

用 HRS 技术研究 CdS/Cd 纳米粒子的二阶光学非线性

付德刚* 张宇 汪昕 成济齐 刘举正 陆祖宏
(东南大学分子与生物分子电子学教育部重点实验室, 南京 210096)

用新发展的超瑞利散射 (HRS) 技术 (一种非相干的方法) 研究了表面富镉的 CdS 纳米粒子的二阶非线性光学性质。结果表明每个纳米粒子的二次非线性极化率 β 值在 10^{-26} esu 量级, 这在目前报导的具有最大 β 值的溶液物种之列。探讨了 CdS 纳米粒子产生二阶非线性的机制。认为纳米粒子大的比表面及表面缺陷结构对 CdS 纳米粒子的二阶光学非线性有很大影响。另外, 双光子吸收诱导的共振增强作用亦可能贡献 CdS 纳米粒子的 HRS 信号, 这种双光子共振吸收被其双光子荧光谱所证实。

关键词: 二阶非线性光学(NLO) 超瑞利散射(HRS) 纳米粒子
分类号: O614.24*2 O648.12

纳米粒子由于其所具有的独特性质和新的规律, 如量子尺寸效应、表面效应和介电效应等, 已成为当今非线性光学领域研究的热点^[1]。它们的共振或非共振三阶非线性光学性质已经被广泛研究^[2~4]。但是, 关于纳米粒子的二阶非线性光学性质却研究得较少。这不仅是因为人们通常认为球形对称的纳米粒子不具有二阶非线性光学效应, 还因为惯用的二次非线性光学技术, 如相干二次谐波发生 (SHG) 或电场诱导二次谐波发生 (EFISHG) 等技术, 受方向、尺寸和/或电荷的限制。而纳米粒子尺寸常小于 SHG 技术所要求的下限, 并且通常带有电荷, 其二次光学非线性难以用传统的方法测量。新发展的超瑞利散射 (HRS) 技术^[5]是一种非相干散射方法, 不仅实验装置简单, 而且克服了上述局限, 使得纳米粒子的二阶非线性光学响应能够在溶液中被实验测量。然而尽管 HRS 技术已在分子体系中得到了很大发展和应用, 只是在最近两年, HRS 技术才开始用于纳米粒子的二次非线性光学性质的测量^[6~9]。在已报道的纳米粒子的 HRS 研究中, 一个引人注目的事实是: 尽管研究的是不同体系, 不同作者得到的纳米粒子的溶液二次非线性极化率 β 值的量级却都很大 ($10^{-26} \sim 10^{-27}$ esu/粒子)。这使得纳米粒子的二阶光学非线性及其机制令人倍感兴趣。本文我们用 HRS 方法测量了表面富镉的 CdS 纳米粒子的溶液二次非线性极化率 β 值, 并探讨了纳米粒子大的二阶光学非线性机制。认为纳米粒子的表面缺陷及其大的表面使纳米粒子有较大的二次非线性极化率。并且提出了双光子吸收诱导的共振增强作用对 CdS 纳米粒子的 HRS 信号也有贡献。

1 实验

表面富镉的 CdS 水溶胶采用胶体化学法制备 (以下记为 CdS/Cd)。冰水浴中在剧烈搅拌下, 快速混合 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2S 水溶液 (摩尔比: 5/3), 便得到相应的 CdS 水溶胶。以 CdS 分子计算, CdS 水溶胶的浓度为 $3.75 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所得水溶胶在低温下稳定, 可保存较长时

收稿日期: 2001-03-06。收修改稿日期: 2001-03-22。

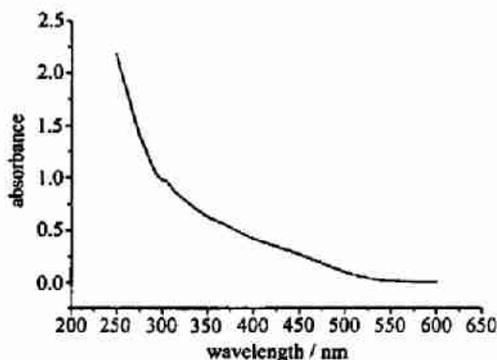
国家自然科学基金资助项目 (No. 29874008) 及教育部回国留学人员基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 付德刚, 男, 34 岁, 副教授; 研究方向: 纳米材料及其应用。



(a)



(b)

图 1 CdS/Cd 纳米粒子的 TEM 及溶液吸收光谱

Fig. 1 TEM image (a: dark field) and absorption spectra (b: $3.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CdS) of the CdS/Cd nanoparticles

间。样品陈化两天后,进行 HRS 测量。测试过程中溶液的电子光谱无变化。透射电镜(TEM)和紫外-可见吸收光谱均表明纳米粒子的直径为 5nm 左右(图 1)。电子衍射表明粒子为闪锌矿结构。

HRS 实验使用与文献^[5]相类似的装置,如图 2 所示。使用调 Q Nd:YAG 激光器(Continuum Surelite II)产生 1064nm 入射激光,其脉宽为 8~10ns,重复频率为 5Hz,脉冲能量小于 3mJ。被测溶液样品置于 5cm 长的玻璃样品池中。HRS 信号经 532nm 干涉滤光片滤去其它波长的非信号光后,用光电倍增管(PMT)探测,并接入 BOXCAR(EG&G 4400, 4402)经 512 次平均得到。对于双光子荧光实验,使用与 HRS 实验相同的装置,只是用一系列其它波长(521~680nm)干涉滤光片代替 532nm 的干涉滤光片。

2 结果和讨论

HRS 技术是九十年代发展起来的一种方法,主要用于研究气相或溶液中分子体系的二阶非线性光学性质。通过测定一系列不同浓度溶液的 HRS 光强,可以导出溶质分子的二次非线性极化率 β 值。我们采用内参法(IRM)来确定纳米粒子的 β 值,计算所依赖的公式为^[5]:

$$I_{2\omega} = G(N_1 \langle \beta_1^2 \rangle + N_2 \langle \beta_2^2 \rangle)(I_\omega)^2 \quad (1)$$

式中 $I_{2\omega}$ 为 HRS 信号(倍频光)强度, I_ω 为人射激光强度, N_1 和 β_1 分别为溶剂分子的数密度和

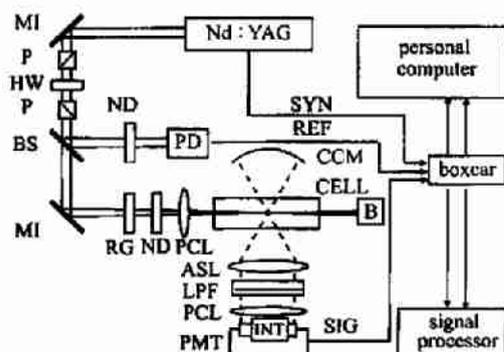


图 2 HRS 实验装置示意图

Fig. 2 Setup diagram for the HRS experiment (ASL: aspheric lens condenser, B: beam-stop, BS: beam-splitter, CCM: concave mirror, HW: half-wave plate, INT: interference filter, LPF: low pass filter, MI: mirror, ND: neutral density filter, P: polarizer, PCL: plano-convex lens, PD: fast photodiode, PMT: photomultiplier tube, REF: reference signal, RG: high pass filter, SYN: synchronization signal)

二次非线性极化率(它们是已知的), N_2 和 β_2 分别为溶胶中纳米粒子的数密度和一阶超极化率。 G 是与局域场修正有关的因子, 其符合洛伦兹-劳伦兹模型, 且在低浓度下可看作常数。可见, 当入射光强 I_w 一定时, HRS 信号光强 $I_{2\omega}$ 与溶胶中粒子浓度 N_2 成线性关系, 通过其斜率和截距的比值可算出每个粒子的 β 值。

图3表示了 CdS/Cd 纳米粒子 HRS 信号强度与粒子数密度的线性关系。粒子的数密度通过纳米粒子的体积和密度(以本体 CdS 计)求得。以溶剂水分子的 β 值(0.56×10^{-30} esu)及密度计算得到 CdS/Cd 粒子的一阶超极化率 β 值为 1.30×10^{-26} esu/粒子。可见, CdS/Cd 纳米粒子比通常的有机发射团分子具有较大的 β 值(目前具有最大 β 值的有机分子其二次非线性极化率的量级为 5×10^{-27} esu/分子^[10])。由实验测量的 CdS/Cd 纳米粒子 β 值的量级也与文献中报道的其它纳米粒子相似, 如 SiO₂(10nm) β 值 6×10^{-27} esu/粒子^[6]。如以 CdS 分子计, 每分子 CdS 的 β 值为 3.1×10^{-28} esu/CdS。

对于纳米粒子来说, 近来的报导和我们的工作表明, 与有机分子相比无论是绝缘体、半导体, 还是金属的纳米粒子均显示了非常大的溶液二次非线性极化率。因而其二阶光学非线性的起源就是一个非常值得研究的课题。

在溶液中, 对 HRS 信号的一个可能的贡献来源于粒子表面的电荷对表面吸附分子的极化。我们所用的纳米粒子由于表面富 Cd 而使其表面带有较大的正电荷密度, 因而在粒子表面形成强的电场梯度(CdS(111)晶面的 Cd 原子密度为 6.31×10^{14} cm⁻², CdS/Cd 纳米粒子表面的 Cd 密度以 10^{14} cm⁻² 计, 其所带电荷在表面产生的电场将超过 10^6 V · cm⁻¹)。粒子表面的电场延伸到本体溶液中, 并与溶液中的分子作用, 使表面的水分子高度极化。并通过如下的涉及三个电场相互作用的三阶非线性过程产生二次谐波信号:

$$E_{2\omega} \sim X^{(3)} E_0 E_w E_w \quad (2)$$

其中, E_0 为粒子的表面电场强度, E_w 为入射光电场强度, $E_{2\omega}$ 为二次谐波的电场强度。 $X^{(3)}$ 为三阶非线性极化率。在这里主要是来源于表面极化的水分子的贡献。然而, 通过这一过程产生的二次谐波信号强度将受到溶液中的总离子强度的影响。根据 Gouy-Chapman 模型^[11], 在稀溶液中 ($C < 0.1$ mol · L⁻¹), 粒子表面的电势或场强受离子浓度的控制, 改变水溶胶中的总离子浓度, 将改变粒子的表面电势或场强, 根据式(2), 观察到的二次谐波信号将随溶液中的总离子浓度而变化。事实上, 在宏观的 SiO₂ 样品(石英)中, 确实观察到这种现象^[12]。我们也观察了 CdS/Cd 样品中, HRS 信号随溶液中总离子浓度的变化, 用 1 mol · L⁻¹ 的 NaNO₃ 调溶液的总离子浓度, 发现在 1 ~ 45 mmol · L⁻¹ 的浓度范围内(达到 45 mmol · L⁻¹ 的浓度时, CdS 水溶胶开始不稳定), 样品的 HRS 信号几乎不随溶液离子浓度的改变而变化。Vanve F. W. 在表面荷电的纳米 SiO₂ 样品中也发现样品的 HRS 信号不随溶液离子强度的改变而变化^[6]。这些事实说明, 纳米粒子的表面电荷对其 HRS 信号没有影响或影响很小。至少在我们的 CdS/Cd 样品中可以排除有表面电场参与的三阶非线性过程对 HRS 信号的贡献。

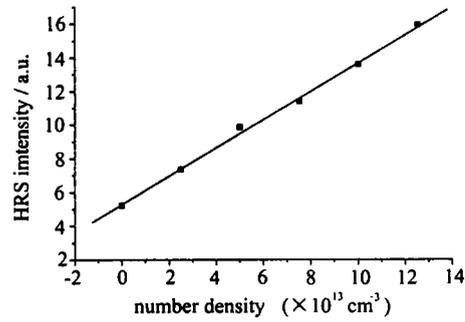


图3 CdS/Cd 纳米粒子的 HRS 信号强度与粒子数密度的关系

Fig. 3 Linear dependence of the HRS intensity on the CdS particle number density (water as solvent)

纳米粒子处于大块材料与分子的过渡区域。其性质可与本体材料相差很大。其中的一种重要差别是表面结构对纳米粒子的性质有重要影响。纳米粒子由于有较大的表面能及表面配位不饱和性和晶格生长的终止,容易出现缺陷结构,如空位,表面吸附等。例如在我们所用的样品中,表面就有很多 S 空位。而表面富余的 Cd 离子也必然要吸附大量的溶剂水分子。已经知道,这些表面的空位及吸附等缺陷结构对纳米粒子的光学性质有很大的影响。例如纳米粒子在受到光照射产生电子-空穴对(激子)后,在亚皮秒的时间内,光生电子-空穴对即被表面的缺陷所俘获^[13]。这些受限的电子-空穴对影响粒子的吸收光谱,可产生激子漂白现象^[14]。同时,对 5nm 的 CdS 振动光谱所作的计算表明,在表面受限的电子-空穴对存在下,激子的能量仅降低约 50meV,但其振子强度(Oscillator strength)却降低了 90%。这就导致在光子吸收前后粒子相对吸收系数的变化,这种变化被认为是粒子三阶共振非线性的起源^[3]。在我们的实验体系中,不存在与入射光匹配的单光子跃迁过程。但后面我们将看到,在倍频光附近存在一个双光子吸收跃迁。该过程对粒子的 HRS 信号有共振增强作用。

对二次非线性过程来说,有净的偶极矩变化是二次非线性极化率不为零的必要条件。从结构上说,则要求不具有对称中心。闪锌矿结构的 CdS 没有对称中心,因而其本体材料也有二次非线性光学效应,但其效应比纳米尺寸的 CdS 弱。以文献报道的 χ 值估算,本体 CdS 材料中每分子 CdS 的 β 值在 10^{-30} esu 的量级或更小^[15]。这种差别可以用量子尺寸效应来解释^[16]。但是另一方面,在纳米粒子中,表面原子的比例显著增加。而由于表面成键的终止,表面的原子相对于内层的原子具有本征的不对称性。在外场作用下,表面较易产生大的电荷分离,这就使表面基团具有更大的极化效应。相对于内核原子产生的类“本体”的贡献,纳米粒子中表面原子对二次非线性的贡献更为重要。以我们研究的 CdS 纳米粒子为例,可以把表面的 Cd-S 键看作类分子的散射源。这些表面的类分子散射源是二次非线性的主要来源^[6]。应当指出的是,对理想的球形对称粒子,来自表面的贡献可能互相抵消^[17]。而在实际的纳米粒子中,表面缺陷结构的存在破坏了表面的均一性,使得表面的贡献不会互相抵消。同时表面缺陷对电子的波函数有较强的局域作用,因而在外场诱导电子云的重新分布时,这种局域化作用将增强表面电子云分布的不对称,导致在表面原子层产生更大的偶极矩变化,从而增强表面的贡献。

理论上,如果我们将表面极性基团看作“分子”散射源,则当 HRS 信号波长接近与某一表面态相关的能量跃迁过程时,可以预期 HRS 信号会产生近共振增强。Vance F. W. 在对胶体金的 HRS 研究中,曾用表面等离子体吸收诱导的共振增强作用来解释胶体金大的 β 值的起因^[7]。对于我们的 CdS/Cd 纳米粒子,紫外-可见吸收光谱表明其吸收边小于 510nm,就是说样品对 1064nm 入射激光和 532nm 倍频光均无吸收(单光子吸收)。

但是,在 CdS 纳米粒子中存在双光子吸收现象^[18]。我们在更宽的波长范围检查了样品的发射谱。实验中发现样品除了在 532nm 倍频光处有一较大的 HRS 信号峰外,在大于 532nm 的长波长处还存在一强的荧光峰(图 4)。这些荧光峰被归于双光子吸收诱导

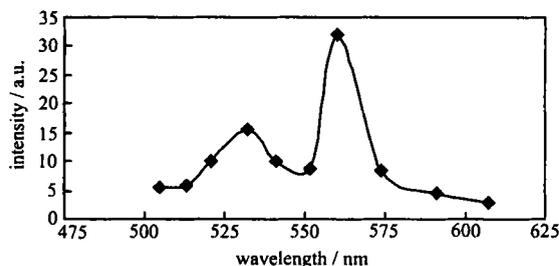


图 4 CdS/Cd 溶胶的发射光谱

Fig. 4 Two-photon fluorescence spectrum of the CdS aqueous colloid (concentration: 3.75×10^{-4} mol · L⁻¹ CdS)

的表面态发射(双光子荧光),其强度与入射能量符合二次方的关系。因此我们认为 CdS 粒子在 532nm 附近可能存在着一个表面态跃迁,它对单光子吸收跃迁是禁阻的,对双光子吸收则是一个允许的跃迁(线性和非线性吸收存在互补的齐偶性选择定则^[19,20])。这种双光子吸收跃迁的存在对 HRS 信号可能产生共振增强作用。

3 结 论

综上所述,本文测量了溶液中 CdS 纳米粒子的二次非线性光学效应,从表面效应出发,认为纳米粒子大的比表面可能是其具有大的二次非线性光学效应的主要原因。现有的工作表明,无机纳米粒子在溶液中具有非常高的二次非线性极化率,有可能在光电倍频材料方面获得应用。同时,HRS 技术也被证明是研究纳米粒子二次光学非线性的非常好的方法,这方面的工作将促进对纳米材料的性质及应用研究的深化。

参 考 文 献

- [1] WU Xiao-Chun(吴晓春), ZHOU Bin-Suo(邹炳锁), CHENG Wen-Ju(陈文驹) *Gongneng Cailiao(J. Functional Mater.)*, **1995**, **26**(3), 193.
- [2] Brus L. *Appl. Phys. A*, **1991**, **53**, 465.
- [3] Wang Y. *Acc. Chem. Res.*, **1991**, **24**, 139.
- [4] Li Y. L., Takhta M., Nakamura A. *Phys. Rev. B*, **1998**, **57**(15), 9193.
- [5] Clays K., Persoons A. *Rev. Sci. Instrum.*, **1992**, **63**(6), 3285.
- [6] Vance F. W., Lemon B. I., Hupp J. T. et al *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**(11), 1845.
- [7] Vance F. W., Lemon B. I., Hupp J. T. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**, 10091.
- [8] Fu D. G., Li M., Wang X. et al *Supramolecular Science*, **1998**, **5**, 495.
- [9] Galletto P., Brevet P. F., Girault H. H. et al *Chem. Commun.*, **1999**, 581.
- [10] LeCours S. M., Guan H. W. et al *J. Am. Soc. Soc.*, **1996**, **118**, 1497.
- [11] Haytes K. F., Redden G., Ela W., Leckie J. O. *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, **142**, 448.
- [12] Ong S. W., Zhao X. L., Eisenthal K. B. *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, **191**(3~4), 327.
- [13] Bawendi M. G., Wilson W. L. et al *Phys., Rev. Lett.*, **1990**, **65**, 1623.
- [14] Wang Y., Suna A., McHugh J. et al *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**(1), 6927.
- [15] Phillips J. C., Van Vechten J. A. *Phys. Rev.*, **1969**, **183**, 709.
- [16] Jacobsohn M., Banin U. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**, 1.
- [17] Wang H., Yan E. C. Y., Borguest E., Eisenthal K. B. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, **259**, 15.
- [18] SHEN Qi-Ming(沈琪敏), LIANG Pei-Hui(梁培辉) *Guangxue Xuebao(Acta Optica Sinica)*, **1991**, **11**(8), 684.
- [19] Kang K. I., McGinnis B. P., Sandalphon et al *Phys. Rev. B*, **1992**, **45**(7), 3465.
- [20] Tommasi R., Lepore M., Ferrara M. et al *Phys. Rev. B*, **1992**, **46**, 12261.

Research on the Second Order Optical Nonlinearity of Nanoparticles by Hyper-Rayleigh Scattering Technique

FU De-Gang* ZHANG Yu WANG Xin CHENG Ji-Qi LIU Ju-Zheng LU Zu-Hong
(*National Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics, Southeast University, Nanjing 210096*)

The second order optical nonlinearity of surface Cd-rich CdS nanoparticles has been studied by newly developed Hyper-Rayleigh Scattering technique (an incoherent methodology). The results indicated that the first hyperpolarizability β per particles was 1.3×10^{-26} esu for CdS nanoparticles in 5nm diameter. This value is in the largest values reported for solution species. The HRS mechanism of nanoparticles was discussed. It is believed that the surface layer is the main origin of second order optical nonlinearity in nanoparticles. Especially the Cd-S bonding on the surface of the CdS/Cd nanoparticles act as molecule-like scatters, while surface defects such as dislocations, vacancies, dangling orbitals, surface chemical species etc make surface layer highly polarizable. Further more, the HRS signal of CdS nanoparticles was also enhanced by two-photo absorption as viewed from fluorescence spectrum.

Keywords: second order optical nonlinearity hyper-rayleigh scattering(HRS)
nanoparticles