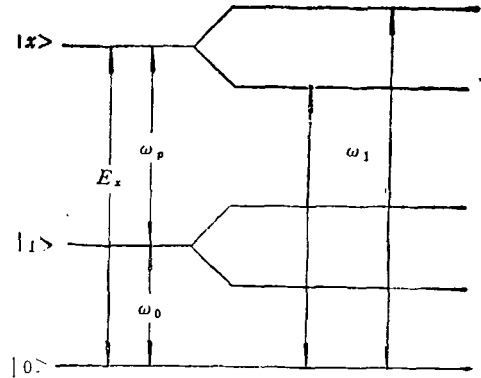


图 4 声子介质 ac 斯塔克效应三能级结构示意图

其中 γ_0^{-1} 是声子寿命, μ_{0X} (μ_{1X}) 是 0-声子到激发态 0-声子跃迁偶极矩因子。上述表达式形成了等比级数的起始项, 从此可方便地推导出弱测试光的非线性极化率表达式:

$$\chi_t = |\mu_{0X}|^2 \left[\frac{1}{E_X - \omega_t - i\gamma_2} - \frac{|\mu_{1X} E_p|^2}{\omega_p + \omega_0 - \omega_t - i\gamma_0} \right]. \quad (18)$$

上述结果适用于任意强度的激发光场, 清楚地解释了 $\omega_p + \omega_0 = E_X$ 的 ac 斯塔克效应。

上面讨论的基于饱和效应基础上的理论, 是评估有机与无机材料的全光学非线性的主要原则。出于对光学稳定性的实际考虑, 有机物作为共振器件的使用大为不利, 器件工作期间吸收光能。若二进制传输速度为 10^9s^{-1} , 而取保守的有机生色团的光解量子产率为 10^{-8} , 则器件在 10^{-1}s 内自动破坏。而作为非共振、非线性器件的应用, 材料是在没有线性吸收的情况下工作, 如 PDA-pTS 的吸收系数 $\sim 1 \text{cm}^{-1}$, 因此情况大不一样。至今尚没有全光学非线性高速器件, 但有机物的全光学非线性有着诱人的美好前景。

(章立民根据 Science 1990 年第 247 卷第 679--686 页编译)