

## 取代苯体系的二阶非线性光学性质:动力学李代数方法\*

吴爱玲<sup>1</sup> 赵 显<sup>2</sup> 关大任<sup>3</sup> 易希璋<sup>3</sup><sup>1</sup> 山东大学威海分校空间科学与应用物理系, 山东 威海 264209;<sup>2</sup> 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南, 250100; <sup>3</sup> 山东大学理论化学研究所, 济南 250100)

**摘要** 提出了一种动力学李代数方法来研究取代苯体系的非线性光学性质. 对于给定的 PPP 模型(Pariser-Parr-Pople)哈密顿量, 生成了一个动力学李代数. 依据这些代数元构造出演化算子作为群参数的函数, 通过求解一组非线性微分方程能够得到这些群参数. 再按照统计力学中的密度算子公式给出取代苯分子体系偶极矩的统计平均值. 于是导出二阶极化率的表达式. 与其他量子力学计算结果比较, 表明这种动力学李代数方法在预言有机共轭分子的非线性光学性质上同样有用.

**关键词:** 动力学李代数方法, 二阶非线性光学性质, 统计力学, 取代苯体系

**中图分类号:** O644

随着光通信、光电子学和光信息处理等实用领域的飞速发展, 作为其基础的非线性光学的研究也取得了巨大的进展. 20世纪80年代以来, 以有机材料和聚合物材料为代表的分子材料以其超快响应速度(亚皮秒甚至皮秒)、低介电常数、高光损伤阈值( $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 量级)、可加工性能好、相对较大的非线性光学响应(通常比无机晶体高1~2个数量级)及成本低廉等优点而得到广泛的重视, 并已成为研究的热点, 进入了材料、性能、器件三者联合攻关的新阶段<sup>[1]</sup>.

通常分子材料的非线性光学响应均取决于其中生色团分子的非线性光学特性, 而有机非线性光学生色团大都是在一些初步的设计原则指导下合成出来的, 在投入了大量的人力、物力和仪器设备后不可避免地发现其中一些分子的性质并没有预期的那么好. 近十几年来, 分子工程理论的发展和量子化学计算手段的完善为找寻新生色团提供了有力的手段. 这些理论计算的作用并不在于提供十分精确的分子超极化率数值, 而是能够与现有实验结果有良好的相关性, 通过对实验的解释提供分子结构-性能方面的信息, 为进一步进行分子设计打下基础. 同时, 在非线性和非线性光学激光测试系统对于大多数普通实验室仍显复杂和昂贵的情况下, 理论计算也可提供对材料性质的初步评估.

有机非线性光学材料的理论计算始于20世纪70年代末期, 但当时无论是计算方法还是实验测试技术都很不完善, Bartlett 等<sup>[2]</sup>发现即使采用从头计算对一些气相小分子的计算也是不很准确的, 有些甚至出现符号上的差别, 而不同的实验方法之间也存在较大的误差. 从那以后的二十年, 计算方法和实验技术上均取得了很大的进步, 不仅是对气相分子采用考虑了电子相关能、振动态和频率色散的理论计算取得了与实验十分接近的结果<sup>[3]</sup>, 而且许多半经验分子轨道法也被证明是研究典型的给体-共轭桥键-受体结构分子体系的有力工具, 其计算结果为许多分子工程原理的确立提供了理论依据. 从最初的双能级模型<sup>[4]</sup>到20世纪90年代初提出的八极原理<sup>[5]</sup>和键长交替理论<sup>[6]</sup>, 以及之后的“辅助基团”理论<sup>[7]</sup>, 均是在归纳总结了大量理论计算结果的基础上提出, 并进一步为实验结果所确认. 同时理论计算在对分子与环境(包括溶剂、客体高分子、其他生色团分子等)的相互作用及宏观材料的非线性光学响应的计算等方面也取得了很大的进展, 已成为研究和设计有机非线性光学材料的一个有力工具.

为了研究分子的非线性光学性质, 已经发展出的计算分子电偶极矩的统计平均值的各种量子力学理论方法中, 密度算子公式计算或许是一种最精确

的理论处理<sup>[9]</sup>. 这种计算要求把密度算子做微扰展开, 一旦得到了各级微扰密度算子表达式  $\rho^{(n)}$ , 就能直接求得电偶极矩的统计平均值. 然而, 当介质与一个强电场(如由强激光脉冲所引起的电场)相互作用时, 这种理论计算就存在困难. 动力学李代数方法<sup>[9]</sup>是一种定量上可靠的理论方法, 已成功应用到能谱、分子的气相散射、电荷转移以及分子的多光子激发过程<sup>[10-16]</sup>. 这种方法主要优点之一是它的大部分计算都是解析实施的. 因此, 它能够对分子的非线性光学性质和它的相互作用参数间的关系给出更深入的认知和理解.

## 1 动力学李代数

我们采用由 Joffre 等<sup>[17]</sup>提出的一个简单模型来模拟一大类取代苯分子, 以便能以一般性方式考虑取代基的影响. 在这个模型里, 取代基影响要足够小, 这样才能把这种影响看成是对苯环电子结构的微扰. 于是我们用一个苯分子的 Pariser-Parr-Pople (PPP)哈密顿量<sup>[18]</sup>, 并加以适当的修正, 使得未连接取代基的碳原子的在位能  $\varepsilon_j$  为零, 连接有电子给体(或受体)碳原子的在位能升高(或降低)了  $\Delta_i$ (或  $\Delta_i$ ). 这样我们只考虑了苯环上 6 个位和 6 个  $\pi$  电子. 显然, 当电子给体和受体较弱( $\Delta$  较小)时, 这个模型是相当合理的. 但若是强电子给体和受体( $\Delta$  较大)时, 由于大量电荷转移到苯环之外, 这个模型不太适宜.

这个模型 PPP 哈密顿量<sup>[18]</sup>为

$$\mathbf{H} = \sum_{j,\sigma} \varepsilon_j a_{j\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} \{ \mathbf{t}_{ij} - e\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{r}}_{ij} \} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + \sum_{j,\sigma} \frac{\gamma_{ij}}{2} a_{j\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} \cdot (a_{j\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} - 1) + \sum_{i \neq j, \sigma} \frac{\gamma_{ij}}{2} (a_{i\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma} - Z_i)(a_{j\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} - Z_j) \quad (1)$$

其中下标  $i, j$  表示 C 原子所在的位置, 而下标  $\sigma$  表示电子的自旋态.  $\varepsilon_j$  是电子的在位能.  $\mathbf{t}_{ij}$  是转移矩阵(单电子作用积分),  $\gamma_{ij}$  是双电子作用积分.  $-e\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{r}}_{ij}$  描述外静电场  $\vec{\mathbf{E}}$  与苯环上电子之间的相互作用<sup>[9]</sup>. 图 1 是结构对位双取代苯体系的示意图, 其中 D 和 A 分别表示电子给体和受体. 外静电场  $\vec{\mathbf{E}}$  加在 X 轴方向. 对于强场有  $|e\mathbf{r}E| \gg \mathbf{t}_{ij}$ ,  $r = |\vec{\mathbf{r}}_{14}| = |\vec{\mathbf{r}}_{41}|$ ,  $E = |\vec{\mathbf{E}}|$ , 从而方程(1)被简化成

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}_S + \mathbf{W}_S \quad (2)$$

其中

$$\mathbf{H}_0 = K_1(a_{4\uparrow}^{\dagger} a_{4\uparrow} + a_{4\downarrow}^{\dagger} a_{4\downarrow}) + K_2(a_{1\uparrow}^{\dagger} a_{1\uparrow} + a_{1\downarrow}^{\dagger} a_{1\downarrow}) \quad (3)$$

$$\mathbf{V}_S = K_3(a_{4\uparrow}^{\dagger} a_{1\uparrow} + a_{4\downarrow}^{\dagger} a_{1\downarrow}) + K_4(a_{1\uparrow}^{\dagger} a_{4\uparrow} + a_{1\downarrow}^{\dagger} a_{4\downarrow}) \quad (4)$$

$$\mathbf{W}_S = K_5[(a_{4\uparrow}^{\dagger} a_{4\uparrow})^2 + (a_{4\downarrow}^{\dagger} a_{4\downarrow})^2] + K_6[(a_{1\uparrow}^{\dagger} a_{1\uparrow})^2 + (a_{1\downarrow}^{\dagger} a_{1\downarrow})^2] + K_7(a_{1\uparrow}^{\dagger} a_{1\uparrow} a_{4\uparrow}^{\dagger} a_{4\uparrow} + a_{1\downarrow}^{\dagger} a_{1\downarrow} a_{4\downarrow}^{\dagger} a_{4\downarrow}) \quad (5)$$

这里  $\mathbf{H}_0$  表示体系的自由 Hamiltonian,  $\mathbf{V}_S$  和  $\mathbf{W}_S$  表示相互作用 Hamiltonian. 下标 S 表示 Schrödinger 绘景. 符号  $\uparrow, \downarrow$  分别表示电子自旋量子数为  $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  的状态. 势参量  $K_j(j=1, 2, \dots, 7)$  的表达式如下:

$$K_1 = \Delta_1 - \frac{1}{2} \gamma_{11} - \frac{1}{2} (\gamma_{14} + \gamma_{41}),$$

$$K_2 = -\Delta_1 - \frac{1}{2} \gamma_{44} - \frac{1}{2} (\gamma_{14} + \gamma_{41}),$$

$$K_3 = K_4 = -e\mathbf{r}E, \quad K_5 = \frac{1}{2} \gamma_{11},$$

$$K_6 = \frac{1}{2} \gamma_{44}, \quad K_7 = \frac{1}{2} (\gamma_{14} + \gamma_{41})$$

从(3)~(5)式容易看出, 对于只具有不同的自旋态  $\uparrow$  与  $\downarrow$  的两项有相同的势参量. 因此按照动力学李代数方法, 只有不同的自旋态的每一对项将导致相同的动力学李代数. 因此(3)~(5)式可以进一步简化为

$$\mathbf{H}_0 = 2K_1 a_4^{\dagger} a_4 + 2K_2 a_1^{\dagger} a_1 \quad (6)$$

$$\mathbf{V}_S = 2K_3 a_4 a_1^{\dagger} + 2K_4 a_1 a_4^{\dagger} \quad (7)$$

$$\mathbf{W}_S = 2K_5 (a_4^{\dagger} a_4)^2 + 2K_6 (a_1^{\dagger} a_1)^2 + 2K_7 a_1^{\dagger} a_1 a_4^{\dagger} a_4 \quad (8)$$

方程(6)~(8)中已经去掉了表示不同自旋态的符号, 也就是说对于不同的自旋态将作相同的处理. 人们不难发现在  $\mathbf{H}_0$  与  $\mathbf{V}_S$  [见方程(6)与(7)]中的算符在下列的对易关系下是封闭的, 从而形成一种 5 维的动力学李代数  $\mathbf{h}_5$ ,

$$[a_4^{\dagger} a_4, a_1^{\dagger} a_1] = a_1^{\dagger} a_1, \quad [a_1^{\dagger} a_1, a_4 a_4^{\dagger}] = -a_4 a_4^{\dagger},$$

$$[a_1^{\dagger} a_1, a_4^{\dagger} a_1] = -a_4^{\dagger} a_1$$

$$[a_1^{\dagger} a_1, a_4 a_4^{\dagger}] = a_4 a_4^{\dagger}, \quad [a_4^{\dagger} a_4, a_4 a_4^{\dagger}] = a_4^{\dagger} a_4 - a_4^{\dagger} a_1 \quad (9)$$

在推导方程(9)时利用了电子的产生算符  $a_j^{\dagger}$  和湮灭算符  $a_j$  的反对易关系  $a_i a_j^{\dagger} + a_j^{\dagger} a_i = \delta_{ij}$  ( $i, j=1, 4$ ). 则李代

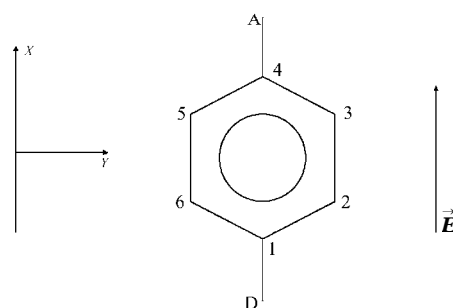


图 1 结构对位双取代苯体系示意图

Fig.1 A schematic representation of structure of a para-substituted benzenes with a donor (D) and an acceptor (A) in the XY-plane

An external electric field  $\vec{\mathbf{E}}$  is applied in the positive X-direction.

数  $\mathbf{h}_5$  的代数元为:  $A_0=I, A_1=a_4^\dagger a_4, A_2=a_1^\dagger a_1, A_3=a_4 a_1^\dagger, A_4=a_1^\dagger a_4$ , 这里已约定了代数元的顺序.

### 2 演化算符

依照动力学李代数方法<sup>[9]</sup>, 对位双取代苯体系的演化算符  $\mathbf{U}(t, t_0)$  由动力学李代数  $\mathbf{h}_5$  唯一确定. 这里需要首先将  $\mathbf{V}_s$  转变到 Dirac 绘景, 转变公式<sup>[9]</sup>为

$$\mathbf{V}_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} \mathbf{V}_s e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}, \text{ 令 } \mathbf{V}_I(t) = \sum_{j=0}^4 v_j A_j, \text{ 其中下标 } I \text{ 表示 Dirac 绘景, } A_j \text{ 为李代数 } \mathbf{h}_5 \text{ 的代数元, } v_j (j=0, 1, 2, 3, 4) \text{ 为 } A_j \text{ 的系数, 则得}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_I(t) &= e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} \mathbf{V}_s e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} = v_3 a_1 a_4^\dagger + v_4 a_1^\dagger a_4, v_0 = v_1 = v_2 = 0, \\ v_3 &= 2K_3 e^{i(\omega_2 - \omega_1)t}, v_4 = v_3^*, \omega_1 = 2K_1/\hbar, \omega_2 = 2K_2/\hbar \end{aligned} \quad (10)$$

在公式(10)的推导过程中利用了以下公式<sup>[20]</sup>:

$$\begin{aligned} e^{\mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-\mathbf{A}} &= \mathbf{B} + [\mathbf{A}, \mathbf{B}] + \frac{1}{2!} [\mathbf{A}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]] + \dots \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} (ad\mathbf{A})^j \mathbf{B} = e^{ad\mathbf{A}} \mathbf{B} \end{aligned}$$

其中  $(ad\mathbf{A})\mathbf{B} \equiv [\mathbf{A}, \mathbf{B}]$ , 即通过交换算子  $[\mathbf{A}, \mathbf{B}]$  定义了一种作用在  $\mathbf{B}$  上的线性算子  $ad\mathbf{A}$ . 上式对于任何算符  $\mathbf{A}$  与  $\mathbf{B}$  成立.

则演化算符能写成<sup>[9]</sup>

$$\mathbf{U}(t, 0) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \sum_{j=0}^4 u_j(t, 0) A_j\right\} \quad (11)$$

其中  $u_j(t, 0) (j=0, 1, 2, 3, 4)$  表示群参量, 它们由下面的矩阵方程确定<sup>[9]</sup>

$$\int_0^1 \mathbf{G}^I(\sigma \mathbf{u}) \dot{\mathbf{u}} d\sigma = \mathbf{v} \quad (12)$$

这里  $\mathbf{u}$  与  $\mathbf{v}$  分别表示分量为  $u_0, u_1, u_2, u_3, u_4$  和分量为  $v_0, v_1, v_2, v_3, v_4$  的列矢量.  $\dot{\mathbf{u}}$  表示  $\mathbf{u}$  关于时间  $t$  的导数.  $\mathbf{G}^I$  是与群参量相关的  $5 \times 5$  矩阵, 上标  $I$  表示 Dirac 绘景. 其中矩阵  $\mathbf{G}^I$  的矩阵元  $G_{ij}^I$  由下面的算符方程确定<sup>[9]</sup>

$$A_j - \frac{i}{\hbar} \sum_{k=0}^4 u_k [A_k, A_j] = \sum_{k=0}^4 A_k G_{kj}^I \quad (j=0, 1, 2, 3, 4) \quad (13)$$

利用对易关系(9)和方程(13)可以得到  $\mathbf{G}^I$  的表达式:

$$\mathbf{G}^I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -\frac{i}{\hbar} u_4 & \frac{i}{\hbar} u_3 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{i}{\hbar} u_4 & -\frac{i}{\hbar} u_3 \\ 0 & -\frac{i}{\hbar} u_3 & \frac{i}{\hbar} u_3 & 1 + \frac{i}{\hbar} (u_1 - u_2) & 0 \\ 0 & \frac{i}{\hbar} u_4 & -\frac{i}{\hbar} u_4 & 0 & 1 + \frac{i}{\hbar} (u_2 - u_1) \end{pmatrix} \quad (14)$$

利用矩阵  $\mathbf{G}^I$  的表达式可以得到矩阵方程(12)的分量形式:

$$\begin{aligned} \dot{u}_0 &= 0, \quad \dot{u}_1 - \frac{i}{2\hbar} \{u_4 \dot{u}_3 - u_3 \dot{u}_4\} = 0 \\ \dot{u}_2 + \frac{i}{2\hbar} \{u_4 \dot{u}_3 - u_3 \dot{u}_4\} &= 0 \\ \dot{u}_3 - \frac{i}{2\hbar} \{u_4 \dot{u}_1 - u_3 \dot{u}_2 - (u_1 - u_2) \dot{u}_3\} &= v_3 \\ \dot{u}_4 + \frac{i}{2\hbar} \{u_4 \dot{u}_1 - u_3 \dot{u}_2 + (u_2 - u_1) \dot{u}_4\} &= v_4 \end{aligned} \quad (15)$$

初始条件为<sup>[9]</sup>

$$u_j(0, 0) = 0 \quad (j=0, 1, 2, 3, 4) \quad (16)$$

方程(16)是关于  $u_j$  的一阶非线性微分方程组, 通常可以利用迭代方法求解<sup>[21]</sup>. 它的二次迭代结果如下:

$$\begin{aligned} u_0 &= 0, \quad u_1 = \frac{4K_3^2}{\hbar(\omega_1 - \omega_2)} \left[ t - \frac{1}{\omega_1 - \omega_2} \sin(\omega_1 - \omega_2)t \right], \quad u_2 = -u_1, \\ u_3 &= i \frac{2K_3}{\omega_1 - \omega_2} [e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} - 1], \quad u_4 = u_3^* \end{aligned}$$

### 3 对位双取代苯偶极矩的统计平均值 $\langle \mathbf{P} \rangle$

按照统计力学<sup>[19]</sup>, 任何力学量(算符)  $\mathbf{A}$  的统计平均值  $\langle \mathbf{A} \rangle$  可以由下面的公式给出

$$\langle \mathbf{A} \rangle(t) = \text{Tr}\{\mathbf{U}_S(t, 0) \rho(0) \mathbf{U}_S^\dagger(t, 0) \mathbf{A}\} \quad (17)$$

其中

$$\rho(0) = \exp\left\{-\frac{H_0}{kT} - \lambda_0\right\}, \quad \lambda_0 = -\ln\{1 - \exp[-\frac{2}{kT}(K_1 + K_2)]\} \quad (18)$$

这里  $\mathbf{U}_S(t, 0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \mathbf{U}(t, 0)$  是 Schrödinger 绘景中的演化算符.  $\rho(0)$  是初始密度算符,  $\lambda_0$  是体系的配分函数.  $k$  是 Boltzmann 常数,  $T$  是体系的温度. 对于动力学李代数  $\mathbf{h}_5$  中的代数元  $A_j (j=0, 1, \dots, 4)$ , 利用公式(17)可以导出下面的方程组

$$\langle A_j \rangle(0) = \sum_{k=0}^4 G_{kj}^S \langle A_k \rangle(t) \quad (j=0, 1, 2, 3, 4) \quad (19)$$

这里  $G_{kj}^S$  是  $5 \times 5$  矩阵  $\mathbf{G}^S$  的矩阵元, 上标  $S$  表示 Schrödinger 绘景. 方程(19)是以  $\langle A_k \rangle(t)$  作为未知量, 并以  $G_{kj}^S$  作为系数的线性方程组. 求解方程组(19)可以得到全部代数元  $A_k$  的统计平均值. 如果体系中的力学量  $\mathbf{B}$  (算符) 可以通过代数元的线性组合来表示, 则  $\langle \mathbf{B} \rangle(t)$  也可以通过  $\langle A_k \rangle(t)$  的同样线性组合而得到. 方程(19)中的  $\langle A_j \rangle(0) (j=0, 1, 2, 3, 4)$ , 可以通过方程(17)和(18)求得:

$$\langle \mathbf{I} \rangle(0) = \text{Tr}\{\rho(0) \mathbf{I}\} = e^{-\lambda_0} \sum_{n_1, n_2=0} e^{-\frac{2}{kT}(n_1 K_1 + n_2 K_2)} = C_1(1 + C_2)(1 + C_3)$$

$$\langle a_1^\dagger a_1 \rangle(0) = \text{Tr}\{\rho(0) a_1^\dagger a_1\} = e^{-\lambda_0} \sum_{n_1, n_2=0} n_1 e^{-\frac{2}{kT}(n_1 K_1 + n_2 K_2)}$$

$$=C_1(1+C_2)C_3$$

$$\langle a_i^\dagger a_i \rangle(0) = \text{Tr}\{\rho(0)a_i^\dagger a_i\} = e^{-\lambda_0} \sum_{n_i, n_i \neq 0} n_i e^{-\frac{2}{\hbar T}(u_1 K_1 + u_2 K_2)} = C_1 C_2 (1 + C_3)$$

$$\langle a_1 a_1^\dagger \rangle(0) = \langle a_4 a_4^\dagger \rangle(0) = 0 \quad (20)$$

这里  $C_1 = 1 - e^{-\frac{2}{\hbar T}(K_1 + K_2)}$ ,  $C_2 = e^{-\frac{2}{\hbar T} K_1}$ ,  $C_3 = e^{-\frac{2}{\hbar T} K_2}$ . 方程(19)是以  $\langle A_k \rangle(t)$  ( $k=0, 1, \dots, 4$ ) 作为未知量的线性方程组. 对于这种方程组已经有许多种标准的求解方法, 最简便的就是迭代法. 由于我们将要计算的是偶极矩的统计平均值  $\langle P \rangle$ , 仅涉及到两种粒子数算子  $\langle a_i^\dagger a_i \rangle$  与  $\langle a_i a_i^\dagger \rangle$  的统计平均值. 因此这里仅给出利用迭代法所得到的关于  $\langle a_i^\dagger a_i \rangle(t)$  与  $\langle a_i a_i^\dagger \rangle(t)$  的二次迭代近似解:

$$\begin{aligned} \langle a_i^\dagger a_i \rangle(t) &= \frac{2|u_3|^2}{\hbar^2} [1 + \frac{1}{\hbar^2}(u_1 - u_2)^2]^{-1} [\langle a_i^\dagger a_i \rangle(0) - \\ &\quad \langle a_i^\dagger a_i \rangle(0)] + \langle a_i^\dagger a_i \rangle(0) \\ \langle a_i a_i^\dagger \rangle(t) &= \langle a_i^\dagger a_i \rangle(0) + \langle a_i^\dagger a_i \rangle(0) - \langle a_i^\dagger a_i \rangle(t) \end{aligned} \quad (21)$$

按照图 1 中所示的坐标系, 在位置 1 和 4 上的偶极矩分别为

$$P_x^{(1)} = er, P_x^{(4)} = -er \quad (22)$$

而电子数算符为

$$\begin{aligned} n^{(1)} &= a_{1\uparrow}^\dagger a_{1\uparrow} + a_{1\downarrow}^\dagger a_{1\downarrow} = 2a_1^\dagger a_1, \\ n^{(4)} &= a_{4\uparrow}^\dagger a_{4\uparrow} + a_{4\downarrow}^\dagger a_{4\downarrow} = 2a_4^\dagger a_4 \end{aligned} \quad (23)$$

因此利用公式 (17), 对位双取代苯体系偶极矩  $P$  的统计平均值为

$$\begin{aligned} \langle P \rangle(t) &= \text{Tr}\{U_S(t, 0)\rho(0)U_S^\dagger(t, 0)(n^{(1)}P_x^{(1)} + n^{(4)}P_x^{(4)})\} \\ &= 2er\{\langle a_1^\dagger a_1 \rangle(t) - \langle a_4^\dagger a_4 \rangle(t)\} \\ &= 2er\{1 - \frac{4|u_3|^2}{\hbar^2} [1 + \frac{1}{\hbar^2}(u_1 - u_2)^2]^{-1}\} \{\langle a_1^\dagger a_1 \rangle(0) - \\ &\quad \langle a_4^\dagger a_4 \rangle(0)\} \end{aligned} \quad (24)$$

在推导方程(24)时利用了方程(21).

按照二阶电极化率  $\beta$  的定义<sup>[8]</sup>, 在方程(24)中  $E^2$  项的系数就是  $\beta$ . 于是得到

$$\beta = \frac{64e^3 r^3 C_1 (C_3 - C_2)}{\hbar^2 (\omega_1 - \omega_2)^2} [1 - \cos(\omega_1 - \omega_2)t] \quad (25)$$

## 4 结果和讨论

在我们的动力学李代数计算中, 苯环上 1 和 4 位的在位能被取作  $\Delta_1$  和  $\Delta_4$ , 并使得  $|\Delta_1| = |\Delta_4| = \Delta$ , 这种选择表明电子给体与受体有相同强度. 按照(25)式我们计算出对位双取代苯体系的二阶电极化率的模  $|\beta|$  随着分子在位能的变化. 图2也画出 Joffre 等人<sup>[17]</sup> 的量子力学计算结果以资比较. 其中包括了单组态(S-CI) 和全组态(Full-CI) 水平的组态相互作用计算结

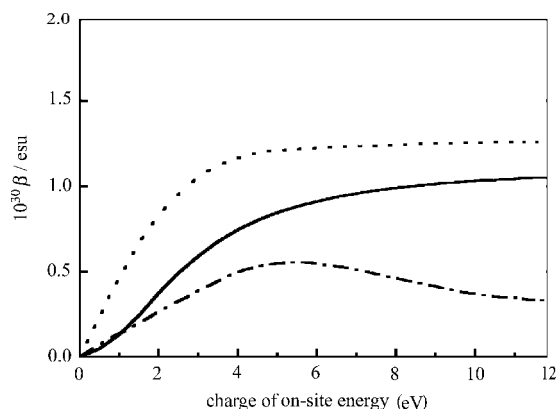


图 2 对位双取代苯体系的二阶极化率的模  $|\beta|$  随分子在位能的变化

### Fig.2 Hyperpolarizabilities for the para-disubstituted benzenes as function of the on-site energy $\Delta$

The solid line is the results of present DLA calculations.

The dotted line and dot-dashed line are the results of a previous quantum calculation from Ref. [17] at single-CI, and full-CI levels of configuration interaction, respectively.

果. 由图 2 可以看出, 在不大的  $\Delta$  区域里, 我们的结果介于 Joffre 等人的单组态(S-CI)和全组态(Full-CI)两种水平计算结果之间. 这表明这种动力学李代数方法能够给出可靠的结果. 在较大  $\Delta$  区域里, 我们的结果与全组态水平计算结果有差异. 随着  $\Delta$  增加, 这种差异增大. 这样的结果表明, 一方面, 在大  $\Delta$  区域里电子给体和受体对苯环电子结构的作用不能简单地被视作一个微扰. 另一方面也说明强电子给受体情况下考虑电子相关作用是非常重要的.

## References

- 1 Prasad, P.; Williams, D. J. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers. New York: John Wiley & Sons, 1991: 132
- 2 Bartlett, R. J.; Sekino, H. *ACS Symp. Ser.*, **1996**, **628**: 23
- 3 Shelton, D. P.; Rice, J. E. *Chem. Rev.*, **1994**, **94**: 3
- 4 Oudar, J. L.; Chemla, D. S. *J. Chem. Phys.*, **1977**, **66**(5): 2664
- 5 Zyss, J. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**(9): 6583
- 6 Marder, S. R.; Gorman, C. B.; Cheng, L. T. *Proc. SPIE*, **1992**, **1775**: 19
- 7 Albert, I. D. L.; Marks, T. J.; Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**: 6575
- 8 Shen, Y. R. The principles of nonlinear optics. New York: John Wiley & Sons, 1984: 13-42
- 9 Alhassid, Y.; Levine, R. D. *Phys. Rev. A*, **1978**, **18**: 89
- 10 Zheng, Y.; Ding, S. *Chem. Phys.*, **1999**, **247**: 225
- 11 Zheng, Y.; Ding, S. *J. Mol. Spectrosc.*, **2000**, **201**: 109

- 12 Guan, D.; Yi, X.; Ding, S.; Yang, B. *Int. J. Quantum Chem.*, **1997**, **63**: 981
- 13 Guan, D.; Yi, X.; Ding, S.; Yang, B. *Chem. Phys.*, **1997**, **218**: 1
- 14 Zheng, Y.; Yi, X.; Guan, D.; Meng, Q. *Chem. Phys.*, **2000**, **255**: 273
- 15 Guan, D.; Yi, X.; Zheng, Y.; Ding, S. *Chem. Phys.*, **2000**, **252**: 179
- 16 Guan, D.; Yi, X.; Meng, Q. *Chem. Phys.*, **2002**, **280**: 239
- 17 Joffre, M.; Yaron, D.; Silbey, R. J. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **97**: 5607
- 18 Soos, Z. G.; Ramasesha, S. *Phys. Rev. B*, **1984**, **29**: 5410
- 19 Huang, K.; Statistical mechanics. New York: John Wiley & Sons, 1963: 183
- 20 Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.*, **1970**, **53**: 1349
- 21 Guan, D.; Yi, X.; Zheng, Y.; Ding, S.; Sun, J. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**: 4424

## Second Order Optical Nonlinearity in Substituted Benzene Systems: a Dynamical Lie Algebraic Treatment\*

WU, Ai-Ling<sup>1</sup> ZHAO, Xian<sup>2</sup> GUAN, Da-Ren<sup>3</sup> YI, Xi-Zhang<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>Department of Space Science and Applied Physics, Shandong University at Weihai, Weihai 264209; <sup>2</sup>State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100; <sup>3</sup>Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

**Abstract** The dynamical Lie algebraic (DLA) formulation is used to describe the nonlinear optical process for the model system of substituted benzenes in a Pariser-Parr-Pople (PPP) Hamiltonian. It is shown how to generate the dynamical Lie algebra for the given Hamiltonian, and then the evolution operator for the system is expressed as a function of group parameters in terms of the elements of the dynamical algebra. The group parameters can be determined with a set of coupled nonlinear differential equations. The statistical average of the molecular electronic polarization can be determined according to the density operator formalism in statistical mechanics, and the hyperpolarizability of the molecules is thus obtained readily. An expression for the hyperpolarizabilities of the di-substituted benzenes as a function of the on-site energy is derived. Compared with other quantum calculations, DLA method appears to provide an effective method for the calculation of the hyperpolarizability of conjugated organic molecules.

**Keywords:** Dynamical Lie algebraic method, Second-order optical nonlinearity, Statistical mechanics, Substituted benzene system