

# 表面等离子激元波的光学 二次谐波效应及应用\*

## II. 表面吸附分子的非线性效应的研究

陈 湛 陈 巍 王文澄 郑家骝 章志鸣  
(复旦大学物理系)

### 提 要

在表面等离子激元波 (SPW) 激发条件下, 研究了吸附 L-B 单分子膜层的银表面反射二次谐波 (SHG) 的增强效应, 理论分析与实验结果一致, 并估算出吸附的单个花生酸分子的非线性系数为  $0.32E-29$  esu。

### 一、前 言

随着微电子学及微光学器件的发展, 对 L-B (Langmuir-Blodgett) 单分子膜的研究又掀起一个高潮。这种只有几十埃厚的单分子膜的线性光学现象已曾作了深入研究<sup>[1]</sup>, 并可测得其复介电常数。但这种膜的非线性特性至今尚未深入讨论。另一方面, 在 SPW 激发时, 金属表面电磁场会大大增强这一事实已为人们熟知, 对 SPW 激发时二次谐波信号的增强效应也作了广泛的理论研究<sup>[2]</sup>和实验探讨<sup>[3]</sup>, 搞清了金属膜及与金属接壤的非线性介质对二次谐波信号的影响。鉴于上述情况, 利用 SPW 激发时二次谐波信号增强的现象来研究 L-B 单分子膜的非线性现象是可行的。本文报道的工作就是这方面的一个尝试。文中测量了吸附在金属表面正二十酸单分子沿长链方向的二阶非线性系数, 首次利用 SPW 解决了单个分子非线性系数的测量。

### 二、理论分析

长链分子在外场作用下, 沿链方向的非线性极化应明显大于垂直链方向, 如果让长链分子同向紧密排列在一起, 就应观察到较强的谐波信号。用 L-B 方法可以使长链有机分子紧密平行地排列在一起, 形成单分子层, 这种分子层中分子的亲水端处在同一端面, 而斥水端处于另一端面。如果每个分子受外场作用而产生极化, 则每层分子极化的取向是一致的, 显示出较强的非线性。而在垂直长链方向, 由于分子均匀地紧密排列, 则显示出各向同性。因此, 这种分子层的总体效果是每一层分子在垂直表面方向有较强的非线性。在第一层上再制备第二层时, 第二层分子的取向与第一层相反。极化互相抵消, 所以奇数层正二十酸分子

收稿日期: 1985年3月19日; 收到修改稿日期: 1985年4月30日

\* 本工作得到中国科学院科学基金会资助。

层应显示非线性特征,而偶数层时,应明显减小。比较银表面及吸附单层和二层分子的表面产生的反射二次谐波信号,就可以得到这种分子的非线性信息。

图 1(a)所示的样品为 Kretschmann-ATR(Attenuated Total Reflection)结构,介质 1 是棱镜,其基频折射率为  $n_1$ ,二次谐波折射率为  $N_1$ ,2 对应于银膜,它的厚度为  $d_2$ ,介电常数为  $\epsilon_2 = \epsilon'_2 + i\epsilon''_2$ ,介质 3 对应于有机单分子层,这里是花生酸(即正二十酸)分子层,它的厚度为  $d_3$ ,复介电常数为  $\epsilon_3 = \epsilon'_3 + i\epsilon''_3$ ,其长链方向的非线性系数为  $d_{33}$ 。介质 4 为空气。 $p$ -偏振的光束入射到棱镜-银膜界面,其场强为  $E^+(0, \omega)$ 。反射的二次谐波在棱镜中  $z=0$  处为  $E_1^-(0, 2\omega)$ 。一定入射角时,在银膜花生酸分子层界面处可激发 SPW,从而使反射的二次谐波增强。正如 Rudnick<sup>[4]</sup>和 Sipe<sup>[5]</sup>分析的那样,这个二次谐波信号是由金属膜的体效应及银膜两个表面处表面电流层的非线性作用而产生,表面电流的非线性辐射对应于表面外几埃范围内真空中偶极层辐射的结果。这两个偶极层的层厚在宏观上几乎为零,在图 1(b)中以  $2'$ ,  $2''$  表示,在此极化层中各光学常数为真空中光学常数。此外花生酸分子层的非线性作用也对二次谐波信号作出贡献。

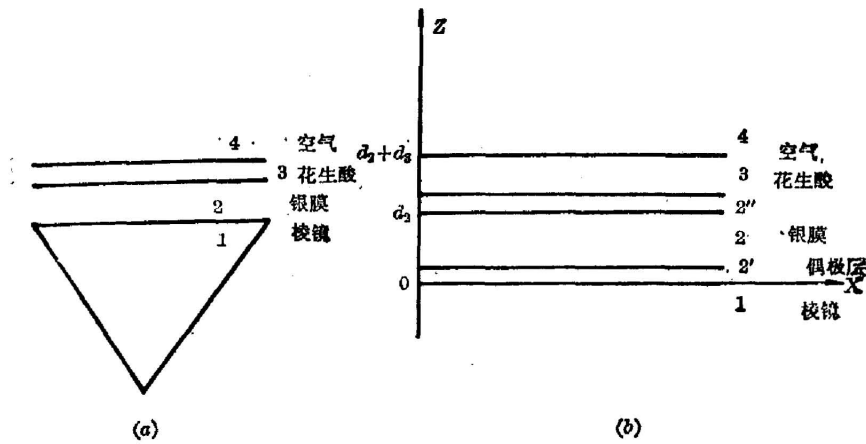


图 1 实验及理论分析的样品结构

Fig. 1 Kretschmann's configuration for experiment and theoretical analysis

定义  $R$  为基频向反射二次谐波信号的转换因子,则有

$$I(2\omega) = RI^2(\omega),$$

$$R = \frac{2\pi}{c} \frac{N_1}{n^2} (R_2 + R_{2'} + R_{2''} + R_3)^2,$$

式中  $R_2$ 、 $R_{2'}$ 、 $R_{2''}$ 、 $R_3$  分别为金属体,  $z=0$  及  $z=d_2$  处两个极化层和花生酸分子层对二次谐波信号贡献的因子。在图 1(b)所示的样品结构中,基频电场分布为

$$\left. \begin{aligned} E_2(z, \omega) &= E_2^+(z, \omega) + E_2^-(z, \omega) = \alpha_2 \exp(ik_{2z}z) P_2^+ + \beta_2 \exp(-ik_{2z}z) P_2^-, \\ \alpha_2 &= t_{12} M_1 [r_{43} r_{32} \exp(2ik_{3z}d_3) + 1] E_1^+(0, \omega), \\ \beta_2 &= -t_{12} M_1 [r_{43} \exp(2ik_{3z}d_3 + 2ik_{2z}d_2) + r_{32} \exp(2ik_{2z}d_2)] E_1^+(0, \omega), \\ M_1 &= \{1 + r_{21} r_{43} \exp[2i(k_{3z}d_3 + k_{2z}d_2)] + r_{21} r_{32} \exp(2ik_{2z}d_2) \\ &\quad + r_{43} r_{32} \exp(2ik_{3z}d_3)\}^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E}_3(z, \omega) &= \mathbf{E}_3^+(z, \omega) + \mathbf{E}_3^-(z, \omega) = \alpha_3 \exp(ik_{3z}z) \mathbf{P}_3^+ + \beta \exp(-ik_{3z}z) \mathbf{P}_3^-, \\ \left. \begin{aligned} \alpha_3 \\ \beta_3 \end{aligned} \right\} &= \frac{1}{t_{32}} \left\{ \exp[\mp i(k_{3z}d_2 \mp k_{2z}d_2)] E_2^{\pm}(d_2, \omega) \right. \\ &\quad \left. + r_{32} \exp[\mp i(k_{3z}d_2 \pm k_{2z}d_2)] E_2^{\mp}(d_2, \omega) \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $r_{ij}$ ,  $t_{ij}$  为基频信号的非涅耳反射及透射系数。利用金属体内非线性极化表达式

$$\mathbf{P}^{NL}(z) = -\frac{e}{8m\omega^2} \frac{\epsilon_2 - 1}{4\pi} \nabla[\mathbf{E}_2(z, \omega) \cdot \mathbf{E}_2(z, \omega)], \quad (3)$$

就可以求出  $R_2$ 。而  $R_{2'}$ ,  $R_{2''}$  则可以由表面极化层的偶极矩密度  $Q^*$ ,  $Q^s$  来求

$$\left. \begin{aligned} Q^*(z) &= \mp \frac{eb}{2m\omega^2} \frac{\epsilon_2 - 1}{4\pi} E_2^*(z, \omega) E_2^*(z, \omega), \\ Q^s(z) &= \mp \frac{ea}{4m\omega^2} \frac{\epsilon_2 - 1}{4\pi} [E_2^*(z, \omega)]^2, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中  $m$ ,  $e$  为电子质量及电量,  $a$ ,  $b$  为两个唯象参数, 本文中取  $a = +2$ ,  $b = -1$ ,  $\omega$  为入射光频率。当  $z$  轴与金属指向介质的法线同向时, (4) 式取负, 反之取正。对于 (3)、(4) 式表示的极化源项, 借助于格林函数就能求出波动方程的特解\*

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E}(z, 2\omega) &= \int \vec{G}(z-z') \mathbf{P}^{NL}(z') dz' = \vec{G}(z-z') \cdot \theta(z') \delta(z-z'), \\ \vec{G}(z-z') &= 2\pi i \left( \frac{2\omega}{c} \right)^2 K_{iz}^{-1} \{ (\mathbf{S}\mathbf{S} - \mathbf{P}_i^+ \mathbf{P}_i^-) \exp[iK_{iz}(z-z')] \theta(z-z') \\ &\quad + (\mathbf{S}\mathbf{S} + \mathbf{P}_i^- \mathbf{P}_i^+) \exp[-iK_{iz}(z-z')] \theta(z-z') \}, \\ \mathbf{S} &= \mathbf{K} \times \mathbf{z}, \quad \frac{d\theta(z)}{dz} = \delta(z), \\ \mathbf{P}_i^{\pm} &= (K_{iz}/K_i) \mathbf{z} \mp (K_{iz}/K_i) \boldsymbol{\alpha}, \\ K_{iz}^2 &= K_i^2 - K_z^2, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中  $\theta(z)$  为阶梯函数,  $K$  为波矢。由 (5) 式求出各层中谐波的特解, 其传播到棱镜中  $z=0$  处的反射二次谐波信号即被测信号<sup>[6]</sup>。经过计算可得  $z=0$  处之偶极薄层对反射二次谐波信号的贡献为

$$\left. \begin{aligned} R_{2'} &= \frac{T_{2'1} [S_m^+(0) + M_2 S_m^-(0)]}{(M_2 - R_{2'1}) [E_1^+(0, \omega)]^2}, \\ S_m^{\pm}(0) &= \left( \frac{2\omega}{c} \right)^2 \frac{2\pi i}{K_{2'}} \left[ \frac{K_z}{K_{2'}} Q^*(0) \mp Q^s(0) \right], \\ M_2 &= \frac{1 + R_{2'2} R_{2'3} \exp(2iK_{2z}d_2) + R_{23} R_{34} \exp(2iK_{3z}d_3) + R_{2'2} R_{34} \exp[2i(K_{2z}d_2 + K_{3z}d_3)]}{R_{2'3} + R_{23} \exp(2iK_{2z}d_2) + R_{23} R_{2'2} R_{34} \exp(2iK_{3z}d_3) + R_{34} \exp[2i(K_{2z}d_2 + K_{3z}d_3)]}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$z=d_2$  处偶极薄层对反射二次谐波信号贡献为

$$\left. \begin{aligned} R_{2''} &= \frac{T_{2''2} T_{21} \exp(iK_{2z}d_2)}{[E_1^+(0, \omega)]^2} \\ &\quad \times \frac{[1 + R_{2''3} R_{34} \exp(2iK_{3z}d_3)] S_m^-(d_2) + [R_{2''3} + R_{34} \exp(2iK_{3z}d_3)] S_m^+(d_2)}{[1 + R_{2''3} R_{34} \exp(2iK_{3z}d_3)] [1 + R_{2''2} R_{21} \exp(2iK_{2z}d_2)] - [R_{21} \exp(2iK_{2z}d_2) - R_{2''2}] [R_{2''3} + R_{34} \exp(2iK_{3z}d_3)]}, \\ S_m^{\pm}(d_2) &= \left( \frac{2\omega}{c} \right)^2 \frac{2\pi i}{K_{2''}} \left[ \frac{K_z}{K_{2''}} Q^*(d_2) \mp Q^s(d_2) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

\* 各量中大写字母对应于谐波各量, 小写字母对应于基频场各量。本文中各量都沿用此规律。

金属膜体效应对反射二次谐波信号的贡献为

$$\left. \begin{aligned}
 R_2 &= T_{21} \frac{[R_{33} + R_{34} \exp(2iK_{3z}d_3)]S_2^- \exp(-iK_{2z}d_2)}{[1 + R_{23}R_{34} \exp(2iK_{3z}d_3)]S_2^- \exp(-2iK_{2z}d_2)} \\
 &\quad - R_{21} \frac{[R_{23} + R_{34} \exp(2iK_{3z}d_3)] \exp(-2iK_{2z}d_2)}{[1 + R_{23}R_{34} \exp(2iK_{3z}d_3)] \exp(-2iK_{2z}d_2)}, \\
 S_2^+ &= \frac{e(\epsilon_2 - 1)\alpha_2^2 k_x}{4mc\omega k_z^2 K_{2z} i} \left\{ k_z^2 \exp(2ik_{2z}d_2) \left[ 1 + \frac{\beta_2}{\alpha_2} \exp(-2ik_{2z}d_2) \right]^2 \right. \\
 &\quad \left. - k_z^2 \exp(ik_{2z}d_2) \left( 1 + \frac{\beta_2}{\alpha_2} \right)^2 - 4 \frac{\beta_2}{\alpha_2} k_z^2 [1 - \exp(ik_{2z}d_2)] \right\}, \\
 S_2^- &= \frac{e(\epsilon_2 - 1)\alpha_2^2 k_x}{4mc\omega k_z^2 K_{2z} i} \left\{ k_z^2 \exp[id_2(2k_{2z} + K_{2z})] \left[ 1 - \frac{\beta_2}{\alpha_2} \exp(2ik_{2z}d_2) \right]^2 \right. \\
 &\quad \left. - k_z^2 \left( 1 - \frac{\beta_2}{\alpha_2} \right)^2 + 4 \frac{\beta_2}{\alpha_2} k_z^2 [\exp(ik_{2z}d_2) - 1] \right\}.
 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

花生酸分子层对反射二次谐波信号的贡献为

$$\left. \begin{aligned}
 R_3 &= \frac{[R_{34}S_3^+ \exp(iK_{3z}d_3) + S_3^-]T_{32}T_{21}[R_{33} + R_{21} \exp(-2iK_{2z}d_2)]}{\{[1 + R_{21}R_{32} \exp(-2iK_{2z}d_2)] - R_{34}[R_{33} + R_{21} \exp(-2iK_{2z}d_2)]\} \\
 &\quad \times \exp(2iK_{3z}d_3) \} [R_{21} \exp(-iK_{2z}d_2) + R_{32} \exp(iK_{2z}d_2)]}, \\
 S_3^\pm &= d_{33} \left\{ \frac{\exp[iK_{3z}(d_2 + d_3)]}{\exp(iK_{3z}d_2)} \right\} \cdot \frac{8\pi\omega^2 K_x}{K_{3z} K_3 c^2} \left( \frac{k_x}{k_3} \right)^2 \\
 &\quad \times \left( \frac{\alpha_3^2}{2k_{3z} \mp K_{3z}} \{ \exp[i(2k_{3z} \mp K_{3z})(d_2 + d_3)] - \exp[i(2k_{3z} \mp K_{3z})d_2] \} \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\beta_3^2}{2k_{3z} \pm K_{3z}} \{ \exp[-i(2k_{3z} \pm K_{3z})(d_2 + d_3)] - \exp[-i(2k_{3z} \pm K_{3z})d_2] \} \right. \\
 &\quad \left. \mp \frac{2\alpha_3\beta_3}{K_{3z}} \{ \exp[\mp iK_{3z}(d_2 + d_3)] - \exp(\mp iK_{3z}d_2) \} \right).
 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

利用上述各式及各层介质的光学常数和厚度，可方便地求出二次谐波信号随入射光角度的变化关系。

### 三、实验结果

实验装置及光路参见文献[6]。入射到样品上的光束能量小于 6 mJ，调 Q YAG 激光器的脉宽为 6 ns，通过光电倍增管接收到的二次谐波信号馈入 Boxcar，并通过 LY-4 打印机输出。在  $10^{-5}$  Torr 的真空下，将银膜蒸镀到经过光学抛光的平板玻璃上。这种玻璃板与棱镜是由同一种材料制成，两者通过折射率匹配液( $\alpha$ -溴萘)结合在一起。

首先测量银膜样品对  $1.06 \mu\text{m}$  及  $0.53 \mu\text{m}$  光束的衰减全反射谱，拟合出银膜的复介电常数： $\epsilon_2(\omega) = -57.14 + 1.65i$ ； $\epsilon_2(2\omega) = -10.5 + 0.6i$  及银膜厚度  $d_2 = 382 \text{ \AA}$ ，然后在此样品上用 L-B 方法制备单层花生酸分子膜，再次测量衰减全反射谱。并利用衰减全反射谱拟合出花生酸单分子层的复介电常数  $\epsilon_3(\omega) = 1.96 + 1.06i$  及  $\epsilon_3(2\omega) = 2.4 + 0.1i$ 。花生酸单分子层的厚度是确切可知的，其  $d_3 = 26.5 \text{ \AA}$ 。在测量各样品的衰减全反射谱的同时，反射二次谐波强度随入射角  $\theta$  的变化关系曲线也可测量，如图 2~4 所示。图 2 是纯银膜的二次谐波谱；图 3 为银膜上拉制一层花生酸分子后二次谐波信号的增强谱；图 4 为拉了二层花生酸分子膜以后的二次谐波谱。图 5 是按上述实验数据计算得的理论曲线。令人欣慰的

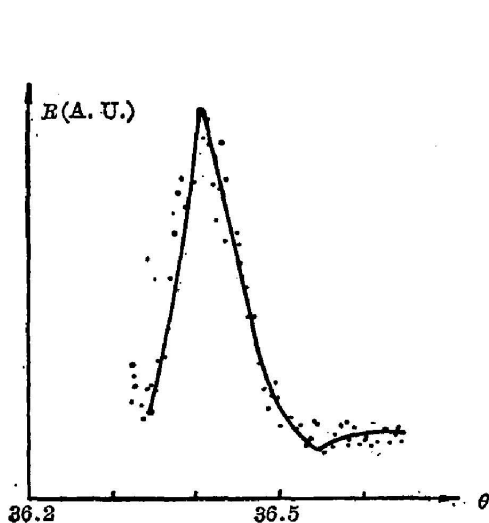


图2 裸银表面二次谐波信号的实验曲线  
Fig. 2 Experimental SHG curve for bare silver surface

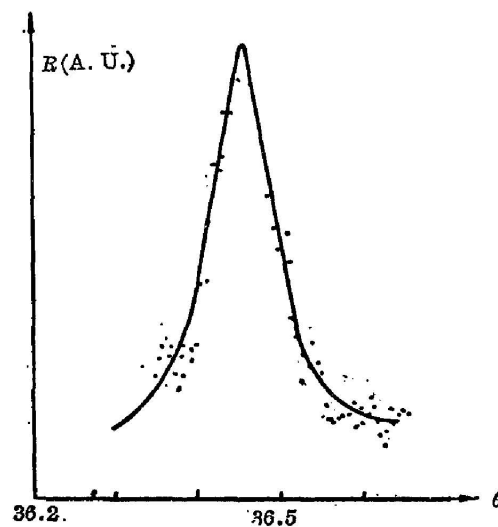


图3 拉有一层分子膜的银膜样品的二次谐波实验曲线  
Fig. 3 Experimental SHG curve for silver surface with a single mono-molecular layer

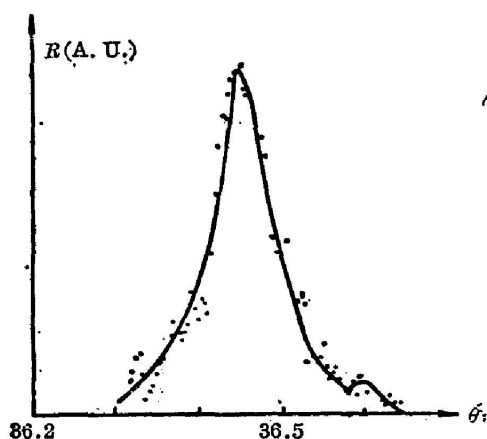


图4 拉有二层分子膜样品的二次谐波实验曲线  
Fig. 4 Experimental SHG curve for sample with two-layered L-B film

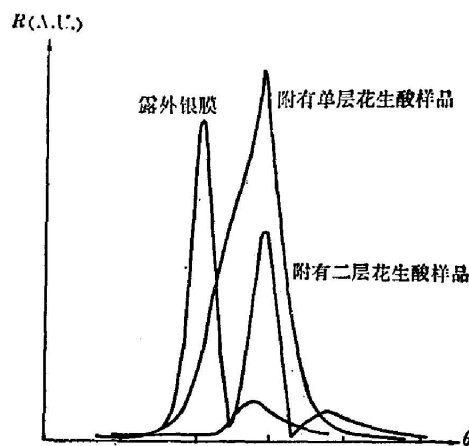


图5 理论曲线  
Fig. 5 Theoretical intensity curve of SHG

是对纯银膜及单层花生酸分子膜样品,无论在二次谐波增强峰的位置,还是强度的变化方面,实验与理论计算都是较一致的。对拉制了二层花生酸分子膜的样品,实验强度大于理论强度,其原因是:在理论计算中认为二层分子膜的非线性完全抵消,而实际上,由于SPW的激发,单分子层中的场强是沿界面法线方向指数衰减的。二层分子膜的非线性不能完全抵消,其剩余的非线性可使二次谐波信号实际强度大于计算值。

通过曲线强度的变化,我们拟合出花生酸单分子膜的非线性系数  $d_{33} \approx 0.32 \times 10^{-15}$  esu, 而单分子层单位面积上分子数为  $10^{14}$  mol/cm<sup>2</sup>, 则单个分子的非线性极化系数约为  $0.32 \times 10^{-29}$ 。考虑到实验误差为 10%, 则  $d_{33}$  的拟合绝对值误差为  $\pm 0.01 \times 10^{-29}$  esu。

作者曾与谢希德教授作了有益的讨论,在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] I. Pockrand *et al.*; *Surface Sci.*, 1977, **74**, No. 1 (May), 237.
- [ 2 ] S. S. Jha; *Phys. Rev.*, 1966, **145**, No. 2 (May), 500.
- [ 3 ] H. J. Simon *et al.*; *Opt. Commun.*, 1977, **23**, No. 2 (Nov), 245.  
Y. R. Shen *et al.*; *Opt. Lett.*, 1979, **4**, No. 12 (Dec), 393.
- [ 4 ] J. Rudnick *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1971, **4**, No. 10 (May), 4274.
- [ 5 ] J. E. Sipe *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1980, **21**, No. 10 (May), 4389.
- [ 6 ] 陈湛等;《光学学报》, 1985, **5**, No. 11 (Nov), 961.

## Optical second-harmonic generation by surface plasmon waves and its application\*

### II. Investigation of the nonlinearity of adsorbed molecules

CHEN ZHAN CHEN WE WANG WENCHENG ZHENG JIABIAO AND ZHANG ZHIMING

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

(Received 19 March 1985; revised 30 April 1985)

### Abstract

Surface-enhanced second-harmonic generation (SHG) of the reflection from a surface covered with a Langmuir-Blodgett mono-molecular layer of fatty acid is studied under condition of surface plasmon excitation. Experimental results of SHG signals are in good agreement with theoretical calculations and the nonlinear polarizability coefficient  $d_{33}$  for a single arachidic molecule is estimated to be  $0.32\text{E}-29$  esu.

---

\* Supported by the Scientific Foundation, Academia Sinica.