

局部场对吸附分子二级非线性的作用

叶佩弦

(中国科学院物理研究所, 北京)

沈元壤

(美国加州大学物理系, 劳伦斯·伯克里实验室材料与分子研究部)

最近已经成功地证实, 二级非线性光学过程可用于探测及研究吸附于交界面处的分子。在具有反演中心的介质中, 二级过程是禁戒的, 但在表面处则变为允许的。这种表面特有的特性使得二级非线性光学过程有可能用于表面研究。为了解从表面非线性光学信号能得到关于吸附分子的什么知识, 我们需要知道分子是如何非线性地响应入射场的。

吸附于基质上的分子的二级非线性首先来源于分子本身的非线性, 其次来源于分子与基质的相互作用。后者可以是电磁作用, 也可以是化学作用。当存在入射电场时, 我们只考虑分子与基质间的电磁相互作用。这种相互作用可用分子周围的非对称局部场来描写, 局部场包含了入射场的所有谐波分量。结果是甚至连中心对称的分子也获得了足够大的二级非线性。

用点偶极子模型描写分子-分子及分子-基质相互作用时, 我们发现局部场以两种途径对于二级非线性做出贡献。第一, 分子处的平均局部场对于每一个场分量 $\vec{E}(\omega)$ 引入一个局部场修正因子 $\overleftrightarrow{L}(\omega)$, 从而吸附气体的有效二级极化率变为 $\overleftrightarrow{\alpha}_{eff}^{(2)}(2\omega=\omega+\omega) = \overleftrightarrow{L}(2\omega) \cdot \overleftrightarrow{\alpha}^{(2)} : \overleftrightarrow{L}(\omega) \overleftrightarrow{L}(\omega)$ 。

第二, 非线性极化率 $\overleftrightarrow{\alpha}^{(2)}$ 产生于分子对于局部场的二次谐波分量的线性响应和对局部场基波的非线性响应。本文指出后者的作用一般强于前者。由于局部场随空间位置变化极大, 在二级极化率的推导中无论采用电偶极近似还是采用多极子展开都是不正确的, 这是与文献中常用的方法相反的。中心对称分子处的局部场之空间变化的非对称部分对于分子之反演对称起了破坏的作用。

本文考虑了吸附在具有不同介电常数的各种基质上的分子。文章还讨论了用光学测量方法研究局部场对决定被吸附分子取向的作用。