

聚焦光场激发下中心对称球形粒子的二次谐波产生

霍丙忠¹ 王湘晖^{1*} 常胜江¹ 曾 明²

(¹南开大学现代光学研究所光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)
²天津大学电气与自动化工程学院, 天津 300072)

摘要 在聚焦光场矢量衍射理论的基础上,利用贝塞尔函数的微分递推关系,推导了聚焦光场的梯度变化表达式。根据中心对称材料二次谐波产生的唯象模型,研究了单个中心对称球形纳米颗粒在聚焦光场激发下的二次谐波产生,考察了表面响应和体效应产生的二次谐波辐射分布随着数值孔径增大的变化规律,并利用聚焦光场及其梯度场分布特性讨论差异产生的原因。研究表明,激发光场的聚焦程度对体响应的影响更为显著。

关键词 非线性光学;二次谐波产生;中心对称介质;聚焦光场;体响应

中图分类号 TH742.9 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.0219001

Second Harmonic Generation of Individual Centrosymmetric Spherical Particle Excited by a Focused Beam

Huo Bingzhong¹ Wang Xianghui¹ Chang Shengjiang¹ Zeng Ming²

(¹Key Laboratory of Opto-Electronic Information Science and Technology, Ministry of Education, Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071, China)
²School of Electrical Engineering and Automation, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract Based on vectorial diffraction theory, an analytical integral representation to calculate the field gradient of focused electromagnetic fields is derived by use of the differential recursion formula of the Bessel functions with different order. Within the phenomenological model for second harmonic generation (SHG) of centrosymmetric material, second harmonic (SH) generation of single centrosymmetric spherical particle excited by a focused beam is investigated. With increasing numerical aperture, the SH radiation distributions of the surface and bulk responses are compared and discussed in term of the properties of the intensity and gradient distributions of the focused field. The results indicate that the influence of the variation of the focused field on the bulk response is more remarkable.

Key words nonlinear optics; second harmonic generation; centrosymmetric medium; focused light field; bulk response

OCIS codes 190.2620; 160.4236; 050.1755; 050.1965

1 引 言

在电偶极近似条件下,在满足中心对称的介质体内,二次谐波产生是对称性禁戒的。但是,在中心对称性介质的界面处,由于中心对称性遭到破坏,界面层也能产生二次谐波信号^[1,2]。这一特性使得基于二次谐波产生的表征技术和测试方法作为研究表面或界面材料的有效工具而得到广泛应用^[3,4]。

近些年来,随着各种不同材质及特性纳米颗粒

的出现,关于纳米颗粒的二次谐波产生也引起了研究人员的广泛关注^[5~10]。1996年,Wang等^[11]通过实验首次证实了在满足中心对称的聚苯乙烯微球悬浮液中也能观察到二次谐波响应,并利用二次谐波信号探测吸附在聚苯乙烯小球表面的染料分子;Bachelier等^[12]研究了直径为150 nm的金纳米颗粒的二次谐波响应,通过分析信号的偏振特性,研究不同极矩源之间的干涉作用,结果表明颗粒的形变以

收稿日期: 2011-08-02; 收到修改稿日期: 2011-09-16

基金项目: 国家 863 计划(2011AA010205)、国家 973 计划(2007CB310403)、国家自然科学基金(10704043,61171027)、天津市应用基础研究重点项目(10JCZDJC15200)和高等学校博士学科点专项科研基金(20090031110033)资助课题。

作者简介: 霍丙忠(1984—),男,博士研究生,主要从事二次谐波显微术方面的研究。E-mail: huobingz@hotmail.com

导师简介: 常胜江(1965—),男,博士,教授,主要从事太赫兹器件和图像处理等方面的研究。

E-mail: sjchang@nankai.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: wangxianghui@nankai.edu.cn

及尺寸大小对单个金纳米颗粒二次谐波响应影响很大; Long 等^[13]利用远场显微探测技术研究单根 GaN 纳米线的二次谐波产生。

为了更好的解释实验现象,并通过对实验数据的拟合得到样品形态、结构等信息,研究人员对纳米颗粒二次谐波产生的相关理论也进行了研究。Dadap 等^[14,15]给出了中心对称球形纳米颗粒在小粒子极限条件下的二次谐波电磁理论,随后又研究了当粒子尺寸不可忽略时,尺寸、取向任意的柱形纳米颗粒^[16]在平面波激发下的二次谐波产生; Bernal 等^[17]则研究了中心对称球形纳米颗粒构成的合成薄膜在具有任意横向分布的聚焦光束激发下的二次谐波响应,结果表明当入射光横向分布合适时,在正前向也会产生二次谐波辐射。

不过,上述相关理论基本都采用了平面波近似或傍轴近似,不适用于工作在显微环境下的纳米颗粒(如作为生物样品标记物^[18]、亚波长激光光源^[19]),或是利用光学显微技术对纳米颗粒的特性进行表征^[13]。工作在显微环境下的纳米颗粒通常受到聚焦光场的激发,由于聚焦光场的矢量特性以及二次谐波产生的张量特性,使得聚焦光场相对较弱的分量也会对二次谐波产生有显著影响^[20]。通过研究满足非中心对称的胶原纤维在聚焦光场激发下的二次谐波响应,发现即使在传统认为平面波近似或傍轴近似的低数值孔径区域,样品的二阶非线性极化率张量元的相对取值对二次谐波产生有很大的影响,从而导致在低数值孔径也会出现傍轴近似失效的情况^[21]。此外,随着数值孔径的上升,聚焦光场的梯度变化也会随之增强,使得与场梯度有光的体贡献对二次谐波响应产生显著影响。事实上,近期研究人员利用非共线双光束测量法已经证实了这一非局域高阶极化源的存在^[22]。

本文在矢量衍射理论的基础上,利用贝塞尔函数的微分递推关系,推导了聚焦光场的梯度变化表

达式,根据中心对称材料二次谐波产生的唯象模型,以满足中心对称的球形纳米颗粒为激发对象,比较和分析了单个纳米颗粒在聚焦光场激发下中心对称球形粒子的二次谐波辐射随数值孔径的变化,结果表明与表面效应相比,聚焦光场的变化对体效应的影响更为显著。

2 理论模型

如图 1 所示,一束频率为 ω 的基频光入射到一无像差显微物镜 L 上,经过物镜会聚后产生聚焦光场,位于焦点区域的单个中心对称球形纳米颗粒受到激发后,产生向外辐射的二次谐波信号。假设坐标原点位于几何焦点处, z 轴沿基频光入射方向, \mathbf{k} 和 \mathbf{K} 分别是入射基频光和出射倍频光的波矢量, \mathbf{r}_i 和 \mathbf{r}_p 分别表示观测点和粒子上源点的位置矢量,物镜的半孔径角为 α 。此外,采用 Rayleigh-Gans-Debye (RGD) 近似,即假设粒子与周围介质都是无色散介质,且二者具有相同介电常数,唯一的区别是粒子具有非线性响应,因此,可将粒子和周围介质的介电常数取为 1。

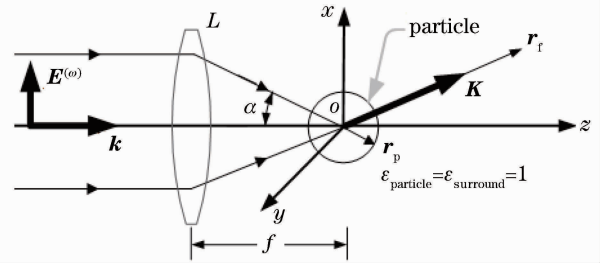


图 1 聚焦光场激发下球形纳米颗粒的二次谐波辐射示意图

Fig. 1 Schematic diagram of second harmonic generation of nanosphere excited by focused beam

2.1 球形粒子二次谐波产生的唯象模型

根据唯象模型,二阶非线性极化响应通常可分为三种机制,分别是体偶极响应 $\mathbf{P}_e^{(2\omega)}$ 、表面偶极响应 $\mathbf{P}_s^{(2\omega)}$ 和体四极响应 $\mathbf{P}_b^{(2\omega)}$,用公式表示则为^[15]

$$\mathbf{P}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) = \mathbf{P}_e^{(2\omega)} + \mathbf{P}_s^{(2\omega)} + \mathbf{P}_b^{(2\omega)} = \overleftrightarrow{\chi}^{(2)} : \mathbf{E}^{(\omega)}(\mathbf{r}_p)\mathbf{E}^{(\omega)}(\mathbf{r}_p) + \overleftrightarrow{\chi}_s^{(2)} : \mathbf{E}^{(\omega)}(\mathbf{r}_p)\mathbf{E}^{(\omega)}(\mathbf{r}_p)\delta[\mathbf{r}_p - h(\mathbf{r}_p)] + \overleftrightarrow{\chi}_b^{(2)} : \mathbf{E}^{(\omega)}(\mathbf{r}_p)\nabla\mathbf{E}^{(\omega)}(\mathbf{r}_p), \quad (1)$$

式中 $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$, $\overleftrightarrow{\chi}_s^{(2)}$ 和 $\overleftrightarrow{\chi}_b^{(2)}$ 分别是体电偶极、表面偶极和体四极极化率张量, $h(\mathbf{r}_p)$ 表示辐射体的表面,即假设在材料的表面还存在一个由于表面对称性的遭到破坏而形成的表面偶极层。根据电磁理论,二阶非线性极化响应产生的二次谐波信号场的矢量势为^[15]

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_f) = \frac{K}{i} \int \frac{\exp(i\mathbf{K}|\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_p|)}{|\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_p|} \mathbf{P}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) d\mathbf{r}_p, \quad (2)$$

在远场区域($|\mathbf{r}_f| \gg |\mathbf{r}_p|$),采用远场近似,指数中的 $|\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_p|$ 可以近似为 $|\mathbf{r}_f| - \mathbf{r}_f \mathbf{r}_p / |\mathbf{r}_f|$,而分母中的 $|\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_p|$ 近似为 $|\mathbf{r}_f|$,通过矢量势可以得到二次谐波信号场的电磁矢量:

$$\begin{cases} \mathbf{H}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_f) = \frac{\mathbf{B}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_f)}{\mu_0} = \frac{\nabla \times \mathbf{A}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_f)}{\mu_0} = \frac{iK}{\mu_0} \hat{\mathbf{r}}_f \times \mathbf{A}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_f) \\ \mathbf{E}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_f) = \frac{i}{\epsilon_s K} \nabla \times \mathbf{B}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_f) = -\frac{K}{\epsilon_s} \hat{\mathbf{r}}_f \times [\hat{\mathbf{r}}_f \times \mathbf{A}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_f)] \end{cases} \quad (3)$$

进而可以得到二次谐波辐射的时间平均坡印亭矢量 $\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*)$ 。对于满足中心对称的介质,由于偶极化率张量 $\chi^{(2)}$ 的对称性,相应的体偶极响应为零,即(1)式中的第一项为零。因此,中心对称球形纳米颗粒粒子的二阶非线性极化只包括两部分,即(1)式第二项表示的表面响应和第三项表示的体响应。

中心对称材料的表面二阶极化率张量是在表面上具有各向同性的三阶张量,有 4 个独立张量元,可分别表示为 $\chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)}$, $\chi_{s,\perp\parallel\parallel}^{(2)}$ 和 $\chi_{s,\parallel\perp\parallel}^{(2)} = \chi_{s,\parallel\parallel\perp}^{(2)}$ [15,23], 其中的 \perp 和 \parallel 分别表示垂直和平行表面方向,在球坐标下,就分别表示 \hat{r} 方向和 $\hat{\theta}/\hat{\phi}$ 。在进行电场矢量与极化率张量的双点乘运算时,把极化率张量从表面内禀坐标系变换到直角坐标系,可以得到表面极化强度的表达式:

$$P_{s,\alpha}^{(2\omega)} = \sum_{\beta} \sum_{\gamma} E_{\beta} E_{\gamma} (\delta_{\alpha\beta} \chi_{\parallel\perp\parallel} S_{\gamma} + \delta_{\beta\gamma} \chi_{\perp\perp\parallel} S_{\alpha} + \chi' S_{\alpha} S_{\beta} S_{\gamma}), \quad (4)$$

其中的 α, β 和 γ 分别表示直角坐标的 x, y 和 z 分量,并满足 $S_x = \sin \theta \cos \varphi, S_y = \sin \theta \sin \varphi, S_z = \cos \theta, \chi' = \chi_{\perp\perp\perp} - \chi_{\perp\parallel\parallel} - \chi_{\parallel\perp\parallel}$ 。将(4)式代入到(1)式,可以得到表面极化强度 $\mathbf{P}_s^{(2\omega)}$ 的每一个直角分量。从(4)式中可以看出,表面极化强度与激发光场的各个分量均有关系,这意味着需要考虑聚焦光场的矢量特性。

(1)式的第三项是体响应,其中的体四极极化率 $\chi_b^{(2)}$ 是一个四阶张量,具有 81 个元素,但是对于满足中心对称的 $m3m$ 和 432 对称群,通常只有四个独立的非零项 [23]: $\chi_{b,\text{iii}}, \chi_{b,\text{ijij}}, \chi_{b,\text{ijij}}$ 和 $\chi_{b,\text{ijji}} (i \neq j)$ 。根据张量点积的定义,可以得到体响应为

$$P_{b,\alpha}^{(2\omega)} = \frac{dE_{\alpha}}{dx_{\alpha}} E_{\alpha} \chi_{b,\text{iii}} + \sum_{\beta} (1 - \delta_{\alpha\beta}) \times \left(\frac{dE_{\beta}}{dx_{\beta}} E_{\alpha} \chi_{b,\text{ijij}} + \frac{dE_{\beta}}{dx_{\alpha}} E_{\beta} \chi_{b,\text{ijij}} + \frac{dE_{\alpha}}{dx_{\beta}} E_{\beta} \chi_{b,\text{ijji}} \right). \quad (5)$$

从(5)式中可以看出体四极响应不仅和电场的各个分量有关,还与电场各个分量在各个方向上的梯度变化存在密切关系,当激发光场的梯度变化不可忽略时,与梯度变化有关的体效应也会对二次谐波产生有显著影响 [22]。

2.2 基于矢量衍射理论的聚焦光场及其梯度场

根据 Wolf 和 Richard 建立的聚焦光场矢量衍射理论 [24~26],当入射光为偏振方向沿 x 轴的线偏振光时,焦点区域光场的三维分布可以表示为

$$\begin{cases} E_x^{(\omega)} = -iA(I_0 + I_2 \cos 2\phi_p) \\ E_y^{(\omega)} = -iAI_2 \sin 2\phi_p \\ E_z^{(\omega)} = -2AI_1 \cos \phi_p \end{cases}, \quad (6)$$

式中 ϕ_p 是位矢 \mathbf{r}_p 相对于 x 轴的方位角, A 与出瞳处光场振幅有关,积分表达式 I_n 定义如下:

$$\begin{cases} I_0 = \int_0^{\alpha} \sqrt{\cos \theta \sin \theta} (1 + \cos \theta) J_0(kr_p \sin \theta \sin \theta_p) \exp(ikr_p \cos \theta \cos \theta_p) d\theta \\ I_1 = \int_0^{\alpha} \sqrt{\cos \theta \sin^2 \theta} \cdot J_1(kr_p \sin \theta \sin \theta_p) \exp(ikr_p \cos \theta \cos \theta_p) d\theta \\ I_2 = \int_0^{\alpha} \sqrt{\cos \theta \sin \theta} (1 - \cos \theta) J_2(kr_p \sin \theta \sin \theta_p) \exp(ikr_p \cos \theta \cos \theta_p) d\theta \end{cases} \quad (7)$$

其中 k 是基频光的波矢量, J_n 是第一类 n 阶贝塞尔函数, θ 是相对于 z 轴的极角, α 是由物镜数值孔径 NA 决定的半孔径角,下标 p 用来表示位于粒子上的二阶极化源点。从式中可以看出,聚焦光场存在三个分量,即具有矢量特性。对于偏振方向沿 x 轴的线偏振光,通常 x 分量的相对强度要大很多,不过,随着聚焦物镜的数值孔径增大, y, z 分量的相对强度也会随之增强,在二次谐波产生过程中,当与这两个分量相关的二阶非线性极化率张量元有较大取值时,它们对二次谐波信号的贡献也不能忽略 [21]。

通常显微物镜产生的聚焦光场分布与波长同一个量级,该局域特性意味着聚焦光场在焦点区域会存在很大的梯度变化,在研究中心对称纳米颗粒的二次谐波产生时,有必要考虑与场梯度有关的体效应。为了得

到聚焦基频场的梯度表达,首先定义一个矢量 $\mathbf{I}=(I_0, I_1, I_2)$ 。根据贝塞尔函数的微分递推关系^[27]

$\frac{d}{dx}[x^m J_m(x)]=x^m J_{m-1}(x)$,梯度算符和 \mathbf{I} 的并矢可以表示为

$$\nabla_p \mathbf{I} = [\nabla_p I_0 \quad \nabla_p I_1 \quad \nabla_p I_2] = \begin{bmatrix} \frac{\partial I_0}{\partial r_p} & \frac{\partial I_1}{\partial r_p} & \frac{\partial I_2}{\partial r_p} \\ \frac{1}{r_p} \frac{\partial I_0}{\partial \theta_p} & \frac{1}{r_p} \frac{\partial I_1}{\partial \theta_p} & \frac{1}{r_p} \frac{\partial I_2}{\partial \theta_p} \\ \frac{1}{r_p \sin \theta_p} \frac{\partial I_0}{\partial \phi_p} & \frac{1}{r_p \sin \theta_p} \frac{\partial I_1}{\partial \phi_p} & \frac{1}{r_p \sin \theta_p} \frac{\partial I_2}{\partial \phi_p} \end{bmatrix} = k \begin{bmatrix} (I_{-1} \sin \theta_p + iI'_0 \cos \theta_p) & I''_0 \sin \theta_p + iI'_1 \cos \theta_p - \frac{I_1}{kr_p} & I'_1 \sin \theta_p + iI'_2 \cos \theta_p - \frac{2I_2}{kr_p} \\ (I_{-1} \cos \theta_p - iI'_0 \sin \theta_p) & I''_0 \cos \theta_p - iI'_1 \sin \theta_p - \frac{I_1 \cos \theta_p}{kr_p \sin \theta_p} & I'_1 \cos \theta_p - iI'_2 \sin \theta_p - \frac{2I_2 \cos \theta_p}{kr_p \sin \theta_p} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (8)$$

根据梯度定义,聚焦光场的梯度张量的所有张量元可以表示为

$$\nabla_p \mathbf{E} = \begin{bmatrix} \frac{\partial E_x}{\partial x_p} & \frac{\partial E_y}{\partial x_p} & \frac{\partial E_z}{\partial x_p} \\ \frac{\partial E_x}{\partial y_p} & \frac{\partial E_y}{\partial y_p} & \frac{\partial E_z}{\partial y_p} \\ \frac{\partial E_x}{\partial z_p} & \frac{\partial E_y}{\partial z_p} & \frac{\partial E_z}{\partial z_p} \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} \frac{\partial E_x}{\partial r_p} & \frac{\partial E_y}{\partial r_p} & \frac{\partial E_z}{\partial r_p} \\ \frac{1}{r_p} \frac{\partial E_x}{\partial \theta_p} & \frac{1}{r_p} \frac{\partial E_y}{\partial \theta_p} & \frac{1}{r_p} \frac{\partial E_z}{\partial \theta_p} \\ \frac{1}{r_p \sin \theta_p} \frac{\partial E_x}{\partial \phi_p} & \frac{1}{r_p \sin \theta_p} \frac{\partial E_y}{\partial \phi_p} & \frac{1}{r_p \sin \theta_p} \frac{\partial E_z}{\partial \phi_p} \end{bmatrix}, \quad (9)$$

其中 \mathbf{M} 是球坐标到直角坐标的变换矩阵。根据(6)~(9)式,最终得到聚焦光场梯度张量的所有张量元的表达式为

$$\nabla_p \mathbf{E} = -Ak \times \left\{ \begin{array}{l} i \left[\cos \phi_p (I_{-1} + I''_0 \cos 2\phi_p) - \frac{2I_2 \cos 3\phi_p}{kr_p \sin \theta_p} \right] \quad i \left(I'_1 \cos \phi_p \sin 2\phi_p - \frac{2I_2 \sin 3\phi_p}{kr_p \sin \theta_p} \right) \quad 2 \left(I''_0 \cos^2 \phi_p - \frac{I_1 \cos 2\phi_p}{kr_p \sin \theta_p} \right) \\ i \left[\sin \phi_p (I_{-1} + I''_0 \cos 2\phi_p) - \frac{2I_2 \sin 3\phi_p}{kr_p \sin \theta_p} \right] \quad i \left(I'_1 \sin \phi_p \sin 2\phi_p + \frac{2I_2 \cos 3\phi_p}{kr_p \sin \theta_p} \right) \quad \left(I''_0 \sin 2\phi_p + \frac{2I_1 \cos 2\phi_p}{kr_p \sin \theta_p} \right) \\ - (I'_0 + I'_2 \cos 2\phi_p) \quad - \sin 2\phi_p I'_2 \quad 2iI'_1 \cos \phi_p \end{array} \right\}, \quad (10)$$

其中

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{-1} = \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta} \sin \theta (1 + \cos \theta) \sin \theta \cdot J_{-1}(kr_p \sin \theta \sin \theta_p) \exp(ikr_p \cos \theta \cos \theta_p) d\theta \\ I'_0 = \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta} \sin \theta (1 + \cos \theta) \cos \theta \cdot J_0(kr_p \sin \theta \sin \theta_p) \exp(ikr_p \cos \theta \cos \theta_p) d\theta \\ I''_0 = \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta} \sin^3 \theta J_0(kr_p \sin \theta \sin \theta_p) \exp(ikr_p \cos \theta \cos \theta_p) d\theta \\ I'_1 = \int_0^\alpha \sqrt{\cos^3 \theta} \sin^2 \theta J_1(kr_p \sin \theta \sin \theta_p) \exp(ikr_p \cos \theta \cos \theta_p) d\theta \\ I''_1 = \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta} \sin^2 \theta (1 - \cos \theta) J_1(kr_p \sin \theta \sin \theta_p) \exp(ikr_p \cos \theta \cos \theta_p) d\theta \\ I'_2 = \int_0^\alpha \sqrt{\cos^3 \theta} \sin \theta (1 - \cos \theta) J_2(kr_p \sin \theta \sin \theta_p) \exp(ikr_p \cos \theta \cos \theta_p) d\theta \end{array} \right. \quad (11)$$

3 数值模拟与分析

图 2 给出了不同数值孔径条件下单个中心对称球形纳米颗粒受到聚焦光场激发产生的二次谐波辐射分布, 聚焦物镜的数值孔径分别为 0.01, 0.5 和 0.9, 球形纳米颗粒的半径为 150 nm, 中心位于原点处, 基频是光波长为 800 nm 的沿 x 轴偏振的线偏振光, 光场横向分布均匀。在计算模型中, 为了突出极化率系数各个分量的贡献, 非线性极化率 $\chi_s^{(2)}$ 和 $\chi_b^{(2)}$ 的所有非零分量均取值为 1。图 2(a)~(c) 给出的是不同数值孔径下表面效应产生的二次谐波辐射分布, 从图中可以看出, 粒子的表面二次谐波响应呈现偏离 z 轴的两瓣分布, 并且随着数值孔径的增大其辐射图形没有发生明显的变化, 只是辐射图分开的两瓣之间的夹角有略微的增加。图 2(d)~(f) 给出的是不同数值孔径下粒子体响应产生的二次谐波辐射分布。与表面响应相比, 体响应产生的二次谐波辐射分布随着数值孔径的增大出现了显著的差异, 主要表现为随着数值孔径的增大, 二次谐波辐射分布的轴对称性受到了破坏, 这说明激发光场的聚焦程度对体效应的影响更为明显。近期, Wang 等^[28] 曾经利用非共线双光束形成的干涉场研究了不同粗糙度金膜的表面效应和体效应, 实验结果表

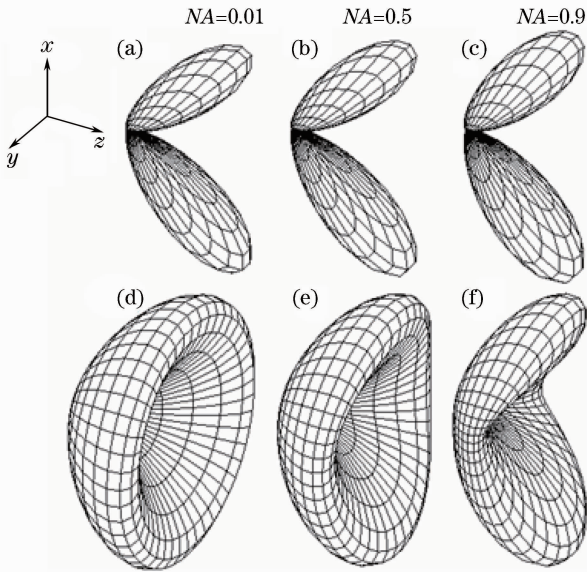


图 2 不同数值孔径下 150 nm 的中心对称球形纳米颗粒的表面响应 (a), (b), (c) 和体响应 (d), (e), (f) 二次谐波辐射分布

Fig. 2 Surface response (a), (b), (c) and bulk response; (d), (e), (f) of second generation radiation of a 150 nm centrosymmetric nanosphere under focused field with different numerical aperture

明当局域激发场变化较大时, 即场梯度较大时, 体效应产生的二次谐波信号强度将大大增强, 而相比较而言, 表面二次谐波信号强度则增强得很小。

根据第二节中的相关理论, 中心对称纳米颗粒的表面响应只与聚焦光场本身有关。为了解释粒子表面响应随数值孔径的变化, 图 3 给出了数值孔径为 0.9 时聚焦光场的电场各分量在焦平面上的分布, 其中横坐标是 x , 纵坐标是 y , 坐标的范围是 $\pm\lambda$, 图中的圆圈是粒子在焦平面上的截面, 反映了粒子在焦平面上的位置。从图 3 中可以看出, 聚焦光场的三个分量都具有很高的局域性, 大部分能量都集中在小于一个波长的区域内, 不过, 这三个分量的分布位置存在显著差异, x 分量集中在焦点附近, 并呈现旋转对称性, 在焦点位置取得极大值; y 分量呈现 4 叶对称分布, z 分量则呈现沿 x 轴的两叶分布。焦点处的 y, z 分量取值均为零, 并且从数量级上, y, z 分量都小于 x 分量。上述聚焦光场的强度分布特性可以利用 (6) 式进行解释说明。根据 (6) 式, 电场的 x 分量与零阶贝塞尔函数相关, 因此该分量在原点处的取值非零; 而 y, z 分量分别与 2 阶和 1 阶贝塞尔函数成正比, 导致 y, z 分量在原点处取值为零; 此外, 在相同变量的条件下, 贝塞尔函数的特性使得 $\max(|J_0|) > \max(|J_1|) > \max(|J_2|)$, 因而 x 分量具有最大的相对强度; 在 x 轴上, ϕ_p 取值为 0 或 π , 因此与 $\sin \phi_p$ 成正比的 y 分量在 x 轴上取值均为零。由于聚焦光场具有如图 3 所示的强度分布特性, 在不同数值孔径条件下, 对于位于焦点处半径为 150 nm 的纳米球, 始终主要是 x 分量在表面二阶非线性极化中起主要作用, 这使得表面二次谐波响应不随数值孔径的增大而发生显著变化。此外, 与低数值孔径情况相比, 在高数值孔径下, 相位失配程度越高, 因此表面二次谐波辐射分布极大值随着数值孔径的增大更加偏离 z 轴, 造成表明响应极大值方向之间夹角的略微增加。

体效应的变化与电场梯度随数值孔径的变化密切相关, 图 4 给出了数值孔径为 0.9 时聚焦光场各分量横向偏导 $|\nabla_{\perp} E_i|$ 的模平方在焦平面上的分布, 其中的横向偏导数 $|\nabla_{\perp} E_i|^2 = |\partial E_i / \partial x|^2 + |\partial E_i / \partial y|^2$ 。根据图 4, $E_x^{(\omega)}$ 的横向偏导数在焦点处取值为零 (尽管此处聚焦光场 x 分量的强度为极大值); $E_y^{(\omega)}$ 的横向偏导数也是在光场强度极大值的位置取值为零, 而在光场 y 分量分布的四叶之间取极大值; $E_z^{(\omega)}$ 的横向偏导数在原点处取极大值。聚焦光场各分量的横向偏导数分布特性与贝塞尔函数及其

导数也相关。根据(6)式和(10)式,对于光场 x 分量,尽管零阶贝塞尔函数在原点处取极大值,但是它的导数在该处取值为零,因此 x 分量的横向偏导数形成如图 4(a) 所示的环形分布;尽管 z 分量在焦点处取值为零,但在相对焦点对称的位置上,由于

$\cos \phi_p$ 的作用使得取值互为相反数,该跃变导致 z 分量的横向偏导数在原点处具有极大值,形成如图 4(c) 所示的分布形式;对于光场 y 分量的横向偏导数分布特性也可以利用类似的方法进行分析。

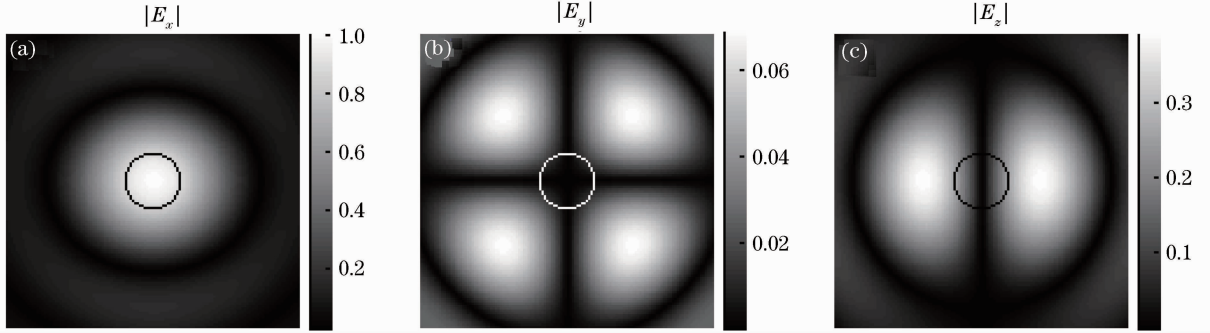


图 3 聚焦光场的各个分量在焦平面上的分布 ($NA=0.9$),图中用 $|E_x|$ 的最大值做了归一化

Fig. 3 Distribution of each components of focused filed in focal plane ($NA=0.9$), and the arguments of three components are normalized by maximum of $|E_x|$

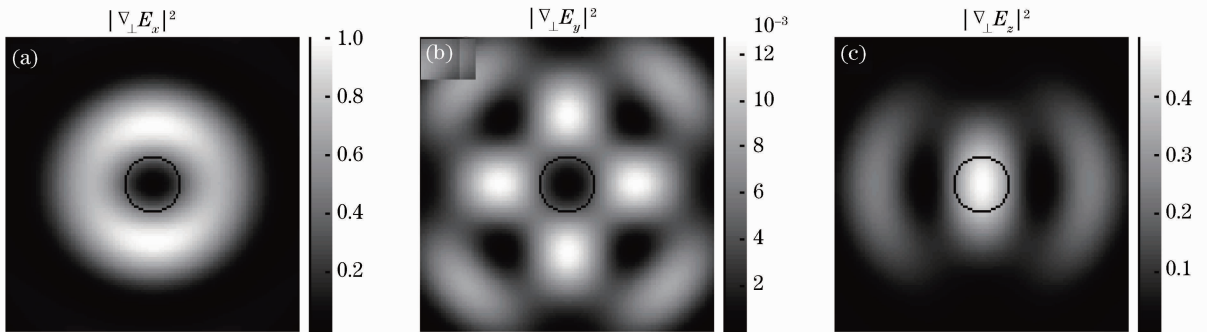


图 4 聚焦光场各分量的横向偏导在焦平面上的分布 ($NA=0.9$)

Fig. 4 Distribution of transverse partial derivations of three Cartesian components of focused filed in focal plane ($NA=0.9$)

通过比较图 3 和图 4,还可以看出,尽管聚焦光场的 y 分量比 x 分量小三个数量级,但是它们相应的横向偏导却相差不到两个数量级, z 分量的横向偏导与 x 分量几乎处于同一个数量级。随着数值孔径的增大,激发光场的聚焦程度越高,将产生很强的梯度变化,因此,体效应的二次谐波辐射分布与低数值孔径下的结果明显不同,不再具有轴对称性。

4 结 论

在聚焦光场矢量衍射理论的基础上,利用贝塞尔函数的微分递推关系,推导了聚焦光场的梯度变化表达式,根据中心对称材料二次谐波产生的唯象模型,研究了单个中心对称球形纳米颗粒在聚焦光场激发下的二次谐波产生,考察了表面效应和体效应产生的二次谐波辐射分布随着数值孔径增大的变化规律,并利用聚焦光场及其梯度场分布特性讨论

差异产生的原因。研究结果表明,当入射光为偏振方向沿 x 轴的线偏振光时,由于粒子形状的对称性、聚焦光场各分量的位置差异及对称性,表面效应产生的二次谐波响应随着数值孔径的增大没有出现明显变化,与平面波近似下的结果相似;由于聚焦光场的梯度变化随着数值孔径的增大而变强,与体效应相关的二次谐波响应不再具有轴对称性,变化规律与表面效应明显不同。这一特性有望进一步用于研究如何利用聚焦光场区分中心对称纳米颗粒的表面效应和体效应。本文建立的中心对称纳米颗粒二次谐波产生理论模型具有普适性,对高数值孔径和低数值孔径系统均适用,也适用不同形状的纳米颗粒。此外,该理论模型还可以进一步推广到径向偏振等非传统偏振光入射的情况,这是由于光学系统通常具有旋转对称性,这些特殊偏振光产生的聚焦光场也与贝塞尔函数有关,同样也能利用贝塞尔函

数的微分递推关系。

参 考 文 献

- 1 R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage. Optical harmonic generation in calcite [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1962, **8**(10): 404~416
- 2 F. Brown, M. Matsuoka. Effect of adsorbed surface layers on second-harmonic light from silver [J]. *Phys. Rev.*, 1969, **185**(3): 985~987
- 3 Y. R. Shen. Optical second harmonic generation at interfaces [J]. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1989, **40**(1): 327~350
- 4 Y. R. Shen. Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation [J]. *Nature*, 1989, **337**(6207): 519~525
- 5 M. Jacobsohn, U. Banin. Size dependence of second harmonic generation in CdSe nanocrystal quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(1): 1~5
- 6 R. C. Johnson, J. Li, J. T. Hupp *et al.*. Hyper-Rayleigh scattering studies of silver, copper, and platinum nanoparticle suspensions [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **356**(5-6): 534~540
- 7 C. C. Neacsu, G. A. Reider, M. B. Raschke. Second-harmonic generation from nanoscopic metal tips: symmetry selection rules for single asymmetric nanostructures [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**(20): 201402
- 8 C. Hubert, L. Billot, P.-M. Adam *et al.*. Role of surface plasmon in second harmonic generation from gold nanorods [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(18): 181105
- 9 L. Chen, C. H. Liang, X. J. Dang. Second-harmonic generation in nonlinear left-handed metamaterials [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(11): 6398~6402
陈亮, 梁昌洪, 党晓杰. 非线性左手材料中的二次谐波产生 [J]. *物理学报*, 2007, **56**(11): 6398~6402
- 10 P. C. Ray. Size and shape dependent second order nonlinear optical properties of nanomaterials and their application in biological and chemical sensing [J]. *Chem. Rev.*, 2010, **110**(9): 5332~5365
- 11 H. Wang, E. C. Y. Yan, E. Borguet *et al.*. Second harmonic generation from the surface of centrosymmetric particles in bulk solution [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **259**(1-2): 15~20
- 12 G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Benichou *et al.*. Multipolar second-harmonic generation in noble metal nanoparticles [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2008, **25**(6): 955~960
- 13 J. P. Long, B. S. Simpkins, D. J. Rowenhorst *et al.*. Far-field Imaging of optical second-harmonic generation in single GaN nanowires [J]. *Nano Lett.*, 2007, **7**(3): 831~836
- 14 J. I. Dadap, J. Shan, K. B. Eisenthal *et al.*. Second-harmonic rayleigh scattering from a sphere of centrosymmetric material [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**(20): 4045~4048
- 15 J. I. Dadap, J. Shan, T. F. Heinz. Theory of optical second-harmonic generation from a sphere of centrosymmetric material: small-particle limit [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2004, **21**(7): 1328~1347
- 16 J. I. Dadap. Optical second-harmonic scattering from cylindrical particles [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**(20): 205322
- 17 R. Bernal, J. A. Maytorena. Second harmonic generation from centrosymmetric thin films by a focused beam with arbitrary transverse structure [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**(12): 125420
- 18 X. Huang, W. Qian, I. H. El-Sayed *et al.*. The potential use of the enhanced nonlinear properties of gold nanospheres in photothermal cancer therapy [J]. *Laser Surg. Med.*, 2007, **39**(9): 747~753
- 19 Y. Nakayama, P. J. Pauzauskis, A. Radenovic *et al.*. Tunable nanowire nonlinear optical probe [J]. *Nature*, 2007, **447**(7148): 1098~1101
- 20 E. Yew, C. Sheppard. Effects of axial field components on second harmonic generation microscopy [J]. *Opt. Express*, 2006, **14**(3): 1167~1174
- 21 W. Xianghui, L. Lie, C. Shengjiang *et al.*. Examination of validity of paraxial approximation in second harmonic generation microscopy under low numerical aperture [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2008, **25**(8): 2884~2887
- 22 P. Figliozzi, L. Sun, Y. Jiang *et al.*. Single-beam and enhanced two-beam second-harmonic generation from silicon nanocrystals by use of spatially inhomogeneous femtosecond pulses [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**(4): 047401
- 23 T. F. Heinz. Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 1991. 353~416
- 24 B. Richards, E. Wolf. Electromagnetic diffraction in optical systems. II. structure of the image field in an aplanatic system [J]. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 1959, **253**: 358~379
- 25 Yan Jie, Lu Yonghua, Wang Pei *et al.*. Study of focal spot of radially polarized beam [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3597~3603
阎杰, 鲁拥华, 王沛等. 径向偏振光聚焦光斑研究 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(12): 3597~3603
- 26 Chen Baosuan, Pu Jixiong, Zhang Zhiming *et al.*. Focusing of partially coherent and circularly polarized Bessel-Gaussian beams through a high numerical aperture objective [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1664~1670
陈宝算, 蒲继雄, 张志明等. 部分相干圆偏振贝塞尔-高斯光束经高数值孔径透镜的聚焦 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(6): 1664~1670
- 27 H. W. George Arfken. Mathematical Methods for Physicists [M]. New York: Elsevier Academic, 2005
- 28 F. X. Wang, F. J. Rodriguez, W. M. Albers *et al.*. Enhancement of bulk-type multipolar second-harmonic generation arising from surface morphology of metals [J]. *New J. Phys.*, 2010, **12**(6): 063009

栏目编辑: 李文誌