

# LB 膜的变入射角透射光学 二次谐波产生研究\*

刘丽英

(李政道综合物理实验室, 复旦大学, 上海 200433)

王恭明 陆兴泽 郑家骝 王文澄

(复旦大学物理系, 上海 200433)

**摘 要** 给出了不同基频光和倍频光偏振态组合情况下, 淀积在固体基板上的 Langmuir-Blodgett (LB) 单分子层膜在面向入射光方向和背对入射光方向时, 反射及透射光学二次谐波产生随入射角变化关系的理论公式。在此基础上, 对一种芪盐 LB 膜样品进行了变入射角的透射二次谐波产生研究。研究表明, 只要在整个 $360^\circ$ 范围内旋转样品以改变入射角, 那么只要在基频光和倍频光偏振态组合(p→p)情况下, 就可以方便而又准确地得到芪盐分子的二阶非线性极化率 $\beta$ 和分子倾斜角 $\langle\psi\rangle$ 。这是一种由二次谐波产生研究得到 LB 膜中分子 $\beta$ 和 $\langle\psi\rangle$ 的新方法。

**关键词** 光学二次谐波产生, Langmuir-Blodgett 膜, 分子二阶非线性极化率。

## 1 引 言

光学二次谐波产生作为研究物质二阶光学非线性的一种基本方法, 特别适合于表面(界面)的研究。当表面吸附了原子、分子或其它吸附物时, 二次谐波产生探测具有单层甚至亚单层的灵敏度<sup>[1]</sup>。由于 LB 膜中产生的二次谐波产生信号不仅与 LB 膜中有机分子的结构有关, 而且与有机分子在 LB 膜中的排列方式有关, 因此用二次谐波产生方法研究 LB 膜时, 不仅可以得到组成 LB 膜的有机分子的二阶非线性极化率 $\beta$ , 而且还能得到有关 LB 膜中有机分子轴向与固体基板法向的夹角平均值 $\langle\psi\rangle$ (也称分子倾斜角)、有机分子的对称性和排列有序性等信息。LB 膜的二次谐波产生研究, 从广义上说, 包括空气-水界面上单分子层膜(Langmuir 膜)的二次谐波产生测量, 单层或多层 LB 膜二次谐波产生的直接测量以及表面增强的二次谐波产生测量<sup>[2~5]</sup>。从测量方向上又可分为透射二次谐波产生测量和反射二次谐波产生测量。早在1983年, Aktsipetrov 等人就开始将二次谐波产生方法用于 LB 膜的研究。他们的研究是在反射方向上进行的<sup>[3]</sup>。后来, Girling 等人研究了 LB 单分子层膜和多层膜的反射二次谐波产生信号, 并给出了反射二次谐波产生的理论公式<sup>[4]</sup>。Zhang 等人也在推导反射二次谐波产生公式的基础上, 研究了在改变入射基频光偏振态时, 水平偏振(p)和垂直偏振(s)的倍频光

\* 本工作得到国家863高技术项目和国家自然科学基金的资助。

收稿日期: 1995年6月30日; 收到修改稿日期: 1996年3月8日

反射二次谐波产生的差别,认为二次谐波产生测量得到的分子倾斜角强烈地依赖于单分子层膜的介电常数,而且要唯一地确定单分子层膜中有机分子的 $\beta$ 值至少需要三种不同的基频光和倍频光偏振态的组合<sup>[6]</sup>。作者在过去的研究中,也曾给出了透射二次谐波产生的理论公式<sup>[7]</sup>。本文在给出了LB膜的反射二次谐波产生及透射二次谐波产生信号对入射角、光的偏振态及LB膜介电常数的依赖关系的理论公式基础上,用一种称之为芪盐的有机分子制备LB膜,进行了变入射角二次谐波产生研究。

## 2 理 论

已有多篇文献报道LB膜反射二次谐波产生公式<sup>[2, 4, 6]</sup>,而透射二次谐波产生公式,以及淀积在固体基板一个表面上的LB膜在背对入射光情况下的二次谐波产生公式却很少报道。下面给出LB膜在面对入射光方向和背对入射光方向时, $p$ 偏振和 $s$ 偏振的反射二次谐波产生及透射二次谐波产生的理论公式。

在LB膜中有机分子在基板上的排列一般具有 $C_{\infty v}$ 对称性,即构成LB膜的有机分子在固体基板平面内的分布是各向同性的。由此可得,LB单分子层膜宏观“面”的二阶非线性极化系数不为零的张量元 $\chi^{(2)}$ 与分子二阶非线性极化率 $\beta$ 以及分子倾斜角 $\langle\psi\rangle$ 的关系可以表示为:

$$\begin{aligned} \chi_{, zzz}^{(2)} &= \sigma\beta \cos^2 \langle\psi\rangle \\ \chi_{, zii}^{(2)} = \chi_{2) s, izi} = \chi_{, iiz}^{(2)} &= \frac{1}{2}\sigma\beta \sin^2 \langle\psi\rangle \cos \langle\psi\rangle, \quad i = x, y \end{aligned} \quad (1)$$

式中 $\sigma$ 是有机分子在LB单分子层膜中的面密度。其中忽略了局域场修正<sup>[2]</sup>。由此可见,如果能够通过二次谐波产生测量得到 $\chi_{, zzz}^{(2)}$ 和 $\chi_{, zii}^{(2)}$ 的值,则可求得 $\beta$ 和 $\langle\psi\rangle$ 的值。Bloembergen和Persher<sup>[8]</sup>给出了一个位于两个半无限大介质( $R$ 和 $T$ )之间、厚度远小于波长的非线性平板介质在反射( $R$ )和透射( $T$ )方向上所产生的 $p$ 偏振和 $s$ 偏振的倍频光电场强度。它与非线性平板介质中产生的二阶非线性极化强度 $P_i$ 、厚度 $d$ 、在 $2\omega$ 处的介电常数 $\epsilon_2$ 有关,还依赖于介质 $R$ 、 $T$ 在 $2\omega$ 处的介电常数 $\epsilon_{2\omega R}$ 、 $\epsilon_{2\omega T}$ 以及介质 $R$ 、 $T$ 中的反射角和折射角 $\theta_{2\omega R}$ 、 $\omega_{2\omega T}$ 。

二阶非线性极化强度 $P_i$ 与非线性平板介质的二阶非线性系数 $\chi_{, ijk}^{(2)}$ 以及其中的 $\omega$ 光电场强度 $E_i$ 有如下关系<sup>[6]</sup>:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \frac{\epsilon_0}{d} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{, xzx}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{, xzx}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{, zxx}^{(2)} & \chi_{, zxx}^{(2)} & \chi_{, zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} = \frac{\epsilon_0}{d} \begin{pmatrix} 2\chi_{, xzx}^{(2)} E_z E_x \\ 2\chi_{, xzx}^{(2)} E_y E_z \\ \chi_{, zxx}^{(2)} (E_x^2 + E_y^2) + \chi_{, zzz}^{(2)} E_z^2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

而非线性平板介质中的 $\omega$ 光电场强度 $E_i$ 与 $R$ 介质中的入射基频光电场强度 $E$ 之间的关系则可由菲涅耳公式得到。它依赖于线偏振基频光的电矢量与入射面的夹角 $\alpha$ (称之为偏振方位角,如图1所示),也是非线性平板介质和介质 $R$ 、 $T$ 在 $\omega$ 处的介电常数 $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_{\omega R}$ 、 $\omega_{\omega T}$ ,以及基频光在介质 $R$ 、 $T$ 中的反射角或折射角 $\theta_{\omega R}$ 、 $\theta_{\omega T}$ 的函数。

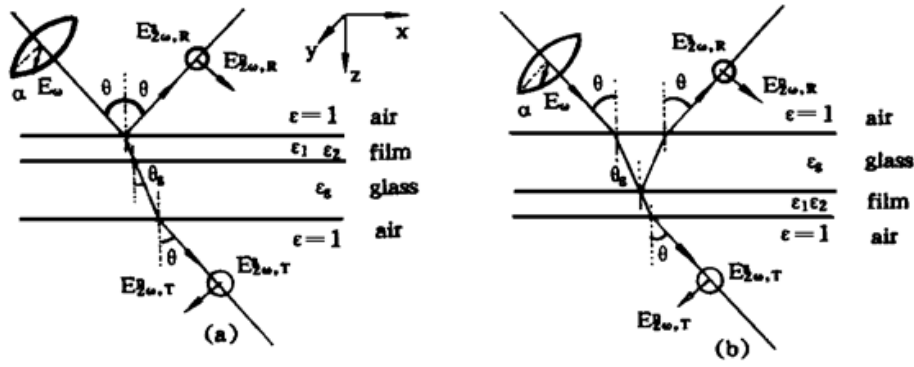


Fig. 1 LB monolayer geometry for SHG measurements. (a) Front geometry, (b) Rear geometry. Inset of (a): Definition of the  $x, y, z$  coordinate system

考虑淀积在固体基板一个表面上的LB膜在面对和背对入射光方向两种情况下的二次谐波产生,即考虑空气-LB膜-基板-空气(如图1(a)所示)和空气-基板-LB膜-空气(如图1(b)所示)这两种结构。这里LB膜是满足  $d \ll \lambda$  的非线性平板介质,它在  $\omega$  和  $2\omega$  处的介电常数分别为  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$ ,所用的固体基板为玻璃,如果不考虑它的色散,且它的介电常数在  $\omega$  和  $2\omega$  处都为  $\epsilon_g$ 。那么在入射基频光电场强度为  $E_{in}$  的情况下,可以得出倍频光电场和基频光电场的关系为:

$$E_{2\omega}^s = i \frac{2\omega}{c} \frac{\chi_{x,xxx}^{(2)}}{\epsilon_1} A \sin 2\alpha E_{in}^2$$

$$E_{2\omega}^p = -i \frac{2\omega}{c} \left[ \frac{\chi_{z,zzz}^{(2)}}{\epsilon_2} B \sin^2 \alpha + \left( \frac{\chi_{x,zzx}^{(2)}}{\epsilon_2} C + \frac{\chi_{z,xxz}^{(2)}}{\epsilon_1} D + \frac{\chi_{x,zzz}^{(2)}}{\epsilon_1 \epsilon_2} F \right) \cos^2 \alpha \right] E_{in}^2 \quad (3)$$

其中  $A, B, C, D, F$  是与入射角  $\theta$  及玻璃介电常数  $\epsilon_g$  有关的系数,见表1。由此可见,通过不同入射角、不同基频光和倍频光偏振态组合情况下的二次谐波产生测量,就可以方便地得到  $\chi_{z,zzz}^{(2)}$  和  $\chi_{z,ii}^{(2)}$  ( $\chi_{z,izi}^{(2)}$ ) 的值。二次谐波产生测量通常采用  $\alpha = 45^\circ$  时  $E_s$  测量(即  $45^\circ \rightarrow s$ ) 和  $\alpha = 90^\circ, \alpha = 0^\circ$   $E_p$  测量(即  $s \rightarrow p$  和  $p \rightarrow p$ )。

Table 1. The expressions for  $A, B, C, D, F$  in reflected and transmitted SHG formulae (3) with LB monolayer in (a) front geometry and (b) rear geometry

(a)

	reflection	transmission
$A$	$\frac{4\epsilon_g \sin \theta \cos^2 \theta}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})(\cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^2}$	$\frac{8\epsilon_g \sin \theta \cos^2 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{3/2}}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})(\cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^3}$
$B$	$\frac{4\epsilon_g \sin \theta \cos^2 \theta}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})(\cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^2}$	$\frac{8\epsilon_g \sin \theta \cos^2 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{3/2}}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})(\cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^2}$
$C$	$\frac{4\epsilon_g \sin \theta \cos^2 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^3}$	$\frac{8\epsilon_g \sin \theta \cos^2 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{(3/2)}}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^4}$
$D$	$-\frac{8\epsilon_g \sin \theta \cos^2 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^3}$	$\frac{16\epsilon_g^2 \sin \theta \cos^3 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^4}$
$F$	$\frac{4\epsilon_g \sin^3 \theta \cos^2 \theta}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^3}$	$\frac{8\epsilon_g^3 \sin \theta \cos^2 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{(1/2)}}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^4}$

(b)

	reflection	transmission
A	$\frac{32\epsilon_g \sin \theta \cos^2 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{\frac{3}{2}}}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^2 (\cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^4}$	$\frac{16\epsilon_g \sin \theta \cos^2 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^2 (\cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^3}$
B	$\frac{32\epsilon_g \sin \theta \cos^2 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{\frac{3}{2}}}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta}) (\cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^4}$	$\frac{16\epsilon_g \sin \theta \cos^2 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta}) (\cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^4}$
C	$\frac{32\epsilon_g^3 \sin \theta \cos^4 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{\frac{3}{2}}}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^6}$	$\frac{16\epsilon_g^3 \sin \theta \cos^4 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^3}$
D	$-\frac{64\epsilon_g^3 \sin \theta \cos^4 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{\frac{3}{2}}}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^6}$	$\frac{32\epsilon_g^2 \sin \theta \cos^3 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{\frac{3}{2}}}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^5}$
F	$\frac{32\epsilon_g^3 \sin^3 \theta \cos^2 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{\frac{3}{2}}}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^6}$	$\frac{16\epsilon_g^3 \sin^3 \theta \cos^2 \theta (\epsilon_g - \sin^2 \theta)}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^5}$

### 3 实 验

实验中使用的样品是苈盐单分子层膜, 苈盐的分子结构和制备方法参见文献[7]。苈盐单分子层膜制备在玻璃基板的一个表面上, 玻璃基板的尺寸为 $30 \times 18 \times 2$  mm。

采用透射二次谐波产生方法测量, 其装置详见文献[7]。所不同的是, 文献中进行二次谐波产生测量时入射角是固定的, 只改变基频光的偏振态。现在是将样品竖直置于一个可以绕竖直轴在 $360^\circ$ 范围内旋转的转台上, 转台的转轴与入射光垂直。通过旋转转台改变基频光入射到LB膜样品上的入射角 $\theta$ 。实验测量了苈盐LB单分子层膜样品在三种不同入射基频光偏振态条件下, p偏振和s偏振的透射二次谐波产生信号的大小。结果在后面的图3中给出。

### 4 结果与讨论

先看一下公式(3), 可以发现在这个公式中待测参数实际上仅有三个, 即 $\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$ 、 $\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$ 和 $\chi_{, zzz}^{(2)}/\epsilon_1^2\epsilon_2$ 。(如能测得这三个参数, 从(1)式就很容易得到 $\beta$ 和 $\langle\psi\rangle$ 。要得到这三个参数, 最简单的方法就是: 在入射角固定的情况下, 测量三种不同偏振态组合 $s \rightarrow p$ 、 $p \rightarrow p$ 、 $45^\circ \rightarrow s$ 时的二次谐波产生信号(分别对应公式(3)中 $\alpha = 90^\circ$ 、 $\alpha = 0^\circ$ 的 $E_p$ 和 $\alpha = 45^\circ$ 时的 $E_s$ ); 由 $s \rightarrow p$ 信号得到 $\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$ , 由 $45^\circ \rightarrow s$ 信号得到 $\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$ ; 然后测量 $p \rightarrow p$ 信号, 就可以得到 $\chi_{, zzz}^{(2)}/\epsilon_1^2\epsilon_2$ 。但是, 在固定入射角情况下得到的 $\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$ 、 $\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$ 和 $\chi_{, zzz}^{(2)}/\epsilon_1^2\epsilon_2$ 三个参数, 难免会引进很大误差。因此常采用变入射角或变偏振态情况下的二次谐波产生测量。变入射角测量方法与固定入射角测量方法完全一致, 同样是需要测量三种不同偏振态组合( $s \rightarrow p$ 、 $p \rightarrow p$ 、 $45^\circ \rightarrow s$ )情况下的二次谐波产生信号。而变偏振态的测量, 就是在基频光偏振态( $\alpha$ )变化的情况下, 分别测量水平偏振的倍频光和垂直偏振的倍频光信

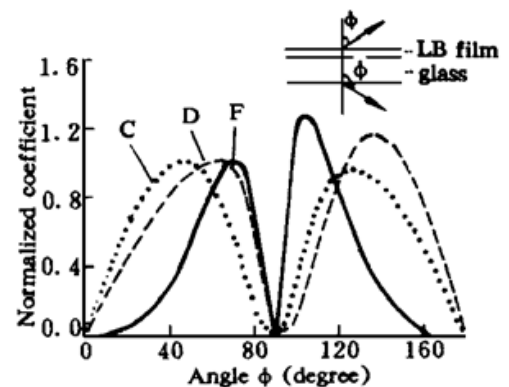


Fig. 2 Normalized C, D, F as a function of angle  $\phi$ , see text for a detailed description of C, D and F. Inset: Definition of angle  $\phi$

号( $\alpha \rightarrow s$ ,  $\alpha \rightarrow p$ )。垂直偏振倍频光的测量可以得到  $\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$ , 再由水平偏振倍频光的测量就可以同时得到  $\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$  和  $\chi_{, zzz}^{(2)}/\epsilon_1\epsilon_2$ 。由(3)式可见这两种方法是切实可行的。从(3)式可以看出, 当基频光和倍频光的偏振态都为水平偏振时,  $p \rightarrow p$  偏振的二次谐波产生测量应该可以同时得到  $\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$ ,  $\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$  和  $\chi_{, zzz}^{(2)}/\epsilon_1\epsilon_2$  三个参数。当然, 要同时得到这三个参数有一个条件, 就是这三个参数必须是不相关的, 也就是说这三个参数随入射角的变化规律必须是不同的。从透射二次谐波产生公式(见表1)看这显然是满足的, 因为这三个参数前面的与入射角有关的系数  $C$ 、 $D$ 、 $F$  确实不同。遗憾的是, 在拟合过程中作者发现由一条曲线同时拟合三个参数常常会带来错误的结果, 如其中有一个为负值这种不合理的结果。而且拟合结果强烈地依赖于初值的选择。图2的  $\phi < 90^\circ$  部分画出了归一化的三个系数  $C$ 、 $D$ 、 $F$  与入射角的关系。从图2可以看出这三个系数与入射角的关系是相似的: 即随入射角的增大先增大后减小; 三条曲线互相重叠。由此相应于  $C\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$ 、 $D\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$  和  $F\chi_{, zzz}^{(2)}/\epsilon_1\epsilon_2$  的三条倍频光电场随入射角变化的曲线也是互相重叠的, 若减小  $\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$ , 增大  $\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$  和  $\chi_{, zzz}^{(2)}/\epsilon_1\epsilon_2$ , 即  $D\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$  减小、 $C\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$  和  $F\chi_{, zzz}^{(2)}/\epsilon_1\epsilon_2$  增大, 三条倍频光电场曲线叠加仍会给出相同的  $p \rightarrow p$  偏振的二次谐波产生信号。在这种情况下, 三个参数并非完全不相关, 而是部分相关的。因此, 二次谐波产生曲线的拟合得不到唯一解, 是一个多极值问题。这就是上述不合理结果的由来。实验发现当单分子层膜面对入射光方向和背对入射光方向(即光从前向和后向入射, 见图1)时, 常常会得到不同的二次谐波产生信号。研究发现, 这主要是由菲涅耳系数不同引起的; (3)式中  $\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$ ,  $\chi_{, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$  和  $\chi_{, zzz}^{(2)}/\epsilon_1\epsilon_2$  对应的三项系数  $C$ 、 $D$ 、 $F$ , 当单分子层膜处于前后表面时随入射角的变化是不相同的(见表1)。如果按图2中的插图定义  $\phi$  角, LB膜面对入射光方向时  $\phi = 0$ , 背对入射光方向时  $\phi = 180^\circ - \theta$ , 三个系数随角的变化关系画于图2(已对  $\phi < 90^\circ$  系数归一), 显然  $\phi > 90^\circ$  和  $\phi < 90^\circ$  的曲线是不同的。表明在测量  $p \rightarrow p$  偏振的二次谐波产生信号时, 如果入射角不是在  $180^\circ$  范围内变化, 而是在  $360^\circ$  范围内变化, 那么新增加的  $180^\circ$  二次谐波产生曲线将破坏上述三个参数的部分相关性而使其成为完全不相关量。由于这时三个参数不再相关, 拟合结果应该是唯一确定的, 不再依赖于初值的选择。实验结果正如所预料的, 图3给出了芪盐样品  $p \rightarrow p$  偏振的二次谐波产生测量结果, 其中  $\phi < 90$  部分表示 LB膜面对入射光方向时的结果,  $\phi > 90^\circ$  则表示 LB膜背对入射光时的结果(由于测量结果关于 LB膜的平面法向是对称的, 图中只给出  $\phi$  在  $0 \sim 180^\circ$  的结果, 而没有画出  $\phi$  在  $180 \sim 360^\circ$  的结果)。图3画出了拟合得到的曲线。拟合结果如下:

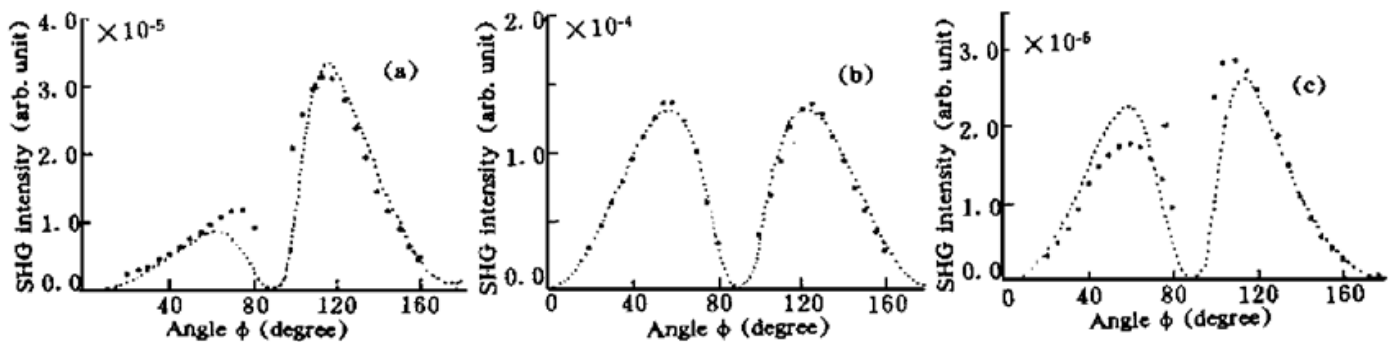


Fig. 3 SHG intensities as a function of angle  $\phi$  for a stilbazium salt LB monolayer. (a)  $s \rightarrow p$ , (b)  $p \rightarrow p$ , (c)  $45^\circ \rightarrow s$ . Dots: experiment; Solid line: theoretical fit

$$\frac{(\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_1)_{p \rightarrow p}}{(\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_2)_{p \rightarrow p}} = 1.13, \quad \frac{(\chi_{s, zzz}^{(2)}/\epsilon_1^2\epsilon_2)_{p \rightarrow p}}{(\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_2)_{p \rightarrow p}} = 0.35 \quad (4)$$

将  $s \rightarrow p$ ,  $45^\circ \rightarrow s$  偏振二次谐波产生测量结果与之比较, 有:

$$\frac{(\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_2)_{s \rightarrow p}}{(\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_2)_{p \rightarrow p}} = 1.02, \quad \frac{(\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_1)_{45^\circ \rightarrow s}}{(\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_2)_{p \rightarrow p}} = 1.23 \quad (5)$$

可见, 从  $p \rightarrow p$  偏振的二次谐波产生测量得到的  $\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$ 、 $\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$  和  $s \rightarrow p$  偏振的二次谐波产生测量得到的  $\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$ 、 $45^\circ \rightarrow s$  偏振的二次谐波产生测量得到的  $\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$  在一定误差范围内还是基本符合的。文献[9]曾报道当 LB 单分子层膜分别处于玻璃前后表面, 入射角为  $45^\circ$  时二次谐波产生信号变化的实验结果, 他们得到 LB 膜面对入射光方向和背对入射光方向时  $p \rightarrow p$  偏振的二次谐波产生信号基本不变, 而  $s \rightarrow p$  偏振的二次谐波产生信号则变化很大: LB 膜背对入射光方向时二次谐波产生信号是 LB 膜面对入射光方向时二次谐波产生信号的三倍。从图3可知, 之所以会有这样结果, 仅仅是因为基频光和倍频光在两种不同结构中的菲涅耳系数不同引起的。

从拟合结果可看出: 由于一般情况下 Klaimann 对称性成立, 即  $\chi_{s, zxx}^{(2)} = \chi_{s, zxx}^{(2)}$ , 从  $\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$  和  $\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$  的比值就可以得到  $\epsilon_2/\epsilon_1$  的比值; 再考虑有机分子在基频光处一般没有吸收, 其介电常数  $\epsilon_1$  可以用已知的花生酸的介电常数  $\epsilon_1 = 1.96^{[51]}$  作为近似, 那么就可以方便地得出  $\epsilon_2$ 。这里得到芪盐在倍频光处的介电常数为  $\epsilon_2 = 2.2$ 。再利用  $\chi_{s, zzz}^{(2)}/\epsilon_1^2\epsilon_2$  和  $\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$  的比值, 由(1)式还可以得到分子倾斜角, 这里芪盐的分子倾斜角为:  $\langle \psi \rangle = 50^\circ$ 。当然, 如果测量时采用了已知二阶非线性系数的材料(如  $y$  切石英晶体)作为参照, 并利用已知的芪盐分子在 LB 膜中的面密度  $\sigma = 2.5 \times 10^{18}/\text{m}^2$ , 还可以定出分子的  $\beta$  值。另外, 如果用其它测量方法作辅助(如椭圆偏振光谱等), 得到有机分子在  $\omega$  和  $2\omega$  处的介电常数  $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$ , 那么就可以得到  $\chi_{s, zxx}^{(2)}/\chi_{s, zxx}^{(2)}$  的比值。这一比值可用于验证 Klaimann 对称性是否成立。

从  $p \rightarrow p$  偏振的反射二次谐波产生公式可见, 其中与  $\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$  和  $\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$  有关的两项不是互相独立的,  $\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$  和  $\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$  前面与入射角相关的系数  $C$  和  $D$  有一个 -2 倍的关系, (见表1)。因此, 如果进行反射二次谐波产生信号测量的话, 就不能由一条  $p \rightarrow p$  偏振的二次谐波产生曲线同时得到  $\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_1$ 、 $\chi_{s, zxx}^{(2)}/\epsilon_2$  和  $\chi_{s, zzz}^{(2)}/\epsilon_1^2\epsilon_2^2$  三个参数。这说明反射二次谐波产生测量要得到三个参数必须至少选择两种不同的基频光和倍频光偏振态的组合(通常选择  $s \rightarrow p$  和  $p \rightarrow p$  偏振组合)。

**结 论** 本文给出了不同基频光和倍频光偏振态组合情况下, LB 单分子层膜的透射二次谐波产生信号随入射角  $\theta$  变化关系的理论公式, 并对芪盐 LB 膜样品进行了变入射角的透射 SHG 研究。结果表明, 使样品在整个  $360^\circ$  范围内旋转以改变入射角, 在一组基频光和倍频光偏振态组合( $p \rightarrow p$ ) 的情况下进行二次谐波产生测量, 可以方便而又准确地得到分子的  $\beta$  和  $\langle \psi \rangle$ , 并可同时得到  $\epsilon_2$  的值。这是一种由二次谐波产生研究得到 LB 膜中分子  $\beta$  和  $\langle \psi \rangle$  的新方法。同时本文还讨论了反射二次谐波产生测量与透射二次谐波产生测量的异同。

## 参 考 文 献

- [1] Y. R. Shen, Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation. *Nature*,

- 1989, **337**(6207) ·519~ 525
- [2] Th. Rasing, G. berkovic, Y. R. Shen *et al.*, A novel method for measurements of second-order nonlinearities of organic molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **130**(1, 2) ·1~ 5
- [3] O. A. Aktsipetrov, N. N. Akhmediev, E. D. Mishina *et al.*, Second-harmonic generation on reflection from a monomolecular Langmuir layer. *JETP Lett.*, 1983, **37**(4) ·207~ 209
- [4] I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kokinsky *et al.*, Observation of second-harmonic generation from Langmuir-Blodgett multilayers of a hemicyanine dye. *Thin Solid Films*, 1985, **132**(1~ 4) ·101~ 112
- [5] Z. Chen, W. Chen, J. B. Zheng *et al.*, Surface enhanced Second-harmonic generation study on Langmuir-Blodgett monomolecular layers. *Opt. Commun.*, 1985, **54**(5) ·305~ 310
- [6] T. G. Zhang, C. H. Zhang, G. K. Wong, Determination of molecular orientation in molecular monolayers by second-harmonic generation. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1990, **7**(6) ·902~ 907
- [7] 刘丽英, 肖 宏, 郑家骧等, 苒盐 Langmuir-blodgett(LB) 单分子层膜的非线性光学性质. *光学学报*, 1991, **11**(1) ·30~ 35
- [8] N. Bloembergen, P. S. Pershan, Light waves at the boudary of nonlinear media. *Phys. Rev.*, 1962, **128**(2) ·606~ 622
- [9] K. Kajikawa, K. Kigata, H. Takezoe *et al.*, Second hamonic generation from Langmuir-Blodgett films in various optical geometries. *Mol. Crys. & Liq. Cryst.*, 1990, **182A**(1) ·91~ 101

## Transmitted Second-Harmonic Generation in Langmuir-Blodgett Monolayer with Variable Angle of Incidence

Liu Liying

(*T. D. Lee Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433*)

Wang Gongming    Lu Xingze    Zheng Jiabiao    Wang Wencheng

(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 30 June 1995; revised 8 March 1996)

**Abstract** A theoretical expression of reflected and transmitted second-harmonic generation (SHG) with different polarization combinations on a Langmuir-Blodgett monolayer in front geometry and back geometry were given as a function of incident angle. Transmitted SHG signals were measured on a stilbazium salt LB monolayer with variable angle of incidence. It showed that the molecular second-order polarizability  $\beta$  and molecular tilt angle  $\langle\psi\rangle$  could be obtained by transmitted SHG measurement using only one polarization combination, provided that the variable angle measurement was made under a full 360 degree range. This is a new method for obtaining molecular  $\beta$  and  $\langle\psi\rangle$  in LB monolayer by SHG.

**Key words** SHG, Langmuir-Blodgett(LB) film, molecular second-order polarizability  $\beta$ .