

无机纳米粒子的二阶光学非线性研究进展

张 宇^{*1,2} 汪 昕² 马 明² 付德刚² 刘举正²

顾 宁² 陆祖宏² 徐 岭¹ 陈坤基¹

(¹ 南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(² 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)

非相干的超瑞利散射(HRS)技术是 20 世纪 90 年代发展起来的用于测定分子发色团一阶超极化率 β 的有效工具。由于它与惯用的相干二次谐波发生(SHG)和电场诱导二次谐波发生(EFISHG)技术相比较, 不受样品的尺寸、取向和/或电荷的限制, 因此近四五年来被使用来测定无机纳米粒子的一阶超极化率, 并取得了一些重要的结果。文章介绍了 HRS 技术的一般原理、实验装置及数据处理方法。根据目前报导的实验结果, 并结合我们的工作, 探讨了纳米粒子超瑞利散射的几种可能机制: 表面贡献、类体相贡献、聚集体贡献、共振增强的贡献以及粒子表面静电场和溶剂场的贡献, 其中特别强调了表面贡献。指出用 HRS 技术研究纳米粒子二阶光学非线性这一新的领域正逐步吸引越来越多的科学家的兴趣, 将成为非线性光学和纳米科学交叉领域的一个热点。

关键词: 纳米粒子 超瑞利散射 二阶光学非线性

分类号: O611.6 O644.1 O734*1

0 引言

随着大规模集成的微电子和光电子技术的发展, 功能元器件变得越来越微细, 这使得研究低维材料和体系的新的性质和现象变得尤为重要。纳米尺寸(1~100nm)粒子, 由于它所具有的独特性质和新的规律, 如量子尺寸效应、表面效应和局域场效应^[1], 而使得它的光、电和化学性质的研究成为热点。尤其在非线性光学领域, 自从 1983 年美国的 Hugles 研究所的 Jain 和 Lind 在市售的 CdS_{1-x}Se_x 半导体微晶掺杂的滤波玻璃中发现了大的三阶非线性效应和超快时间响应^[2], 便掀起了研究的热潮, 半导体纳米材料也成为了一种新的非线性光功能材料, 可望在光开关、光通信等方面有潜在的应用前景^[1]。近 20 年来, 纳米粒子的三阶非线性光学性质, 如激子漂白效应、局域场效应、电-光 Stark 效应、非线性吸收和荧光以及粒子尺寸和表面修饰对非线性

的影响等, 已被广泛研究^[3,4]。但是, 由于长期以来人们认识(球形对称的纳米粒子没有二阶非线性)和研究工具(传统的相干 SHG 和 EFISHG 技术对纳米粒子的研究存在固有的尺寸限制)的局限, 纳米粒子的二阶光学非线性的研究一直被忽视或很难进行。

令人欣慰的是近四五年来, HRS 技术, 一种非相干二阶光散射方法, 或称做非相干二次谐波发生, 被应用于研究纳米尺寸粒子的二阶光学非线性获得成功, 并取得了一些重要的进展。HRS 现象最初发现于 1965 年^[5], 但由于当时激光技术和光检测手段比较落后, 这项技术没有得到广泛应用。直至 1991 年, Clays 等^[6]再次提出并发展了 HRS 技术, 并首次测量了有机分子 PNA、MONS 和 HONS 在氯仿中的一阶超极化率 β 。此后, HRS 技术受到广泛重视, 许多研究小组采用 HRS 技术测量各种发色团的一阶超极化率, 包括有机体系、以配合物为代表的多极体系、生化体系等, 这些研究已成为非线性光学的研究

收稿日期: 2002-06-24。收修改稿日期: 2002-09-06。

国家自然科学基金资助项目(No. 10074023)及中国博士后科学基金资助项目(No. 2002031222)。

* 通讯联系人。E-mail: zhangyu@nju.edu.cn

第一作者: 张 宇, 男, 28 岁, 博士后; 研究方向: 半导体纳米粒子制备及非线性光学性质研究。

热点。与传统的相干的 SHG 技术和 EFISHG 技术相比较,非相干的 HRS 技术不受样品的尺寸、取向和/或电荷的限制^[7],因而能够被使用来研究纳米粒子的二阶光学非线性。1998 年, Vance 等^[7]利用 HRS 技术测量了水中纳米尺寸 SiO₂ 粒子的一阶超极化率 β , 并研究了粒子/水界面处 pH 变化对 HRS 信号的影响, 指出 HRS 技术是表征纳米尺寸界面的有效工具, 它能够提供纳米粒子表面的详细信息。同年, Vance 等^[8]又在胶体金中观察到了极强的 HRS 信号, 并发现 HRS 信号对粒子聚集状态很敏感。随后, Galletto 等^[9]及 Jacobsohn 等^[10]也相继报导了用 HRS 技术研究胶体金及半导体 CdSe 纳米晶二阶光学非线性的结果, 分别探讨了它们的尺寸依赖性。我们的研究始于 1997 年, 主要工作集中在不同材料、不同表面修饰以及不同影响条件下的纳米粒子二阶光学非线性的研究^[11-24]。其中, 1998 年我们首次报导了用 HRS 技术研究 CdS 纳米粒子二阶非线性的实验结果^[11], 这在 Santos 等人的文章中也指出^[25]。另外, 我们还首次报导了中心对称结构 TiO₂ 纳米粒子的二阶光学非线性^[24]、表面包覆分子替换^[18, 20]及胶体陈化^[19]对 CdS 纳米粒子二阶光学非线性的影响, 为纳米粒子的二阶光学非线性机制的探讨提供了重要的实验证据。鉴于国内还没有其它研究单位从事这方面的研究, 本论文将结合国外及我们的工作对 HRS 技术及使用这种技术研究纳米粒子的二阶光学非线性的一些进展进行评述, 希望能引起国内同行的重视。

1 超瑞利散射(HRS)技术

HRS 技术是一种测量溶液或气体中分子的一阶超极化率的有效工具。当高强度激光照射分子时, 在散射光中可以检测到以入射光频为基频的二次谐波光子, 这种现象就称为 HRS, 它是一种非相干的二阶非线性散射过程, 散射光的频率恰好是入射光的二倍。它的发生机理在于, 强激光的照射引起中心不对称分子的电荷分布、极化态以及分子取向的改变, 从而诱导出偶极子作为二次波源, 同时由于分子的浓度涨落及热涨落引起诱导偶极矩的涨落, 改变了分子局部环境的对称性, 破坏了谐波的相干性, 最终形成非相干的二次散射。至于具体的理论方法已有详细的文献报导^[26, 27]。

HRS 实验使用与文献^[6, 28]相类似的装置, 如图

1 所示。选择 Q 开关 Nd:YAG 纳秒级脉冲激光器用来提供 1064nm 的入射激光, 脉宽 8~10ns, 重复频率为 10Hz, 脉冲能量控制在 3mJ 以下, 被聚焦进入一个装有液体样品的 8cm 长的玻璃池。产生的 532nm 的信号光经过一个 532nm 的干涉滤光片 (3nm 半宽) 后进入光电倍增管 (PMT), 以除去其它波长处的杂散光。这样经 PMT 探测到的信号接入 Boxcar 采样积分器和数据处理器进行处理, 数据经 512 次平均得到。我们利用已被广泛研究的标准样品 PNA (对硝基苯胺) 对 HRS 系统进行校准, 求得 PNA 的一阶超极化率 $\beta_{\text{实验}} = 36.6 \times 10^{-30} \text{esu}$, 与文献值 $34.5 \times 10^{-30} \text{esu}$ ^[29]符合得很好。

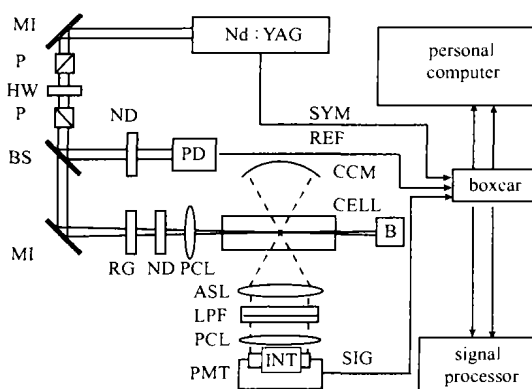


图 1 HRS 实验装置示意图

Fig. 1 Setup diagram for the HRS experiment

(where 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, REF: reference signal, SIG: HRS signal.)

在实验中, 通过测定一系列已知浓度的样品的 HRS 信号, 并根据方程(1)^[6]进行数学处理:

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

从而得到样品的一阶超极化率 β 。式中, $I(\omega)$ 是入射激光强度, $I(2\omega)$ 是 HRS 信号强度, β 是一阶超极化率 (esu), N 是溶液中每个组元的数密度 (cm^{-3}), 下标 1 和 2 分别指溶剂和被分析物, $\langle \rangle$ 表示对不同的分子或粒子取向按空间进行平均。G 是与局域场修正有关的因子, 在实验条件下, 它还包括仪器因

子; 对稀溶液体系和一致的实验条件, 它是一个恒定的参数。另外, 在稀溶液条件下, N_1 也是一个常数, 并且溶剂的一阶超极化率 β_1 可以从文献中找到。

常用的计算样品一阶超极化率 β_2 的数据处理方法有内参法^[6]、外参法^[30]以及改进内参法^[31], 其各有特点, 相应的实验要求也有所不同。就目前研究纳米粒子 HRS 的报导来看, 多用内参法, 即通过溶剂自身的 β_1 值来确定样品的 β_2 值。在方程 (1) 中, 固定入射光强 $I(\omega)$, 则测定的 HRS 信号强度 $I(2\omega)$ 与样品浓度 N_2 成线性关系, 即 $I(2\omega) = kN_2 + b$, 其中斜率 $k = G \langle \beta_2^2 \rangle I^2(\omega)$, 截距 $b = GN_1 \langle \beta_1^2 \rangle I^2(\omega)$ 。将 k 和 b 相除可以消去因子 G 和入射光强 $I(\omega)$, 从而求得 $\beta_2 = \beta_1 (kN_1 / b)^{1/2}$ 。

数据处理时还须注意的是, 某些样品在 532nm 处有吸收, 从而使测得的信号偏离线性关系, 因此必须在方程 (1) 后面乘以 $\exp(-N_2 \alpha_2 l)^{[8, 9]}$, 以进行自吸收校正, 其中 α_2 是对倍频光的吸收截面 (cm^{-2}), l 为有效路径长度。

由以上叙述可以看到, HRS 技术不仅实验装置简单, 易于实现, 而且实验方法和数据处理方便易行。不仅如此, HRS 技术还克服了传统的 SHG 和 EFISHG 技术所存在的一些局限, 因而能够被用来研究纳米粒子的二阶光学非线性。SHG 技术是一种相干的方法, 通常用来测定宏观物体的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 。虽然后来发展的表面/界面 SHG 技术能够被广泛用来作为表面和界面的探针^[32, 33], 甚至扩展到能够探测微米和亚微米粒子的表面^[34, 35], 成为一种有效的表面/界面表征工具。但是对这种相干的 SHG 方法, 由于入射激光的有限的相干长度, 使得这种方法所能研究的样品尺寸不能再小, 而存在着一个下限(微米到亚微米)^[7, 8]。显然, 对于纳米尺寸的粒子体系, 这种 SHG 方法已不适用。另外的一种方法, EFISHG 技术^[13, 14], 也是一种相干的方法, 之所以能够用来测定溶液中非线性发色团的一阶超极化率 β , 是借助一个外加的强静电场对溶液中的发色团进行诱导取向, 同时用激光照射溶液, 诱导二次谐波散射。将测出的二次谐波强度作为溶液浓度的函数, 再外推到浓度为零的情况, 即可计算出一种发色团的 $\gamma + \mu\beta$ 值, 其中 μ 是发色团基态偶极矩, γ 是二阶超极化率。可见, EFISHG 方法是比较复杂的, 要得到 β , 还需要定出 μ 和 γ 值。另外, 由于需要外加电场, 因而这种技术不能用来测量离子

化合物, 对通常表面上荷电的纳米粒子胶体来说, 显然也不适用。更重要的是, EFISHG 技术要求发色团分子具有固有偶极矩, 以在外场作用下进行取向, 这对一般球形对称的纳米粒子来说, 固有偶极矩的缺乏使得很难在电场作用下取向。HRS 技术是一种非相干的方法, 不需要外加电场, 因而它不受样品尺寸、取向和/或电荷的限制, 其优越性是显而易见的。

2 纳米粒子的二阶光学非线性及目前的研究进展

HRS 方法是依赖随机的密度涨落来建立与净倍频相合适的条件 (即总的溶液对称性的瞬时减小)。但前提是, 溶液中的每个粒子散射元要能产生倍频信号, 即应满足非中心对称的条件。对纳米粒子来说, 一个重要的特征是非常大的比表面积, 大量表面原子的存在将对粒子的物理和化学性质产生重大影响。就象 SHG 技术能用来表征介质 (中心对称的或非中心对称的) 的表面或界面一样, 晶格在表面或界面处的终止建立了非中心对称的条件 (只有几个原子构成的表面和内部的非均匀性), 这些局域在表面或界面处的类分子信号发生源是产生二次谐波的有效位点^[7, 8]。类似地, 纳米粒子的表面也可能对产生 HRS 信号有重要贡献。Dadap 等人^[36]考虑了一个简单的情况, 即中心对称材料的球形纳米粒子 (半径为几个纳米) 的情况, 并对其表面上非相干二次谐波发生过程进行了一般的电磁场理论描述。图 2 描述的是一个由中心对称材料组成的球形纳米粒子, 假定在远离界面的区域不存在任何非线性的源, 并且认为纳米粒子的表面不可能是完全均一和各向同性的, 因此对表面二阶非线性极化率 $\chi_s^{(2)}$ 不存在任何

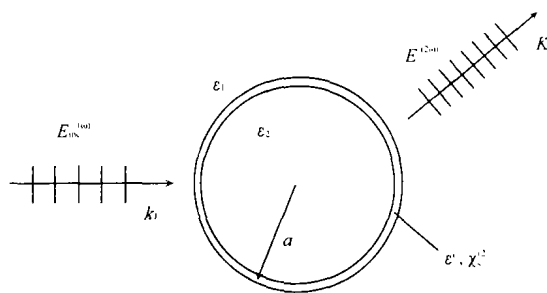


图 2 纳米粒子的表面 HRS 过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of surface HRS process of nanoparticles

限制,即表面二次谐波信号不会因为纳米粒子的球形对称而完全抵消。对于只由几个原子层组成的表面,其非线性极化强度 $P_s^{(2\omega)}$ 可以表示为:

$$P_s^{(2\omega)} = \chi_s^{(2)} \cdot E'^{(2\omega)} E'^{(2\omega)} \quad (2)$$

这里, $E'^{(2\omega)}$ 为表面层内光频电场。理论推导的结果表明,电偶极矩和电四极矩贡献这个表面二阶非线性。电偶极矩源于表面结构的不连续性(包括原子位置、对称性和电子密度等);电四极矩则不受对称性的要求。这两项贡献可比的强度源于下面的事实:电偶极矩被激发是通过非局域的相互作用,即与通过表面层的场的快速变化有关;电四极矩被激发是通过局域的相互作用,即只与入射光场有关。作为近似, Dadap 等人还给出了来自于一个粒子的 HRS 强度表达式:

$$I_{2\omega} \approx c E_0^4 |\chi_{sp}|^2 (k\alpha)^6 \quad (3)$$

这里, E_0 为入射光频电场幅值, χ_{sp} 为有效非线性极化率, a 为粒子半径, $k = \omega/c$, ω 为入射光圆频率, c 为光速。考虑目前的实验技术的水平,指出 HRS 技术对检测半径略小于 5nm 的粒子仍然是适用的。

为了从实验上进一步证明 Dadap 等人的理论,我们合成了具有中心对称晶体结构的锐钛矿 TiO_2 纳米粒子,并首次进行了 HRS 实验研究^[24]。测量结果表明 TiO_2 纳米粒子(10nm 平均直径)具有大的二阶非线性,其一阶超极化率 β 值为 $4.3 \times 10^{-26} \text{esu}$ (每个粒子),若以每个 TiO_2 式单元计则为 $3.5 \times 10^{-28} \text{esu}$ 。相比较,目前所报导的最好的分子发色团的 β 值为 $5.0 \times 10^{-27} \text{esu}$ (每个分子),折合成每个原子的 β' 值为 $(0.5 \sim 1.0) \times 10^{-28} \text{esu}$ ^[37]。Jacobsohn 等人报导了直径为 9.0nm 的表面包覆 TOPO 的 CdSe 纳米粒子(纤维锌矿)的 β 值为 $7.5 \times 10^{-27} \text{esu}$ (每个粒子)^[10]。Santos 报导了六偏磷酸钠稳定的 CdS 纳米粒子(闪锌矿)的 HRS 研究,对于 9.1nm 直径的粒子, β 值为 $7.2 \times 10^{-26} \text{esu}$ (每个粒子)^[25]。另外,对于直径 8.6nm 的胶体金,由于表面等离子共振的存在,表现出非常大的二阶非线性光学响应,每个粒子的 β 值为 $2.0 \times 10^{-25} \text{esu}$ ^[9]。可见, TiO_2 纳米粒子的 β 值落在目前报道的溶液物种 β 值的最大值之列。这说明 TiO_2 纳米粒子的表面层确实可以产生很强的二阶光学非线性,因为在电偶极近似下, TiO_2 纳米粒子内部的中心对称晶格对二阶非线性没有贡献。

为进一步表明表面贡献对纳米粒子超瑞利散射

的重要性,我们还研究了表面修饰对纳米粒子一阶超极化率 β 值的影响^[16]。我们在实验中合成了表面修饰有机配体 2, 2'-联吡啶(2, 2'-bipyridine)的 CdS 纳米粒子(5nm 平均直径,见图 3)的有机溶胶。用 HRS 方法测得每个粒子一阶超极化率 β 为 $4.27 \times 10^{-27} \text{esu}$;同时测量了具有相同直径的、没加任何稳定剂的 CdS 水溶胶中每个粒子一阶超极化率 β 为 $1.30 \times 10^{-26} \text{esu}$ (它们的浓度关系如图 4 所示)。可见,表面修饰后 CdS 纳米粒子 β 值减小为原来的 1/3。我们考虑表面或缺陷局域的 S 到 Cd 电荷转移跃迁,它源于在光场的作用下粒子表面上的 S-Cd 键的极化。对于这个表面类分子散射元,我们采用一个双能级模型(这个模型在研究有机发色团时,如溶剂变色实验中,经常被使用)来描述它对 CdS 纳米粒子 β 值的贡献。这个双能级模型的表达式如下^[16]:

$$\beta = \frac{3\mu_{12}^2 \Delta\mu_{12} E_{op}^2}{2(E_{op}^2 - E_{inc}^2)(E_{op}^2 - 4E_{inc}^2)} \quad (4)$$

这里 E_{op} 是表面或缺陷局域的 S 到 Cd 电荷转移跃迁能, E_{inc} 是入射光子能量, μ_{12} 为跃迁偶极矩, $\Delta\mu_{12}$ 为基态到激发态的偶极矩变化。

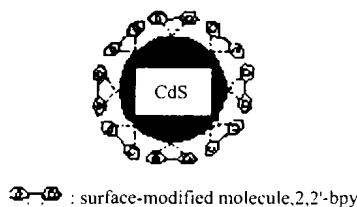


图 3 表面修饰 2, 2'-联吡啶的 CdS 纳米粒子

Fig. 3 Surface capped CdS nanoparticles with 2, 2'-bipyridine

2, 2'-联吡啶为强的有机配体,通过配位键修饰在 CdS 纳米粒子的富 Cd^{2+} 表面上^[38]。X-射线光电电子能谱(XPS)表明 2, 2'-联吡啶中的 N 原子到 Cd 原子有较大的电荷转移^[38],这增加了粒子表面上 S 到 Cd 的电荷转移跃迁能 E_{op} ,根据双能级模型,其 β 值小于没有用有机分子修饰的 CdS 纳米粒子的 β 值。

Vance 等人^[7]也从表面贡献出发,并直接考虑粒子表面上的类“分子”散射元的贡献,研究了 SiO_2 纳米粒子表面上质子化程度对 HRS 信号强度的影响,指出质子化通过影响表面类分子散射元(Si-O 基团)的极性,从而影响纳米粒子的二阶光学非线性。由上面的例子,我们看到纳米粒子的超瑞利散射确

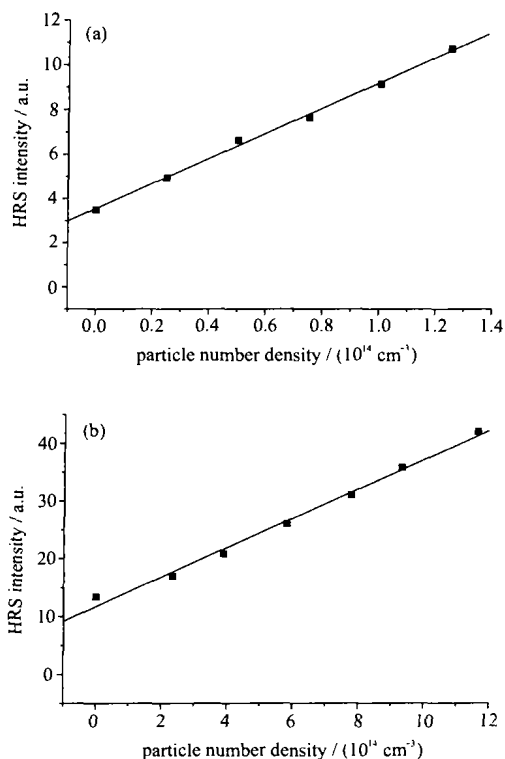


图 4 CdS/2, 2'-bPy 有机溶胶 (a) 与 CdS/Cd²⁺ 水溶胶 (b) HRS 信号的浓度关系

Fig. 4 Concentration dependence of HRS signal intensity for CdS/2, 2'-bPy organic sol (a) and CdS/Cd²⁺ hydrosol (b)

实受粒子表面的强烈影响。实际上, 纳米粒子表面上的原子具有比体内原子更低的对称性, 或者说表面原子周围的电子分布具有固有的高的非中心对称性和高的可极化性^[10, 17], 他们成为产生 HRS 信号的有效位点。

在论及表面贡献时, 我们不得不解决这样一个问题, 球形或近球形对称的纳米粒子在尺度上远远小于所用的入射激光波长(如我们实验中用 1064nm 激光), 在这种情况下, 粒子表面相对位置上的类分子散射元的贡献会不会相互抵消。我们认为应该从纳米粒子本身所具有的特殊结构来考虑这个问题。与体相结构不同, 纳米粒子具有壳层结构, 由于其表面层占很大比重, 而表面原子是既无长程序, 又无短程序的非晶层, 其具有很大的无序度, 这使得粒子表面的对称性变差^[39]。另外, 在粒子表面还存在着各种缺陷, 如位错、空位等, 甚至粒子内部也存在着这样的缺陷, 这也使得纳米粒子的对称性降低^[40]。还有, 对于那些有非中心对称晶格的纳米晶来说, 也提

供了粒子表面没有反演中心的条件。正因为纳米粒子的表面上存在着这些不对称的因素, 才使得表面的贡献不能被相互抵消。

纳米粒子的壳层结构包括两部分, 除了上面提到的表面非晶层外, 还包括粒子心部结晶完好的与相应体相结构类似的部分(可能会含有缺陷, 甚至有非晶的情况)。因此, 我们还要考虑另外一个贡献机制, 即类体相贡献, 它指那些具有非中心对称晶格的粒子(如纤维锌矿的 CdSe, 闪锌矿的 CdS 等), 贡献源于粒子内部化学键的极化。但是, 这种类体相贡献并非为纳米粒子是否具有二阶非线性的必要条件, 如 Vance 等^[17]研究的纳米尺寸 SiO₂ 粒子为完全无定型的结构, 我们研究的 TiO₂ 纳米粒子为具有中心对称点群的锐钛矿结构, 他们都表现了强的 HRS 信号。我们根据体相立方 CdS 的 $\chi^{(2)}$ 值计算了体相 CdS 中每个 CdS 式单元的 β_{bulk} 值为 $0.38 \times 10^{-30} \text{esu}$, 它远远小于直径为 5nm 的 CdS 纳米粒子中每个 CdS 式单元的 β 值($3.66 \times 10^{-28} \text{esu}$)^[15]。这个显著的差别是由于 CdS 纳米粒子表面上的原子占有较大的比例, 并且表面类分子散射元(S-Cd 极性基团)具有高的不对称性和高的可极化性, 从而使得在纳米粒子中表面贡献相对于类体贡献发挥了更重要的作用。

关于纳米粒子聚集体的贡献, 如三聚体、四聚体, 它们相对于单个纳米粒子具有更不对称的结构, 这对二阶非线性过程是有利的。Vance 等人用 HRS 方法研究了被电解质 NaCl 诱导的胶体金的不可逆聚集过程, 发现随着低对称性的聚集体的产生, HRS 信号逐渐增加, 但当聚集体增大到一定程度时, HRS 信号又略呈降低趋势, 这可能是由于大的聚集体的非中心对称性降低了^[8]。

下面我们还要提到一种贡献机制, 即单光子或双光子共振增强作用, 这是我们在研究物质的非线性光学效应时所经常期待的^[41, 42]。当被研究的纳米粒子所具有的某个跃迁能级与入射激光频率(ω)或入射激光的倍频(2ω)发生共振时, HRS 信号会被增强。Vance 等^[8]和 Galletto 等^[9]用 HRS 技术研究胶体金的二阶非线性时, 发现胶体金具有非常大的一阶超极化率。当用 1064nm 入射激光时, 以 8.6nm 平均直径的金粒子(其表面等离子吸收在 518nm)为例, 其每个粒子的 β 值为 $2.0 \times 10^{-25} \text{esu}$ 。相比较, 最好的分子发色团的 β 值为 $5.0 \times 10^{-27} \text{esu}$ ^[37]。Vance 把

胶体金的这种非常大的二阶非线性光学响应归因于在金表面等离子吸收附近的强的双光子共振增强。

对纳米粒子胶体溶液来说,除了上面提到的贡献外,还可能存在其它的贡献。如胶体中溶剂场的存在可能导致的对 HRS 信号的贡献(这个溶剂场在研究分子溶液体系的二阶非线性时曾被考虑为一种影响因素^[43])、粒子表面因荷电而产生的表面电场可能对 HRS 信号有贡献(Ong 等人在用相干 SHG 方法研究一个平面的宏观 SiO₂/H₂O 界面时考虑了这个表面电场的因素^[44])。

可能存在的溶剂场和粒子表面电场对 HRS 信号的影响都与溶剂有关。以 ZnS 水溶胶为例,溶剂水可通过下面三种方式对观察到的 HRS 信号产生贡献:

第一,溶剂水具有 0.56×10^{-30} esu 大小的一阶超极化率,从方程(1)可见,溶剂水可以 $GN_1 < \beta_1^2 > I_{\omega}^2$ 项贡献于 HRS 信号 $I_{2\omega}$,对总的电极化强度的贡献则可以表示成 $\beta_1 \cdot EE$ 的形式。但是通过溶剂内参的方法计算 ZnS 纳米粒子 β 值时,这个贡献已经扣除了。

第二,由于溶剂分子存在一个低频瞬时涨落的特征,如密度涨落、热涨落等,这使得在溶液中产生一个额外的有效溶剂场 F 。这个场 F 能够与两个入射光子相互作用,再共同作用于 ZnS 纳米粒子上,从而通过一个三阶过程贡献 ZnS 水溶胶的 HRS 信号^[43]。这个过程对总的电极化强度的贡献可表示为如下形成:

$$E_{2\omega} \sim \gamma_2 \cdot EEF \quad (5)$$

其中 γ_2 为 ZnS 纳米粒子的二阶超极化率,即三阶极化率。

第三,在溶液中,对 HRS 信号的一个可能的贡献还来源于粒子表面电荷对表面吸附溶剂分子的极化。对于 ZnS 水溶胶,其表面带有正电荷(源于表面 S 原子的质子化及表面 Zn²⁺),所以会产生一个表面净电场 $E_{(s)}$ 。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,使表面水分子高度极化,并且通过如下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^[44]:

$$E_{2\omega} \sim \gamma_1 \cdot EEE_{(s)} \quad (6)$$

这里 γ_1 为二阶超极化率,主要来源于表面极化的水分子的贡献。

如此看来,水溶胶体系中存在两个涉及溶剂水

分子的三阶过程,并且对 ZnS 纳米粒子的 β 值产生贡献。但是,如果 HRS 信号主要是源于这两个三阶过程的贡献,那么信号强度将随着溶液中的离子浓度的增加而减小,因为两个场 F 和 $E_{(s)}$ 都具有离子浓度的依赖性,这由 Gouy-Chapman 关系可以看出^[45]。这些现象在研究平面的宏观 SiO₂/H₂O 界面时,已经通过相干的 SHG 方法观察到^[44]。为了验证这两个三阶贡献是否重要,我们检验了 HRS 信号随 ZnS 水溶胶中离子浓度的变化,结果如图 5 所示。结果发现 ZnS 水溶胶的 HRS 信号强度并未发生 Gouy-Chapman 关系所预示的变化,而是在误差范围内上下波动。因此,可以认为 HRS 信号基本上不受离子浓度的影响,这意味着来自两个三阶非线性过程对 HRS 信号的贡献是不重要的。

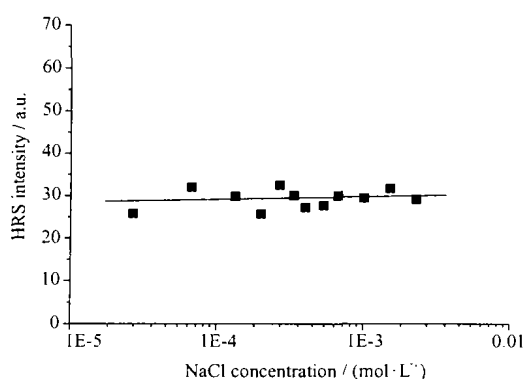


图 5 ZnS 水溶胶 HRS 信号的电解质浓度依赖性^[21]

Fig. 5 Electrolyte concentration dependence of HRS signal intensity for ZnS hydrosol

作为总结, ZnS 水溶胶的诱导电极化强度可表示为:

$$P = \alpha \cdot E + \beta_1 \cdot EE + \beta_2 \cdot EE + \gamma_2 \cdot EEF + \gamma_1 \cdot EEE_{(s)} \quad (7)$$

这里 β_1 , β_2 分别是水分子和 ZnS 纳米粒子的一阶超极化率。如上所述,第二项和最后两项不能贡献纳米粒子的一阶超极化率 β 。纳米粒子的二阶非线性主要来自于第三项的贡献,即纳米粒子本身的二阶非线性极化(主要是表面贡献)。

以上我们探讨了纳米粒子的二阶光学非线性的发生机制,可以看到,为了贡献二阶非线性,合适的表面控制(如利用分子修饰)、降低粒子对称性及利用共振增强效应是重要的。另一个影响纳米粒子二阶非线性的因素是粒子的尺寸,这从表面贡献机制出发不难理解,因为尺寸越小的纳米粒子表面原子

表 1 不同纳米粒子的 β 值和相关性质Table 1 β Values and Relevant Properties for Different Nanoparticles

nanoparticles	diameter/nm	β (esu) per particle	conductivity	crystal structure	symmetry ^{*,*}
SiO ₂ ^[7]	10	$(0.6 \sim 3.0) \times 10^{-26}$	insulator	amorphous	*
TiO ₂ ^[24]	10	4.3×10^{-26}	semiconductor	anatase	*
CdSe ^[10]	9.0	7.5×10^{-27}	semiconductor	wurtzite	×
CdS ^[25]	9.1	7.2×10^{-26}	semiconductor	blende	×
Au ^[9]	8.6	2.0×10^{-25}	metal	ccp [*]	×

*: ccp represents cubic closest packing, * *: * and × shows centrosymmetry and noncentrosymmetry, respectively.

比率越大, 所以纳米粒子的二阶非线性光学响应随粒子尺寸减小而增强, 这在文献中已有报导^[10]。表 1 归纳了目前文献报道的一些种类的纳米粒子的 β 值及相关性质。可以看到, 无论是绝缘体、半导体, 还是金属的纳米粒子, 也无论其结构是非中心对称、无定型, 还是中心对称, 都显示了较大的一阶超极化率 β 。尽管目前研究的纳米粒子体系还较少, 但从上表仍然可以看出, 纳米粒子的一些体性质对二阶非线性的影响不是主要的, 而主要的贡献应源于这些纳米粒子的共同的特征, 即大的表面原子比率及表面原子的高的非中心对称性和高的可极化性。这似乎表明只要是纳米尺寸的粒子, 不管它是何种材料的, 都可能具有二阶非线性, 但是其大小要受到前面讲的一些因素的影响, 这些影响的大小如何, 能否导致纳米粒子的二阶光学非线性极大或几乎消失, 还有待进一步的研究。应当指出的是在表 1 中, 胶体 Au 具有大的 β 值, 应归于其表面等离子共振增强作用^[8]; CdSe 纳米粒子的 β 值较小, 是与其表面 TOPO 分子包覆有关^[10]。

3 总 结

非相干的 HRS 技术, 相对于传统的 SHG 和 E-FISHG 技术, 具有突出的优点, 使得纳米粒子的二阶光学非线性能够被研究, 并且实验装置易于实现, 数据处理方法简单。从上面的讨论可以看到, 纳米粒子的二阶光学非线性主要源于其表面上的极性类分子散射元, 并且可以通过表面分子修饰来改变其非线性大小, 而类体贡献以及表面静电场和溶剂场的贡献是相对不重要的, 当纳米粒子胶体中存在低对称性的粒子聚集体或纳米粒子的本征能级对入射光形成单光子或多光子共振增强时, 也可以增强其二阶光学非线性。HRS 技术作为一种非线性光学的谱方法, 由于其对纳米尺度的表面或界面的灵敏性, 有望发展成为一种探测纳米尺度的表面或界面的结构

与组成的有效工具。

参 考 文 献

- [1] WU Xiao-Chun (吴晓春), ZOU Bing-Shuo (邹炳锁), CHEN Wen-Ju (陈文驹) *Gongneng Cailiao (J. Func. Mater.)*, **1995**, **26**(3), 193.
- [2] Jain R. K., Lind R. C. *J. Opt. Soc. Am.*, **1983**, **73**, 647.
- [3] Wang Y. *ACC. Chem. Rev.*, **1991**, **24**(5), 133.
- [4] Brus L. *Appl. Phys. A*, **1991**, **53**, 465.
- [5] Terhune R. W., Maker P. D., Savage C. M. *Phys. Rev. Lett.*, **1965**, **14**, 681.
- [6] Clays K., Persoons A. *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, **66**(23), 2980.
- [7] Vance F. W., Lemon B. I., Ekhooff J. A. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**, 1845.
- [8] Vance F. W., Lemon B. I., Hupp J. T. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**, 10091.
- [9] Galletto P., Brevet P. F., Girault H. H., Antoine R., Broyer M. *Chem. Commun.*, **1999**, 581.
- [10] Jacobsohn M., Banin U. *J. Phys. Chem.*, **2000**, **104**, 1.
- [11] Fu D. G., Li M., Wang X., Cheng J. Q., Zhang Y., Lu Z. H., Liu J. Z., Cui Y. P. *Supramolecular Science*, **1998**, **5**, 495.
- [12] WANG Xin (汪 昕), CUI Yi-Ping (崔一平) *Zhongguo Jiguang (Chinese Journal of Lasers)*, **1999**, **26**, 15.
- [13] Wang X., Zhang Y., Fu D. G., Lu Z. H., Cui Y. P. *Proceeding of SPIE*, **1999**, **3899**, 384.
- [14] Wang X., Zhang Y., Shen Y. C., Li M., Fu D. G., Lu Z. H., Cui Y. P. *Proceedings of SPIE*, **2000**, **3937**, 123.
- [15] Zhang Y., Wang X., Fu D. G., Liu J. Z., Lu Z. H. *Chinese Chemical Letters*, **2000**, **11**, 375.
- [16] Shen Y. C., Tang Z. M., Gui M. Z., Cheng J. Q., Wang X., Lu Z. H. *Chem. Lett.*, **2000**, 1140.
- [17] Zhang Y., Fu D. G., Cheng J. Q., Wang X., Shen Y. C., Liu Z. J., Lu Z. H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2001**, **363**, 207.
- [18] Zhang Y., Wang X., Fu D. G., Liu J. Z., Cui Y. P., Lu Z. H. *Chem. Lett.*, **2001**, 46.
- [19] Zhang Y., Wang X., Fu D. G., Cheng J. Q., Shen Y. C., Liu Z. J., Lu Z. H. *J. Phys. Chem. Solids*, **2001**, **62**, 903.

- [20] Zhang Y., Wang X., Fu D. G., Liu J. Z., Lu Z. H. *Colloids and Surfaces A*, **2001**, **181**, 145.
- [21] Zhang Y., Ma M., Wang X., Fu D. G., Gu N., Liu J. Z., Lu Z. H., Ma Y., Xu L., Chen K. J. *J. Phys. Chem. Solids*, **2002**, **63**, 2115.
- [22] FU De-Gang(付德刚), ZHANG Yu(张宇), WANG Xin(汪昕), CHENG Ji-Qi(成济奇), LIU Ju-Zheng(刘举正), LU Zu-Hong(陆祖宏) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**(3), 395.
- [23] Fu D. G., Zhang Y., Liu J. Z., Lu Z. H. *Mater. Lett.*, **2001**, **51**, 183.
- [24] Fu D. G., Zhang Y., Wang X., Liu J. Z., Lu Z. H. *Chem. Lett.*, **2001**, 328.
- [25] Santos B. S., Pereira G. A. L., Petrov D. V., Donegá C. de Mello, *Opt. Commun.*, **2000**, **178**, 187.
- [26] Cyvin S. J., Rauch J. E., Decius J. C. *J. Chem. Phys.*, **1965**, **43**(11), 4083.
- [27] Zyss J., Ledoux I. *Chem. Rev.*, **1994**, **94**, 77.
- [28] Kaatz P., Shelton D. P. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**(10), 3918.
- [29] Clays K., Persoons A. *Rev. Sci. Instrum.*, **1992**, **63**, 3285.
- [30] Pauley M. A., Guan H. W., Wang C. H. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **104**(20), 7821.
- [31] Chui T. W., Wong K. Y. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**, 1391.
- [32] Richmond G. L., Robinson J. M., Shannon V. L. *Prog. Surf. Sci.*, **1988**, **28**, 1.
- [33] Eisenthal K. B. *Chem. Rev.*, **1996**, **96**, 1343.
- [34] Wang H., Yan E. C. Y., Borgue E. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, **259**, 15.
- [35] Wang H., Yan E. C. Y., Liu Y. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**, 4446.
- [36] Dadap J. I., Shan J., Eiseenthal K. B., Heinz T. F. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, **83**, 4045.
- [37] LeCours S. M., Guan H. W., DiMugno S. G., Wang C. H., Therien M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 1497.
- [38] Zhang Y., Fu D. G., Liu J. Z., Lu Z. H. *J. of Nanoparticle Research*, **2000**, **2**(2), 299.
- [39] ZHAI Qing-Zhou(翟庆洲), QIU Shi-Lun(裘式纶), XIAO Feng-Shou(肖丰收) *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong(Chemical Research and Application)*, **1998**, **10**, 226.
- [40] LI Quan(李泉), ZENG Guang-bin(曾广斌), XI Shi-Quan(席时权) *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **1995**, **6**, 29.
- [41] Willetts A., Rice J. E., Burland D. M. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **97**, 7590.
- [42] Oudar J. L., Chemla D. S. *J. Chem. Phys.*, **1977**, **66**, 2664.
- [43] Yaliraki S. N., Silbey R. J. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **111**, 1561.
- [44] Ong S., Zhao X., Eiseenthal K. B. *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, **191**, 327.
- [45] Haytes K. F., Redden G., Ela W. *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, **142**, 448.

Study Progress in Second-Order Optical Nonlinearities of Inorganic Nanoparticles

ZHANG Yu^{*1,2} WANG Xin² MA Ming² FU De-Gang²

LIU Ju-Zheng² GU Ning² LU Zu-Hong² XU Ling¹ CHEN Kun-Ji¹

(¹ National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² National Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics, Southeast University, Nanjing 210096)

Hyper-Rayleigh scattering (HRS) technique, an incoherent methodology, is an effective tool developed at the beginning of the nineties for the determination of the first-order hyperpolarizability β value of molecular chromophores in solution or gas. Compared with conventional coherent second harmonic generation (SHG) or with electric-field-induced SHG technique, HRS technique is not constrained by the orientational, size, and/or charge restrictions, hence, in the past years, it has been used to measure the β value of nanoscale particles and some important results were obtained. In this paper, its simple principle, experimental setup, and data processing method are described. According to the recent studies reported and our work, some possible HRS mechanisms, such as surface contribution, bulk-like contribution, aggregate contribution, resonance enhancement, surface static electric field, and solvent field, are explored. Especially, surface contribution is emphasized. The investigation of second-order nonlinear optical properties of nanoparticles with the HRS technique is an interdisciplinary field of nano-science and nonlinear optics, which is attracting more and more attentions of scientists.

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