第9卷 第4期
1989年4月

光 学 学 报
ACTA OPTICA SINICA

Vol. 9, No. 4
April, 1989

金属表面在反射方向产生光学二次谐波的研究(I)

郑万泉 王恭明 王文澄 章志鸣
(上海复旦大学物理系激光物理研究室)

提 要

用 Rudnick 和 Stern 引入的唯象参数"a"和"b"来描述表面电流，本文推导了金属表面在反射方向产生的光学二次谐波的表达式。由此证明了：从谐波信号随入射光偏振态的变化可以直接得到关于参数"a"的信息。和过去的实验相比，这种方法能更加精确、可靠地测定"a"的数值。

关键词：二次谐波，金属表面，参数"a"。

一、引 言

六十年代，人们在金属表面反射方向产生的光学二次谐波信号这个领域就有许多初步的实验和理论研究[1~8]，其结果对"体"电流和平行于表面的面电流得出了正确的定量分析结论。但是，由于忽略了边界效应，当时对垂直于表面的面电流的计算已被证明是错误的[9]。自从 Rudnick 和 Stern[9,10]提出用唯象参数 a、b 来分别描述垂直和平行于表面的面电流强度后，近年来，这方面的工作，尤其是理论计算和实验测量与表面电荷分布直接相关的参数"a"的数值，已引起人们越来越广泛的注意和兴趣[11~16]。而关于参数"b"，在表面平滑的情况下，则可证明 $b=-1$[11,12]。在自由电子气或流体动力学等经典物理模型中[9~12,15]，给出 $|a|\approx1$ 的理论估计值，(更精确的流体动力学计算结果为 $a=-(2/9)$[16])。这个结果与最近的一个实验测量[18]基本相符，该实验得出：对银，$a\approx0.9$，对铝，$a\approx1.5$。

但是，正如许多文章所指出的那样[9~12,15~17]，建立在自由电子气基础之上的经典模型是非常粗糙的，这些模型都假设电子密度在金属内是常数，而在其外为零。也就是说，在表面有个突然转变。这显然是不合理的。而利用密度函数近似(Density-functional approach)法[16]就可弥补经典计算的不足之处，特别是该模型考虑到了电子在金属表面附近的平滑分布：金属内的"Friedel"振荡和在其外的指数衰减。该理论得到的具体结果与金属体内的电子密度有关，例如：对于银，$a\approx-12$，而对铝，$a\approx-28$。这比以前的理论和实验值大了约一个数量级。当然，要得出最后结论还需要更进一步的理论和实验工作，尤其是从实验上精确地测定"a"的值更具有重要意义。

本文的目的，在于推导在反射方向的光学两次谐波信号随入射光状态与唯象参数"a"值的变化关系(我们假设 $b=-1$ 成立)，从而得到新的实验方法来测量"a"。过去的理论计算[11,12]仅考虑了入射光为 p 偏振时的情况，我们则不仅计算了入射光为任何偏振态时产生

收稿日期：1988年5月12日；收到修改稿日期：1988年9月21日

的两次谐波信号，而且还讨论了该信号的偏振性。结果表明：改变入射光的偏振态，接收 p 偏振的倍频信号就可非常简单并且较为精确地从实验中测定"a"的值。此方法的另一优点是：可以直接从实验上观察 a 的值是否随入射角的变化而变化[15]。对今后这方面的研究工作，我们也提出了自己的看法与建议。

二、金属中的二次谐波电流和边界效应

在进入具体的数学计算前，我们先简单回顾一下在外来电磁场(入射光)作用下，金属表面附近产生二次谐波电流的物理机制，正是这些谐波电流(二阶非线性极化源)，导致了在反射方向上的光学二次谐波。

作为很好的近似，我们采用正电荷均匀分布的胶体模型，因而金属内部被假设为具有中心反演对称。如前所述，二次谐波电流由三部分组成：一个"体"电流和两个独立的面电流。"体"电流是由作用在电子上的洛仑兹力所引起的，所以正比于 $\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{B}$，但该电流在体内是纵向的，不可能产生相干叠加的辐射。计算表明[3]，只是在离界面大约几百 Å 的趋肤深度内的"体"电流才能向外有效地辐射电磁波。

如果只考虑电场的因素，产生二次谐波电流表示有如下关系：

$$\boldsymbol{j}_2\propto\chi:\boldsymbol{E}_1\boldsymbol{E}_1$$

式中 $\boldsymbol{E}_1$ 为基频光电场。金属内部的中心反演对称使 $\chi_{体}=0$，而在表面附近则可存在厚度仅为几Å 的两个二次谐波的面电流，一个平行，而另一个垂直于表面[9,10]。

对于二次谐波电流的研究，可以先从自由电子气体模型出发，然后再考虑边界效应。电子气体可由运动方程和连续方程来描述：

$$\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t}+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}=-\frac{\nabla P}{mn}-\frac{e}{m}\left(\boldsymbol{E}+\frac{1}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}\right),$$

$$\frac{\partial n}{\partial t}+\nabla\cdot(n\boldsymbol{v})=0,$$

式中 n 和 $\boldsymbol{v}$ 分别为电子数密度和电子速度，P 为量子压力，利用逐次近似法和 $\boldsymbol{j}=-en\boldsymbol{v}$，并假设 $P=0$，很容易得出谐波电流的表达式*[18]

$$\boldsymbol{j}_2=-\frac{ie}{4\pi m\omega}\left\{\boldsymbol{E}_1(\nabla\cdot\boldsymbol{E}_1)+\frac{\omega_p^2}{4\omega^2}\nabla(\boldsymbol{E}_1\cdot\boldsymbol{E}_1)\right\},\tag{1}$$

式中 $\omega_p=(4\pi ne^2/m)^{1/2}$ 是等离子体振荡频率。(1)式右边两项在表面均不为零，即都是对表面电流有贡献的项；在体内时，仅第二项不为零(即存在"体"贡献)。对于表面电流，从(1)式可得平行与垂直表面的两个分量**：

$$\boldsymbol{j}_{2/\!/}=\frac{-ie}{4\pi m\omega}\boldsymbol{E}_{1/\!/}(\nabla\cdot\boldsymbol{E}_1),\tag{2}$$

$$j_{2\perp}=\frac{-ie}{4\pi m\omega}E_{1z}(\nabla\cdot\boldsymbol{E}_1)-\frac{ie\omega_p^2}{16\pi m\omega^3}\cdot\frac{\partial}{\partial z}(E_{1z})^2。\tag{3}$$

表面电流的面密度定义为

* (1)式右边第一项和参考文献[9]中的表达式相差一个因子 $(\omega_p/\omega)^2$，这与各个模型所取外电荷分布有关。

** 式中坐标系是这样选择的：金属平面的法线为 z 方向，并设金属占据了 $z\leqslant0$ 的半空间(表面在 $z=0$)。入射光则在 x-z 平面($y=0$)。作为近似，本文假设金属视为无限厚，所以计算结果只对厚金属膜成立($\gtrsim2000$ Å)。

$$\boldsymbol{J}_2=\int_{-\eta}^{0}\boldsymbol{j}_2dz,$$

式中 η 是很小的正量(~Å)。对(2)式积分并利用电磁场的边界条件可得

$$\boldsymbol{J}_{2/\!/}=-\frac{ie\omega_p^2}{4\pi m\omega^3}E_{1z}^i\boldsymbol{E}_{1/\!/}^i,$$

式中 $\boldsymbol{E}^i$ 表示金属内基频光的场强。但对(3)式积分求 J_{2z} 即 $J_{2\perp}$ 时,因长波近似在表面附近不成立,积分的结果就不具有确定值。事实上,早期理论计算的 J_{2z} 值[8],已被证明大大超过了其实际值[9]。这清楚地表明,(1)式在表面附近并不成立,或者说不能从中得出正确的定量结果。显然,用自由电子气体模型不可能正确描述电子在表面极薄层内的动力学性质,为了更精确地考虑界面对面电流的影响,Rudnick 和 Stern 在 1971 年引入唯象参数"a"和"b"来分别衡量垂直和平行表面的面电流[9]。若用本文中的符号约定这两个面电流可写成

$$\boldsymbol{J}_{2z}=-\frac{ie\omega_p^2a}{8\pi m\omega^3}(E_{1z}^i)^2,\tag{4}$$

$$\boldsymbol{J}_{2/\!/}=-\frac{ie\omega_p^2b}{4\pi m\omega^3}E_{1z}^i\boldsymbol{E}_{1/\!/}^i。\tag{5}$$

从(5)式与前面计算的比较可得出 $|b|\leqslant1$,小于号主要是考虑不平滑金属表面对电子流在水平方向有阻碍时的情况[9]。但对"a",则要复杂得多,因为不仅边界效应,而且非定域效应(nonlocal effects)都对 a 参数有影响,所以精确地计算 a 是比较困难的。我们还应注意到(4)式中用的是金属内部的电场强度,和实际情况的差别可能要反映到"a"的理论计算值。

三、反射方向产生的光学二次谐波

考虑真空-金属界面的情况,其结果很容易推广到介质-金属或其它界面情况。设平面基频光 $\boldsymbol{E}_0$ 以 θ 角从真空中入射到平滑的金属表面上,此时入射光的电场为*

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}_0=&[\cos\theta\cos\varphi\boldsymbol{i}+\sin\varphi\boldsymbol{j}-\sin\theta\cos\varphi\boldsymbol{k}]E_0\\&\times\exp\left\{-i\frac{\omega}{c}[z\cos\theta+x\sin\theta]-i\omega t\right\}+\text{c.c.}\end{aligned}\tag{6}$$

式中 φ 是入射光偏振的方位角,定义为电矢量与入射面之间的夹角。当存在表面电流层时,电磁场的边界条件则应有相应的改变[18]。由麦克斯韦方程和(4)、(5)式可推出两次谐波电场所满足的波动方程和边界条件分别为

$$\nabla\times\nabla\times\boldsymbol{E}_2-\frac{4\omega^2}{c^2}\epsilon(2\omega)\boldsymbol{E}_2=\frac{8\pi\omega i}{c^2}\boldsymbol{j}_{2v},\tag{7}$$

$$\left.\begin{aligned}&\Delta E_{2y}=0,\\&\Delta\left(\frac{\partial E_{2z}}{\partial x}-\frac{\partial E_{2x}}{\partial z}\right)=\frac{2be\omega_p^2}{mc^2\omega^2}E_{1x}^iE_{1z}^i,\\&\Delta\left(\frac{\partial E_{2y}}{\partial z}\right)=-\frac{2be\omega_p^2}{mc^2\omega^2}E_{1y}^iE_{1z}^i,\\&\Delta\left(\frac{\partial E_{2x}}{\partial x}\right)=\frac{ae\omega_p^2}{mc^2\omega^2}(E_{1z}^i)^2,\end{aligned}\right\}\tag{8}$$

* 坐标系的选择与前述相同。

式中 j_{2v} 是"体"谐波电流(见(1)式右边第二项),ϵ 为介电常数,

$$\Delta E = E(z=0^+) - E(z=0^-)。$$

下面我们用上标 R、T 来分别表示反射和透射波, 由波矢的水平分量连续性与(7)式, 可得出如下关系

$$k_{1x}^0 = k_{1x}^R = k_{1x}^T, \quad 2k_{1x}^0 = k_{2x}^R = k_{2x}^T, \tag{9}$$

式中 k_{1x}^0 为入射基频光波矢的水平分量。从(9)式可知, 真空中(或无色散的介质中)的二次谐波在入射光的反射方向, 即和反射的基频光同光路。而在金属中因存在明显的色散, 所以透射的二次谐波和透射的基波分开。

为了解出 $\boldsymbol{E}_2$, 我们将表达式(7)利用(1)式具体地写成

$$\left.\begin{aligned} &\nabla\times\nabla\times\boldsymbol{E}_2 - \frac{4\omega^2}{c^2}\boldsymbol{E}_2 = 0, \quad z>0 \\ &\nabla\times\nabla\times\boldsymbol{E}_2 - \frac{4\omega^2}{c^2}\epsilon(2\omega)\boldsymbol{E}_2 = \frac{e\omega_p^2}{2mc^2\omega^2}\nabla(\boldsymbol{E}_1\cdot\boldsymbol{E}_1), \quad z<0 \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

从(9)式和(10)式可得反射二次谐波的表达式*

$$\boldsymbol{E}_2^{R'} = \boldsymbol{E}_2^R \exp\left\{i\,\frac{2\omega}{c}\,[z\cos\theta - x\sin\theta]\right\}。 \tag{11}$$

对于透射的二次谐波, 可先找出齐次方程的通解, 再求出一个非齐次方程的特解。由(10)式得齐次方程的通解

$$\boldsymbol{E}_2^T \exp\left\{-ik_{2z}^T z - i\,\frac{2\omega}{c}\,x\sin\theta\right\}。$$

对于非齐次方程, 则可取纵向场特解

$$-\frac{e\omega_p^2}{8m\omega^4\epsilon(2\omega)}\,\nabla\left\{\boldsymbol{E}_1^T\cdot\boldsymbol{E}_1^T \exp\left[-i2k_{1z}^T z - i\,\frac{2\omega}{c}\,x\sin\theta\right]\right\}。$$

故总透射波电场内

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E}_2^{T'} = {} & \boldsymbol{E}_2^T \exp\left(-ik_{2z}^T z - i\,\frac{2\omega}{c}\,x\sin\theta\right) \\ & - \frac{e\omega_p^2}{8m\omega^4\epsilon(2\omega)}\,\nabla\left\{\boldsymbol{E}_1^T\cdot\boldsymbol{E}_1^T \exp\left[-i2k_{1z}^T z - i\,\frac{2\omega}{c}\,x\sin\theta\right]\right\}, \end{aligned} \tag{12}$$

k_{1z}^T、k_{2z}^T 由下式给出

$$\left.\begin{aligned} k_{1z}^T &= \frac{\omega}{c}[\epsilon(\omega) - \sin^2\theta]^{1/2}, \\ k_{2z}^T &= \frac{2\omega}{c}[\epsilon(2\omega) - \sin^2\theta]^{1/2}。 \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

因为推导过程较长, 下面我们仅写出其中的主要步骤。

反射方向 s 偏振的二次谐波。

由(11)、(12)式和边界条件(8)式中的第1、3式定出

* 为简便起见, 略去 $e^{-2i\omega t}$ 和复共轭部分。

$$\left.\begin{aligned}&i\left(k_{2z}^{T}+\frac{2\omega}{c}\cos\theta\right)E_{2y}^{R}=\frac{2be\omega_p^2}{mc^2\omega^2}E_{1z}^{t}E_{1y}^{t},\\&i\frac{2\omega}{c}\{[\epsilon(2\omega)-\sin^2\theta]^{1/2}+\cos\theta\}E_{2y}^{k}\\&\quad=-[(2be\omega_p^2)/(mc^2\omega^2)]E_0^2\sin\varphi\cos\varphi\sin\theta' T_{\perp}T_{/\!/},\end{aligned}\right\}\tag{14}$$

(14)式中 $T_{\perp}$、$T_{/\!/}$ 是菲涅耳透射系数，θ' 是折射角。采用以下缩写

$$F(\omega)=[\epsilon(\omega)]^{1/2}\cos\theta+\left[1-\frac{\sin^2\theta}{\epsilon(\omega)}\right]^{1/2},$$

$$g(\omega)=\cos\theta+[\epsilon(\omega)-\sin^2\theta]^{1/2}。$$

代入(14)式，可推出

$$|E_{2s}^{R}|=|E_{2y}^{R}|=\left|\frac{4be\omega_p^2\sin\theta\cos^2\theta\sin\varphi\cos\varphi}{mc\omega^3[\epsilon(\omega)]^{1/2}F(\omega)g(\omega)g(2\omega)}E_0^2\right|,\tag{15}$$

反射方向 p 偏振的二次谐波

从(11)、(12)式出发，加上边界条件(8)式中的第 2、4 式联立求解得

$$E_{2x}^{R}-E_{2x}^{T}-\frac{ie\omega_p^2\sin\theta}{4mc\omega^3\epsilon(2\omega)}(E_1^T)^2=\frac{iae\omega_p^2\sin\theta}{2mc\omega^3}(E_{1z}^{t})^2,\tag{16}$$

$$\begin{aligned}&-\frac{i2\omega}{c}\sin\theta\left\{E_{2z}^{R}-E_{2z}^{T}-\frac{ie\omega_p^2}{4mc\omega^3\epsilon(2\omega)}[\epsilon(\omega)-\sin^2\theta]^{1/2}(E_1^T)^2\right\}\\&-\frac{i2\omega}{c}\cos\theta E_{2x}^{R}-\frac{i2\omega}{c}[\epsilon(2\omega)-\sin^2\theta]^{1/2}E_{2x}^{T}+\frac{e\omega_p^2\sin\theta}{2mc^2\omega^2\epsilon(2\omega)}\\&\times[\epsilon(\omega)-\sin^2\theta]^{1/2}(E_1^T)^2=\frac{2be\omega_p^2}{mc^2\omega^2}E_{1z}^{t}E_{1x}^{t},\end{aligned}\tag{17}$$

在反射方向有如下关系

$$\boldsymbol{E}_{21}^{R}=E_{2x}^{R}\boldsymbol{i}+E_{2z}^{R}\boldsymbol{k},$$

$$E_{2z}^{R}=E_{2x}^{R}\,\mathrm{tg}\,\theta,\tag{18}$$

$$E_{2z}^{T}=-E_{2x}^{T}\frac{\sin\theta}{[\epsilon(2\omega)-\sin^2\theta]^{1/2}},\tag{19}$$

将(18)、(19)式代入(16)、(17)式最后可解得

$$\begin{aligned}|E_{2p}^{R}|=&\left|\frac{e\omega_p^2\sin\theta\cos^2\theta E_0^2}{mc\omega^3\epsilon(\omega)[\epsilon(2\omega)]^{1/2}F(2\omega)F^2(\omega)}\left\{\epsilon(\omega)\left[\cos^2\varphi+\frac{F^2(\omega)\sin^2\varphi}{g^2(\omega)}\right]\right\}\right.\\&\left.+2a\epsilon(2\omega)\cos^2\varphi-4b\cos^2\varphi[\epsilon(\omega)-\sin^2\theta]^{1/2}[\epsilon(2\omega)-\sin^2\theta]^{1/2}\right|,\end{aligned}\tag{20}$$

(20)式中右边大括弧内第一项为“体”贡献，第二、三项分别为垂直面电流和水平面电流的贡献。

四、讨论和前景展望

计算结果表明，要测定唯象参数“a”的数值，必须接受 p 偏振的倍频信号。两个面电流辐射的信号强度 $I_{2p}\propto|E_{2p}^{R}|^2$ 与入射光偏振态的关系均为 $\cos^4\varphi$ (见 20 式)，而“体”电流则不是。因此，从信号偏离 $\cos^4\varphi$ 的程度就能得出面电流和体电流相对比值的信息；又因“体”电流为已知，且 $b=-1$[11,12]，这样就可定出 a 的数值。为了能进行比较，我们简单地回顾一下过去的实验方法[13]：入射基频光是 p 偏振的，实验测量 p 偏振的倍频信号和入射角 θ 的关

系，并由此定出 a 的值。如果把 $\varphi=0$ 代入(20)式，可看出 I_{2p} 随 θ 的变化及其极大值都与 a 的关系不大，因为对大多数金属都有 $|\epsilon|\gg\sin^2\theta$。从实验角度来看，很难在大范围内改变 θ 的值。事实上，文献[13]中所列举的实验的 θ 只在 $40°\sim80°$ 之间。改变入射光偏振角 φ 的实验方法，则可避免上述不足。首先，从(20)式可看出 a 的数值直接影响到信号随 φ 角的变化，特别当 a 为负值时，其影响更加明显；其次，在实验上改变 φ 是很容易做到的。所以，我们认为用上述方法能更精确、可靠地测定参数 a 的值。

流体力学模型预言[13]：在频率较低时，a 的数值基本上不随入射角 θ 的变化而改变。但如前所述，经典模型不能正确地描述电子在表面极薄层内的动力学过程，所以，对此问题还需进一步的研究。若用本文前面提出的实验方法，就可容易地鉴别这个论点是否正确。因为利用不同偏振态入射光测量 a 时 θ 角固定不变，这样只要通过改变 θ，就可从实验上直接观察 a 的值是否随 θ 变化。

从(15)、(20)式还可有以下结论：只有水平面电流才对反射方向 s 偏振的倍频信号有贡献，而两个面电流和“体”电流都对 p 偏振的信号有贡献，所以分析信号的偏振性及其强度，就能得到关于各个谐波电流的信息。例如：测各偏振态入射光产生的 s 偏振信号，就可判断 b 是否等于 -1；而测 p 偏振入射光可能产生的 s 偏振信号，就可验证经典模型对水平面电流和“体”电流计算结果的正确性。

最后，我们认为，到目前为止，人们对金属表面非线性极化源的研究只是很初步的。在这方面，尤其是确定唯象参数 a 的值，尚需更深入的实验和理论工作。

本文(II)将报道我们的实验结果。

本文的推导得到了蔡圣善先生的帮助；作者曾与 Prof. J. E. Sipe 以及陈刚，董抒雁同志进行了广泛的讨论，在此深表谢意。

参 考 文 献

[1] F. Brown, R. E. Parks, A. M. Sleeper; *Phys. Rev. Lett.*, 1965, **14**, No. 25(June), 1029~1031.
[2] F. Brown, R. E. Parks; *Phys. Rev. Lett.*, 1966, **16**, No. 12(Mar), 507~509.
[3] N. Bloembergen, P. S. Pershan; *Phys. Rev.*, 1962, **128**, No. 2(Oct), 606~622.
[4] H. Cheng, P. B. Miller; *Phys. Rev.(A)*, 1964, **134**, No. 3(May), 683~687.
[5] S. S. Jha; *Phys. Rev.(A)*, 1965, **140**, No. 6(Dec), 2020~2030.
[6] N. Bloembergen, Y. R. Shen; *Phys. Rev.*, 1966, **141**, No. 1 (Jan), 298~305.
[7] C. H. Lee, R.K. Chang, N. Bloembergen; *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **18**, No. 5 (Jan), 167~170.
[8] N. Bloembergen, R. K. Chang , *et al.*; *Phys. Rev.* 1968,**174**, No. 3 (Oct), 813~822.
[9] J. Rudnick, E. A. Stern; *Phys. Rev.(B)*, 1971, **4**, No. 12(Dec), 4274~4290.
[10] J. Rudnick, E. A. Stern; in «*Polaritons*», edited by E. Burstein and F. Demartini (Plenum, New York, 1974).
[11] J. E. Sipe, V. C. Y. So, *et al.*; *Phys. Rev.* (*B*), 1980, **21**, No. 10(May), 4389~4402.
[12] J. E. Sipe, G. I. Stegeman; in «*Surface Polaritons*», editea by V. M. Agranovich and D. L. Mills(North-Holland, New York, 1982), Ch. 15.
[13] J. C. Quail, H. J. Simon; *Phys. Rev.* (*B*), 1985, **31**, No. 8(Apr), 4900~4905.
[14] O. Keiier; *Phys. Rev.* (*B*), 1986, **33**, No. 2(Jan), 990~1009.
[15] M. Corvi, W. L. Schaich; *Phys. Rev.* (*B*),1986, **33**, No. 6(Mar), 3688~3695.
[16] M. Weber, A. Liebsch; *Phys. Rev.* (*B*), 1987, **35**, No. 14(May), 7411~7416.
[17] J. R. Bower; *Phys. Rev.* (*B*), 1976, **14**, No. 6(Sep), 2427~2432.
[18] 沈元壤；«非线性光学原理»，(科学出版社，北京，1987)，第一章；第廿五章。

Optical second-harmornic generation by reflection of incident beam at metal surfaces (I)

ZHENG WANQUAN, WANG GONGMING, WANG WENCHENG AND ZHANG ZHIMING
(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai*)

(Received 12 May 1988; revised 21 September 1988)

Abstract

Using the phenomenological parameters "a" and "b" introduced by Rudnick and Stern to describo the surface cruuents, we have derived the expressions for the optical second-harmonic generation from metal surfaces in specular direction. It is shown that the harmonic signal as a function of the polarization state of the incident beam will give direct information about the parameter "a", so the value of this parameter could be determined with precision.

Key words: second-harmonic generation; metal surface; Parameter "a".