

弱非线性复合体中的高阶非线性响应^{*}

顾利萍^{1,2)} 高雷²⁾

¹⁾ 苏州大学物理系, 苏州 215006)

²⁾ 常熟理工学院物理系, 常熟 215006)

(2003 年 6 月 11 日收到, 2004 年 5 月 15 日收到修改稿)

利用谱表示理论和微扰展开法, 从理论上给出了适合于一般微结构复合体系的有效非线性响应的一般表示式, 并结合有效媒质近似(EMA), 在弱非线性条件下研究了由三阶非线性组分(体积分数为 p)和线性组分构成的非线性复合体系的有效非线性响应, 讨论了复合体系的有效介电常数 $\tilde{\epsilon}_e = \epsilon_e + \chi_e |E_0|^2 + \eta_e |E_0|^4$ 中的有效三次非线性响应 χ_e 和有效高次非线性响应 η_e 与体积分数 p 和退极化因子 L 之间的关系, 分析了非线性组分的介电常数为复数情形时体系的有效高阶非线性响应, 从理论上说明了组分的高次非线性响应对整个复合体系的有效介电常数的影响.

关键词: 非线性复合介质, 有效非线性响应, 谱表示理论

PACC: 8270D, 7220H, 4290

1. 引言

近年来, 人们对非线性复合体的光学性质产生了浓厚的兴趣, 其中对于含有随电场而变化的非线性组分复合体有效非线性响应的研究有了一定的进展, 最常见的研究方法有 T 矩阵法^[1], 微扰展开法^[2]和谱表示法^[3-6]. 而被研究的复合体系一般由两种组分构成, 其中一种组分具有非线性的电位移矢量(D)和电场(E)间的关系, 即

$$D_1 = \epsilon_1 E + \chi_1 |E|^2 E,$$

其中 ϵ_1 为线性介电常数, 而 χ_1 为三次非线性系数, 另一种组分具有线性的 D - E 关系, 即 $D_2 = \epsilon_2 E$, 即使非线性组分只具有弱非线性, 而整个复合体系却呈现很强的非线性. Stroud 和 Hui^[7]给出了稀释极限下复合体的有效三次非线性响应 χ_e , Zeng 和 Bergman^[8]利用有效媒质近似从理论上研究了 χ_e 在整个体积分数 p 范围内的变化情况. 后来由 Yang 和 Hui^[9, 10]给出了 χ_e 的有效媒质近似(EMA)和数值模拟结果. 但是, 由于一般情况下复合体内局域场不均匀, 不能被精确求解, 因此, 以往的工作往往只局限于局域场可求解的微观结构复合体, 即局域场均匀的情形. 虽然 Yu 和 Gu^[11]研究了 EMA 下整个

体积分数 p 范围内复合体系的有效非线性三次和高次响应(χ_e 和 η_e), 但是对于非球形颗粒微观结构, 必需求解繁复的自洽方程. 本文利用谱表示和微扰展开从理论上给出了适合于一般微观结构复合体(非均匀局域场)的有效三次非线性响应 χ_e 和有效高次非线性响应 η_e 的一般表示式, 讨论了 EMA 模型下 χ_e 和 η_e 随非线性组分体积分数 p 的变化关系(适用于整个体积分数范围), 分析了颗粒的退极化因子(形状因子)对 χ_e 和 η_e 的影响, 并研究了具有高体积分数的非线性组分的介电常数为复数(即具有介电耗散)时复合体系的有效非线性响应, 从理论上说明了即使组分的三次非线性较弱, 却导致复合体系较强的有效三次非线性响应(χ_e)和有效高次非线性响应(η_e). 结果表明当外加电场较高时, 体系有效高次非线性响应(η_e)对整个复合体系有效介电常数有一定的影响.

2. 理论模型

首先, 我们构建一个两组分复合体模型: 其中一组分体积分数为 p , 电位移矢量(D)和电场强度(E)间的关系为 $D_1 = \epsilon_1 E + \chi_1 |E|^2 E$, 其中 ϵ_1 和 χ_1 分别为线性介电常数和三次非线性系数; 另一种组分

* 国家自然科学基金(批准号: 10204017)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2002038)资助的课题.

的体积分数为 $1 - p$, 电位移和电场间的关系满足 $D_2 = \epsilon_2 E$, 其中 ϵ_2 为组分 2 的线性介电常数. 我们假定颗粒的尺寸远小于入射波波长, 因而可以采用准静态近似, 且满足弱非线性条件. 由于电场的空间平均值为 $E \equiv E_0$, 复合体系的电位移 D 定义为

$$D = \epsilon_e E_0 + \chi_e |E_0|^2 E_0 + \eta_e |E_0|^4 E_0, \quad (1)$$

其中 ϵ_e, χ_e 和 η_e 为有效介电常数、有效三次非线性响应和有效五次非线性响应.

在这样的两组分系统中, 线性介电常数 ϵ_e 一般表示式为

$$\epsilon_e = F(\epsilon_1, \epsilon_2, p), \quad (2)$$

在弱非线性条件下, 依赖于电场的有效介电常数 $\tilde{\epsilon}_e$ 可以仿照 (2) 式给出

$$\tilde{\epsilon}_e = F(\tilde{\epsilon}_1, \epsilon_2, p), \quad (3)$$

其中 $\tilde{\epsilon}_1 = \epsilon_1 + \chi_1 |E|^2$. 将 (3) 式对 $\tilde{\epsilon}_1$ 进行泰勒展开, 有

$$\tilde{\epsilon}_e = \epsilon_e + F'_1(\tilde{\epsilon}_1 - \epsilon_1) + \frac{F''_{11}}{2}(\tilde{\epsilon}_1 - \epsilon_1)^2 + \dots, \quad (4)$$

其中 $F'_1 = (\partial \epsilon_e / \partial \epsilon_1)_0, F''_{11} = (\partial^2 \epsilon_e / \partial \epsilon_1 \partial \epsilon_1)_0$. 由于非线性组分中的局域场一般不能被精确求解出, 借助于平均场近似理论^[12,13], 则 $\tilde{\epsilon}_1$ 可以表示为

$$\tilde{\epsilon}_1 = \epsilon_1 + \chi_1 |E|^2 \approx \epsilon_1 + \chi_1 |E|^2_1. \quad (5)$$

引入谱表示理论^[3,4], 在线性情况下, 组分 1 中的平均电场为^[14]

$$|E|^2_{1,lin} = \frac{E_0^2}{p} \int \left| \frac{s}{s-x} \right|^2 m(x) dx, \quad (6)$$

其中 $s = \epsilon_2 / (\epsilon_2 - \epsilon_1), m(x)$ 是谱密度函数, 可由以下方法求得

$$m(x) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\frac{\epsilon_e(s = x + i\eta)}{\epsilon_2} \right], \quad (7)$$

其中 ϵ_e 为

$$\epsilon_e = \epsilon_2 \left[1 - \int \frac{m(x)}{s-x} dx \right]. \quad (8)$$

我们将上述理论推广到非线性情形:

$$|E|^2_1 = \frac{E_0^2}{p} \int \left| \frac{\tilde{s}}{\tilde{s}-x} \right|^2 m(x) dx, \quad (9)$$

其中 $\tilde{s} = \epsilon_2 / (\epsilon_2 - \tilde{\epsilon}_1)$. 下面采用迭代法来求解

$|E|^2_1$:

$$|E|^2_1 = \frac{E_0^2}{p} \int \left| \frac{s}{s-x} \right|^2 m(x) dx$$

$$\begin{aligned} & - \left(\frac{E_0^2}{p} \right)^2 \int \left| \frac{s}{s-x} \right|^2 m(x) dx \\ & \times \int 2 \left| \frac{s}{s-x} \right|^2 \text{Re} \left[\frac{x \cdot \chi_1}{\epsilon_2(1-x/s)} \right] m(x) dx, \\ & = aE_0^2 + bE_0^4, \end{aligned} \quad (10)$$

其中

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{p} \int \left| \frac{s}{s-x} \right|^2 m(x) dx, \\ b &= - \frac{\chi_1}{p^2} \left[\int \left| \frac{s}{s-x} \right|^2 m(x) dx \right] \int 2 \left| \frac{s}{s-x} \right|^2 \\ & \times \text{Re} \left[\frac{x \cdot \chi_1}{\epsilon_2(1-x/s)} \right] m(x) dx. \end{aligned} \quad (11)$$

将 (10) 式代入 (5) 式有

$$\tilde{\epsilon}_1 - \epsilon_1 = \chi_1 (aE_0^2 + bE_0^4), \quad (12)$$

于是方程 (4) 改写成 (保留到 E_0^4 项)

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_e - \epsilon_e &= F'_1 \chi_1 + (aE_0^2 + bE_0^4) \\ & + \frac{F''_{11}}{2} \chi_1^2 (aE_0^2 + bE_0^4) \\ & \approx F'_1 \chi_1 aE_0^2 + \left(F'_1 \chi_1 b + \frac{F''_{11}}{2} \chi_1^2 a^2 \right) E_0^4. \end{aligned} \quad (13)$$

将 (13) 式和 (1) 式比较可得复合体系的非线性响应

$$\begin{aligned} \chi_e &= F'_1 \chi_1 a, \\ \eta_e &= F'_1 \chi_1 b + \frac{F''_{11}}{2} \chi_1^2 a^2. \end{aligned} \quad (14)$$

这一结论适用于求解具有一般微结构的复合体系的三次和高次有效非线性响应, 如果应用于稀释极限和 Maxwell-Garnett 近似, 则在相应的条件下得出的结果和文献 [15] 相一致, 因而更具有一般性. 本文着重讨论有效媒质近似理论.

3. 有效媒质近似

首先构建一个具有对称微观结构的两组分非线性复合体系, 非线性组分和线性组分相互掺杂, 组分颗粒的大小可以不同, 但形状相同.

我们假定体系中所有颗粒沿外场 z 方向平行排列 ($L = L_z$)^[16], 则在 EMA 模型下, 体系的有效介电常数为^[17]

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_e}{\epsilon_2} &= \frac{1}{\chi(1-L)} \left[1 - 2L + \frac{L-p}{s} \right. \\ & \left. \pm \frac{\sqrt{s^2 - \chi(p+L-2pL)s + (L-p)^2}}{s} \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

根据上式有

$$m(x) = \frac{p-L}{1-L} \delta(p-L) \delta(x)$$

$$+ \begin{cases} \frac{\sqrt{(x-x_1)(x_2-x)}}{2\pi\alpha(1-L)} & (x_1 < x < x_2) \\ 0 & (\text{其他}), \end{cases} \quad (16)$$

其中

$$\theta(p-L) = \begin{cases} 1 & p \geq L, \\ 0 & p < L, \end{cases} \quad (17)$$

$$x_{1,2} = p + L - 2pL$$

$$\mp \sqrt{(p+L-2pL)^2 - (p-L)^2}. \quad (18)$$

这样,利用(11)(14)(15)和(16)式,就可以得出体系有效非线性响应 χ_e 和 η_e 的表达式,公式适用于整个体积分数范围. 这里需要指出的是对于具有一般微结构的 EMA 体系,由(15)式给出体系的有效介电常数,可通过数值求解来研究体系有效非线性响应 χ_e 和 η_e .

4. 结果与讨论

下面对 EMA 下给定模型体系的非线性响应 χ_e

和 η_e 在非线性组分整个体积分数范围内的变化情况进行数值模拟. 如图 1(a)和(b),所选的参数为 $\epsilon_1 = 6, \epsilon_2 = 1, \chi_1 = 1, L = 1/2$. 在 $\epsilon_1 > \epsilon_2$ 情形下,三次非线性响应 χ_e 随体积分数 p 增加而单调增加,在 $p = 1/2$ 左右时出现快速增加,这和渗流域值有关^[18]. 而体系高次非线性响应 η_e 随着体积分数的变化呈现出一个最小峰值.

如图 1(c)和(d)中,我们还给出了 EMA 下 $\epsilon_1 = 1, \epsilon_2 = 6$ 时体系的非线性响应在整个 p 范围内的变化情况. 由图可见,在 $\epsilon_1 < \epsilon_2$ 情形下,有效三次非线性响应 χ_e 和图 1(a)中 $\epsilon_1 > \epsilon_2$ 所示情形有明显的区别,随着非线性组分 p 的变化出现了一个峰值,而 η_e 仍然出现最低峰值,并且 η_e 在 $\epsilon_1 < \epsilon_2$ 和 $\epsilon_1 > \epsilon_2$ 时均为负值. 图中同时给出了 EMA 下 χ_e 和 η_e 在 $L = 1/3$ (球形颗粒非线性组分)下随 p 的变化情形,可以看出, χ_e 和 η_e 随着退极化因子 L 和组分介电常数比值 ϵ_1/ϵ_2 的变化而变化,因此,适当调节

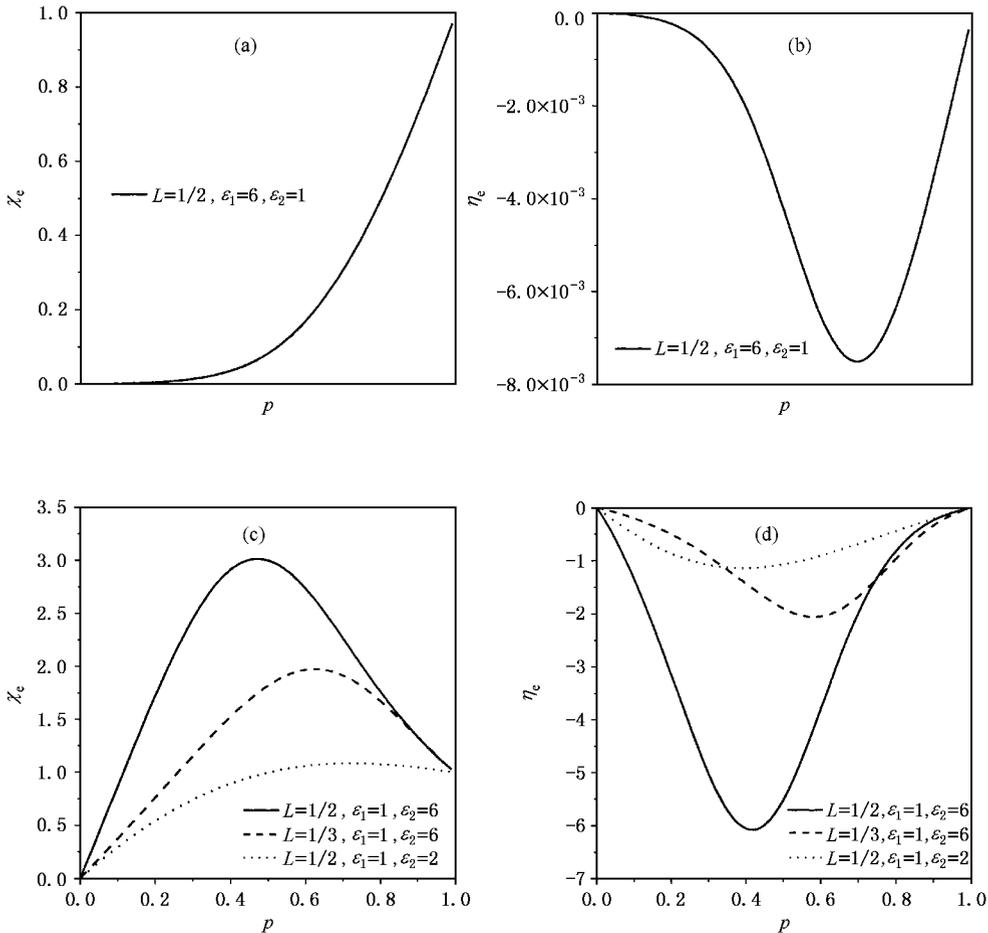


图 1 ϵ_1 为实数时,体系有效非线性响应随体积分数 p 的变化关系

颗粒形状以及 ϵ_1/ϵ_2 的值来获得较高的体系有效非线性响应.

下面给出非线性组分介电常数为复数时 χ_e 和 η_e 的数值模拟. 我们选取线性组分的介电常数 $\epsilon_2 = 1.77, L = 1/3$, 非线性组分的线性介电函数采用 Drude 模型, 即 $\epsilon_1 = 1 - \omega_{2p}^2 / (\omega^2 + i\omega/\tau)$, 其中 ω_p 为等离子体频率, τ 为弛豫时间, 选定 $\omega_p \tau = 100$. 图 2, 3 分别给出了体系有效非线性响应 χ_e 和 η_e 的模, 实部和虚部在整个非线性组分体积范围内随归一化频率 ω/ω_p 的变化关系.

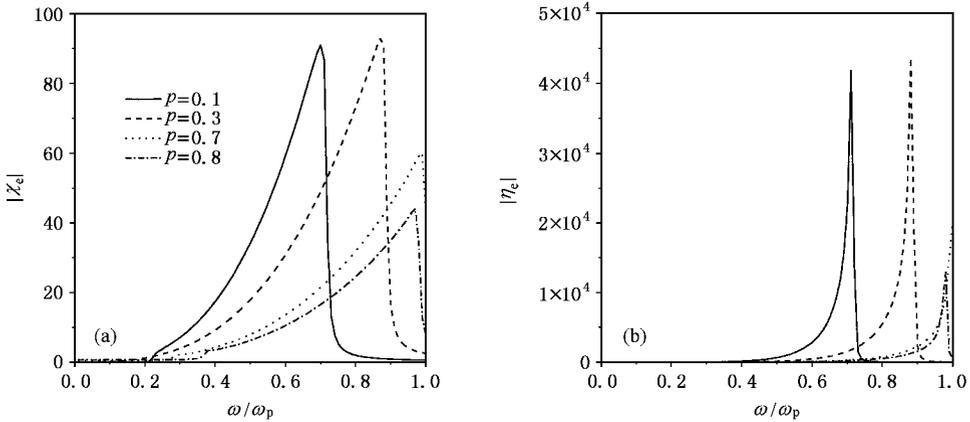


图 2 ϵ_1 为复数时, 体系有效非线性响应的模随体积分数 p 和 ω/ω_p 的变化关系

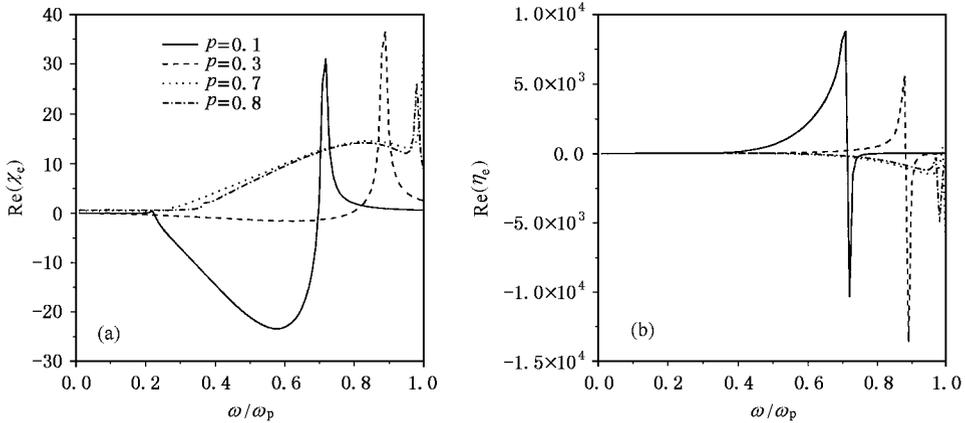


图 3 ϵ_1 为复数时, 体系有效非线性响应的实部随体积分数 p 和 ω/ω_p 的变化关系

从以上的讨论可以看出, 高阶非线性响应 η_e 在组分介电常数为实数时总为负值, 正好和三次非线性响应 χ_e 符号相反, 因此, 会补偿 χ_e 对体系有效非线性介电常数的影响. 而当非线性组分介电常数为复数时, 高次非线性响应 η_e 的实部或虚部都会出

如图 2, χ_e 和 η_e 的模在体积分数 p 一定的情况下随着 ω/ω_p 出现一个最大峰值, 而且当 p 增大时, 出现峰值的位置会发生蓝移, 当 p 继续增大时, 峰值位置又会出现红移. 图 3 中有效三次非线性响应 χ_e 的实部在体积分数较小时会出现负值, 而当 $p > 1/3$ 时, 均为正, 这一现象和渗流域值有关. 有效高次非线性响应也在相应的 ω/ω_p 出现正负跳跃, 这些现象和复合体组分介电常数均为实数时有所不同. 而 χ_e 和 η_e 的虚部随 p 和 ω/ω_p 的关系由图 4 给出, 吸收峰也出现了类似的蓝移和红移.

现很大的值, 而且可正可负, 对复合体系的有效介电常数的影响更为复杂.

5. 结 论

本文采用有效媒质近似, 结合谱表示理论, 利用

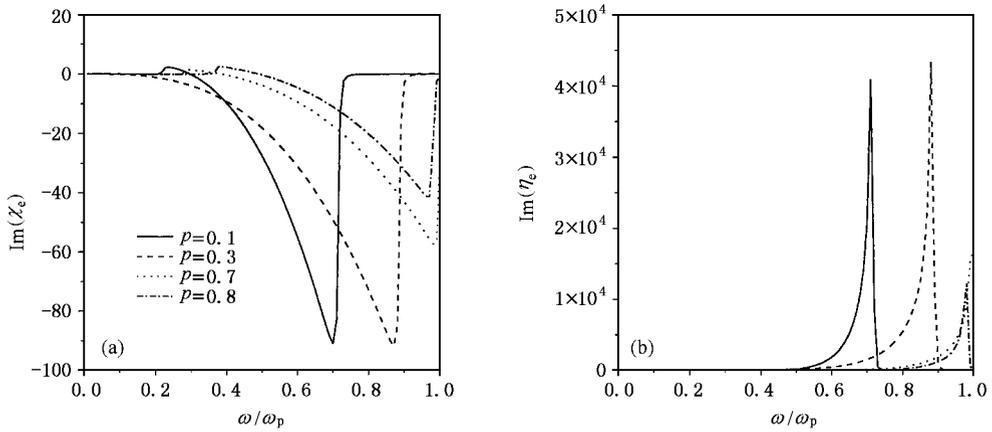


图 4 ϵ_1 为复数时,体系有效非线性响应的虚部随体积分数 p 和 ω/ω_p 的变化关系

微扰展开给出了两组分弱非线性复合体系的有效三次非线性响应 χ_e 和有效高次非线性响应 η_e 的一般表示式,该方法可应用于其中任意一种组分具有非线性的电场和电位移关系以及具有非均匀局域场的复合体系,在稀释极限下,本文的结论和以往文献的结果是一致的,因而更具有一般性.在线性组分介电常数为实数时,本文分别对非线性组分介电常数为实数和虚数情形进行了讨论.当非线性组分介电常数为实数时,随着颗粒退极化因子 L 和两组分介电常数比值 ϵ_1/ϵ_2 的变化而获得不同的颗粒复合体

系的有效非线性响应 χ_e 和 η_e ,因此可通过调节 L 和 ϵ_1/ϵ_2 来提高体系的有效非线性响应;当非线性组分介电常数为复数(具有介电耗散)时, L 和 ϵ_1/ϵ_2 对体系的有效非线性响应更为复杂.本文数值模拟结果表明,不论上述哪一种情形,对于弱非线性组分复合介质体系,即使组分的三次非线性响应比较弱,却可导致体系较强的更高阶的非线性响应(η_e),而且对整个体系的有效介电常数有一定的影响,因此在外加电场较强的情况下研究高阶非线性响应具有一定的意义.

- [1] Agarwal G S and Gupta S D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 5678
 [2] Gu G Q and Yu K W 1992 *Phys. Rev. B* **46** 4502
 [3] Yuen K P, Law M F, Yu K W and Sheng P 1997 *Phys. Rev. E* **56** R1322
 [4] Ma H R, Xiao R F and Sheng P 1998 *J. Opt. Soc. Am. B* **15** 1022
 [5] Bergman D J 1978 *Phys. Rep.* **43** 377
 [6] Milton G 1980 *J. Appl. Phys.* **52** 5286
 [7] Stroud D and Hui P M 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8719
 [8] Zeng X Z, Bergman D J, Hui P M and Stroud D 1988 *Phys. Rev. B* **38** 10970
 [9] Yang C S and Hui P M 1991 *Phys. Rev. B* **44** 12599

- [10] Hui P M and Chung K H 1995 *Physica A* **231** 408
 [11] Yu K W and Gu G Q 1993 *Phys. Rev. B* **47** 7568
 [12] Gao L and Hong G 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 575 (in Chinese) [高雷、洪刚 2003 物理学报 **52** 575]
 [13] Yu K W, Hui P M and Lee H C 1996 *Phys. Lett. A* **210** 115
 [14] Gao L and Li Z Y 1996 *Phys. Lett. A* **219** 324
 [15] Liu X Y and Li Z Y 1995 *Solid State Commun.* **96** 981
 [16] Gao L and Gu J Z 2002 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** 267
 [17] Wu Y M, Gao L and Li Z Y 2000 *Phys. Stat. Sol. (b)* **220** 997
 [18] Xie B C and Gao L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 365 (in Chinese) [谢炳川、高雷 2000 物理学报 **49** 365]

Higher-order nonlinear responses in weakly nonlinear composite materials within the effective medium approximation^{*}

Gu Li-Ping^{1,2)} Gao Lei²⁾

¹⁾*Department of Physics, Suzhou University, Suzhou 215006, China*

²⁾*Department of Physics, Changshu College of Science and Technology, Changshu 215006, China*

(Received 11 June 2003; revised manuscript received 15 May 2004)

Abstract

Based on the spectral representation theory and the perturbative expansion method, the general expressions for effective nonlinear responses (χ_e and η_e) are derived for any complicated micro structures. The higher-order nonlinear response of two-component composite is studied by using the effective medium approximation. The effective dielectric constant of the composite is given by $\tilde{\epsilon}_e = \epsilon_e + \chi_e |\mathbf{E}_0|^2 + \eta_e |\mathbf{E}_0|^4$. The effective cubic order nonlinear response χ_e and the higher-order response η_e for the whole volume fraction p of the nonlinear component are investigated and the general expressions of χ_e and η_e are given in this paper. We also perform numerical simulations for χ_e and η_e in the case of complex dielectric constant of the nonlinear component. The effect of the higher order nonlinear responses on the effective dielectric constant of the composite is theoretically studied.

Keywords : non-linear composite media, effective responses, spectral representation theory

PACC : 8270D, 7220H, 4290

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10204017) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2002038).