

表面等离子体激元增强非线性的原理及应用

任梦昕^{1,2} 许京军^{1,3}

(¹ 弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300457
² 南开大学泰达应用物理学院, 天津 300457; ³ 南开大学物理科学学院, 天津 300071)

摘要 介绍了表面等离子体激元的电磁场局域与放大效应对于非线性响应的增强机制。电磁波与金属中自由电子耦合所产生的表面等离子体激元,可使金属表面亚波长空间尺度内的电磁场能量密度得到增强,放大非线性效应幅度,降低非线性过程所需要的入射光强,实现纳米尺度内弱光非线性效应的产生。以纳米颗粒为例介绍表面等离子体激元共振对于电磁场及非线性增强的机理,同时介绍描述纳米复合材料有效非线性系数的有效非线性介质理论,并使用该理论分析表面等离子体激元场对于非对称裂环超材料有效非线性的调控能力,最后介绍了利用表面等离子体激元共振场实现对于非线性旋光效应的增强。利用等离子体激元增强非线性为实现纳米弱光非线性技术提供了一种很好的途径。

关键词 非线性光学; 等离子体激元; z 扫描; 超材料; 双光子吸收; 非线性旋光; 场增强

中图分类号 O437 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP50.080002

Surface Plasmon Polariton Enhanced Nonlinearity and Applications

Ren Mengxin^{1,2} Xu Jingjun^{1,3}

(¹ Key Laboratory of Weak Light Nonlinear Photonics, Ministry of Education, Tianjin 300457, China
² TEDA Applied Physics School, Nankai University, Tianjin 300457, China
³ School of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract This paper is focused on an introduction to the mechanism of nonlinearity enhancement by field confinement and magnification effects of surface plasmon polariton (SPP). By coupling the incident electromagnetic field with the coherent motion of free-electron plasma in the metal, SPP is excited near the metal surface, providing field confinement in nanoscale, which results in the enhancement of electrical field and nonlinearity magnitude. The light intensity required for nonlinear process is dramatically reduced and the occurrence of weak light nonlinear process in nanoscale is possible. Starting from the situation of metallic nanoparticle system, the basic principle of enhancement of electric field and nonlinearity by surface plasmon resonance is introduced. A theory for the evaluation of third-order optical susceptibility of nonlinear nano-composites is presented, which is further used to analyze the nonlinear property of an asymmetric split ring metamaterial. Finally, the surface plasmon resonance is used to enhance the magnitude of nonlinear optical activity effect. The nonlinearity enhancement by surface plasmon is proved to pave a way for the development of weak light nonlinearity in nanoscale.

Key words nonlinear optics; plasmon polariton; z -scan; metamaterial; two-photon absorption; nonlinear optical activity; field enhancement

OCIS codes 190.4400; 130.4310; 160.3918

收稿日期: 2013-05-17; **收到修改稿日期**: 2013-05-22; **网络出版日期**: 2013-07-09

基金项目: 国家 973 计划(2013CB328702, 2010CB934101)、国家自然科学基金(11004112, 11204142)、高等学校学科创新引智计划(B07013)、中央高校基本科研业务费专项资金

作者简介: 任梦昕(1985—),男,讲师,博士研究生,主要从事纳米光学及光子学方面的研究。

E-mail: ren_mengxin@nankai.edu.cn

导师简介: 许京军(1966—),男,博士,教授,主要从事光子学与光子技术方面的研究。E-mail: jjxu@nankai.edu.cn (通信联系人)

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

1 引言

提起非线性光学,人们往往将其同高强度激光、大材料体积联系起来。这是因为非线性响应来源于物质内部电子或分子所受势场的非简谐修正,而这部分贡献只有在强光场作用下才会变得明显。并且为了得到可观的非线性效应,往往需要较长的传输距离,使得所需的非线性材料体积比较大,如厚度为几毫米的倍频晶体[如周期极化钽酸锂(PPLN)]到长度达几公里的光纤器件。

为了适应未来纳米集成光学的发展与应用,迫切需要发展纳米尺度的弱光非线性光学技术,这包括了两方面的挑战:一方面需要在较低的光强水平下使得非线性效应得以产生,另一方面需要将非线性发生的空间区域限制在纳米尺度内。在弱光非线性方面,人们已经取得了一系列突破性成果,在光折变介质^[1]、电磁感应透明介质^[2-3]以及光子晶体^[4]等诸多介质体系中,通过量子输运、量子相干及慢光等效应,非线性光学效应可在毫瓦量级甚至在单光子水平的弱光条件下产生。而将非线性压缩在纳米空间尺度内发生,首先需要面临的是突破衍射极限的电磁能量空间局域,这在过去的光学概念里是很难实现的,然而近十余年快速发展的等离子体激元光子学为电磁能量的纳米局域提供了解决途径。

当电磁波照射在金属表面并满足相位匹配条件时,光波会同导体内自由电子气相耦合形成表面等离子体激元,在垂直于界面的方向上,电磁场强度按照指数衰减,能量主要束缚于导体-介质界面衍射极限以下亚波长的尺度内^[5]。这在两方面满足了纳米弱光非线性的要求。首先是空间局域性,由于电磁场能量仅仅存在于材料表面亚波长的空间范围内,使得非线性光学效应只能在该区域内发生。同时这种纳米场局域也提高了电磁能量密度,这在一定程度上增强了非线性效应的幅度,同时降低了激发非线性效应所需要的入射光强。另外表面等离子体激元的激发提高了电磁能量与材料的耦合效率,使得原本由于金属高反射率而损失的电磁能可耦合并束缚于金属表面纳米尺度的空间内,进一步增加了表面区域的电场场强。这些都为纳米弱光非线性效应的发生提供了有利条件。

从20世纪70年代发现表面增强拉曼效应^[6]至今,人们已经在多个体系中研究了等离子体激元对于非线性的增强作用,如表面等离子体激元波导^[7]、纳米颗粒胶体系统^[8-9]、金属超材料^[10-13]等,并且已经取得丰硕的成果。近期发表的综述性文献对于该领域的发展已经进行了详尽的介绍^[14-15],本文将不再赘述,而着重结合近年来我们在金属超材料中进行的表面等离子体激元场增强非线性,特别是以三阶非线性吸收^[16-17]与非线性旋光效应^[18]的研究为例详细介绍等离子体激元共振在实现弱光非线性方面所具有的潜力与优势。

2 等离子体激元的非线性效应增强机理

为了理解表面等离子体激元对于非线性效应的增强作用,首先从金属纳米粒子表面电磁场增强效应开始讨论。假设有一半径为 a 的导体小球,介电常数为 ϵ_m ,其周围为各向同性、无损耗且介电常数为 ϵ_d 的介质,球心位置为原点,外界存在电场 $\mathbf{E} = E_0 \mathbf{z}$,此时对应于垂直于 z 方向传输的电磁波,如图1所示。

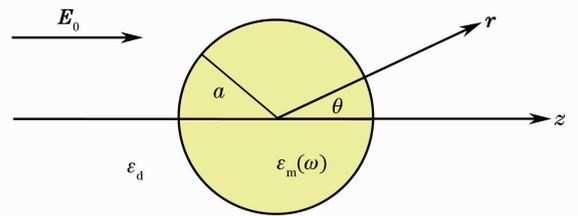


图1 空间中一均匀各向同性半径为 a 的导体小球(介电常数 ϵ_m)处于无损耗介电常数为 ϵ_d 的均匀介质内部,外界电场 E_0 沿 z 方向

Fig.1 A homogeneous metallic sphere placed into a lossless medium with dielectric constant ϵ_d . The electric field E_0 is along the z direction. The radius of the sphere is a and dielectric constant is ϵ_m

电场将引起导体球表面的感应电荷分布,导体内部自由电子将在电场的作用下运动,使得电荷在导体上重新分布,反过来产生新的电场,改变整个系统的电场分布。当 a 远远小于电磁波波长时,系统的电场分布可使用静电场近似加以分析,其电势分布可用拉普拉斯方程 $\nabla^2 \Phi = 0$ 描述,通过 $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$ 便可求得空间中的电场分布,考虑到解的收敛性与电磁场分布需满足的边界条件,在球坐标系下,球内与球外的电场分布可分别表示为^[5,19]

$$\begin{cases} \mathbf{E}_{\text{in}} = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \mathbf{E}_0 \\ \mathbf{E}_{\text{out}} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} E_0 a^3 \frac{1}{r^3} (-2\cos\theta \mathbf{e}_r - \sin\theta \mathbf{e}_\theta) \end{cases}, \quad (1)$$

式中 \mathbf{e}_r 和 \mathbf{e}_θ 分别为球坐标系下沿径向 \mathbf{r} 与极角 θ 方向的单位矢量。理想情况下,当 ϵ_m 严格等于 $-2\epsilon_d$ 时,金属小球与外加电磁场发生剧烈的表面等离子体激元共振,相应的频率即等离子体激元共振频率 ω_r ,此时 \mathbf{E}_{in} 与 \mathbf{E}_{out} 将得到无限倍的增强。而对于实际金属导体而言,损耗是不可避免的, ϵ_m 为有限大小的复数,电场的增强幅度受到 $\text{Im}\{\epsilon_m\} \neq 0$ 的限制,然而当 $\text{Re}\{\epsilon_m(\omega)\} = -2\epsilon_d$ 时, \mathbf{E}_{in} 与 \mathbf{E}_{out} 的强度仍可得到极大的共振增强,此时金属小球内部及距离小球较近的范围内将局域较高的能量,并增强该区域内发生的非线性效应幅度。

有关等离子体激元对三阶非线性光学效应增强的探讨当追溯至 1985 年 Ricard 等^[9] 利用四波混频相位共轭技术对金、银颗粒胶体系统的研究。将尺寸远小于光波波长的金属纳米粒子分散于非线性可忽略不计的溶剂中,并保证金属粒子的体积分数 g 较小,使粒子间的距离大到可忽略它们之间的相互作用。在激光作用下胶体系统中将产生三阶非线性极化强度 $P_{\text{NLS}}^{(3)}$ ^[20]:

$$P_{\text{NLS}}^{(3)} = 3gf_1^2 |f_1|^2 \epsilon_0 \chi_m^{(3)} E_i E_p^* E_b, \quad (2)$$

式中 E_i 、 E_b 和 E_p 为前向抽运光、后向抽运光以及探测光的电场强度, f_1 就是(1)式中的局域场增强因子

$\frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}$, $\chi_m^{(3)}$ 为金属自身的三阶非线性极化率,由此可得胶体系统的有效三阶非线性极化率为

$$\bar{\chi}^{(3)} = 3gf_1^2 |f_1|^2 \chi_m^{(3)}. \quad (3)$$

相比于金属自身而言,当发生等离子体激元共振时,胶体的有效三阶非线性极化率的增强幅度正比于 $|f_1(\omega)|^4$ 。另一方面,四波混频中共轭光的光强与 $|P_{\text{NLS}}^{(3)}|^2$ 成正比,故四波混频效应的增强因子正比于 $|f_1(\omega)|^8$,并且在共振频率 ω_r 处产生极强的共振增强峰。1986 年, Hache 等^[20] 利用简并四波混频技术分别研究了金颗粒悬浊溶液与掺金玻璃(金红宝石玻璃)两种金胶体的非线性特性,由于当时的商用可调谐激光器还不够发达,该实验中通过对皮秒调 Q 锁模 Nd:YAG 输出光进行频率变换得到四个分立波长,用以覆盖金颗粒胶体的等离子线性吸收共振峰,尽管激光波长的覆盖范围有限,但仍观察到在胶体等离子共振峰处出现了明显的非线性响应峰值,证明了表面等离子共振在增强非线性响应过程中的作用。通过改变抽运光与探测光之间的时延对胶体进行时域响应分析,得到其具有皮秒级响应,说明了金属中的非线性主要来自于电子的响应。然而由于当时实验精度不足,无法对于非线性极化率 $\bar{\chi}^{(3)}$ 的频率响应进行可靠的定量研究。

使用以上理论可以对球形颗粒胶体的非线性增强响应进行定量解释与预测。随着加工工艺的提高,人们已经设计出各种具有特殊性质的功能光学材料,对于这些复杂的结构,很难使用解析方法对其进行分析。1998 年, Ma 等^[21] 使用平均场近似理论推导出可以描述由多种材料组成的复合结构的有效三阶非线性极化率:

$$\bar{\chi}^{(3)}(r, \omega) = \frac{\frac{1}{V} \int \chi^{(3)}(r, \omega) |\mathbf{E}_{\text{loc}}|^2 \mathbf{E}_{\text{loc}}^2 dV}{|\mathbf{E}_0|^2 \mathbf{E}_0^2}, \quad (4)$$

式中 \mathbf{E}_0 为外加至系统上的平均电场, \mathbf{E}_{loc} 为系统内部局域场分布, $\chi^{(3)}$ 为系统中随空间分布的三阶非线性极化率。基于该理论,并结合当今先进的数值模拟技术,可以对任何金属纳米结构系统的表面等离子体共振三阶非线性增强效应进行分析。下面将利用该理论介绍等离子体激元对于金超材料三阶非线性吸收效应的调控能力及非线性超材料的应用。

3 等离子体激元增强三阶非线性吸收效应

采用矩形非对称裂环(ASR)的超材料结构设计,这种结构可以形成类 Fano 线型的低辐射损耗暗模式场分布,将能量局域于超材料内部,缩小模式体积,增加模场的能量利用率。该结构可以通过使用聚焦离子束(FIB)刻蚀金膜得到,在这里金属层厚度选择为 50 nm。为了可以通光并消除来自基底的非线性干扰,采用熔石英玻璃作为基底。使用扫描电子显微镜(SEM)对所得结构尺寸进行观察与表征,如图 2(a)所示,超材料的晶格周期为 425 nm,加工线宽为 35 nm,整个超材料阵列的面积为 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 。超材料对于

890 nm的 y 偏振光显示出表面等离子体 Fano 型共振响应[图 2(b)中垂直虚线指示],在 C 形狭缝结构的末端及其转角处纳米量级的空间范围内局域较强的电磁能量,此处超材料内电磁能量局域性最强,电磁场与金原子具有较强的相互作用。

虽然金等良导体不具有如同半导体(或绝缘体)一样的带隙,但其晶格原子之间的化学键杂化,将形成由内层 d 轨道电子满充的价带和由外层 sp 轨道自由电子部分填充的导带,且价带和费米能级之间存在能量隙(ΔE),对于金, $\Delta E=2.4 \text{ eV}^{[22]}$ 。在能量大于 ΔE 的短波光光子激励下,价带电子可通过跃迁越过费米能级进入导带,而对于长波光光子,单光子能量不足以产生直接带间跃迁,但当光强比较高时,可以发生非共振双光子吸收,即两个光子借助一个虚能级同时被金属原子吸收将电子由价带激发至导带中^[16]。接下来将着重介绍等离子体激元对于这一双光子吸收非线性过程的影响与调控作用。

使用飞秒激光激发样品,利用开孔 z 扫描方法研究超材料在 800~1000 nm 光谱范围内的双光子吸收非线性响应,通过对 z 扫描结果的数值拟合可得到材料的非线性吸收系数 β ,其与三阶非线性极化率的关系为

$$\beta\left(\frac{\text{m}}{\text{W}}\right) = \frac{\omega}{\epsilon_0 n_0^2 c^2} \text{Im}\{\chi^{(3)}\} \left(\frac{\text{m}^2}{V^2}\right), \quad (5)$$

式中 n_0 为物质折射率。考虑到金属的三阶非线性主要由其虚部决定,即 $\text{Im}\{\chi_m^{(3)}\} \gg \text{Re}\{\chi_m^{(3)}\}$,则(5)式可表述为

$$\bar{\beta} = \beta \frac{n^2}{\bar{n}^2} \text{Re}\left\{\frac{\int \mathbf{E}_{\text{loc}}^2 |\mathbf{E}_{\text{loc}}|^2 dV}{\int \mathbf{E}_0^2 |\mathbf{E}_0|^2 dV}\right\} = L\beta. \quad (6)$$

(6)式表明超材料有效非线性吸收系数 $\bar{\beta}$ 同金本身 β 之间的关系,式中 L 称为非线性增强因子,可见其同超材料内局域场分布 \mathbf{E}_{loc} 具有密切的关系。

将超材料与无结构金膜的结果进行对比,如图 2(c)所示。无结构金膜的双光子吸收系数 β 在 800~1000 nm 范围内单调递减,然而具有纳米结构的超材料的非线性吸收系数 $\bar{\beta}$ 在等离子体共振吸收峰附近得到明显增强,且在 890 nm 的等离子体共振波长处,非线性增强达到最大的 300 倍[如图 2(c)所示],对应于 $\bar{\beta}=7.7 \times 10^{-6} \text{ m/W}$,这比传统的非线性介质 CS_2 大 7 个数量级。非线性系数增强因子 L 的峰位与等离子体共振吸收峰位的吻合,证明了超材料表面等离子体激元局域场共振与非线性响应增强所具有的对对应关系。值得注意的是在波长 920~980 nm 范围内, $L < 0$,对应于增强吸收转化为饱和吸收效应,此时有效非线性吸收系数 $\bar{\beta} < 0$,即非线性效应的符号发生了反转。在 930 nm 处,饱和吸收效应最强,相应的 $\bar{\beta} = -9.0 \times 10^{-7} \text{ m/W}$ 。在 920 nm 附近, $\bar{\beta}$ 穿过零点,此时超材料不再表现出任何非线性吸收效应,即非线性效应受到了压制。综上,利用等离子体激元共振,非线性

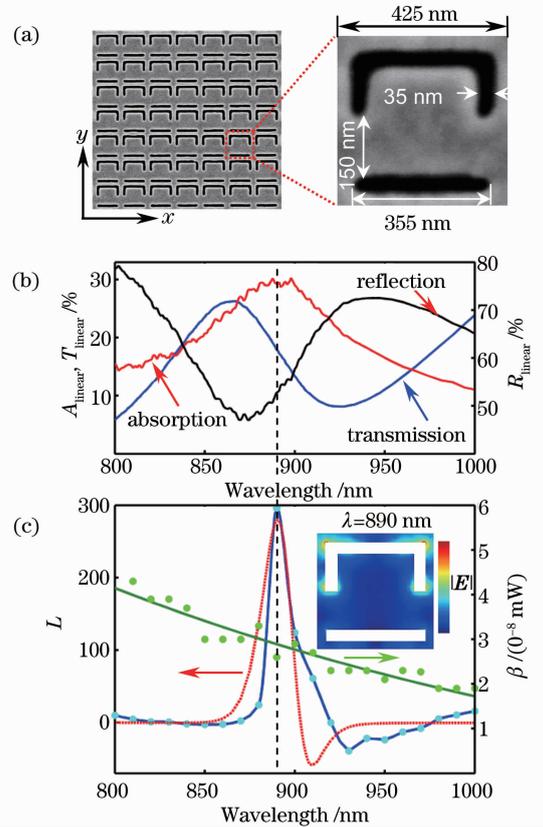


图 2 非对称裂环非线性超材料。(a) 非对称裂环非线性超材料 SEM 图片及其几何结构尺寸;(b) 超材料在 y 偏振入射光下的线性透射、反射和吸收谱。样品在 890 nm 处具有等离子共振吸收峰;(c) 无结构金膜非线性吸收系数 β 色散特性(绿色数据),绿色直线为拟合指示线。实验测量与数值模拟得到的非线性增强因子 L 如蓝线与红线所示。插图为非对称裂环非线性超材料在 890 nm 处的电场强度分布

Fig. 2 ASR nonlinear metamaterial. (a) SEM image of the metamaterial and the detail of a single meta-molecule; (b) linear absorption, transmission, and reflection spectra of the metamaterial showing a plasmonic resonance at 890 nm. Light is polarized in the y direction. (c) the planar gold film experimentally measured two-photon absorption coefficient β (green data dots) and its eyeguiding line (green solid line). The experimentally measured and theoretically evaluated nonlinearity enhancement factor L are shown in blue and red, respectively. The inset shows a numerically simulated map of the electric field magnitude inside a meta-molecule at a wavelength of 890 nm

性效应系数可得到极大增加,使得激发非线性效应所需要的入射光强得到极大的降低,实现弱光条件下的非线性效应。同时在等离子体激元场的作用下,可以实现对于材料非线性响应的调控,这包括对于效应幅度的压制,甚至符号的反转。

实际上,超材料非线性效应所表现出的以上特点可以使用上述微纳系统有效非线性理论进行很好的解释。利用(6)式对超材料的非线性增强因子 L 进行数值模拟,结果如图 2(c)中红线所示,其同实验曲线具有相同的趋势与特点,这也从另一方面证明了等离子体激元局域场在调控超材料非线性效应中所起的重要作用,同时说明了微纳复合系统的非线性效应可以使用上述有效非线性理论加以解释与预测。

以上介绍的等离子体共振场增强非线性超材料具有广泛的应用潜力,如可作为限光器保护探测器免受由高能激光所带来的损坏^[13],如图 3 所示,在 890 nm 时,样品透射功率在入射功率达到 5 mW 时即饱和,不再随入射功率提高而变化。并且在 7 mW 入射功率下,超材料表现出 53% 的调制深度,使其在实现全光调制器方面具有极高的潜在价值。同时在饱和和吸收波段,如 930 nm,超材料可应用于实现激光可饱和吸收体以及激光锁模。

4 等离子体激元增强非线性旋光效应

以上所讨论的三阶非线性吸收效应主要是针对激光在超材料中传输时引起材料吸收系数的变化,从而实现光束强度特性的调控。对于光波另一重要参数——偏振,同样可以实现非线性调控。其实早在 1950 年 Vavilov^[23] 就已经预言“在损耗介质中,应当不仅仅观察到吸收的非线性。……一般地,对光强的依赖性,即(光波性质的演变)不再服从(线性)叠加原理,亦应从物质的诸如双折射、二向色性以及旋光等效应中得到观测”。下面将对等离子体激元增强非线性旋光效应(NOA)并实现巨非线性旋光超材料进行介绍。

众所周知,分子或晶格结构具有手性对称性的物质将表现出自然旋光效应(OA),其分为圆双折射性和圆二向色性。圆双折射性源于左、右旋圆偏振波的折射率差异,将使得电磁波的偏振平面转动 $\Delta\Phi$ 。圆二向色性源于左、右旋圆偏振波的吸收率不同,将使电磁波的椭圆角 ζ 改变。当物质损耗不可忽略时,以上两种效应一般同时发生,使得线偏振电磁波变为主轴偏离原偏振方向 $\Delta\Phi$ 的椭圆偏振波,椭圆角为 ζ ,各角定义如图 4(a)所示。

从机理上讲,旋光效应的起因可解释为物质对于电磁波的非局域响应,即某一点的电磁响应不仅仅依赖于该点的局域电磁场强,还将受到该点附近的场分布(比如旋度)的影响,如下式中 \wp 参数所描述^[24]:

$$P_i(\omega, \mathbf{r}) = \epsilon_0 \{ [\epsilon_{ij}(\omega) - \delta_{ij}] + \wp_{ijz}^{(1)}(\omega) \nabla_z \} E_j(\omega, \mathbf{r}). \quad (7)$$

Akhmanov 等^[25] 与 Atkins 等^[26] 分别使用经典电磁理论与量子理论从理论上描述了电磁波在具有非线性的旋光晶体中的传输特性并将之命名为“非线性旋光效应”。非线性旋光效应发生时,介质的介电响应可以使用下式来表示:

$$P_i(\omega, \mathbf{r}) = P_i^{(1)}(\omega, \mathbf{r}) + P_i^{(3)}(\omega, \mathbf{r}) = \epsilon_0 \{ [\epsilon_{ij}(\omega) - \delta_{ij}] + \wp_{ijz}^{(1)}(\omega) \nabla_z \} E_j + \epsilon_0 [\chi_{ijkl}^{(3)} + \wp_{ijklz}^{(3)}(\omega) \nabla_z] E_j E_k E_l^*. \quad (8)$$

除介质的三阶非线性响应 $\chi^{(3)}$ 外,介质的非局域响应也将显示出非线性 $\wp^{(3)}$ 。

物质的众多光学性质同其对称性及内部电子结构分布有着密切的联系,非线性旋光效应作为一种基本

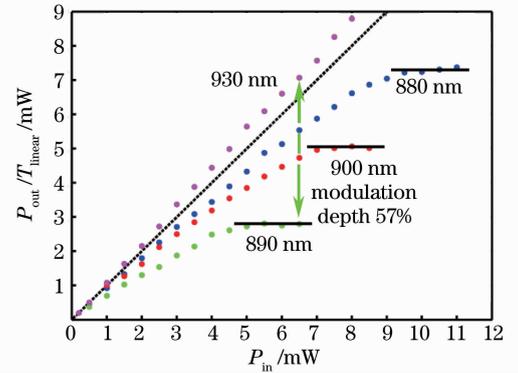


图 3 超材料的限光与饱和和吸收性质。图中数据点由将不同波长下的透射功率相对于其线性透射率归一化得到,虚线对应于线性透射的情况。880 nm、890 nm 与 900 nm 对应于限光效应,而 930 nm 处超材料表现出饱和和吸收(或漂白)性质

Fig. 3 Optical limiting and absorption saturation. Average power of light transmitted through the nanostructure P_{out} against the average incident power P_{in} with the former normalized by the linear transmission. The dashed line corresponds to a linear response; curves plotted for wavelengths of 880 nm, 890 nm, and 900 nm show regimes of optical limiting; the curve for 930 nm shows the regime of absorption saturation (bleaching)

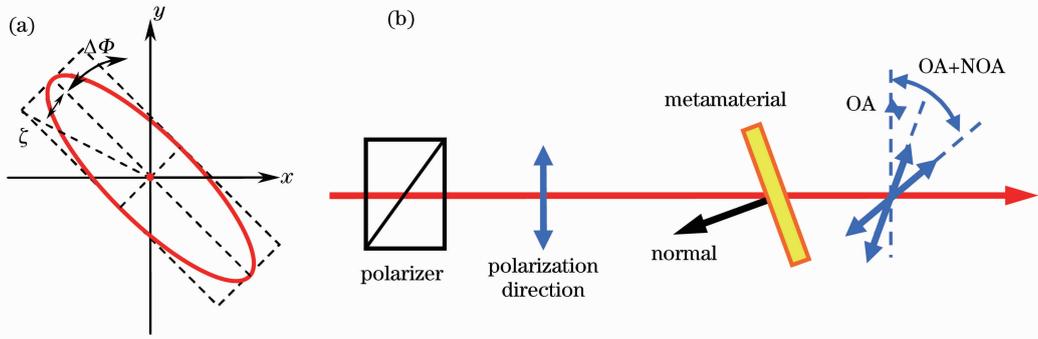


图 4 (a) 光波偏振态的定义；(b) 超材料非线性旋光效应测量简图

Fig. 4 (a) Definition of the polarization state of an electromagnetic wave; (b) scheme of setup for measuring the nonlinear optical activity from metamaterial

光学效应, 在实现对于物质对称性、晶格结构及能带结构的激光检测中有着重要意义。同时, 由于电磁波的偏振态与光子的角动量相关, 旋光效应的非线性光学控制对于光通信领域, 特别是量子通信, 有着极其重要的应用价值。然而在天然物质中^[27-31], 非线性旋光效应的幅度往往非常小, 比如 LiIO_3 的非线性旋光率(单位厚度样品在单位入射光强下的非线性偏振旋转角)仅为 $\Delta G/I = 10^{-11} (\text{°}) \cdot \text{cm}/\text{W}$, 即在峰值光强 $I = 100 \text{ MW}/\text{cm}^2$ 下, 1 cm 晶体仅仅能引起 0.001° 的偏振面改变^[27]。这一微小改变量对于准确测量是一个极大的挑战, 很大程度上阻碍了其在实际中的应用。等离子体激元场的电磁能量局域与放大性质可为增强非线性旋光效应的幅度提供一种途径。

实际上, 上述的非对称裂环超材料也是一种优秀的旋光材料, 由于其几何结构缺乏二维旋转对称性, 当电磁波斜向入射时, 该超材料将显现出外手性旋光效应。更多有关外手性旋光的介绍可以参考文献^[32-33], 这里不再介绍。

以下以 y 线偏振入射波为例解释非对称裂环超材料中外手性旋光效应的起因。在电磁波的激励下, 超材料表面激发出表面等离子体激元, 并在其中产生电偶极矩 \mathbf{d} 与磁偶极矩 \mathbf{m} 。当超材料没有发生旋转操作、光波正向入射时, 超材料原胞的内部场分布如图 5(a) 所示, 其中色彩表示电场强度, 电场的瞬态方向如红色箭头所示, 可见电场关于 y 方向成对称分布, 且合电场在 x 方向的分量被抵消, 偏振保持在 y 方向。原胞总

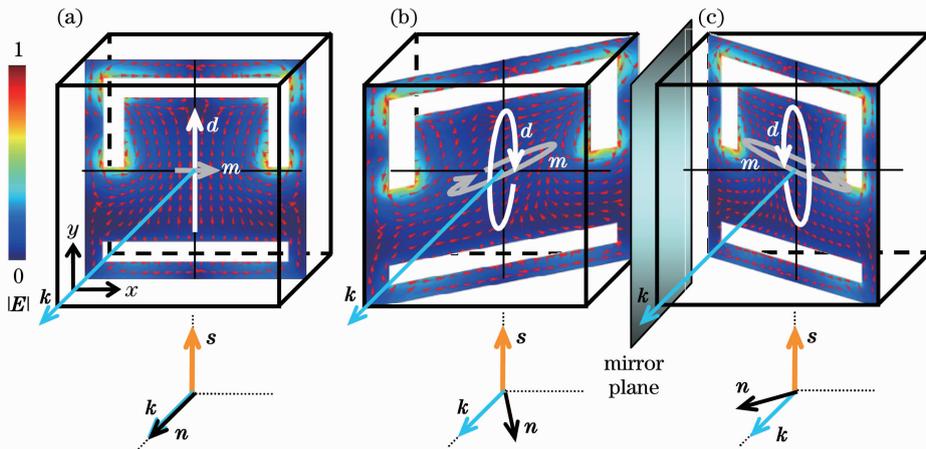


图 5 超材料外手性旋光微观机理。(a) y 偏振光正入射至超材料, 激发出线性正交电偶极矩 \mathbf{d} 与磁偶极矩 \mathbf{m} , 不改变光波偏振态; (b) y 偏振光斜入射至超材料, 激发出椭圆非正交电偶极矩 \mathbf{d} 与磁偶极矩 \mathbf{m} , 出射光波将变为椭圆偏振态; (c) 超材料向相反方向旋转, 其对于出射光波偏振态的作用也相反

Fig. 5 Mechanism of extrinsic optical activity of metamaterial. (a) Excitation with y -polarized light at normal incidence, the unit cell's total electric dipole \mathbf{d} and magnetic dipole \mathbf{m} in perpendicular directions. No polarization change is observed in this case; (b) with oblique incidence, the traces of vectors \mathbf{d} and \mathbf{m} are ellipses with main axes that are not perpendicular to each other. The scattered wave's polarization is now different from that of the incident wave; (c) Mirror-symmetric of (b), showing optical activity equal in amplitude but opposite in sign

电偶极矩 \mathbf{d} 和磁偶极矩 \mathbf{m} 如图中白色箭头和灰色箭头所示。在正入射下, \mathbf{d} 与 \mathbf{m} 正交, 磁偶极矩在电偶极矩方向上投影为 0, 且 \mathbf{d} 方向同入射光偏振方向相同, 此时超材料将不改变电磁波的偏振态。将超材料围绕 y 轴旋转一定角度后[如图 5(b)中为 20°], 超材料内的电场分布将出现非对称性, 合电场在 x 方向的分量无法被抵消, 其总电偶极矩 \mathbf{d} 和磁偶极矩 \mathbf{m} 不再正交, 且均为椭圆偏振, 磁偶极矩在电偶极矩方向上投影不再为 0, 此时将产生旋光效应, 出射光的偏振平面将发生旋转 $\Delta\Phi$, 同时出射波为椭圆偏振。当超材料向反方向旋转时[如图 5(c)所示], 偏振平面旋转方向将相反 ($-\Delta\Phi$), 并且出射椭圆偏光的旋向亦相反。

值得注意的是, 由于超材料结构沿 x, y 方向具有不同的对称性, 将表现出一定的双折射特性, 出现不同线偏振光的折射率差异与吸收二向色性。前者将改变光波椭圆偏度, 而后者将使得入射光波倾向于沿着损耗较小的方向偏振。故电磁波通过超材料后, 其偏振方向的旋转 $\Delta\Phi$ 包含圆偏振双折射 α_g 和线偏振二向色性 β_L 的贡献。而椭圆角 ζ 的改变同时受到圆偏振二向色性 η_g 和线偏振双折射 φ_L 的影响。考虑到旋光效应对偏振的作用应与入射偏振的取向无关, 而由各向异性引起的偏振改变依赖于入射偏振极角 Φ_m , 将引起 $\Delta\Phi$ 与 ζ 中依赖于 Φ_m 的调制且周期为 180° 。可以通过对 $\Delta\Phi(\Phi_m)$ 和 $\zeta(\Phi_m)$ 傅里叶变换的直流成分分别得到来自旋光效应的贡献 α_g 和 η_g 。

超材料低光强激光下的线性旋光性质如图 6 中蓝线所示。图 6(a)和(b)分别描述了超材料在 $930\sim 954$ nm 范围内对入射偏振面的旋转与对椭圆角的改变。其在 942 nm 处具有最大的 α_g (31.3°), 这可解释为由于此时超材料处于等离子体共振, 局域于超材料内部的电磁能, 将产生与外电磁场的最强耦合, 对入射电场性质的影响也最大, 造成最大的偏振角旋转。考虑到超材料在光波传播方向上的厚度为 53 nm, 则 942 nm 处超材料旋光率 $G=5.9\times 10^5$ ($^\circ$)/mm, 为 LiIO_3 晶体的 3000 倍。而 η_g 在测量的光谱范围内呈现单调递减, 表现出与 α_g 不同的性质。

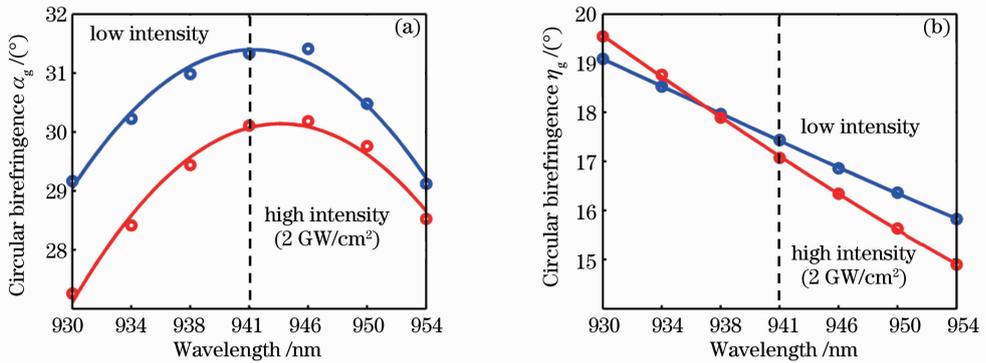


图 6 超材料在低光强(蓝色曲线)与高光强(红色曲线)下旋光效应的色散特性。(a)圆双折射;(b)圆二向色性

Fig. 6 Optical activity dispersion property in terms of (a) circular birefringence (polarization rotation) and (b) circular dichroism (ellipticity angle) at low (blue) and high (red) light intensity levels, respectively

当入射光强增加时, 超材料的外手性旋光效应表现出非线性。如图 6 中给出了激光峰值光强提升为 2 GW/cm² 时的结果(红色曲线所示), 相比于线性旋光角, 在整个光谱范围内, 旋光角 α_g 在高光强下减小。而对于椭圆角, 在长波范围 η_g 随着光强增大而减小, 而在短波部分则表现出相反的效应, 在 937 nm 附近, 差别为 0。

为了定量地对超材料的非线性旋光效应与其他天然材料进行比较, 选择偏振极角线性旋转最强的 942 nm 表面等离子体激元共振波长, 并进行非线性旋光效应的功率依赖性研究, 结果如图 7 所示。随着光强的提高, α_g 与 η_g 分别减小了 1.0° 与 0.5° 。如果考虑到超材料沿光束传输方向的厚度与其 50% 的反射率 R , 其非线性旋光率 $\Delta G/I = \Delta\alpha_g/[tI(1-R)] = 3\times 10^{-4}$ ($^\circ$)cm/W, 比 LiIO_3 晶体强 3×10^7 倍。

可见, 利用等离子体激元的电磁场增强效应, 非线性旋光效应幅度可以得到极大提高, 降低了该效应所需的光强以及苛刻的测量要求, 为这一基础光学现象在光控隔离器、调制器、量子信息编码等领域中的实际应用提供了一种新的解决途径。

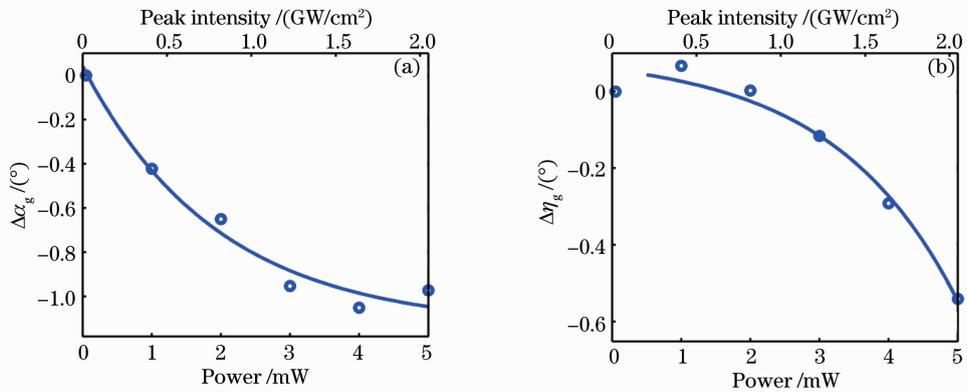


图7 超材料在共振波长 942 nm 处旋光效应的功率依赖性。(a)圆双折射；(b)圆二向色性

Fig. 7 Power-dependent changes of the metamaterial's (a) circular birefringence and (b) circular dichroism for the resonance wavelength of 942 nm

5 结束语

由于纳米弱光非线性效应本身所具有的高集成度、功耗低等特点,使其在实现纳米尺度下光控光以及光子学功能器件的研发等方面有重要的应用价值,对于信息、能源和国家安全等方面具有重要的现实意义。金属表面等离子体激元的局域场增强效应,使光场能量被局域于亚波长微纳米尺度的体积之内,极大地增强了光与物质之间的相互作用,使体系非线性效应得到增强,极大地降低了非线性发生所需要的入射光强,为纳米弱光非线性技术的发展提供了一条途径。可以预见,随着纳米光学与光子学的发展,将会有更多新型纳米弱光非线性材料、效应、光调控原理和技术出现,这将进一步推动非线性光学器件的研发与进步,并更多地影响着未来科技走向。

参 考 文 献

- 1 P Gunter, J-P Huignard. Photorefractive Materials and Their Applications I: Fundamental Phenomena [M]. Berlin: Springer, 1988.
- 2 S Harris, J Field, A Imanoglu. Nonlinear optical processes using electromagnetically induced transparency [J]. Phys Rev Lett, 1990, 64(10): 1107-1110.
- 3 S E Harris. Electromagnetically induced transparency [J]. Phys Today, 1997, 50(7): 36-42.
- 4 B Corcoran, C Monat, C Grillet, *et al.*. Green light emission in silicon through slow-light enhanced third-harmonic generation in photonic-crystal waveguides [J]. Nature Photon, 2009, 3(4): 206-210.
- 5 S A Maier. Plasmonics: Fundamentals and Applications [M]. Berlin: Springer, 2007.
- 6 M Fleischmann, P J Hendra, A J Mcquillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. Chem Phys Lett, 1974, 26(2): 163-166.
- 7 K Macdonald, Z Sámson, M Stockman, *et al.*. Ultrafast active plasmonics [J]. Nature Photon, 2008, 3(1): 55-58.
- 8 C K Chen, T F Heinz, D Ricard, *et al.*. Surface-enhanced second-harmonic generation and Raman scattering [J]. Phys Rev B, 1983, 27(4): 1965-1979.
- 9 D Ricard, P Roussignol, C Flytzanis. Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids [J]. Opt Lett, 1985, 10(10): 511-513.
- 10 D Cho, W Wu, E Ponzovskaya, *et al.*. Ultrafast modulation of optical metamaterials [J]. Opt Express, 2009, 17(20): 17652-17657.
- 11 K M Dani, Z Ku, P C Upadhyya, *et al.*. Subpicosecond optical switching with a negative index metamaterial [J]. Nano Lett, 2009, 9(10): 3565-3569.
- 12 G Wurtz, R Pollard, W Hendren, *et al.*. Designed ultrafast optical nonlinearity in a plasmonic nanorod metamaterial enhanced by nonlocality [J]. Nature Nano, 2011, 6(2): 107-111.
- 13 S Tang, D J Cho, H Xu, *et al.*. Nonlinear responses in optical metamaterials: theory and experiment [J]. Opt Express, 2011, 19(19): 18283-18293.

- 14 M Kauranen, A V Zayats. Nonlinear plasmonics [J]. *Nature Photon*, 2012, 6(11): 737–748.
- 15 N I Zheludev, Y S Kivshar. From metamaterials to metadevices [J]. *Nature Mater*, 2012, 11(11): 917–924.
- 16 M Ren, B Jia, J-Y Ou, *et al.*. Nanostructured plasmonic medium for terahertz bandwidth all-optical switching [J]. *Adv Mater*, 2011, 23(46): 5540–5544.
- 17 M Ren, J Y Ou, B Jia, *et al.*. Functional photonic metamaterials [C]. *Proceedings of the Photonics Conference (PHO)*, 2011.
- 18 M Ren, E Plum, J Xu, *et al.*. Giant nonlinear optical activity in a plasmonic metamaterial [J]. *Nature Commun*, 2012, 3(5): 833.
- 19 J D Jackson. *Classical Electrodynamics* [M]. New York: Wiley, 1965.
- 20 F Hache, D Ricard, C Flytzanis. Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects [J]. *J Opt Soc Am B*, 1986, 3(12): 1647–1655.
- 21 H Ma, R Xiao, P Sheng. Third-order optical nonlinearity enhancement through composite microstructures [J]. *J Opt Soc Am B*, 1998, 15(3): 1022–1029.
- 22 N E Christensen, B O Seraphin. Relativistic band calculation and the optical properties of gold [J]. *Phys Rev B*, 1971, 4(10): 3321–3344.
- 23 S Vavilov. *The Microstructure of Light* [M]. Moscow: Izd Akad Nauk SSSR, 1950. 383–544.
- 24 Y P Svirko, N Zheludev. *Polarization of Light in Nonlinear Optics* [M]. New York: Wiley, 1998.
- 25 S Akhmanov, V Zharikov. Nonlinear optics of gyrotropic media [J]. *JETP Lett*, 1967, 6(5): 137–140.
- 26 P Atkins, L Barron. Quantum field theory of optical birefringence phenomena. I. Linear and nonlinear optical rotation [J]. *Proc R Soc Lond A*, 1968, 304(1478): 303–317.
- 27 S Akhmanov, B Zhdanov, N Zheludev, *et al.*. Nonlinear optical activity in crystals [J]. *JETP Lett*, 1979, 29(5): 264–267.
- 28 R Cameron, G C Tabisz. Observation of two-photon optical rotation by molecules [J]. *Mol Phys*, 1997, 90(2): 159–164.
- 29 P Markowicz, M Samoc, J Cerne, *et al.*. Modified Z-scan techniques for investigations of nonlinear chiroptical effects [J]. *Opt Express*, 2004, 12(21): 5209–5214.
- 30 H Mesnil, F Hache. Experimental evidence of third-order nonlinear dichroism in a liquid of chiral molecules [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(20): 4257–4260.
- 31 H Mesnil, M Schanne-Klein, F Hache, *et al.*. Experimental observation of nonlinear circular dichroism in a pump-probe experiment [J]. *Chem Phys Lett*, 2001, 338(4-6): 269–276.
- 32 E Plum, V Fedotov, N Zheludev. Extrinsic electromagnetic chirality in metamaterials [J]. *J Opt A*, 2009, 11(7): 074009.
- 33 E Plum, X X Liu, V A Fedotov, *et al.*. Metamaterials: optical activity without chirality [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(11): 113902