

文章编号 : 0253-2239(2001)09-1055-04

手性薄膜表面二次谐波圆二向色性的研究^{*}

辛 丽 李淳飞 李俊庆 郑仰东

(哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150001)

摘要: 给出了螺旋型手性分子薄膜表面反射方向的圆二向色性的谐波强度表示式, 分析了谐波的强度与手性分子的取向、分子的螺距和半径等结构参数的关系, 给出了数值模拟结果。发现在入射光强一定的情况下, 谐波强度在螺距和半径的取值范围内分别存在着最大值, 以及螺距与半径之间满足的关系式随分子取向角的变化而不同。

关键词: 二次谐波的圆二向色性; 螺旋型手性分子; 表面二次谐波

中图分类号: O436 文献标识码: A

1 引 言

手性介质以其特有的结构和光学特性一直受到人们的关注。构成手性介质的分子常见的是螺旋型的。在这种介质中极化电荷常是沿螺旋路径运动的。这种电荷位移的螺旋性使外加光场除了诱导电偶极矩外也诱导磁偶极矩, 两者的辐射场相互垂直。在手性分子系统中磁偶极跃迁强度与电偶极跃迁强度相比已不可忽略^[1], 而在其它分子系统中, 磁偶极的贡献要比电偶极的贡献小几个数量级。

近年来人们的注意力转向手性分子及其介质的非线性光学性质方面, 包括二阶和三阶非线性光学效应^[2~4]。由于共轭 π 键的作用, 螺旋型的手性分子表现出较强的光学非线性, Peteralli-Mallo 等人发现^[5]: 不同的圆偏振光入射到吸附在气液表面上的手性二萘酚分子上, 产生的二次谐波的效率是不一样的, 即表现出二次谐波的圆二向色性。圆二向色性的谐波强度的大小体现了分子结构的信息, 利用这个原理可作成手性敏感探针, 在微量检测和生物环境检测等方面具有广泛的应用。

本文给出了螺旋型手性分子构成的薄膜表面反射方向的圆二向色性的谐波强度表示式, 分析了谐波的强度与手性分子的取向、分子的螺距和半径等结构参数的关系, 发现谐波强度在螺距和半径的取值范围内分别存在着最大值, 以及螺距与半径之间满足的关系式随分子取向角的变化而不同。推导了在分子取向一定的情况下螺距与半径之间满足的关系式。本文的工作为手性分子的二次谐波的圆二向

色性的实验研究提供了理论预言, 为光学材料设计方面提供了可靠的理论依据。

2 螺旋型手性分子表面的二次谐波圆二向色性理论

螺旋型分子是最典型的手性分子, 表现出较强的旋光性。六螺烯分子(hexahelicene) α -螺旋体等都是典型的螺旋型分子。Drude 曾提出螺旋分子模型来解释线性旋光性。在此模型的基础上, Maki 等人^[6,7]建立了螺旋单电子模型, 推导了手性介质微观的二阶极化率, 并给出了宏观的表达式。Maki 等人用经典物理学方法, 建立了电子的运动方程。假定价电子沿经典的螺旋形轨道运动, 在小位移直线运动近似下, 用二阶微扰方法通过迭代得出在外场极化条件下电子角位移的复数形式, 以及单个分子的二阶极化率张量元的表示式, 并推导出各向异性的螺旋型手性分子薄膜的宏观极化率张量表示式。

手性薄膜表面入射光波 $E^i(\omega)$ 表面二次谐波 $E^R(2\omega)$ 的电场矢量示意图如图 1 所示: 在圆偏振光入射时手性分子表面圆二向色性的谐波强度可表示为^[6,1]

$$I_j(2\omega) = \frac{8\pi^3 \omega^2}{c^3 n^3 \cos^2 \theta_{inc}} \left| -f_j + g_j \pm ih_j \right|^2 I_0^2(\omega), \quad (1)$$

其中 j 代表 s, p 分量, $\mp i$ 分别对应左旋和右旋圆偏振光, n 为表面分子层的平均折射率, θ_{inc} 为基频光的入射角, f_j, g_j, h_j 为与非线性光学极化率有关的系数, ω 为入射光波的角频率, c 为光速, $I_0(\omega)$ 为入射光强。图 1 中 k 为波矢。

^{*} 哈尔滨工业大学校内基金资助课题。

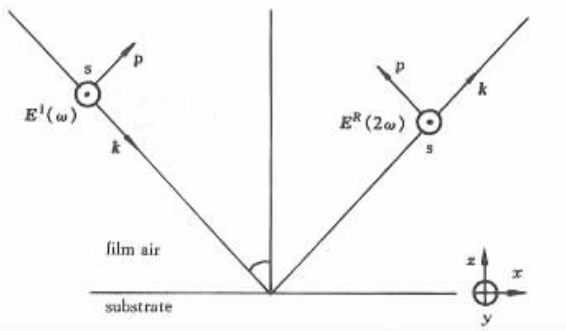


Fig. 1 Sketch map of electric vectors of incident light, surface SHG in chiral films

由(1)式可以看出不同的圆偏振光入射时谐波的强度是不一样的,表现出圆二向色性。当入射光波分别为左旋和右旋圆偏振光时它们的二次谐波强度之差为^[6,7]

$$\Delta I_j(2\omega) = I_L(2\omega) - I_R(2\omega) = \frac{32\pi^3 \omega^2}{c^3 n^3 \cos^2 \theta_{inc}} I_0^2(\omega) [\text{Im}(h_j^* f_j) + \text{Im}(g_j^* h_j)] \quad (2)$$

定义 $\Delta I_j(2\omega)$ 为圆二向色性的谐波强度。

当入射光波的入射角为 $\theta_{inc} = 45^\circ$ 时,反射方向 s 偏振的圆二向色性的谐波强度表示式为

$$\Delta I_s(2\omega) = -\frac{\pi N^2 e^6}{2\sqrt{2} c^3 n^3 m^4} \frac{\gamma \omega^3}{|D(\omega)|^4 |D(2\omega)|^2} \times I_0^2(\omega) \frac{b\rho^2 \xi^2}{[\rho^2 + (\xi/2\pi)^2]} \cos\alpha [1 + 3\cos(2\theta)] \times \{\rho^2 [1 + 3\cos(2\theta)] + (\xi/2\pi)^2 [1 - \cos(2\theta)]\} \quad (3)$$

其中 N 为分子的面密度, γ 为与薄膜表面手性分子排列方式有关的常数, m 为电子的质量, e 为电子的电量, b 代表与手性分子薄膜中螺旋型分子排列结构有关的量, θ 为手性分子的取向与表面法线的夹角, ρ 、 ξ 分别为螺旋分子的回旋半径和螺距, $D(\omega)$ 为共振频谱函数^[21]。

反射的 p 偏振的谐波强度表示式为

$$\Delta I_p(2\omega) = -\frac{\pi N^2 e^6}{2\sqrt{2} c^3 n^3 m^4} \frac{\gamma \omega^3}{|D(\omega)|^4 |D(2\omega)|^2} \times I_0^2(\omega) \frac{b\rho^2 \xi^2}{[\rho^2 + (\xi/2\pi)^2]} \cos\alpha [1 + 3\cos(2\theta)] \times \frac{1}{4} \{\rho^2 [9\cos(2\theta) - 5] - (\xi/2\pi)^2 [1 + 3\cos(2\theta)]\} \quad (4)$$

则反射方向谐波的总强度应为

$$\Delta I(2\omega) = \Delta I_s(2\omega) + \Delta I_p(2\omega),$$

即

$$\Delta I(2\omega) = -\frac{\pi N^2 e^6}{8\sqrt{2} c^3 n^3 m^4} \frac{\gamma \omega^3}{|D(\omega)|^4 |D(2\omega)|^2} \times I_0^2(\omega) \frac{b\rho^2 \xi^2}{[\rho^2 + (\xi/2\pi)^2]} \cos\alpha [1 + 3\cos(2\theta)] \times \{\rho^2 [21\cos(2\theta) - 1] - (\xi/2\pi)^2 4\cos(2\theta)\} \quad (5)$$

由(5)式可以看出圆二向色性的谐波强度与螺旋型手性分子的螺距、半径、入射光强及分子的取向角等参数有关。

3 圆二向色性的谐波强度与分子结构参数的关系

下面根据(5)式来分析圆二向色性的谐波强度与分子结构参数的关系。(5)式可简化为

$$\Delta I(2\omega) = AB' I_0^2(\omega) \frac{\rho^2 \xi^2}{[\rho^2 + (\xi/2\pi)^2]} \times [B\rho^2 + C(\xi/2\pi)^2], \quad (6)$$

其中 $B = 21\cos(2\theta) - 1$, $C = 4\cos(2\theta)$, $B' = \cos\alpha [1 + 3\cos(2\theta)]$ 是与分子立体几何排列有关的系数,而

$$A = -\frac{\pi N^2 e^6}{8\sqrt{2} c^3 n^3 m^4} \frac{\gamma \omega^3}{|D(\omega)|^4 |D(2\omega)|^2} \quad (7)$$

是与入射光方向以及非线性频率色散等有关的项,为讨论方便,可设 A 为常数项,这并不影响讨论结果。适当选取 ρ 、 ξ 、 θ 各值,可以通过数值模拟来分析二次谐波强度与螺距及入射光强的关系。

图2给出了圆二向色性的谐波强度 $\Delta I(2\omega)$ 与入射光强和螺距 ξ 的归一化关系曲面。从图中可以看到谐波强度与螺距的大小不是呈简单的反比关系,曲面峰线上的螺距值对应不同光强下谐波强度最大值,即存在着最佳螺距值。

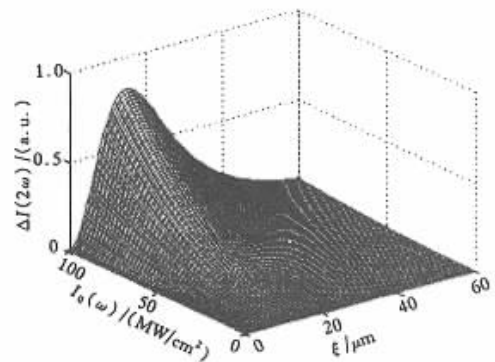


Fig. 2 $\Delta I(2\omega)$ versus ξ and $I_0(\omega)$

图3给出了不同螺距下圆二向色性的谐波强度与入射光强的关系曲线,曲线从A到H按字母顺序螺距依次减小,通过分析可以看到:从A到E螺距

依次减小,谐波强度随入射光强的变化率越来越大,从 E 到 H 螺距也依次减小,但谐波强度随入射光强的变化率却越来越小。

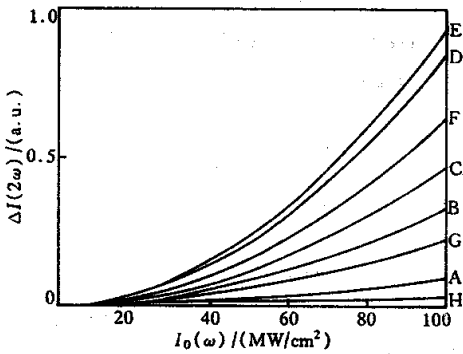


Fig.3 $\Delta I(2\omega)$ versus $I_0(\omega)$ under different ξ

图 4 给出了不同入射光强下圆二向色性的谐波强度与螺距的关系曲线,其中光强满足 $I_{01}(\omega) > I_{02}(\omega) > I_{03}(\omega) > I_{04}(\omega)$,从曲线中可以看出不同光强下,谐波强度最大值对应同一个螺距值。

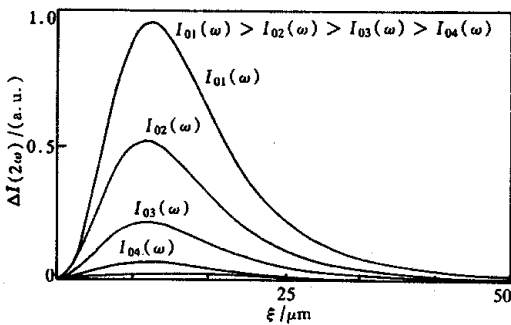


Fig.4 $\Delta I(2\omega)$ versus ξ under different $I_0(\omega)$

图 5 给出了模拟参数一定的情况下,谐波的总强度及 s、p 偏振分量的强度与螺距之间的关系曲线,可以看出总强度取最大值时对应的螺距值并非分量强度的最大值,而且 s、p 偏振分量强度的最大值也不是对应同一螺距值。

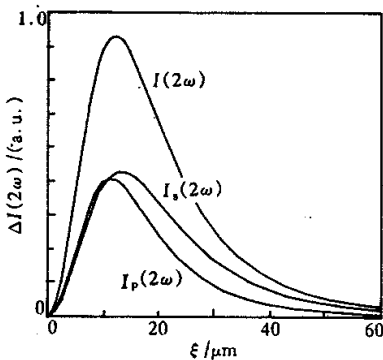


Fig.5 $I_s(2\omega)$, $I_p(2\omega)$ and $\Delta I(2\omega)$ versus ξ under the same simulation parameter

分析(5)式我们可以看到,半径 ρ 和 $\xi/2\pi$ 在公式中处在同等地位,由上面分析螺距影响谐波强度的方法同样也可以得到类似的结论:在螺距一定的情况下,半径 ρ 也有一最佳值 ρ_0 ,此值对应圆二向色性的谐波强度最大值。

下面推导 ρ 和 ξ 之间应满足的关系式。

设分子的取向与表面法线的夹角 $\theta = 45^\circ$ (6) 式中 $B = 1, C = 0$,在光强一定的情况下,为讨论方便可设 $C' = AI_0^2(2\omega)$,则(2)式简化为

$$\Delta I(2\omega) = C' \rho^2 \xi^2 [\rho^2 + (\xi/2\pi)^2]^4 \quad (8)$$

设螺距 ξ 为常量(8)式两边对 ρ 求导,令

$$\frac{d[\Delta I_0(2\omega)]}{d\rho} = 0,$$

得

$$\rho = \xi/2\pi.$$

即当 $\theta = 45^\circ$ 时,谐波强度取极大值,螺距和半径之间应满足

$$\rho = 0.159\xi,$$

当 $\theta = 0^\circ$ 时,应满足

$$\rho = 0.419\xi.$$

由此可以看出:为使谐波强度取极大值,螺距与半径之间满足的关系随分子取向角的变化而不同。

结论 螺旋型手性分子薄膜表面二次谐波的圆二向色性与手性分子的取向、分子的螺距及半径有关,圆二向色性的谐波强度在螺距和半径的取值范围内分别存在着最大值,螺距和半径之间满足的关系式随分子取向角的不同而变化。

参 考 文 献

- [1] Mohlman G R, Berendse H W, Bosma M. Optical nonlinear effects in bulk chiral nematic non-polymers: second harmonic generation in chiral nematic polymer films. *Proc. SPIE*, 1995, **2527**: 350 ~ 357
- [2] Verbist T, Kauranen M, Elshocht S V. Comparison of linearly and circularly polarized probes of second order optical activity of chiral surfaces. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**(2): 767 ~ 772
- [3] 金崇君, 秦柏, 秦汝虎. 手征材料构成的简立方光子晶体子代结构计算. *光学学报*, 1998, **18**(1): 118 ~ 123
- [4] Verbist T, Kauranen M, Persoons A. Optical activity of anisotropic achiral surfaces. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1998, **15**(1): 451 ~ 457
- [5] Mallow T P, Wang T M. Circular dichroism spectroscopy at interface second harmonic generation study. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(7): 1383 ~ 1385
- [6] Maki J J, Persoons A. One-electron second-order optical activity of a helix. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**(23): 9340 ~ 9349

- [7] Maki J J , Persoons A. Surface second-harmonic generation from chiral materials. *Phys. Rev. (B)*, 1995 , 51(3) : 1425 ~ 1434

Study on Surface Second Harmonic Generation-Circular Dichroism of Chiral Molecular Films

Xin Li Li Chunfei Li Junqing Zheng Yangdong

(*Department of Physics , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001*)

(Received 27 April 2000 ; revised 27 June 2000)

Abstract : The formula of the intensity on the reflected direction of second harmonic generation-circular dichroism (SHG-CD) is presented. The relationship between the intensity of surface SHG-CD and pitch , radius and azimuthal angle of molecules in helix molecular films are analyzed , and the numerical simulation results are given. It shows that in the value range of pitch or radius , there exists the maximal intensity of SHG-CD respectively. And the relation between pitch and radius is different to the varying azimuthal angle of molecules.

Key words : second harmonic generation-circular dichroism ; helical chiral molecules ; surface second harmonic generation