

单、双光束技术确定纳米金膜倍频系数的比较

王芙蓉¹ 严捷¹ 唐炜栋¹ 杨旭雯¹ 胡逸君¹ 潘勤鹤^{1,2*}

¹海南大学材料与化工学院热带多糖资源利用教育部工程研究中心, 海南 海口 570228

²吉林大学化学学院无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林 长春 130012

摘要 对比分析了单、双光束偏振倍频技术在确定各向同性纳米金膜二阶非线性效应方面的优劣势。研究表明基于射频磁溅射方法制备的100 nm金膜样品具有面内各向同性特征。在单光束手性实验装置中,当采用p线偏振起始光并探测(p±s)偏振倍频光时,纳米金膜的实验拟合展开系数不唯一,改以s或(p+s)偏振为起始光时,相应实验展开系数唯一;而对于双光束技术相关展开系数的唯一性则不受起始光偏振条件的限制。单光束技术仅能测定纳米金表面结构对称性破缺产生的有效表面电偶极贡献,双光束技术则能实现其内部多极贡献(磁偶极和电四极效应)的完全分离;由两实验装置确定的非零独立二阶非线性极化率张量元在数值和位相上接近,当仅考虑纳米金的表面电偶极效应时,双光束技术测得的张量元可实现其质量自检验。在表征纳米金膜的非线性效应方面,双光束技术更具优势,且这一结论适用于具有高对称结构的薄膜/块体材料。

关键词 非线性光学; 倍频; 电偶极和多极效应; 纳米金膜; 单、双光束技术; 展开系数

中图分类号 O437

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.1219001

Comparison of One- and Two-Beam Polarization Techniques in Determining Second-Harmonic Coefficients of Nanogold Film

Wang Fuxiang¹ Yan Jie¹ Tang Weidong¹ Yang Xuwen¹ Hu Yijun¹ Pan Qinhe^{1,2}

¹Key Study Center of the National Ministry of Education for Tropical Resources Utilization, College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou, Hainan 570228, China

²State Key of laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China

Abstract The advantages and disadvantages of one- and two-beam polarization second-harmonic generation (SHG) techniques are reported for the determination of the second-order nonlinear effect of isotropic nanogold film. The results indicate that 100 nm gold film fabricated by radio frequency magnetron sputtering on glass substrates is isotropic in the plane of the substrate. Expansion coefficients for nanogold film in one-beam chiral experimental setup are not unique for the measurement of p-polarized initial beam and p±s-polarized second-harmonic beam, and they are unique for s- or (p+s)-polarized initial beam; but the uniqueness of expansion coefficients in two-beam geometry is without the limitation of the initial beam polarizations. The obtained results also show that one-beam technique only determines these contributions related to the effective electric-dipolar effect arising from the broken symmetry at the surface of an isotropic gold film, but bulk multipolar (magnetic dipole and electric quadruple effects) contributions of nanogold can be completely separated from its surface second-order nonlinear optical response in the two-beam setup, and all the non-vanishing tensor components obtained in both experimental geometries are very close in value and phase, and when only considering the surface electric-dipole effect of nanogold, the quality of its tensor components can also be checked by two-beam technique. So two-beam

收稿日期: 2015-06-24; 收到修改稿日期: 2015-07-25

基金项目: 国家自然科学基金(11204057)、教育部新世纪优秀人才支持计划基金(NCET-11-0929)、海南省自然科学基金(112003)、海南大学校青年基金(qnjj1237)

作者简介: 王芙蓉(1979—), 女, 博士, 副教授, 主要从事材料的光学性能方面的研究。E-mail: fuxiang_wang@163.com

*通信联系人。E-mail: panqinhe@163.com

technique has more advantages than one-beam technique in the characterization of the nonlinearity of nanogold, and this conclusion can be applied to thin films /bulk materials with high structural symmetry.

Key words nonlinear optics; second-harmonic generation; electric-dipolar and multipolar effects; nanogold film; one- and two-beam techniques; expansion coefficients

OCIS codes 190.2620; 310.6860; 160.3900; 240.5445; 260.3910

1 引 言

纳米材料以其优异的性能和广阔的应用前景吸引着人们不断的探索,如今在量子器件、催化反应、新型材料等各个领域得到广泛的研究和应用。而金(Au)作为贵金属的主要代表,以其好的稳定性,展现出许多独特的性质,特别是Au纳米颗粒更是具备了纳米材料的一些通用性质,从而在分子识别、DNA传感器、纳米微电子、光学等领域有着广阔的应用前景^[1-3],尤其是在非线性光学方面的应用也受到了广泛的重视^[4-8]。

对于具有反演中心的材料,二阶非线性效应在其内部通常是电偶极禁止的^[9],但当考虑磁偶极和电四极效应时,倍频(SHG)在材料内部也是允许的。如何实现中心对称材料的纯内部贡献分离一直是人们极为关心的问题。对于新型金属材料来说,当相互作用光波远离其特征跃迁带时,通常被看作是一种各向同性自由电子气,即在结构上具有反演对称中心。早期常用自由电子近似模型^[10]、托马斯-费米模型^[11]和时间相关密度函数理论^[12]等方法来描述金属的非线性效应。然而,这些早期理论模型预示着他们可与表面响应分离的纯内部贡献为零,特别是近来表面起源机理也被用于描述金属纳米颗粒^[13-16]及其二聚物^[17-18]等的非线性效应。后来,Klein等^[19-22]用源于洛伦兹力和对流力的内部贡献机理来解释磁性开环共振腔的倍频响应;同时,Larciprete等^[23]也指出了金属与介电材料交替结构复合层的内部非线性效应机理的特性;Kujala等^[15-16]提供了金属纳米颗粒的源于高阶多极贡献的实验证据。但这些研究结果都是在单光束实验装置中进行测量,因而没能实现材料的表面和纯内部效应贡献的分离。尽管Wang等^[24]利用非共线双光束技术实现了分离纳米金的纯内部贡献,但他们的结果也表明表面效应占主导地位。近年金属纳米结构和光学特异材料等新型材料受到人们的广泛关注,在这些金属样品材料层内当考虑大量平面光波场作用时,相应的内部高阶贡献将被加强,此时采用何种探测技术来研究他们的非线性效应及其起源就显得尤为重要。

本文以具有各向同性中心对称结构的纳米金膜为研究对象,基于偏振倍频理论模型,从样品被测实验展开系数的唯一性、表面电偶极和内部多极贡献的二阶非线性张量元确定及完全分离和获得张量元质量检验等方面,对用于测定材料倍频系数的单、双光束偏振倍频技术进行对比研究。所得结果表明在表征各向同性高对称结构材料的倍频响应方面,双光束技术更占优势。

2 表面和内部倍频响应的理论模型

在非线性光学中,尽管二阶非线性效应在中心对称结构材料内部是电偶极禁止的,然而表面对称性破缺使得倍频响应在材料表面能够发生,且相应的表面非线性极化强度为

$$P^{\text{surface}} = \chi^{(2)} : ee, \quad (1)$$

式中 P^{surface} 和 e 分别是表面倍频极化强度和基频入射光电场, $\chi^{(2)}$ 是电偶极允许的表面二阶非线性极化率张量,一般具有 27 个张量元,且独立张量元的数目要受材料空间结构对称性的限制。纳米金膜是一种各向同性中心对称材料,其属于 $C_{\infty v}$ 点群,有 3 个非零张量元: χ_{zzz} 、 $\chi_{zzx} = \chi_{zyy}$ 、 $\chi_{xxz} = \chi_{xzx} = \chi_{yyz} = \chi_{yzy}$ 。

实际上,在光与物质的相互作用中,当考虑材料的多极效应(磁偶极和电四极)时,倍频响应在各向同性中心对称材料的内部也能发生,此时起源于多极效应的有效内部极化强度可表示为^[25]

$$P^{\text{bulk}} = \beta e[\nabla \cdot e] + \gamma \nabla[e \cdot e] + \delta'[e \cdot \nabla]e, \quad (2)$$

式中 β 、 γ 、 δ' 是源于多极效应的材料参数。对于各向同性的均匀材料来说,由于 $\nabla \cdot e = \varepsilon^{-1} \nabla \cdot D = 0$ (其中 ε 为材料的介电常数, D 是电位移矢量), (2) 式中的第一项消失;原则上,不可分离内部项 γ 可以包含在有效的表面非线性效应项中,即 $\chi_{zzz}^{\text{eff}} = \chi_{zzz} + \gamma$, $\chi_{zzx}^{\text{eff}} = \chi_{zzx} + \gamma$; (2) 式中的第三项 δ' 是唯一可与表面效应完全分开的项,因在单光束光路设置中 $(e \cdot \nabla)e = 0$, 其仅在非共线双光束入射实验条件下才能产生非零的倍频信号^[26]。

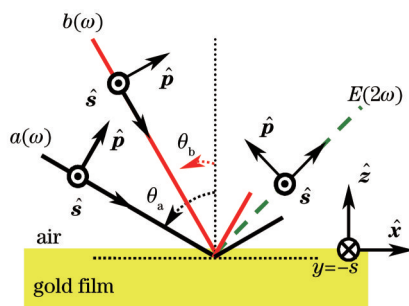


图 1 双光束偏振倍频理论的原理图

Fig.1 Two-beam polarization second-harmonic generation

为确定纳米金膜的内部贡献 δ' , 采用图 1 所示的双光束偏振倍频原理图。假设光斑有限的两相干入射光 $\mathbf{a}(\omega)$ 和 $\mathbf{b}(\omega)$ 以不同的角度斜入射到样品上, 它们的交叠区域与非线性薄膜相互作用, 在反射方向上收集同时与两入射光束相关的倍频信号 $\mathbf{E}(2\omega)$ 。然后, 定义 xz 平面为入射平面, 其中 $+z$ 轴与样品的表面法线方向平行; y 轴垂直于入射平面且指向纸平面内。在图 1 中, \hat{s} 偏振方向对于入射光和倍频光被唯一定义; 而位于入射平面内的 \hat{p} 偏振方向则依赖于不同光束本身的传播方向。基于样品的各向同性特征, 包含表面电偶极和内部多极贡献的倍频光场对入射基频光场的函数依赖关系可表示为

$$E_p^{\text{total}}(2\omega) = f a_p(\omega) b_p(\omega) + g a_s(\omega) b_s(\omega), \quad (3)$$

$$E_s^{\text{total}}(2\omega) = h a_p(\omega) b_s(\omega) + k a_s(\omega) b_p(\omega), \quad (4)$$

式中 $a_{p,s}(\omega)$ 、 $b_{p,s}(\omega)$ 、 $E_{p,s}(2\omega)$ 分别为基频入射光场和倍频出射光场振幅在空气中的 p 和 s 偏振分量; 展开系数 f (g, h, k), 一般是几个非零张量元的线性组合, 同时也与空气-金界面的菲涅耳因子和基频、倍频光场在金膜内的传播有关, 其理论表达式可用非线性光学中的格林函数求得。在实验过程中, 通过合理设置基频光和倍频光的不同偏振组合能够直接测定这些展开系数。联立依据偏振倍频理论模型推导的理论展开系数表达式和由实验数据拟合得到的展开系数, 能够精确确定纳米金的表面和内部非线性张量元, 并实现其纯内部多极贡献的分离。

3 实验装置和内容

使用的纳米金膜样品是利用射频磁溅射方法制备的。在制备过程中, 为提高纳米金在玻璃基片表面的吸附性, 先以 10 nm 的掺锡氧化铟(ITO)膜为传统目标靶预先沉积, 随后再进行二级目标靶 100 nm 金膜的沉积, 其表面形貌采用原子力显微镜(AFM, Park Systems XE-100)来表征, 如图 2 所示。另外, 样品在基频 1064 nm 和倍频 532 nm 两波长处的折射率是在椭圆仪(Sopra GES5)上测得的, 分别为 $n_\omega = 0.21 + i7.26$ 和 $n_{2\omega} = 0.45 + i2.25$ 。

首先利用单光束探测技术, 实验装置参考文献[27], 由于 p 偏振光在实验室中较为容易设置和校准, 在测量实验中设置起始光(在实验光路中, 1/4 波片前的基频入射光)和倍频光的偏振方向分别为 p 和 $p \pm s$ (在图 1 所示坐标系的 ps 平面中, 将矢量 \hat{p} 正方向按逆时针方向旋转 45° 后得到的方向规定为 $p+s$ 偏振方向, 按顺时针 45° 角得到的方向称为 $p-s$ 偏振方向), 记为 $(p, p-s)$ 和 $(p, p+s)$ 。对金膜样品的实验展开系数唯一性进行研究, 测量数据如图 3 所示, 相应实验拟合相对展开系数及张量元见表 1。另外, 不同起始光偏振组合设计 $(s, p+s)$ 和 $(p+s, p+s)$ (其中括号中的第一项和第二项分别表示起始入射光和倍频出射光的偏振方向)的实验数据见图 4 和表 1。

图 5 是双光束倍频响应的实验装置图, 所用的基频入射光由 Nd:YAG 激光器(波长为 1064 nm, 脉宽为 60 ps, 频率为 1 kHz, 能量为 0.15 mJ)提供, 经分束片后被分为光强近似相等的两部分: 其中一束光称为控制光, 利用可变角度偏棱镜(消光率 10^{-6})产生实验所需的各种线偏振光, 例如 $p-$, $s-$ 和 $(p-s)-$ 偏振; 另一束光称为探测光, 1/4 波片前的偏棱镜用于净化和产生 p 线偏振光。控制光和探测光分别经焦距为 30 cm 的透镜弱汇聚后(光斑尺寸近似为 0.3 mm)斜入射到样品上, 入射角度分别为 $\theta_i = 46^\circ$ 和 $\theta_p = 15.2^\circ$ 。另一个放置在光电倍增管前的偏棱镜用于探测 $(p-, s-$ 和 $p-s-)$ 偏振的倍频光, 相应的实验测量分别标记为 $(p, p-s)$,

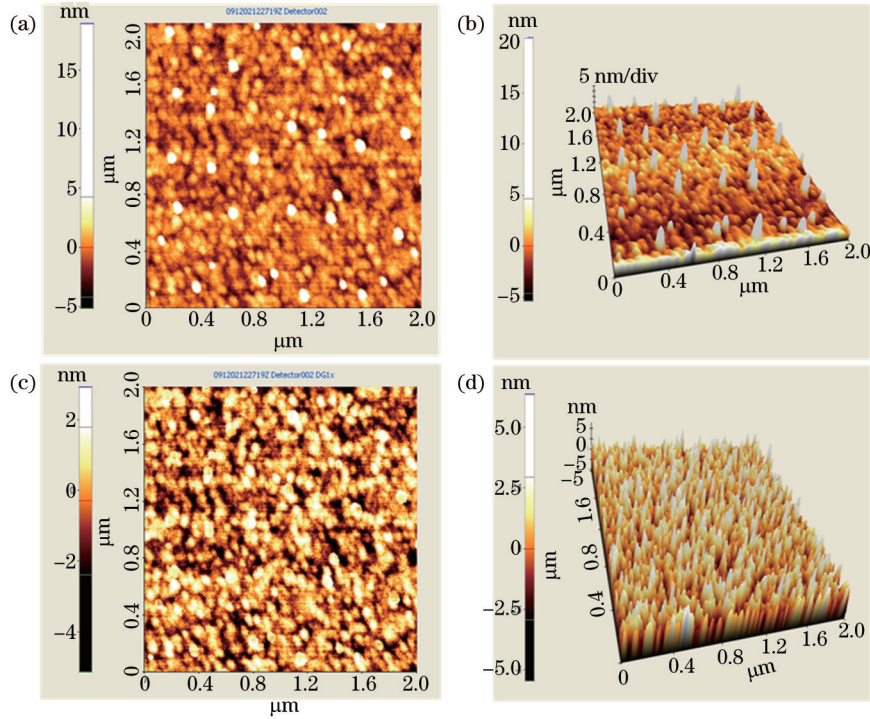


图2 纳米金膜的AFM图。(a)、(b)具有系列柱状阵列结构的2D和3D表面形貌图;

(c)、(d)移除柱状阵列结构的2D和3D表面形貌图。扫描尺寸: $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$

Fig.2 AFM topography images of gold films. (a), (b) 2D and 3D surface topography with terraces;

(c), (d) 2D and 3D surface topography without terraces. Scan size: $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$

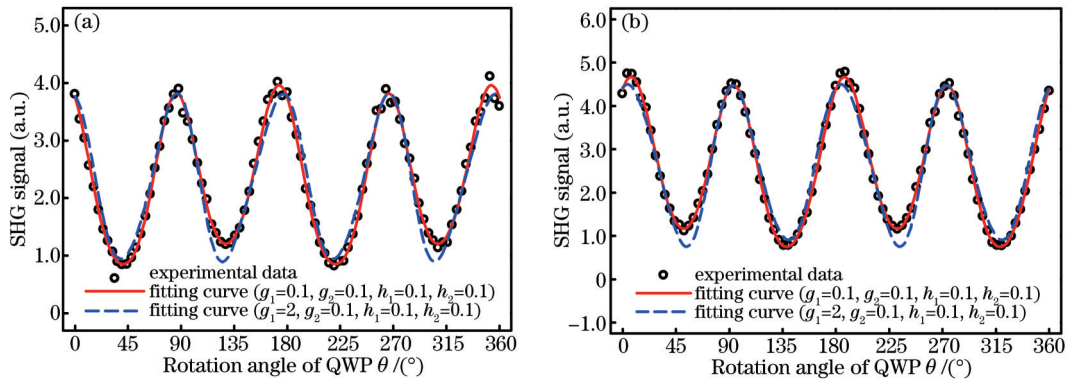


图3 单光束技术探测的(p±s)偏振倍频强度信号(p偏振起始光入射)。(a) (p-s)偏振倍频出射; (b) (p+s)偏振倍频出射

Fig.3 (p±s)-polarized detection of SHG signal (p-polarized initial light). (a) (p-s)-polarized SH signal; (b) (p+s)-polarized SH signal

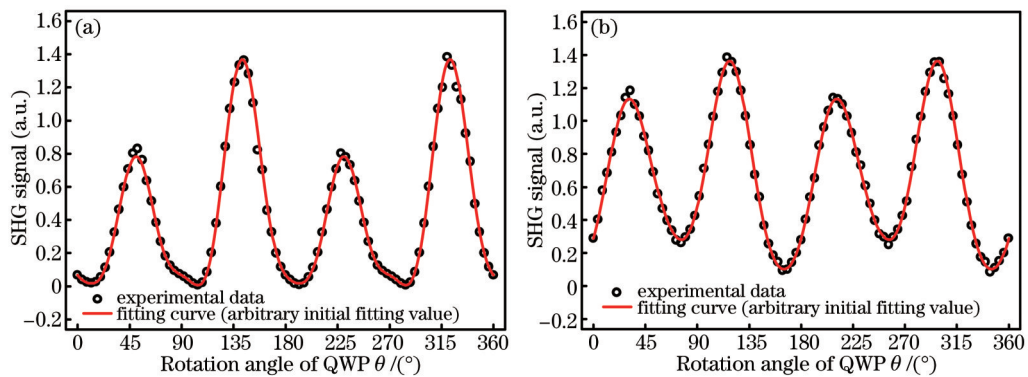


图4 单光束技术探测的(p±s)偏振倍频强度信号。(a) s偏振起始光; (b) (p+s)偏振起始光

Fig.4 (p±s)-polarized detection of SHG signal. (a) s-polarized initial beam; (b) (p+s)-polarized initial beam

表 1 单光束技术探测的相对拟合展开系数和二阶非线性极化率张量元

Table 1 Fitting expansion coefficients and second-order nonlinear components for one-beam SHG detections

SHG detection	Initial values	Fitting values of relative expansion coefficients	Second-order nonlinear tensor components
(p, p-s)	$g_1=0.1; g_2=0.1,$ $h_1=0.1; h_2=0.1$	$f_i=1$ $g_1=0.1102; g_2=0.0667$ $h_1=0.3879; h_2=0.1014$	
	$g_1=2; g_2=0.1,$ $h_1=0.1; h_2=0.1$	$f_i=1$ $g_1=1.9413; g_2=0.1237$ $h_1=0.2416; h_2=0.0041$	
(p, p+s)	$g_1=0.1; g_2=0.1,$ $h_1=0.1; h_2=0.1$	$f_i=1$ $g_1=0.1096; g_2=0.0814$ $h_1=0.3814; h_2=0.1033$	$\chi_{xxx}^{eff} = \chi_{xxx} + \gamma = 1$ $\chi_{xxx} = 4.04 \exp(i178^\circ)$
	$g_1=2; g_2=0.1,$ $h_1=0.1; h_2=0.1$	$f_i=1$ $g_1=2.0652; g_2=0.0955$ $h_1=0.2186; h_2=0.0113$	$\chi_{zzz}^{eff} = \chi_{zzz} + \gamma = 256 \exp(i58^\circ)$
(s, p+s)	Arbitrary values	$f_i=1$ $g_1=0.1032; g_2=0.0763$ $h_1=0.3856; h_2=0.1021$	
(p+s, p+s)	Arbitrary values	$f_i=1$ $g_1=0.1067; g_2=0.0852$ $h_1=0.3801; h_2=0.0977$	

Note: Subscripts 1 and 2 are the real and imaginary parts of expansion coefficient, respectively.

(s, p-s), (p-s, p)和(p-s, s), 其中括号中的第一项和第二项分别表示控制入射光和倍频出射光的偏振方向。在单个实验测量中,控制光路中的起始光和倍频光的偏振方向始终固定不变,利用零级 1/4 波片连续调制探测光路中的起始光以产生不同偏振态的探测入射光与薄膜样品相互作用,同时在反射方向上使用光电倍增管收集偏振倍频光对探测入射光偏振态依赖关系的详细信息。

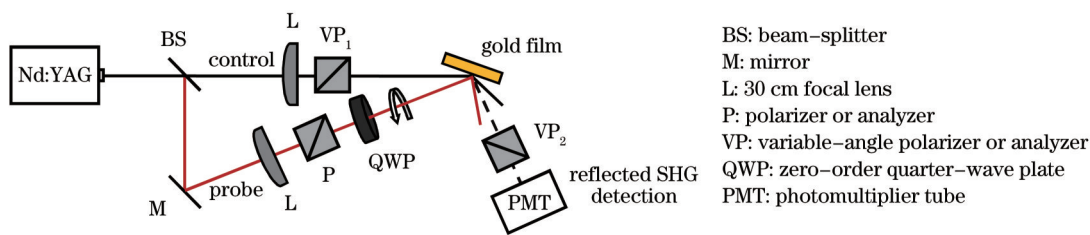


图 5 双光束倍频探测的实验装置图

Fig.5 Experimental setup of two-beam polarization SHG

由于在理论模型中新型金属材料通常被看作是一种各向同性自由电子气,以双光束技术为基础,在保持入射光和倍频光的特定偏振组合和基频入射光强度不变的情况下,通过不同的样品方位角实验设计($\varphi=0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 90^\circ$)测试了纳米金在玻璃基片面内的光学特性(见图 6)。相应双光束偏振倍频技术测量的实验数据和相关实验拟合相对展开系数及基于包含表面和内部贡献理论模型得到的二阶非线性张量元分别如图 6 和表 2 所示。

需要注意的是,在与强光相互作用时,金属材料表面通常存在热疲劳损伤效应,导致出射倍频光信号强度降低,在实验过程中,尽量避免强激光长时间辐射灼伤样品,产生线型畸变和强度锐减的倍频信号,以免在利用理论模型确定材料的二阶非线性系数时引入较大误差。

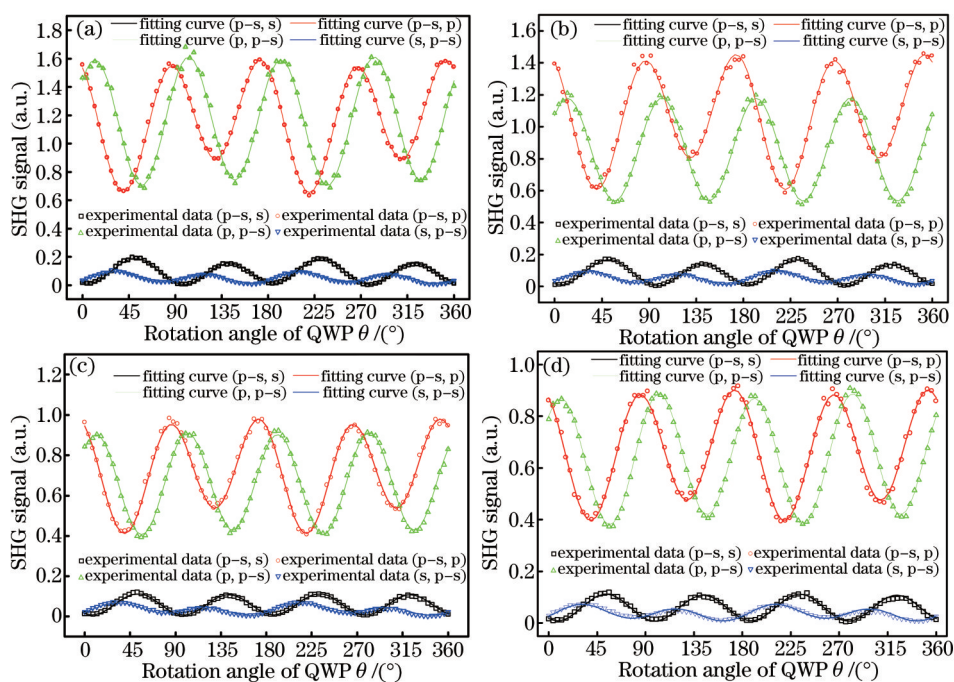


图6 双光束技术探测的倍频强度信号。(a)方位角 $\varphi=0^\circ$;(b)方位角 $\varphi=30^\circ$;(c)方位角 $\varphi=45^\circ$;(d)方位角 $\varphi=90^\circ$

Fig.6 SH signal for two-beam detection. (a) Azimuthal angle $\varphi=0^\circ$; (b) azimuthal angle $\varphi=30^\circ$;
(c) azimuthal angle $\varphi=45^\circ$; (d) azimuthal angle $\varphi=90^\circ$

表2 双光束技术探测的相对拟合展开系数和二阶非线性极化率张量元

Table 2 Fitting expansion coefficients and second-order nonlinear components for two-beam SHG detections

SHG detection	Initial values (azimuthal angle)	Fitting values of relative expansion coefficients	Second-order nonlinear tensor components
		$f_1=8.9624; f_2=-1.8822$ $g_1=1.7875; g_2=0.2987$ $h_1=-4.0588; h_2=0.8595$ $k_1=1$	
	$\varphi=0^\circ$	$f_1=8.5301; f_2=-1.8125$ $g_1=1.7800; g_2=0.3176$ $h_1=-3.9537; h_2=0.9747$ $k_1=1$	
	$\varphi=30^\circ$	$f_1=8.7716; f_2=-1.7812$ $g_1=1.7948; g_2=0.2763$ $h_1=-3.8105; h_2=1.0008$ $k_1=1$	$\chi_{xxx}^{eff} = \chi_{xxx} + \gamma = 1$
(p, p-s)		$f_1=8.4647; f_2=-1.8616$ $g_1=1.8110; g_2=0.3299$ $h_1=-3.8970; h_2=0.8724$ $k_1=1$	$\chi_{xxx} = 3.63 \exp(i171^\circ)$
(s, p-s)			$\chi_{xxx}^{eff} = \chi_{xxx} + \gamma = 249 \exp(i64^\circ)$
(p-s, p)	$\varphi=45^\circ$		$\delta' = 2.7 \exp(-i9^\circ)$
(p-s, s)	$\varphi=90^\circ$		

Note: Subscripts 1 and 2 are the real and imaginary parts of expansion coefficient, respectively.

4 结果与讨论

4.1 样品的表面粗糙度

由 100 nm 纳米金膜样品的 AFM 图[见图 2(b)]可知,在玻璃基片面内其表面具有一系列高为 15 nm,直径为 60 nm 的柱状阵列结构,但它们在金膜面内的密度较小,仅为 $10 \mu\text{m}^{-2}$,计算得到的纳米金膜表面方均根粗糙度为 2.2 nm,峰-峰粗糙度为 24 nm。然由于柱状结构的随机分布性,其对实验测量的源于样品的相干倍

频光没有贡献,因而可用去掉柱状阵列结构后的表面粗糙度来表征纳米金膜[见图 2(c)和图 2(d)],相应的方均根粗糙度和峰-峰粗糙度分别为 1.1 nm 和 8.9 nm。图 2(d)的表面形貌特征表明,金膜表面层内的入射作用平面光波场丰富,这将加强出射相干倍频光信号中的内部高阶贡献,可能导致其非线性效应的内部多极起源。

4.2 实验样品的各向同性表征

由图 6 可见,在双光束实验测量中,对于入射光和倍频光的某一固定偏振组合,例如(p, p-s), (s, p-s), (p-s, p)或(p-s, s),分别与方位角 $\varphi=0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ 对应的出射倍频光信号除强度略有不同外,所有线型完全相同,这说明实验所用的金膜具有面内各向同性特征。另外,不同方位角的拟合实验展开系数(见表 2)间良好的一致性,也表明纳米金膜样品的各向同性特点。

4.3 实验展开系数的唯一性

由图 3 和表 1 可见,对于单光束的(p, p±s)探测,同一理论模型不同的展开系数初始值,实验数据给出两条差别不大的拟合曲线(红色实线和蓝色虚线),但对应的展开系数拟合值却相差一个数量级,特别是 g 的实部($g_i=0.1096, g_i=2.0652; g_i=0.1102, g_i=1.9413$),这必将导致基于理论模型计算的张量元不唯一。由图 4 和表 1 可见,对于单光束的(s, p+s)或(p+s, p+s)探测,得到的拟合实验展开系数唯一,相关计算的张量元也将唯一。实际上,所得的单光束实验结果与文献[27]一致,即对属于 C_{∞} 点群的材料来说,在使用 p-偏振起始光进行实验探测时,拟合展开系数具有多值性。这也说明,在单光束手性实验装置中,当采用偏振倍频测量技术来表征 C_{∞} 结构材料时,实验拟合展开系数要受入射起始光偏振条件的限制。

由双光束技术测量的图 6 和表 2 可见,当任意设置展开系数的初始值时,仅观察到唯一的理论拟合曲线,且它们都与实验数据拟合得很好,即使是使用传统的 p 偏振光作为探测起始光,这表明双光束技术的实验展开系数不受探测起始光偏振条件的限制。

4.4 表面和内部贡献张量元的确定

对于单光束技术,经分析剔除错误拟合展开系数(表 1 中红色字体)后,依据偏振倍频理论模型[其中(2)式中的 $\delta'(\mathbf{e} \cdot \nabla \mathbf{e})$ 项为零],获得的纳米金有效表面张量元为 $\chi_{xxx} + \gamma = 1, \chi_{xxx} = 4.04\exp(i178^\circ)$ 和 $\chi_{xxx} + \gamma = 256\exp(i58^\circ)$ 。同时,由表 2 可知,基于双光束技术确定的所有非零张量元为 $\chi_{xxx} + \gamma = 1, \chi_{xxx} = 3.63\exp(i171^\circ), \chi_{xxx} + \gamma = 249\exp(i64^\circ)$ 和 $\delta' = 2.7\exp(-i9^\circ)$ 。对比两技术的实验结果发现,被测张量元在数值和位相上都十分接近,但单光束技术仅确定了样品的有效表面贡献,所以在表征纳米金的非线性效应方面双光束技术更具优势。此外,研究内容也将为表征不受中心对称结构限制且具有强多极非线性效应材料提供理论基础和技术手段。

4.5 张量元的自检验

由表 1 和表 2 中的相对张量元数据结果可知,源于表面中心对称结构破缺的表面电偶极贡献在纳米金的非线性响应中占主导作用。若假设纳米金的纯内部贡献可忽略不计,从仅确定表面倍频响应角度出发,单光束技术探测到的 3 个非零展开系数(f, g, h)仅能产生一组张量元数值;而双光束技术能够提供 4 个非零展开系数(f, g, h, k)信息,可产生两组张量元[$\chi_{xxx}^{\text{eff}} = 1, \chi_{xxx} = 3.46\exp(i175^\circ), \chi_{xxx}^{\text{eff}} = 276\exp(i73^\circ)$]和[$\chi_{xxx}^{\text{eff}} = 1, \chi_{xxx} = 3.74\exp(i165^\circ), \chi_{xxx}^{\text{eff}} = 269\exp(i67^\circ)$]。尽管与表 1 和表 2 中的张量元结果相比, χ_{xxx}^{eff} 的数值有 10%左右的偏差,这是由于在理论模型中忽略 δ' 项造成的,但也说明采用双光束技术能够实现对被测张量元的可靠性进行自检验。

综上所述,双光束偏振倍频技术在表征高对称性结构纳米金膜非线性效应方面更具优势。

5 结 论

从确定纳米金膜的所有二阶非线性极化率张量元角度出发,对单、双光束偏振倍频探测技术进行对比分析。单光束技术探测的实验展开系数受起始光偏振条件的限制,且仅提供材料包含不可分离内部贡献的有效表面参数信息;而双光束技术则能实现材料纯内部多极效应的完全分离,且其相关实验展开系数除独立于实验装置中起始光的偏振方向外,在仅考虑表面效应时还可实现测得倍频系数的质量自检验。因此,在研究中心对称材料的倍频响应方面,双光束技术要优于单光束技术,且这一结论也可应用在高对称性薄膜或块体材料的非线性效应表征方面。

- 1 Li Hui, Sun Deen, Liu Zhihong. Homogeneous immunoassay based on multi-photon excited fluorescence of gold nanosphere[J]. Journal of Analytical Science, 2014, 30(5): 637-643.
李 慧, 孙德恩, 刘志洪. 基于纳米金多光子. 激发荧光的均相免疫检测新方法[J]. 分析科学学报, 2014, 30(5): 637-643.
- 2 Rao Cuiping, Wang Jing, Yang Yang, *et al.*. Synthesis of folate receptor-targeted nanoprobe for detection of cancer cells and its spectral analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 33(5): 1299-1303.
姚翠萍, 王 晶, 杨 洋, 等. 叶酸受体靶向肿瘤细胞纳米探针的制备及其光谱分析[J]. 光谱与光谱分析, 2014, 33(5): 1299-1303.
- 3 Ma Lu, Wen Guiqing, Liu Qingye, *et al.*. Resonance rayleigh scattering determination of trace tobramycin using aptamer-modified nanogold as probe[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(9): 2481-2484.
马 璐, 温桂清, 刘庆业, 等. 用适配体修饰纳米金做共振瑞利散射光谱探针检测妥布霉素[J]. 光谱与光谱分析, 2014, 34(9): 2481-2484.
- 4 W Husinsky, A Ajami, P Nekvindova, *et al.*. Z-scan study of nonlinear absorption of gold nano-particles prepared by ion implantation in various types of silicate glasses[J]. Opt Commun, 2012, 285(10-11): 2729-2733.
- 5 Qin Jin, Zheng Chan, Qiu Ning. Research on the preparation and optical limiting effect of Au nanoparticles[J]. Journal of Synthetical Crystals, 2014, 43(11): 2865-2869.
秦 静, 郑 蝉, 邱 宁. Au纳米颗粒的制备及光限幅效应研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(11): 2865-2869.
- 6 X Yu, Y Wang. Measurement of nonlinear optical refraction of composite material based on sapphire with silver by Kerr-lens autocorrelation method[J]. Opt Express, 2014, 22(1): 177-182.
- 7 Y H Wang, Y M Wang, J D Lu, *et al.*. Nonlinear optical properties of Cu nanoclusters by ion implantation in silicate glass[J]. Opt Commun, 2010, 283(3): 486-489.
- 8 Y H Wang, J D Lu, R W Wang, *et al.*. Optical nonlinearities of Au nanocluster composite fabricated by 300 keV ion implantation[J]. Physica B, 2008, 403(19-20): 3399-3402.
- 9 R W Boyd. Nonlinear Optics[M]. San Diego: Academic Press, 2003: 41-42.
- 10 J E Sipe, V C Y So, M Fukui, *et al.*. Analysis of second-harmonic generation at metal surfaces[J]. Phys Rev B, 1980, 21(10): 4389-4402.
- 11 A Chizmeshya, E Zaremba. Second-harmonic generation at metal surfaces using an extended Tomas-Fermi-von Weizsacker theory[J]. Phys Rev B, 1988, 37(6): 2805-2911.
- 12 A Liebsch, W L Schaich. Second-harmonic generation at simple metal surfaces[J]. Phys Rev B, 1989, 40(8): 5401-5410.
- 13 H Tuovinen, M Kauranen, K Jefimovs, *et al.*. Linear and second-order nonlinear optical properties of arrays of noncentrosymmetric gold nanoparticles[J]. J Nonlinear Opt Phys Mater, 2002, 11(4): 421-432.
- 14 B K Canfield, S Kujala, K Laiho, *et al.*. Chirality arising from small defects in gold nanoparticle arrays[J]. Opt Express, 2006, 14(2): 950-955.
- 15 S Kujala, B K Canfield, M Kauranen, *et al.*. Multipole Interference in the second-harmonic optical radiation from gold nanoparticles[J]. Phys Rev Lett, 2007, 98(16): 167403.
- 16 S Kujala, B K Canfield, M Kauranen, *et al.*. Multipolar analysis of second-harmonic radiation from gold nanoparticles[J]. Opt Express, 2008, 16(22): 17196-17208.
- 17 B K Canfield, H Husu, J Laukkanen, *et al.*. Local field asymmetry drives second-harmonic generation in noncentrosymmetric nanodimers [J]. Nano Lett, 2007, 7(5): 1251-1255.
- 18 H Husu, B K Canfield, J Laukkanen, *et al.*. Chiral coupling in gold nanodimers[J]. Appl Phys Lett, 2008, 93(18): 183115.
- 19 M W Klein, C Enkrich, M Wegener, *et al.*. Second harmonic generation from magnetic metamaterials[J]. Science, 2006, 313(5786): 502-504.
- 20 M W Klein, M Wegene, N Feth, *et al.*. Experiments on second- and third-harmonic generation from magnetic metamaterials[J]. Opt Express, 2007, 15(8): 5238-5247.
- 21 N Feth, S Linden, M W Klein, *et al.*. Second-harmonic generation from complementary split-ring resonators[J]. Opt Lett, 2008, 33(17): 1975-1977.
- 22 Y Zeng, W Hoyer, J Liu, *et al.*. Classical theory of second-harmonic generation from magnetic metamaterials[J]. Phys Rev B, 2009, 79(23): 235109.
- 23 M C Larciprete, A Belardini, M G Cappeddu, *et al.*. Second-harmonic generation from metallodielectric multilayer photonic-band-gap structures[J]. Phys Rev A, 2008, 77(1): 013809.

- 24 F X Wang, F J Rodríguez, W M Albers, *et al.*. Surface and bulk contributions to the second-order nonlinear optical response of a gold film[J]. *Phys Rev B*, 2009, 80(23): 233402.
- 25 N Bloembergen, R K Chang, S S Jha, *et al.*. Optical Second-harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry[J]. *Phys Rev*, 1968, 174(3): 813-822.
- 26 F J Rodríguez, F X Wang, B K Canfield, *et al.*. Multipolar tensor analysis of second-order nonlinear optical response of surface and bulk of glass[J]. *Opt Express*, 2007, 15(14): 8695-8701.
- 27 Wang Fuixiang, Han Wenwei, Yang Xuwen, *et al.*. Study on uniqueness of experimental expansion coefficients for D- π -A structured organic optical materials[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 45(3): 0319003.
- 王芙蓉, 韩文伟, 杨旭雯, 等. D- π -A型有机光学材料的实验展开系数唯一性研究[J]. *光学学报*, 2015, 45(3): 0319003.

栏目编辑: 史 敏