

(ZnS)_{6~12} 团簇三阶非线性光学性质的理论研究

张欣, 黄婷婷, 谭凯, 林梦海, 张乾二

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 理论化学中心, 厦门 361005)

摘要 在 TDDFT/Lan2DZ + 6-31G* 水平下对 (ZnS)_{6~12} 半导体团簇的三阶非线性光学性质进行了计算, 并用态求和(SOS)方法得到静态三阶宏观极化率 $\chi^{(3)}$ 和 0 ~ 2.5 eV 范围内输入光子能量对三阶微观极化率 γ 的动态行为. 结果表明, (ZnS)_{6~12} 的 $\chi^{(3)}$ 值比其它半导体团簇的略好. 且 (ZnS)₇ 和 (ZnS)₁₁ 分别在 1.6 和 2.0 eV 处出现了很大的 γ 值, 为 -2.38×10^{-33} 和 1.26×10^{-33} esu. 在此输入光子能量处激发, 它们将会产生很强的三阶非线性光学效应.

关键词 ZnS; 半导体团簇; 三阶非线性光学性质; 理论计算

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)06-1126-05

随着现代微电子技术的发展, 以研究低维材料(量子点及量子线)为主要内容的纳米材料科学已成为当今最活跃的学科之一. 半导体纳米团簇近年来在理论上和实验上都有很多研究, 尤其是其电子结构和非线性光学性质的内在联系已引起了人们的关注^[1~4]. 目前, 研究结果表明, 元素周期表中的 II ~ VI, III ~ V 和 IV 族的半导体纳米团簇都具有较好的非线性光学性质^[5~8]. ZnS 作为其中最典型 II ~ VI 族半导体光学材料^[9], 其二阶非线性光学性质的研究一直是热门课题.

本文对 ZnS 纳米团簇的三阶非线性光学性质进行了进一步探讨.

1 计算方法

采用 Gaussian 03^[10] 程序的 B3LYP 方法, 分别用 6-31G* 基组和 Lan2DZ 基组对 S 原子和 Zn 原子进行几何优化和频率计算, 得到了 (ZnS)_{6~12} 团簇能量最低的稳定构型. 然后, 采用含时密度泛函方法 (TDDFT) 对优化好的构型进行单激发态电子结构的计算, 将得到的跃迁矩, 偶极矩和跃迁能作为计算三阶非线性光学系数的输入参数, 代入态求和(SOS)公式求解.

态求和(SOS)方法的分子三阶微观极化率采用式(1)^[11,12]计算:

$$\gamma_{ijkl}(-\omega_p; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = (2\pi/\hbar)^3 K(-\omega_p, \omega_1, \omega_2, \omega_3) e^4 \times \left\{ \sum_P \left[\sum_{n, m, n'} \frac{r_{gm}^i \Delta r_{mn'}^j \Delta r_{n'n}^k r_{ng}^l}{(\omega_{mg} - \omega_p)(\omega_{n'g} - \omega_1 - \omega_2)(\omega_{ng} - \omega_1)} \right] - \sum_P \left[\sum_{n, n'} \frac{r_{gn}^i r_{ng}^j r_{gn'}^k r_{n'g}^l}{(\omega_{ng} - \omega_p)(\omega_{ng} - \omega_1)(\omega_{n'g} + \omega_2)} \right] \right\} \quad (1)$$

式中, ω_p 代表极化响应频率; ω_1, ω_2 和 ω_3 代表应用场频率; ω_{mg} 代表激发态 m 和参考态 g 之间的跃迁频率; γ_{mg}^i 代表 $i(i=x, y, z)$ 方向上 g 态与 m 态间的跃迁矩; $\Delta\gamma_{mn'}^j = \langle m | \gamma_j | n' \rangle - \langle g | \gamma_j | g \rangle \delta_{mn'}$, 代表跃迁矩的差.

平均极化率用式(2)计算:

$$\langle \gamma \rangle = 1/5(\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + \gamma_{xyxy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyxx} + \gamma_{yyzz} + \gamma_{zzxx} + \gamma_{zzyy}) \quad (2)$$

通过引入局部场校正因子 f 与分子密度数 N , 可以估算体系的三阶宏观极化率 $\chi^{(3)}$ [式(3)~(5)]:

$$\chi^{(1)}(\omega_i) = N\alpha(\omega_i) / [1 - (4\pi/3)N\alpha(\omega_i)] \quad (3)$$

收稿日期: 2006-08-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 90206038, 20503021)和福建省重大科学基金(批准号: 2005HZ01-3)资助.

联系人简介: 林梦海(1946年出生), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事量子化学研究. E-mail: linmh@xmu.edu.cn

式中, $N = d(\text{分子密度}) \times N_A / M_A$.

$$f(\omega_i) = 1 + (4\pi/3)\chi^{(1)}(\omega_i) = [n(\omega_i)^2 + 2]/3 \quad (4)$$

$$\chi^{(3)}(-\omega_p; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = Nf(\omega_1)f(\omega_2)f(\omega_3)f(\omega_p) \langle \gamma \rangle \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 几何构型的优化

根据 Andrei Burnin 等^[13]的实验测定, 我们优化得到 $(\text{ZnS})_{6-12}$ 团簇符合 Euler 定律的笼状气泡结构, 均由四元环和六元环连接而成(见图 1).

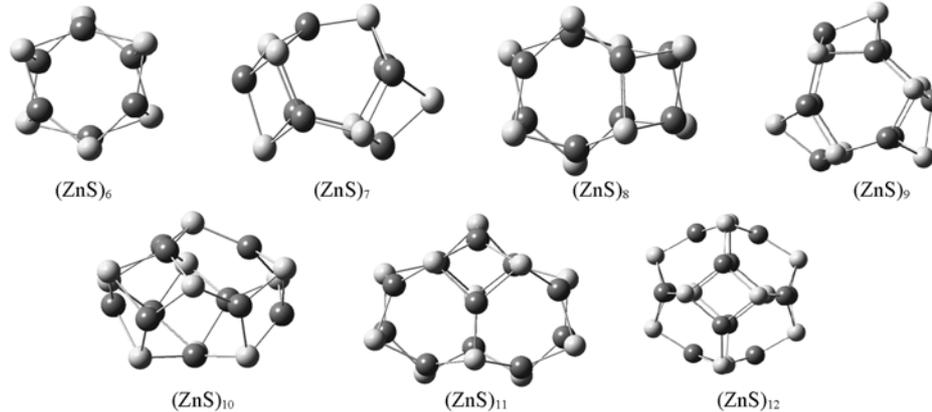


Fig. 1 Optimized geometries of $(\text{ZnS})_{6-12}$ clusters (● S, ● Zn)

团簇中 Zn 和 S 都是以三配位的形式存在, 键长和键角列于表 1. Zn—S 键的键长都在 0.23 ~ 0.25 nm 之间, 四元环的 Zn—S 键都比六元环的键长, 且在环内存在 $\angle \text{ZnSZn} < \angle \text{SZnS}$ 的规律. 这主要是由于 S 原子含有孤对电子, 排斥力较大而引起的. $(\text{ZnS})_{6-12}$ 的 HOMO ~ LUMO 能隙都在 4 eV 左右波动, 略宽于立方 ZnS 晶体的带隙 3.65 eV, 由此可见, 量子尺寸效应会带来能级改变, 能隙变宽, 从而使半导体纳米微粒产生非线性光学响应. 但能隙变宽使电子跃迁变得困难, 对非线性效应不利影响.

Table 1 Parameters for characterizing the geometry structures and stabilities of $(\text{ZnS})_{6-12}$ clusters

Cluster	Bond length/nm		Bond angle/(°)				E_g^b/eV
	Tetragon	Hexagon ^a	Tetragon ^a		Hexagon ^a		
			Zn—S—Zn	S—Zn—S	Zn—S—Zn	S—Zn—S	
$(\text{ZnS})_6$	0.250	0.237	75.6	101.1	98.9	137.3	3.9416
$(\text{ZnS})_7$	0.242	0.235	<u>75.2</u> ^b	101.6	99.3	125.8	3.7819
$(\text{ZnS})_8$	0.247	0.238	<u>76.2</u>	<u>100.6</u>	101.3	129.2	4.0281
$(\text{ZnS})_9$	0.243	0.234	76.9	<u>99.8</u>	<u>102.2</u>	128.9	4.1054
$(\text{ZnS})_{10}$	0.244	0.237	<u>76.2</u>	99.9	105.5	127.8	3.9642
$(\text{ZnS})_{11}$	0.244	0.237	<u>79.7</u>	<u>100.2</u>	105.3	127.6	4.0747
$(\text{ZnS})_{12}$	0.241	0.233	79.0	97.3	104.9	129.2	4.4314

^a. The underlined data mean the average value; ^b. $E_g = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$.

如图 2 所示, 在 $(\text{ZnS})_7$ 簇中, Zn 原子失去电子, S 原子得到电子, 成键轨道主要由 Zn 原子的 3d

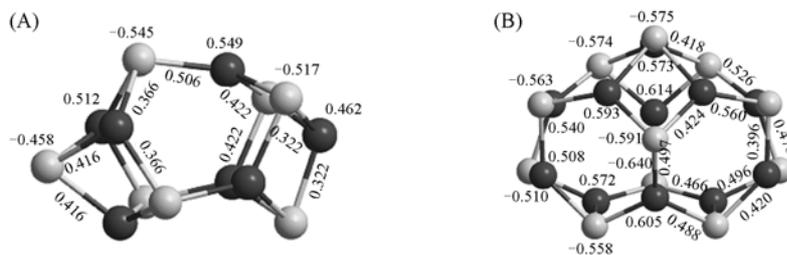


Fig. 2 Atomic net charges and overlap populations of $(\text{ZnS})_7$ (A) and $(\text{ZnS})_{11}$ (B)

● S, ● Zn.

和 S 原子的 3p 轨道组成. 分析 $(\text{ZnS})_{11}$, 也可以得出相同的结论.

2.2 静态三阶非线性光学性质

图 3 给出了静态的 $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)_{xxxx}$ 与态求和数目的收敛关系, 从图 3 可以看出, 除了 $(\text{ZnS})_6$, $(\text{ZnS})_9$ 与 $(\text{ZnS})_{12}$ 的 γ 值变化较平缓以外, 其它 ZnS 团簇在第 13 个激发态处都有明显增强, 其后 $(\text{ZnS})_7$ 与 $(\text{ZnS})_8$ 在第 20 和 40 个激发态附近再次增强, 而 $(\text{ZnS})_{10}$ 及与 $(\text{ZnS})_{11}$ 表现出持续上升趋势, 有较大的发展潜力. 明显增强的激发态会对三阶非线性极化率有重要贡献, 现以 $(\text{ZnS})_7$ 为例, 分析几个特殊态的轨道组成, 以便研究非线性三阶极化率与分子轨道的关系(见表 2).

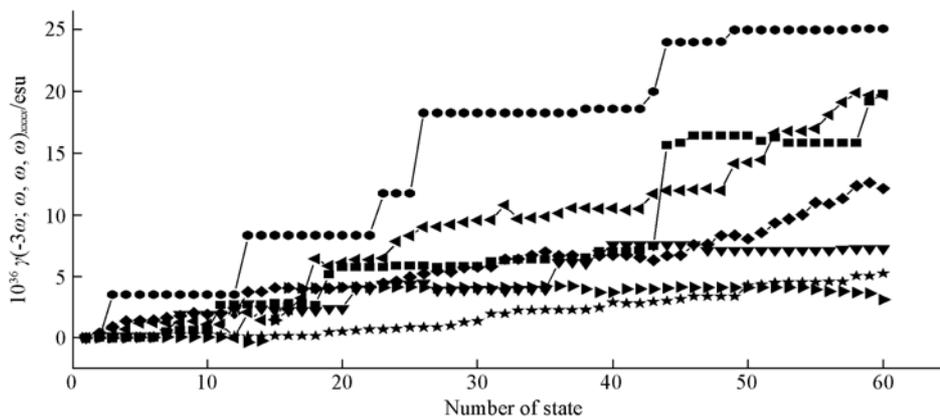


Fig. 3 Convergence behavior of static γ_{xxxx} with number of excited states for the $(\text{ZnS})_{6-12}$ clusters

★ $(\text{ZnS})_6$; ● $(\text{ZnS})_7$; ■ $(\text{ZnS})_8$; ▼ $(\text{ZnS})_9$; ◆ $(\text{ZnS})_{10}$; ◀ $(\text{ZnS})_{11}$; ▶ $(\text{ZnS})_{12}$.

Table 2 Parameters for some special excited states of $(\text{ZnS})_7$

State number	Orbital	Contribution	Transition moment/(C · m)			Transition energy/eV	Oscillator strength
			X	Y	Z		
3	96→99	0.68423	-0.6147	-0.0002	0.0003	3.3186	0.0307
13	88→99	0.68776	-1.0393	-0.0013	-0.0003	3.9027	0.1033
23	96→100	0.67596	-0.1065	-0.0013	-0.0024	4.3651	0.0012
26	96→100	0.14688	-0.3988	-0.0017	-0.0004	4.4027	0.0172
	97→101	0.44394					
	97→102	-0.18050					
	98→101	0.17874					
	98→102	0.44363					
43	88→100	0.16631	-0.0899	0.0007	-0.0004	4.7784	0.0009
	91→101	-0.24193					
	91→102	-0.12881					
	92→101	-0.12844					
	92→102	0.24335					
	93→102	-0.17305					
	94→101	-0.17325					
	96→103	0.46893					
44	88→100	0.62889	-0.7809	0.0012	0.0010	4.8326	0.0722
	89→102	0.10363					
	90→101	0.10450					
	93→102	0.14586					
	94→101	0.14564					

这些跃迁主要发生在 88 (HOMO - 10) ~ 103 (LUMO + 4) 分子轨道之间, 部分轨道图如图 4 所示. 对比表 2 可以看出, 第三激发态主要是从 96 号轨道跃迁至 99 号轨道, S 原子到 Zn 原子的跃迁占主要成分. 分析其它的几个特殊激发态也可以得到类似的结果.

用式(2) ~ (5) 计算各体系的静态三阶宏观极化率 $\chi^{(3)}$, 计算中密度参数 d 采用六方 ZnS 晶体的密度 4.087 g/cm^3 . 表 3 列出了计算静态 $\chi^{(3)}$ 所用到的参数及各静态 $\chi^{(3)}$ 值. 其中一阶极化率 α 也是通过态求和 (SOS) 方法计算得到的. 结果表明, 虽然各团簇的 α 和 f 比较接近, 但是由于 $\langle \gamma \rangle$ 相差较大,

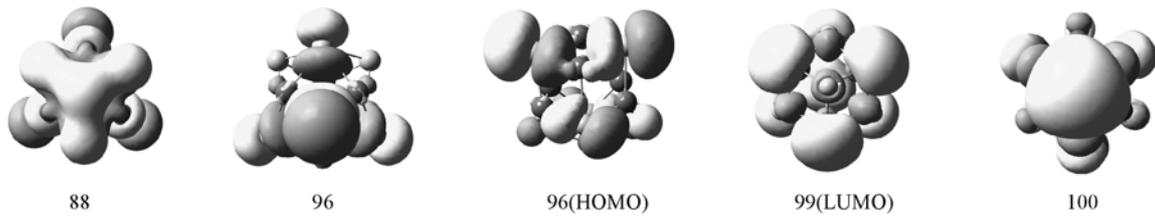


Fig. 4 Molecular orbitals contributing to the special excited states for (ZnS)₇

导致三阶宏观极化率 $\chi^{(3)}$ 最大的(ZnS)₇和最小的(ZnS)₁₂相差近10倍. 因为体系均有较大的跃迁能, 所以 $\chi^{(3)}$ 值并不很高, 但与其它半导体团簇相比仍存在一定的优势^[5-8].

Table 3 The $\chi^{(3)}$ (static) of (ZnS)₆₋₁₂

Species	$10^{21} N/\text{cm}^{-3}$	α/nm^3	n	f	$10^{36} \langle \gamma \rangle / \text{esu}$	$10^{15} \chi^{(3)} / \text{esu}$
(ZnS) ₆	4.21	3.01×10^{-3}	1.09	1.06	5.125	27.24
(ZnS) ₇	3.61	3.57×10^{-3}	1.09	1.06	9.145	41.68
(ZnS) ₈	3.16	3.69×10^{-3}	1.07	1.05	6.938	26.65
(ZnS) ₉	2.81	3.61×10^{-3}	1.06	1.04	5.391	17.72
(ZnS) ₁₀	2.53	4.29×10^{-3}	1.07	1.05	8.082	24.85
(ZnS) ₁₁	2.30	4.43×10^{-3}	1.07	1.05	6.843	19.13
(ZnS) ₁₂	2.10	4.86×10^{-3}	1.06	1.04	1.849	4.54

2.3 动态三阶非线性光学性质

当跃迁能接近单个输入光子能量 ω 或响应频率能量 3ω 时, 将导致 γ 值的增大[如式(1)所示]. 在近共振区虽然有较大的非线性极化率系数, 但同时会发生光吸收而导致光学损耗, 热效应和限制响应时间等负面效应. 故需避免在共振峰的能量范围内进行光激发.

图5给出了研究体系在0~2.5 eV输入光子能量范围内的三阶极化率动态行为. 从图5可以看出, 在输入光子能量小于1.0 eV时, 所有体系都未表现出明显的共振. 而在大于1.0 eV区域内, 各体系表现出不同的共振色散行为, 开始出现共振峰.

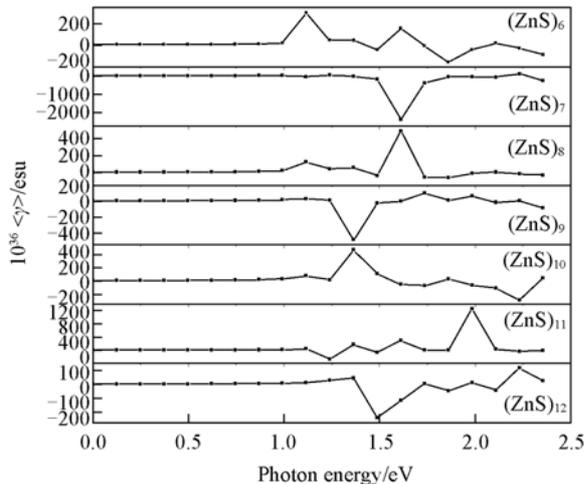


Fig. 5 Calculated dispersion behavior of $\langle \gamma \rangle$ based on TDB3LYP/Lan12DZ + 6-31G* level

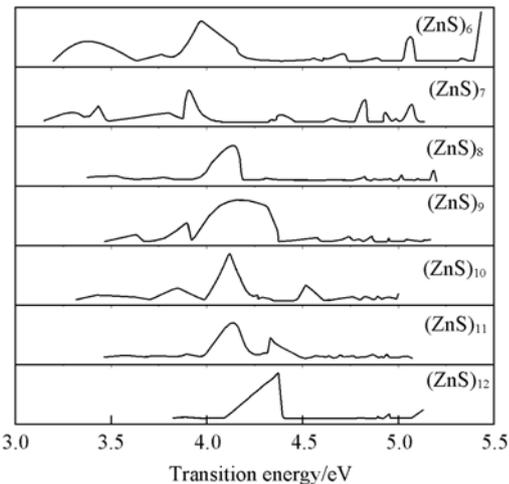


Fig. 6 Calculated absorption spectra of (ZnS)₆₋₁₂ based on TDB3LYP/Lan12DZ + 6-31G* level

图6为(ZnS)₆₋₁₂的吸收光谱, 与图5相比可得, (ZnS)₉, (ZnS)₁₀和(ZnS)₁₁都在1.3~1.5 eV之间出现了共振峰, γ 值分别为 -4.85×10^{-34} , 4.73×10^{-34} 和 -2.38×10^{-34} esu. 除了以上共振峰外, (ZnS)₇和(ZnS)₁₁分别在1.6和2.0 eV处出现了很大的三阶极化率峰值, 为 -2.38×10^{-33} 和 1.26×10^{-33} esu. 若分别在1.6和2.0 eV输入光子能量对(ZnS)₇和(ZnS)₁₁进行激发, 它们将是很好的三阶非线性光学材料.

综上所述, 通过计算可以得出, (ZnS)₆₋₁₂半导体团簇的三阶非线性光学性质与其它半导体团簇相比存在一定的优势. 且对称性最高的(ZnS)₆和(ZnS)₁₂的 γ 值最低, 而对称性最差的(ZnS)₇和(ZnS)₁₀

的 γ 值反而最高. 由此可推测, 高的对称性可能对三阶极化率 γ 产生不利的影响.

参 考 文 献

- [1] CHENG Wen-Dan(程文旦), WU Dong-Sheng(吴东升), ZHANG Hao(张浩), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(2): 309—312
- [2] YING Xiao(应晓), ZHANG Xin-Wei(张新伟), LIAO Shi-Jun(廖世军), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(12): 2381—2385
- [3] Huang M. Z., Ching W. Y.. Phys. Rev. B[J], 1993, **47**: 9464—9478
- [4] Vasiliev L., Ögüt S., Chelikowsky J. R.. Phys. Rev. Lett. [J], 1997, **78**: 4805—4808
- [5] Lan Y. Z., Cheng W. D., Wu D. S., *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 2006, **124**: 094302
- [6] Lan Y. Z., Cheng W. D., Wu D. S., *et al.*. Chem. Phys. Lett. [J], 2003, **372**: 645—649
- [7] Pineda A. C., Karna S. P.. Chem. Phys. Lett. [J], 2006, **429**: 169—173
- [8] Wang J. L., Yang M. L., Wang G. H., *et al.*. Chem. Phys. Lett. [J], 2003, **367**: 448—454
- [9] Raptis S. G., Papadopoulos M. G., Sadlej A. J.. J. Chem. Phys. [J], 1999, **111**: 7904—7915
- [10] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., *et al.*. Gaussian 03[CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
- [11] Boyd R. W.. Nonlinear Optics[M], San Diego: Academic Press, 2003: 149
- [12] Orr B. J., Ward J. F.. Mol. Phys. [J], 1971, **20**: 513
- [13] Burnin A., Sanville E., Belbroun J. J.. J. Phys. Chem. A[J], 2005, **109**: 5026—5034

Theoretical Studies on Third-order Nonlinear Optical Property of (ZnS)_{6–12} Clusters

ZHANG Xin, HUANG Ting-Ting, TAN Kai, LIN Meng-Hai*, ZHANG Qian-Er

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Center for Theoretical Chemistry, Department of Chemistry,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The third-order nonlinear optical(NLO) properties of (ZnS)_{6–12} were investigated under the time dependent density functional theory(TDDFT) at B3LYP/ Lan2DZ + 6-31G* level. The static third-order susceptibilities $\chi^{(3)}$ and dynamic behavior of third-order polarizabilities γ in 0—2.5 eV were calculated by using the sum over states(SOS) method. The results show that the $\chi^{(3)}$ of (ZnS)_{6–12} clusters are better than that of the other semiconducting clusters. (ZnS)₇ and (ZnS)₁₁, respectively, had a remarkable γ value of -2.38×10^{-33} and 1.26×10^{-33} esu at 1.6 and 2.0 eV. The (ZnS)_{6–12} clusters can produce an obvious phenomenon of the third-order polarizabilities when they are excited in a large γ value area.

Keywords ZnS; Semiconducting cluster; Third-order nonlinear optical property; Theoretical calculation

(Ed.: Q, I)