

双振子模型手性分子介质的二次谐波理论

郑仰东 李俊庆 李淳飞

(哈尔滨工业大学物理系, 哈尔滨 150001)

(2002 年 5 月 19 日收到, 2002 年 6 月 26 日收到修改稿)

推导了在二次谐波条件下耦合双振子模型手性分子的一阶超极化率, 给出了薄膜手性介质的二阶极化率, 分析了分子的微观参量对二次谐波产生效率的影响. 理论计算所得的偏振旋转角谱和已有的实验结果相符.

关键词: 手性分子, 分子极化率, 介质极化率, 二次谐波

PACC: 4265K, 3520M

1. 引言

目前手性非线性光学研究的一个重要发展趋势是首先建立特定的分子模型, 在此基础上进一步研究手性介质的非线性过程. 现在比较成熟的模型有螺旋单电子模型(Drude 模型)和耦合双振子模型(Kuhn 模型). 手性介质的二阶非线性光学研究主要集中在二次谐波过程^[1-5], Maki 和 Persoons 等人在这方面做了很多工作^[2-4], 他们从理论和实验两方面研究了影响二次谐波产生效率的各种因素. 他们用螺旋单电子模型计算了手性分子的超极化率, 并且给出了分子极化率张量与薄膜介质极化率张量的关系^[4]. 我们研究组曾报道了螺旋单电子模型手性分子的微观结构对二次谐波产生效率的影响^[5], 还计算了耦合双振子模型手性分子的二阶超极化率^[6], 研究了耦合双振子手性分子的微观参量对和频产生效率的影响^[7]. 目前有关双振子模型手性分子介质的二次谐波过程的研究尚未见报道.

本文推导了在二次谐波条件下耦合双振子模型手性分子的一阶超极化率, 由微观极化和宏观极化的关系, 给出了薄膜手性介质的二阶极化率, 数值模拟了手性分子的微观参量对二阶极化率的影响. 在给定分子的微观参量的情况下, 模拟了薄膜介质的二次谐波效率与入射光偏振态的关系, 即偏振旋转角谱. 我们的计算结果和已有的实验^[8]相符合.

2. 双振子模型手性分子及其介质的极化

耦合双振子分子模型在文献[6, 7]中有详细描

述, 其中具体推导了二倍频条件下手性分子的二阶超极化率^[6]与和频条件下手性分子的一阶超极化率^[7]. 本节将推导二倍频条件下分子的一阶超极化率, 推导中所用到的耦合双振子的运动方程及各参数的定义见文献[6, 7].

假定入射单频光场为: $E = E(\omega)e^{-i\omega t} + \text{c. c.}$, 振子沿 x 轴和 y 轴的位移中既含有原频率成分, 还有组合频率成分, 其中包括二倍频、三倍频等

$$x = x_1 e^{-i\omega t} + x_2 e^{-i2\omega t} + x_3 e^{-i3\omega t} + \dots + \text{c. c.} \quad (1)$$

$$y = y_1 e^{-i\omega t} + y_2 e^{-i2\omega t} + y_3 e^{-i3\omega t} + \dots + \text{c. c.} \quad (2)$$

仅考虑原频和二倍频的响应, 耦合方程为

$$\begin{aligned} & - (2\omega)^2 x_2 - i2\chi(2\omega)x_2 + \omega_{01}^2 x_2 + a_1 y_2 \\ & = -a_{12} x_1^2 - a_{13} y_1^2 - 2a_{23} x_1 y_1, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & - (2\omega)^2 y_2 - i2\chi(2\omega)y_2 + \omega_{02}^2 y_2 + a_1 x_2 \\ & = -a_{21} y_1^2 - a_{23} x_1^2 - 2a_{13} x_1 y_1. \end{aligned} \quad (4)$$

分子的电偶极矩为 $p = -er$, 其分量可写成 $p_i = p_{i0} + p_i^{(1)} + p_i^{(2)} + p_i^{(3)} + \dots + \text{c. c.}$ ($i = x, y, z$), 其中 p_{i0} 表示分子的固有电偶极矩, $p_i^{(1)}(\omega) = \alpha_{ij} E_j$ 和 $p_i^{(2)}(\omega) = \beta_{ijk} E_j E_k$ 分别表示分子的线性极化和一阶超极化. 计算所得的分子一阶超极化率见附录.

由上述分子组成的介质的非线性极化分量表为 $P_i(2\omega) = \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k$. 这里我们考虑各向同性薄膜手性介质. 设手性分子的取向轴 z' 是随机的, 但它和垂直于薄膜表面的实验室坐标轴 z 之间的夹角 α 是固定的. 用文献[9]的计算方法, 求得非零的二阶极化率与分子极化率间的关系为

$$\chi_{yyy}^{(2)}, \chi_{yzz}^{(2)} = \chi_{yxx}^{(2)}, \chi_{zzy}^{(2)} = \chi_{zyz}^{(2)} = \chi_{xxy}^{(2)} = \chi_{xyx}^{(2)}, \quad (5)$$

$$\chi_{YYY}^{(2)} = \frac{N_s \cos \alpha}{2} [(2\beta_{xxy} + \beta_{xyx} + \beta_{yxx}) \sin^2 \alpha + 2\beta_{yyy} \cos^2 \alpha], \quad (6)$$

$$\chi_{YZZ}^{(2)} = \frac{N_s \cos \alpha}{4} [(-\beta_{xxy} - \beta_{xyx} + \beta_{yyy}) 2 \sin^2 \alpha + \beta_{yxx} (1 + \cos^2 \alpha)], \quad (7)$$

$$\chi_{ZZY}^{(2)} = \frac{N_s \cos \alpha}{4} [(-\beta_{yxx} - \beta_{xyx} + 2\beta_{yyy}) \sin^2 \alpha + 2\beta_{xxy} \cos^2 \alpha], \quad (8)$$

其中 N_s 为分子的面密度。在以后的模拟讨论中设 $N_s = 4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ 和 $\alpha = 45^\circ$ 。

3. 手性介质表面二次谐波的描述

设由耦合双振子手性分子构成的薄膜介质位于 x - y 平面,介质表面二次谐波的产生过程如图 1 所示。

设入射光波为平面波, $E = eE_0(\omega)e^{-i(k \cdot r - \omega t)}$ (e 表示光的偏振方向),并在 $x - z$ 平面内传播.入射波矢量可写为

$$k = -e_z k \cos \theta + e_x k \sin \theta, \quad (9)$$

这里 θ 是入射角.如图 1 所示,入射偏振光可以分解为 s 态和 p 态两偏振态之和:

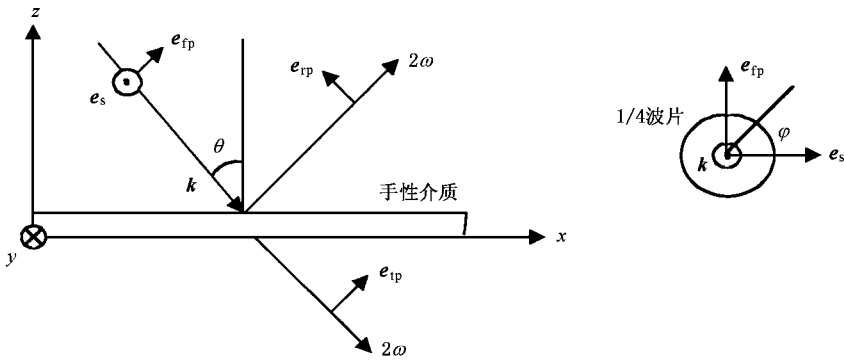


图 1 二次谐波产生过程平面图(基频光的入射波矢 $k = -e_z k \cos \theta + e_x k \sin \theta$, θ 是入射角,1/4 波片的旋转角为 φ , $e_y = -e_s$)

$$eE_0(\omega) = E_s e_s + E_p e_p. \quad (10)$$

s 和 p 态的方向矢量与直角坐标系基矢的关系为

$$e_s = -e_y, e_p = e_x \cos \theta + e_z \sin \theta.$$

当入射光通过 1/4 波片后 s 和 p 偏振光的振幅可表示为

$$E_s = E_0 \sin \varphi \cos \varphi (1 - i), \\ E_p = E_0 (\sin^2 \varphi + i \cos^2 \varphi), \quad (11)$$

其中 φ 是 1/4 波片的旋转角, $\varphi = -45^\circ$ 和 $\varphi = 45^\circ$ 对应于入射光的左圆和右圆偏振态。

二次谐波的电场可表示为^[8]

$$E(2\omega) = fE_p^2 + gE_s^2 + hE_s E_p, \quad (12)$$

其中 f, g 和 h 是与介质的二阶极化率有关的量.用文献 [8] 的计算方法可求得以上展开系数分别为

$$f_{Ts}^{Rs} = 0, g_{Ts}^{Rs} = 0, \\ h_{Ts}^{Rs} = \sin 2\alpha [2\chi_{ZZY}^{(2)}], \\ f_{Tp}^{Rp} = \sin 2\alpha [\chi_{YYY}^{(2)} \sin^2 \theta + \chi_{YZZ}^{(2)} \cos^2 \theta + 2\chi_{ZZY}^{(2)} \cos^2 \theta], \\ g_{Tp}^{Rp} = \sin 2\alpha [\chi_{ZXX}^{(2)}], h_{Tp}^{Rp} = 0. \quad (13)$$

从以上结果可以看出,如果入射光的强度、偏振态和入射角给定,二次谐波的反射和透射光强仅与

介质的二阶极化率有关,而二阶极化率又与分子的微观结构有关。

4. 模拟和讨论

4.1. 分子的微观参量对二阶极化率的影响

设入射基频光的波长是在 1064nm 附近的 YAG 可调谐激光,图 2(a)~(d)分别给出了分子的结构由对称到不对称的情况下,二阶极化率与分子的固有振动频率和入射光波数间的关系曲线。

图 2(a)是分子结构对称($x = y = d$)情况下,二阶极化率模平方与入射光波数(图中用 ν 表示, $\nu = 1/\lambda$)和两振子固有振动频率比值间的关系曲线.图 2(a)中有两个峰,分别对应振子的两个固有振动频率,即它们的吸收峰位置.右峰高于左峰,随着 ω_{01}/ω_{02} 的增加,两个峰均向 ν 增加的方向移动,且峰的高度逐渐减小.右峰的幅度下降比左峰快,它向 ν 增加的方向移动也明显.这个结果说明,如果分子的结构是对称的,二阶极化率只是出现在振子吸收峰处。

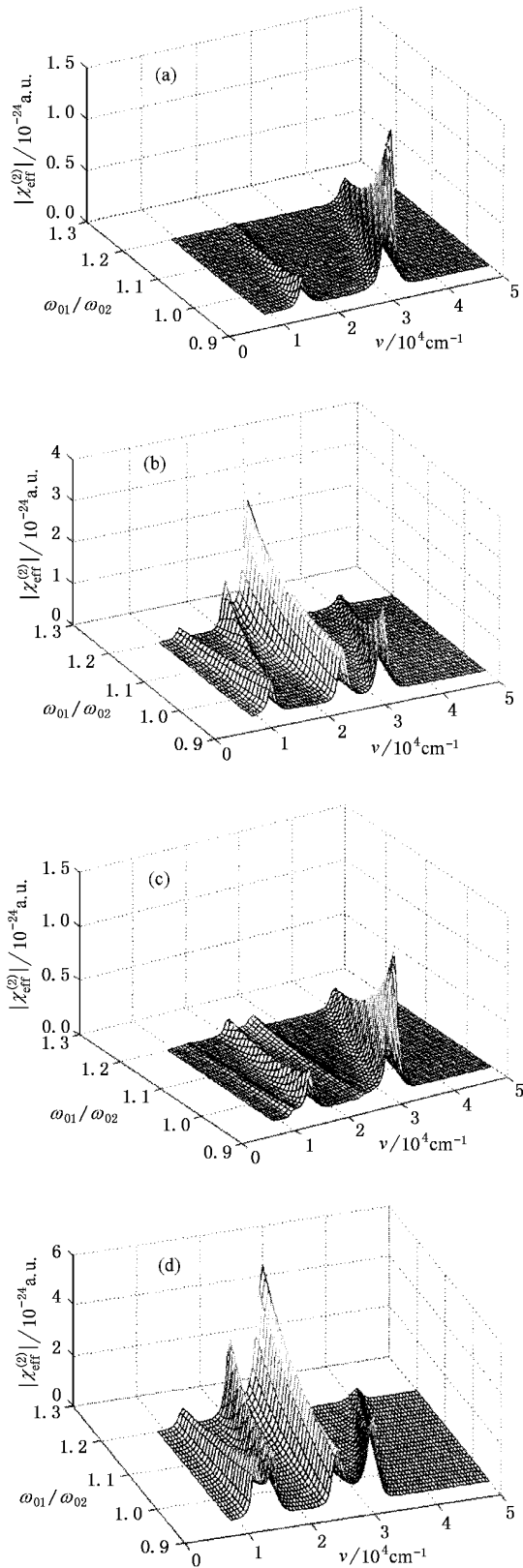


图2 二阶极化率与振子的固有振动频率和入射光频率间的关系 (a)分子结构对称($x = y = d$) (b)分子结构近对称($x < y = d$) (c)分子结构近对称($y < x = d$) (d)分子结构不对称($x > y > d$)

图 2(b)是分子结构近对称($x < y = d$)的情况. 图中出现四个峰,随着 ω_{01}/ω_{02} 的增加,每个峰均向 ν 增加的方向移动.从左至右,右边的峰比左边的峰移动得更明显,而左边的第一峰几乎不移动.从左至右第一和第四峰与图 2(a)中左右两个峰的变化规律一样,即对应共振峰的位置.随着 ω_{01}/ω_{02} 的增加,第二和第三峰的幅度增加,第三峰明显高于其他峰.这种情况说明,分子的结构不对称时,在非吸收峰的位置有较大的二阶极化率.

图 2(c)是分子结构近对称($y < x = d$)的情况. 图中也出现四个峰.从左至右第二和第四峰与图 2(a)中的左右两峰的变化规律一样,它们对应共振吸收峰.第一和第三峰在非共振区内,它们的幅度和位置变化没有图 2(b)中的第二和第三峰明显.

图 2(d)是分子结构完全不对称($x > y > d$)的情况.图中同样出现四个峰,和图 2(b)的行为相似,但第二和第三峰的高度明显高于图 2(b)中的情况.

从上面的模拟中可以得出结论,对耦合双振子手性分子介质,在适当改变分子结构和振子强度的情况下,可得到较大的二阶极化率,即很高的谐波效率.

4.2. 二次谐波旋转角谱

在手性分子的微观参量给定的情况下,图 3 数值模拟了反射和透射方向二次谐波光强随 1/4 波片旋转角的变化关系,即二次谐波偏振旋转角谱.

设入射的基频光为 YAG 激光器的 1064nm 光,入射角 $\theta = 45^\circ$.1/4 波片的旋转角在 $0\text{--}360^\circ$ 内变化.图 3(a)–(d)分别对应反射 s 偏振、透射 s 偏振、反射 p 偏振和透射 p 偏振二次谐波效率.从图 3(a)和 (b)中可以看出,对应入射光的左圆($\varphi = -45^\circ$)和右圆($\varphi = 45^\circ$)偏振态,二次谐波 s 偏振反射和透射光均有不同的强度,表现出明显的非线性圆二向色性. p 偏振的反射和透射光,也存在非线性圆二向色性,如图 3(c)和(d)所示.这一结果和文献[8]中图 3 的实验结果相一致.

5. 结 论

本文计算了二次谐波条件下耦合双振子手性分子的超极化率,给出了基于这种模型的薄膜手性介质的二阶极化率和分子一阶超极化率间的关系,数值模拟分析了分子的微观参量对二阶极化率的影响.

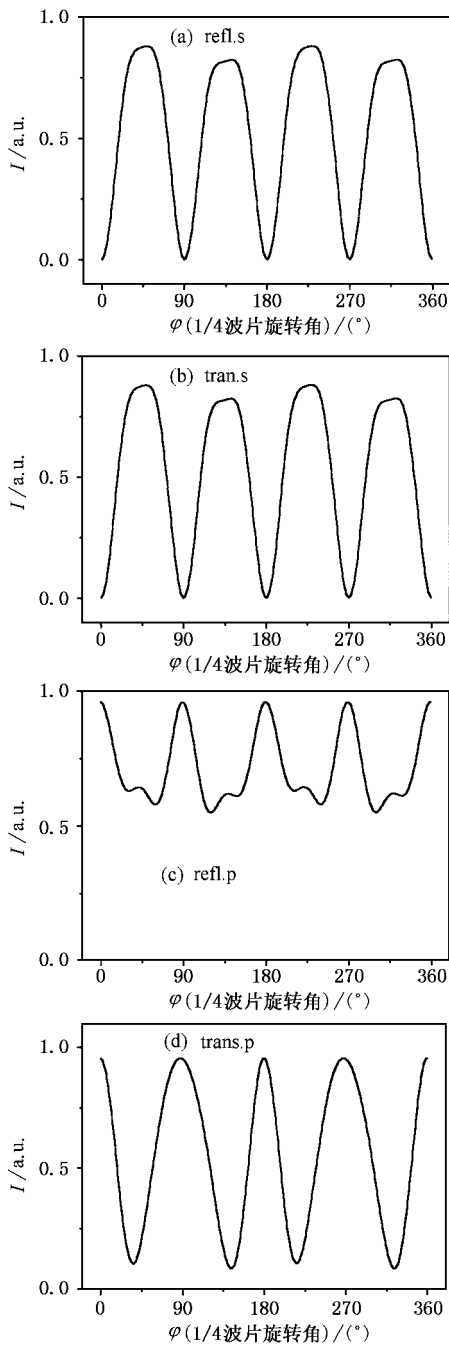


图3 二次谐波光强随1/4波片旋转角的变化规律 (a)反射s偏振 (b)透射s偏振 (c)反射p偏振 (d)透射p偏振

响,在给定分子微观参量的情况下,研究了这种手性介质薄膜表面反射和透射方向二次谐波随入射光偏振态变化的关系,即二次谐波偏振旋转角谱,数值模拟结论和已有的实验结果一致.与以往的研究方法

相比,这种基于分子模型研究手性介质非线性过程的方法更为直观和精确.本工作为表征手性分子介质提供了新的理论依据,丰富了手性介质的二阶非线性光学理论.

附 录

$$\begin{aligned} \beta_{xxx} &= \frac{-e^3}{m^2 F^2(\omega) F(2\omega)} \left\{ D_2^2(\omega) D_2(2\omega) a_{12} \right. \\ &\quad + D_2(2\omega) a_1^2 a_{13} - 2 D_2(2\omega) D_2(\omega) a_1 a_{23} - a_1^3 a_{21} \\ &\quad \left. - D_2^2(\omega) a_1 a_{23} + 2 D_2(\omega) a_1^2 a_{13} \right\}, \\ \beta_{xxy} &= \frac{-e^3}{m^2 F^2(\omega) F(2\omega)} \left\{ - D_2(\omega) D_2(2\omega) a_1 a_{12} \right. \\ &\quad - D_2(2\omega) D_1(\omega) a_1 a_{13} + 2 D_2(2\omega) D_2(\omega) D_1(\omega) a_{23} \\ &\quad \left. + a_1^2 a_{21} D_1(\omega) + D_2(\omega) a_1^2 a_{23} - 2 D_1(\omega) D_2(\omega) a_1 a_{13} \right\}, \\ \beta_{yyx} &= \frac{-e^3}{m^2 F^2(\omega) F(2\omega)} \left\{ - D_2(\omega) D_2(2\omega) a_1 a_{12} \right. \\ &\quad - D_2(2\omega) D_1(\omega) a_1 a_{13} + 2 D_2(2\omega) a_1^2 a_{23} + a_1^2 a_{21} D_1(\omega) \\ &\quad \left. + D_2(\omega) a_1^2 a_{23} - 2 a_1^3 a_{13} \right\}, \\ \beta_{yyy} &= \frac{-e^3}{m^2 F^2(\omega) F(2\omega)} \left\{ D_2(2\omega) a_1^2 a_{12} - D_2(2\omega) D_1^2(\omega) a_{13} \right. \\ &\quad - 2 D_2(2\omega) D_1(\omega) a_1 a_{23} - a_1 a_{21} D_1^2(\omega) \\ &\quad \left. - a_1^3 a_{23} + 2 a_1^2 a_{13} D_1(\omega) \right\}, \\ \beta_{yxx} &= \frac{-e^3}{m^2 F^2(\omega) F(2\omega)} \left\{ D_1(2\omega) a_1^2 a_{21} - D_1(2\omega) D_2^2(\omega) a_{23} \right. \\ &\quad - 2 D_1(2\omega) D_2(\omega) a_1 a_{13} - a_1 a_{21} D_2^2(\omega) \\ &\quad \left. + 2 a_1^2 a_{23} D_2(\omega) \right\}, \\ \beta_{xyy} &= \frac{-e^3}{m^2 F^2(\omega) F(2\omega)} \left\{ - D_1(\omega) D_1(2\omega) a_1 a_{21} \right. \\ &\quad - D_1(2\omega) D_2(\omega) a_1 a_{23} + 2 D_1(2\omega) D_2(\omega) D_1(\omega) a_{13} \\ &\quad + a_1^2 a_{12} D_2(\omega) \\ &\quad \left. + D_1(\omega) a_1^2 a_{13} - 2 D_1(\omega) D_2(\omega) a_1 a_{23} \right\}, \\ \beta_{yyx} &= \frac{-e^3}{m^2 F^2(\omega) F(2\omega)} \left\{ - D_1(\omega) D_1(2\omega) a_1 a_{21} \right. \\ &\quad - D_1(2\omega) D_2(\omega) a_1 a_{23} + 2 D_1(2\omega) a_1^2 a_{13} + a_1^2 a_{12} D_1(\omega) \\ &\quad \left. + D_1(\omega) a_1^2 a_{13} - 2 a_1^3 a_{23} \right\}, \\ \beta_{yyy} &= \frac{-e^3}{m^2 F^2(\omega) F(2\omega)} \left\{ D_1^2(\omega) D_1(2\omega) a_{21} + D_1(2\omega) a_1^2 a_{23} \right. \\ &\quad - 2 D_1(2\omega) D_1(\omega) a_1 a_{13} - a_1^3 a_{12} - D_1^2(\omega) a_1 a_{13} \\ &\quad \left. + 2 D_1(\omega) a_1^2 a_{23} \right\}, \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} D_1(\omega) &= \omega_{01}^2 - 2i\gamma\omega - \omega^2, \\ D_2(\omega) &= \omega_{02}^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega, \\ F(\omega) &= a_1^2 - D_1(\omega) D_2(\omega). \end{aligned}$$

- [1] Fischer P and Buckingham A D 1998 *J. Opt. Soc. Am. B* **15** 2951 [郑仰东等 2000 光子学报 **29** 1083]
- [2] Maki J J and Persoons A 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1425 [7] Zheng Y D *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1279 (in Chinese) [郑仰东等 2002 物理学报 **51** 1279]
- [3] Martti Kauranen , Thierry Verbiest , Jeffery T Maki and Andre Persoons 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 8193 [8] Maki J J , Verbiest T , Kaurenen M , Elshocht S V and Persoons A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 767
- [4] Maki J J , Persoons A 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 9340 [9] Nakano H and Kimura H 1969 *J. Phys. Soc. Jap.* **27** 519
- [5] Li X , Li C F , Li J Q and Zheng Y D 2000 *Chin. Phys.* **9** 910
- [6] Zheng Y D *et al* 2000 *Acta Photonica Sinica* **29** 1083 (in Chinese)

Second harmonic theory of two coupled oscillators in chiral molecular media

Zheng Yang-Dong Li Jun-Qing Li Chun-Fei

(Department of Physics , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China)

(Received 19 May 2002 ; revised manuscript received 26 June 2002)

Abstract

We have derived the hyperpolarizability of a chiral molecule from the model of coupled two-oscillators in second-harmonic generation. We gave the susceptibility of a thin film. We discussed the influence of microscopic parameters of a molecule on the efficiency of second-harmonic generation through the relationship of hyperpolarizabilities and susceptibilities. We also have simulated the spectrum of rotational angle of polarization state. Our theoretical results fit the known experimental facts.

Keywords : chiral molecular medium , hyperpolarizability , susceptibility , second-harmonic generation

PACC : 4265K , 3520M