

二次谐波线二向色性方法研究气液界面手性的理论分析与实验

王晓宇¹ 李林¹ 林路² 张贞² 陆洲² 郭源²

¹北京理工大学光电学院, 北京 100081

²中国科学院化学研究所, 北京 100190

摘要 二次谐波线二向色性方法是定量研究气液界面手性的重要光学方法,此方法得到的手性响应既可能来源于界面超分子的电偶极矩的贡献,也可能是电偶极矩和磁偶极矩的共同贡献。分清这两种贡献,是研究界面超分子手性形成机理的前提条件。对两种情况下S偏振的二次谐波强度的偏振公式进行了对比分析和数值模拟,总结了各自的偏振曲线的线型特点,进一步分析了电偶极矩和磁偶极矩的二阶非线性极化率张量分量对手性响应的影响。推导了两种情况下表征界面手性的物理量——手性过量的表达式,分析了电偶极矩和磁偶极矩对手性过量的影响。通过吡啶气液界面手性的实验检测结果,验证了理论分析的正确性,该模拟对实验数据分析有重要意义。

关键词 非线性光学;手性;二次谐波的线二向色性;电偶极跃迁;磁偶极跃迁

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0319002

Theoretical Analysis and Experiment of Monolayer Chirality at Air/Water Interface by *in Situ* Surface Second Harmonic Generation Linear Dichroism

Wang Xiaoyu¹ Li Lin¹ Lin Lu² Zhang Zhen² Lu Zhou² Guo Yuan²

¹School of Optoelectronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

²Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract Second harmonic generation (SHG)-linear dichroism (SHG-LD) is an important method for the investigation of monolayer chirality at air/water interface. The chirality SHG response may originate from the contributions of electric dipole transitions or from contributions of both electric dipole transitions and magnetic dipole transitions. The distinction between these two cases is a prerequisite when studying the formation mechanism of the interfacial supramolecular chirality. The numerical simulations of the S-polarized SHG intensity as a function of the incident polarization angle are presented and compared for the two cases. The influences on the chirality SHG responses from the second-order nonlinear susceptibility tensors which account for the contributions of electric dipole transitions and magnetic dipole transitions are also analyzed, respectively. In addition, the significance of theoretical simulations to the analysis of experimental data is verified by the SHG-LD experiments on the supramolecular chirality of the porphyrin molecules at air/water interface.

Key words nonlinear optics; chirality; second harmonic generation-linear dichroism; electric dipole transition; magnetic dipole transition

OCIS codes 190.2620; 190.4350; 310.5448; 230.5160; 240.6490; 300.6420

收稿日期: 2014-09-04; 收到修改稿日期: 2014-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(91027042, 21227802)

作者简介: 王晓宇(1981—), 女, 博士研究生, 主要从事非线性光学方法研究界面分子取向等方面研究。

E-mail: reallyxiaoyu@126.com

导师简介: 李林(1957—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光学设计与检测等方面研究。E-mail: li_lin@263.net (通信联系人)

1 引 言

一个分子通过旋转和平移后如果不能和它的镜像分子重合,则称这个分子为手性分子。手性分子的研究在生物、化学和医药领域具有非常重要的意义。在手性研究中,分子自组装,形成超分子结构,一直是本领域研究的重点和热点。从20世纪90年代以来,随着手性研究的进展和深入,发生在表面和界面的二维手性现象,也就是所谓的界面手性,日益引起人们的重视^[1]。其中,气液界面手性薄膜是研究界面手性的典型模型体系,多种手性调控方法,比如手性的诱导、记忆、传递和放大等,也主要在气液界面薄膜中进行研究^[2-4]。

气液界面手性的动态检测,是研究气液界面手性的前提和基础。在非线性光学中,由于谐波信号线型中蕴藏着丰富的信息,因此二次谐波(SH)检测备受关注^[5-9],研究表明二次谐波检测对气液界面手性的研究具有重要意义^[10]。二次谐波检测界面手性的方法有三种:二次谐波光学旋转色散(SHG-ORD)^[11]、二次谐波圆二色谱(SHG-CD)^[12-14]和二次谐波线二色谱(SHG-LD)^[15]。这三种方法中,SHG-LD方法在测量膜手性结构方面,方法最简单、最直接且灵敏度最高,有着独特的优势^[16]。

采用SHG-LD方法在实验中对界面手性的检测,是通过测量特定偏振的出射倍频光的强度随入射基频光的偏振角的变化曲线(偏振曲线)来进行的。根据这些偏振曲线,可以得到描述界面手性状态的重要物理量——手性过量,利用手性过量,就可以对界面手性进行定量的研究。尽管原则上,S偏振二次谐波和P偏振二次谐波都可以用来测量界面手性,但S偏振测量手性的灵敏度高于P偏振,所以人们常用S偏振曲线进行界面手性分析。

在采用SHG-LD方法研究气液界面手性薄膜的实验中,界面手性的来源是手性检测的关键问题之一,通过实验数据(即偏振曲线)对其进行判断是数据分析和解释的前提条件。目前国内外的研究中关于界面手性的来源有两种不同的观点:一种观点认为界面手性来自电偶极贡献^[13-14,17],另一种观点则认为除电偶极贡献外还必须考虑磁偶极的贡献,即电偶极和磁偶极对界面手性都有贡献^[18-20]。本文分析了这两种情况下气液界面手性薄膜在反射方向上的S偏振二次谐波强度随入射偏振角变化的偏振公式,并分别对其进行了数值模拟,总结了两种情况下偏振曲线的线型特点。根据偏振公式,分别定量推导了这两种情况下界面手性的手性过量与电偶极矩及磁偶极矩贡献之间的关系。通过具体实验验证了上述数值模拟结果对实验数据分析有指导意义。

2 SHG-LD方法用于界面手性测量的原理

一束频率为 ω 的强激光照射在界面上,界面层的分子会产生各种非线性极化,这些极化包括电偶极极化、磁偶极极化和电四极矩极化。这些多极距的跃迁,宏观上会在反射和折射方向产生频率为 2ω 的电磁场,即二次谐波。二次谐波场的强度用极化强度来表征。在电偶极近似下,二次谐波非线性极化强度可表示为^[21]

$$P^{(2)}(\mathbf{r}, 2\omega) = \varepsilon_0 \chi^{eee} : \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}, \omega), \quad (1)$$

式中 \mathbf{r} 是实验室坐标系中的位置矢量(实验室坐标系为右手螺旋坐标系,界面层在 x - y 平面, z 轴方向为界面层法线方向), ω 是基频光的频率, ε_0 是真空电容率, $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}, \omega)$ 是界面上基频光的电场, χ^{eee} 是电偶极跃迁产生的二阶非线性极化率张量,在界面上不为零,符号“:”表示张量的双点乘。

当同时考虑电偶极贡献和磁偶极贡献时,(1)式中二次谐波非线性极化强度修正为^[22]

$$P^{(2)}(\mathbf{r}, 2\omega) = \varepsilon_0 [\chi^{eee} : \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}, \omega) + \chi^{eem} : \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{B}^\omega(\mathbf{r}, \omega)], \quad (2)$$

式中 $\mathbf{B}^\omega(\mathbf{r}, \omega)$ 是界面上基频光的磁感应强度,上标“e”和“m”分别代表基频光场与界面分子的电偶极和磁偶极相互作用, χ^{eem} 是磁偶极跃迁产生的二阶非线性极化率张量。需要注意的是,为了方便,电四极矩的贡献也被包含在(2)式中的 χ^{eem} 项中,即通常将所有形式的高阶距对二次谐波的贡献都用磁偶极贡献来表征^[17]。

χ^{eee} 和 χ^{eem} 都是三阶张量,各包含27个张量元,根据界面所属点群的对称性,这27个张量元可以简化,最后只剩下为数极少的非零张量元^[22-23]。所有各向同性界面都具有的张量元定义为非手性张量元,简称为非手性分量。只有手性界面才具有的张量元为手性张量元,简称为手性分量。经化简后, χ^{eee} 的非手性分量为 χ_{zzz}^{eee} 、 $\chi_{zxx}^{eee} = \chi_{zyy}^{eee}$ 、 $\chi_{xzz}^{eee} = \chi_{xzz}^{eee} = \chi_{yyz}^{eee} = \chi_{yyz}^{eee}$,手性分量为 $\chi_{xyz}^{eee} = \chi_{xzy}^{eee} = -\chi_{yxz}^{eee} = -\chi_{yzx}^{eee}$ 。 χ^{eem} 的非手性分量为 $\chi_{xyz}^{eem} = -\chi_{yxz}^{eem}$ 、

$\chi_{zxy}^{eem} = -\chi_{zyx}^{eem}$ 、 $\chi_{xzy}^{eem} = -\chi_{yzx}^{eem}$ ，手性分量为 χ_{zzz}^{eem} 、 $\chi_{zxx}^{eem} = \chi_{zyy}^{eem}$ 、 $\chi_{xzz}^{eem} = \chi_{yyz}^{eem}$ 、 $\chi_{xzy}^{eem} = \chi_{yzy}^{eem}$ ，张量分量的下标 x, y, z 分别代表实验室坐标系下的坐标分量，以 χ_{xyz}^{eee} 为例，表示 y 方向和 z 方向的电场在 x 方向上引起的介质极化。

根据(1)式和(2)式中非线性极化 $\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, 2\omega)$ 的表达式，在电偶极矩近似情况下，S偏振的二次谐波强度 I_s 与入射偏振角 γ 的关系为^[22]

$$I_s(\gamma) = K \left| a_1 \chi_{xxz}^{eee} \sin 2\gamma + a_4 \chi_{xyz}^{eee} \cos^2 \gamma \right|^2 I^2, \quad (3)$$

同时考虑电偶极贡献和磁偶极贡献，(3)式中S偏振的二次谐波强度与入射偏振角的关系可扩展为^[22]

$$I_s(\gamma) = K \left| (a_1 \chi_{xxz}^{eee} + a_2 \chi_{xyz}^{eem} + a_3 \chi_{xzy}^{eem}) \sin 2\gamma + (a_4 \chi_{xyz}^{eee} + a_5 \chi_{xzz}^{eem}) \cos^2 \gamma + a_6 \chi_{xxz}^{eem} \sin^2 \gamma \right|^2 I^2, \quad (4)$$

式中 K 是由基频光的入射角和倍频光的反射角决定的常数， I 是基频光强度，系数 $a_k (k=1\sim 6)$ 可通过电偶极近似和磁偶极近似计算得到^[22]：

$$\begin{aligned} a_1 &= t_{1m}^s (r_{m2}^s + 1) t_{1m}^p (r_{m2}^p + 1) \sin \theta^\omega (R_{m2}^s + 1) T_{m1}^s, \\ a_2 &= 1/2 t_{1m}^p (r_{m2}^p - 1) \cos \theta^\omega \varepsilon_m^{1/2} t_{1m}^s (r_{m2}^s + 1) \sin \theta^\omega (R_{m2}^s + 1) T_{m1}^s, \\ a_3 &= 1/2 t_{1m}^p (r_{m2}^p + 1) \sin \theta^\omega \varepsilon_m^{1/2} t_{1m}^s (r_{m2}^s - 1) \cos \theta^\omega (R_{m2}^s + 1) T_{m1}^s, \\ a_4 &= -2 t_{1m}^p (r_{m2}^p - 1) \cos \theta^\omega t_{1m}^p (r_{m2}^p + 1) \sin \theta^\omega (R_{m2}^s + 1) T_{m1}^s, \\ a_5 &= t_{1m}^p (r_{m2}^p + 1) \sin \theta^\omega \varepsilon_m^{1/2} t_{1m}^p (r_{m2}^p + 1) (R_{m2}^s + 1) T_{m1}^s, \\ a_6 &= -t_{1m}^s (r_{m2}^s + 1) \varepsilon_m^{1/2} t_{1m}^s (r_{m2}^s + 1) \sin \theta^\omega (R_{m2}^s + 1) T_{m1}^s, \end{aligned}$$

其中，下标“1”、“m”、“2”分别代表上层介质、界面层、下层介质，上标“s”和“p”分别代表S偏振态或P偏振态， ε_m 代表界面层的电容率， $r_{ij}^{s/p}$ 和 $t_{ij}^{s/p}$ 分别代表基频为 ω 的入射光在S偏振或P偏振通过介质 i 到介质 j 之间的界面时，在反射和折射方向上的菲涅耳系数， Ω 代表二次谐波频率， $R_{ij}^{s/p}$ 和 $T_{ij}^{s/p}$ 分别代表频率为 Ω 的二次谐波在相应偏振态时在反射和折射方向上的菲涅耳系数， θ^ω 表示基频光在界面层的入射角。

在非共振时， χ^{eee} 的张量元是实数而 χ^{eem} 的张量元是虚数^[23]，因此将(3)式和(4)式分别写成

$$I_s(\gamma) \propto (A \sin 2\gamma + B \cos^2 \gamma)^2, \quad (5)$$

$$I_s(\gamma) \propto (A \sin 2\gamma + B \cos^2 \gamma)^2 + (C \sin 2\gamma + D \cos^2 \gamma + E \sin^2 \gamma)^2, \quad (6)$$

式中系数 A, B, C, D, E 是与实验构型和所研究的样品有关的参数，可以通过对SHG-LD的数据拟合得到，这些参数与界面非线性极化率张量元的关系为

$$A = a_1 \chi_{xxz}^{eee}, B = a_4 \chi_{xyz}^{eee}, C = a_2 \chi_{xyz}^{eem} + a_3 \chi_{xzy}^{eem}, D = a_5 \chi_{xzz}^{eem}, E = a_6 \chi_{xxz}^{eem}.$$

由非手性界面和手性界面的 χ^{eee} 与 χ^{eem} 非零张量元分析可以看出(5)式和(6)式中的参数 $A\sim E$ 的物理意义：它们分别代表 χ^{eee} 与 χ^{eem} 的非手性分量与手性分量对二次谐波强度的贡献。具体的来说，参数 A 代表 χ^{eee} 的非手性分量贡献，参数 B 代表 χ^{eee} 的手性分量贡献，参数 C 代表 χ^{eem} 的非手性分量贡献，参数 D 和 E 都代表 χ^{eem} 的手性分量贡献。用(5)式和(6)式对SHG-LD偏振曲线进行拟合，得到参数 $A\sim E$ 的数值，从中可以清晰地了解 χ^{eee} 与 χ^{eem} 的手性和非手性分量对二次谐波的贡献。

在SHG-LD实验中，S偏振的二次谐波信号强度将随入射基频光的偏振角变化，由此获得S偏振曲线。为了定量的描述界面的手性，引入手性过量的概念，通过计算入射基频光偏振态为 45° 和 -45° (或 135°) 时对应的S偏振二次谐波强度的强度差来表征界面分子手性，具体定义为^[24]

$$G_{DCE} = \frac{\Delta I}{I} = \frac{2(I_{-45^\circ} - I_{45^\circ})}{I_{-45^\circ} + I_{45^\circ}}, \quad (7)$$

式中 G_{DCE} 代表手性过量， I_{-45° 和 I_{45° 分别代表入射基频光偏振为 -45° 和 45° 时的二次谐波强度。 G_{DCE} 是定量描述界面手性的重要参量， G_{DCE} 的符号表明手性对映体的状态。符号相反的两种手性，其结构手性状态是相反的。若 $I_{-45^\circ} = I_{45^\circ}$ ，则 $G_{DCE} = 0$ ，表明界面没有手性；若 $I_{-45^\circ} > I_{45^\circ}$ ，则 $G_{DCE} > 0$ ，表明界面有手性；若 $I_{-45^\circ} < I_{45^\circ}$ ，则 $G_{DCE} < 0$ ，同样表明界面有手性，且界面手性对映体结构与 $G_{DCE} > 0$ 时相反。 G_{DCE} 绝对值的大小反映了手性结构的相对强度，若手性结构的不对称程度较高，则 G_{DCE} 绝对值较大；若不对称性较低，则相应的 G_{DCE} 绝对值较小。值得

注意的是,由于实际检测得到的二次谐波信号强度是整个入射激光光斑范围内的综合结果,而一个光斑的区域内可能包含若干互相对应的手性结构,因此 G_{DCE} 反映的是某一种对映体在相应区域的相对过量程度的统计平均。

将(5)式和(6)式代入(7)式,经过代数运算,便可得到在电偶极近似下,同时考虑电偶极和磁偶极贡献时 G_{DCE} 的表达式为

$$G_{DCE} = -4 \frac{B/A}{2 + 1/2(B/A)^2}, \quad (8)$$

$$G_{DCE} = -4 \frac{AB + C(D+E)}{2A^2 + \frac{1}{2}B^2 + 2C^2 + \frac{1}{2}(D+E)^2}. \quad (9)$$

(8)式表示电偶极近似下 G_{DCE} 与电偶极矩的关系,(9)式表示既有电偶极也有磁偶极贡献时的 G_{DCE} 表达式。从(8)式看出,在电偶极近似下, G_{DCE} 的大小和符号取决于 B/A , 即由电偶极矩手性项和非手性项比值的大小和符号决定。由(9)式看出,当电偶极矩和磁偶极矩都有贡献时, G_{DCE} 的符号由 AB 和 $C(D+E)$ 的相对大小和符号决定。

3 SHG-LD 偏振曲线线型模拟及二阶非线性极化率张量对 G_{DCE} 值影响分析

下面对 S 偏振曲线进行分析计算,以便定量分析 G_{DCE} 信号的来源。通过偏振曲线实验数据判断电偶极矩和磁偶极矩的贡献,选择合适的公式对实验数据进行拟合,并对实验结果进行合理的解释。

3.1 界面手性是否存在磁偶极矩贡献的判据

在电偶极近似情况下,由(5)式可知,入射基频光偏振角为 90° 时(即入射基频光为 S 偏振时),S 偏振的二次谐波强度为

$$I_s(90^\circ) = 0. \quad (10)$$

同时考虑电偶极和磁偶极的贡献,由(6)式可将此入射偏振下 S 偏振二次谐波的强度简化为

$$I_s(90^\circ) \propto E^2. \quad (11)$$

由(10)式可知,在电偶极矩近似下,入射基频光为 S 偏振,对应的 S 偏振二次谐波强度为零。根据(11)式可知,同时考虑电偶极矩和磁偶极矩的贡献,入射基频光为 S 偏振,对应的 S 偏振二次谐波光强度不为零,且其强度正比于 E^2 (即磁偶极矩二阶极化率张量的手性项的平方)。基于上述分析,入射基频光偏振为 S 偏振时对应的 S 偏振二次谐波强度是是否有磁偶极贡献的重要判据。

3.2 电偶极矩和磁偶极矩对界面手性过量 G_{DCE} 的影响

在电偶极近似情况下, G_{DCE} 可由(8)式求得。根据(8)式,对 G_{DCE} 随 B/A (即电偶极矩二阶非线性极化率张量的手性项与非手性项的相对大小)的变化情况进行数值模拟计算,结果如图 1 所示。

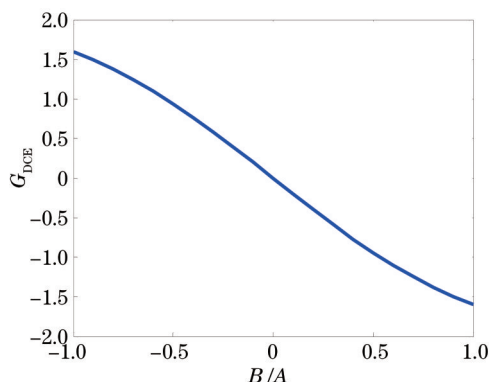


图 1 G_{DCE} 随 B/A 的变化

Fig.1 G_{DCE} versus B/A

由(8)式和图 1 可知, G_{DCE} 的符号与 B/A 的符号相反,即与电偶极矩极化率张量手性项与非手性项的比值的符号相反。当手性项 χ_{xyz}^{eee} 与非手性项 χ_{xxz}^{eee} 的符号相同时, G_{DCE} 值为负;当上述两项的符号相反时, G_{DCE} 值为正。由 G_{DCE} 的物理意义可知,上述两种情况对应的界面超分子手性螺旋的旋转方向相反。从图 1 还可以看

出, G_{DCE} 的大小与 B/A 的大小几乎成正比, 即 B/A 的绝对值越大, G_{DCE} 的绝对值也越大, 表明界面超分子螺旋弯曲的曲率越大。

同时考虑电偶极矩和磁偶极矩贡献, G_{DCE} 可由(9)式求得。根据(9)式, 电偶极二阶非线性极化率张量 χ^{eee} 和磁偶极二阶非线性极化率张量 χ^{eem} 同时对 G_{DCE} 值产生影响。因(9)式中分母项恒为正, 所以 G_{DCE} 的符号由(9)式中的分子项符号决定。分子项中, AB 为 χ^{eee} 手性项和非手性项的乘积, 它代表了电偶极 χ^{eee} 对 G_{DCE} 符号的贡献; $C(D+E)$ 为磁偶极 χ^{eem} 手性项和非手性项的乘积, 代表了磁偶极 χ^{eem} 对 G_{DCE} 符号的贡献。因此, 电偶极矩和磁偶极矩的相对大小和符号决定 G_{DCE} 的数值大小和符号。当 AB 的符号为正(即电偶极矩的手性项与非手性项的符号相同), 且 $C(D+E)$ 的符号也为正(即磁偶极矩的手性项与非手性项的符号相同)时, $G_{DCE} < 0$; 当 AB 与 $C(D+E)$ 的符号同为负时, $G_{DCE} > 0$, 表明界面的手性状态相反。当 AB 与 $C(D+E)$ 的符号相反时, G_{DCE} 的符号由这两项中绝对值大的一项决定, 且与绝对值大的一项的符号相反。 $AB, C(D+E)$ 的符号和大小与 G_{DCE} 符号的 6 种对应关系如表 1 所示。

表 1 AB 与 $C(D+E)$ 的符号和大小对 G_{DCE} 符号的影响

Table 1 Influence of the sign and magnitude of AB and $C(D+E)$ to the sign of G_{DCE}

	Sign and magnitude of AB and $C(D+E)$	Sign of G_{DCE}
(a)	$AB > 0, C(D+E) > 0$	$G_{DCE} < 0$
(b)	$AB > 0, C(D+E) < 0$ and $ AB > C(D+E) $	$G_{DCE} < 0$
(c)	$AB > 0, C(D+E) < 0$ and $ AB < C(D+E) $	$G_{DCE} > 0$
(d)	$AB < 0, C(D+E) < 0$	$G_{DCE} > 0$
(e)	$AB < 0, C(D+E) > 0$ and $ AB > C(D+E) $	$G_{DCE} > 0$
(f)	$AB < 0, C(D+E) > 0$ and $ AB < C(D+E) $	$G_{DCE} < 0$

3.3 二次谐波光偏振为 S 偏振时, SHG-LD 偏振曲线的线型模拟

在电偶极近似情况下, 根据(5)式, 对几种 B/A 典型值 ($B/A = -3, -2, -1, -0.1, 0, 0.1, 1, 2$) 的偏振曲线进行分析模拟计算, 得到二次谐波偏振为 S 偏振时, SHG-LD 方法获得的偏振曲线的典型线型如图 2 所示(模拟得到的二次谐波强度为归一化后的结果)。

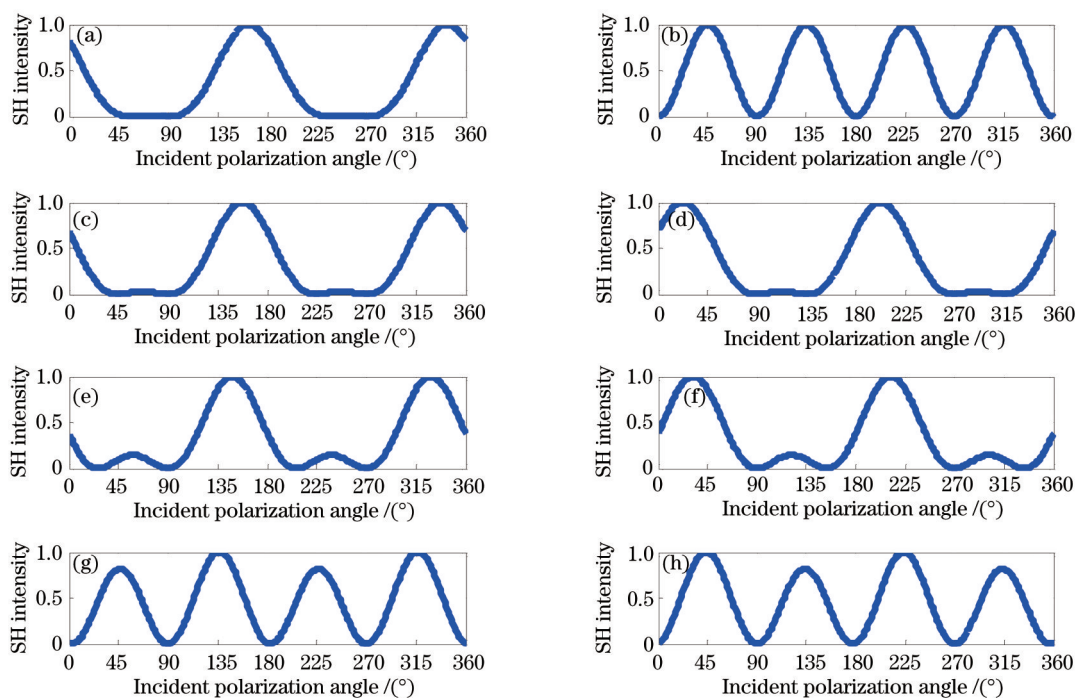


图 2 电偶极近似时, S 偏振二次谐波强度对应的 SHG-LD 偏振曲线模拟。(a)~(h) 分别对应 $B/A = -3, 0, -2, -1, -0.1, 0.1, 1, 2$

Fig.2 Simulation of SHG-LD polarization dependence curves of S-polarized SH intensity considering contributions of electric dipole approximation (a)~(h) corresponding to $B/A = -3, 0, -2, -1, -0.1, 0.1, 1, 2$, respectively

从图2中的模拟曲线线型可以看出:1)模拟曲线的 $I_s(90^\circ)=0$ 是二次谐波有无磁偶极矩贡献的判据;2)当手性项 $B=0$ 时, $G_{DCE}=0$,即界面无手性时, $I_s(45^\circ)=I_s(135^\circ)$,模拟线型有4个峰,且4个峰的峰值相等[如图2(b)所示],当手性项 $B\neq 0$ 时, $G_{DCE}\neq 0$,即表明界面有手性。分为以下两种情况进行讨论:当 $B/A>0$, $G_{DCE}<0$, $I_s(45^\circ)>I_s(135^\circ)$;模拟线型有4个峰,4个峰值具有“高低高低”的特点,并且 B/A 的绝对值越大,高低峰之间的峰值差异越大。因此,可以通过偏振曲线的高低起伏情况,立刻判断出电偶极矩中手性项与非手性项的符号关系[如图2(d)、(f)、(h)所示]。若 $B/A<0$ 时, $G_{DCE}>0$, $I_s(45^\circ)<I_s(135^\circ)$;拟合曲线线型有4个峰,4个峰值具有“低高低高”的特点,并且 B/A 的绝对值越大,高低峰之间的峰值差异也越大[如图2(a)、(c)、(e)、(g)所示]。当 B/A 的绝对值足够大[如图2(a)所示]时,因为“低峰”与“高峰”的峰值差异太大,与“高峰”相比,在归一化的偏振曲线中几乎看不到,所以在曲线中,仅有两个明显的可观察峰。

通过上述分析,可以看到,通过偏振曲线的线型,不但可以判断界面分子是否有手性,如果有手性,是否有磁偶极的贡献,而且还可以快速判断在电偶极近似下,电偶极矩手性项与非手性项的符号关系。

同时考虑电偶极和磁偶极的影响,SHG-LD偏振曲线的模拟计算公式[(6)式]受参数 $A\sim E$ 的共同影响,各参数的符号和数值的不同组合均会对曲线线型有影响。根据表1中列出的(a)~(f)6种情况分别设定参数 $A\sim E$ 的值,进行偏振曲线的线型模拟,结果如图3所示(模拟得到的二次谐波强度为归一化后的结果)。

从图3中的模拟曲线线型可以看出入射基频偏振为 90° 时对应的S偏振二次谐波强度 $I_s(90^\circ)$ 均大于零,这是区分是否有磁偶极贡献的标准。此外,当 $G_{DCE}<0$ 时, $I_s(45^\circ)>I_s(135^\circ)$,模拟线型有4个峰,4个峰值具有“高低高低”的特点[如图3(a)、(b)、(f)所示];当 $G_{DCE}>0$ 时, $I_s(45^\circ)<I_s(135^\circ)$,拟线型有4个峰,4个峰值具有“低高低高”的特点[如图3(c)、(d)、(e)所示]。这与电偶极近似下得到的情况相似。

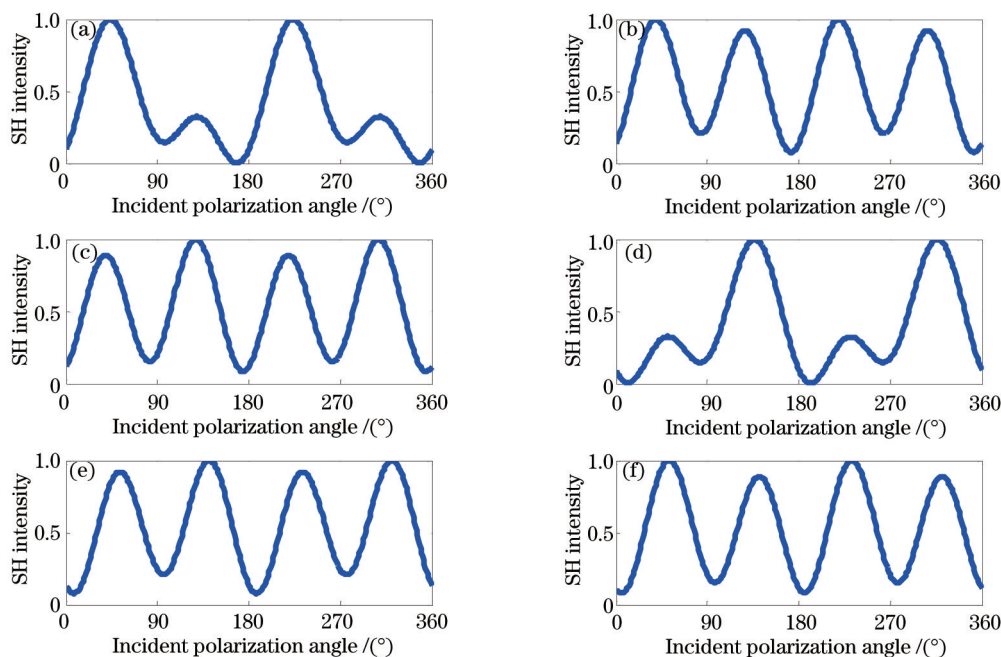


图3 电偶极磁偶极共同作用时,S偏振二次谐波强度对应的SHG-LD偏振曲线模拟。(a)~(f)分别对应表1中(a)~(f)的参数
Fig.3 Simulation of SHG-LD polarization curves of S-polarized SH intensity considering contributions of electric dipole and magnetic dipole transitions. (a)~(f) corresponding to parameters (a)~(f) listed in Table 1, respectively

3.4 理论分析模拟计算的实验验证

下面以卟啉超分子气液界面为例对上述的分析模拟计算结果进行实验验证。

卟啉衍生物因其强 $\pi-\pi$ 堆垛能力、生物兼容性和出色的电子性能获得人们广泛关注。其中带有两个负电荷的水溶性四(4-磺酸苯基)卟啉(TPPS)在水溶液中的聚集性能尤为突出,成为研究热点之一。研究表明,当TPPS以两性离子状态存在时可形成J聚集,并且J聚集的TPPS可被吸附到阳离子两亲分子在空气/水界面形成的单层上,形成超分子结构,并表现出手性。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)是带有阳离子的两亲分

子。本实验用SHG-LD方法研究了两亲分子CTAB在TPPS水溶液亚相上铺膜形成的界面超分子结构手性。

在样品的制备过程中,TPPS水溶液(浓度为 1×10^{-3} mol/L)放置在底面积为 15.9 cm^2 的圆形样品槽中,用微量计样器取 $10 \mu\text{L}$ CTAB的氯仿溶液(浓度为 1×10^{-5} mol/L)均匀滴至样品槽表面,形成单分子膜。氯仿溶剂经过 15 min 自然蒸发,CTAB与TPPS通过自由扩散和分子间相互作用在空气/水界面达到热力学平衡,形成稳定的超分子结构。

SHG-LD实验中采用反射式构型。入射光束与界面法线夹角为 65° ,此时可获得高强度的反射光束,如图4所示。入射激光光源为美国光谱物理公司的钛蓝宝石锁模飞秒激光器,重复频率为 82 MHz 、脉冲宽度为 80 fs 、入射波长为 800 nm 。激光光束首先通过格兰棱镜,用以纯化入射光束的偏振成分,保证单一偏振光入射到 $1/2$ 波片。 $1/2$ 波片由步进电机控制,光束通过半波片后产生不同偏振态的线偏光。随后通过长通滤光片F1,滤除光学元件产生并掺杂在基频光中的杂散光和倍频光。被纯化的基频光通过焦距 10 cm 的透镜L1聚焦到空气与水的界面上。界面反射出的基频光和产生的倍频光被同样焦距为 10 cm 的透镜L2收集,光束经过透镜L2后,平行入射到低通滤光片F2上,基频光被吸收,倍频光透过滤光片后由偏振片P控制倍频光的偏振态。本实验中,倍频光偏振态选择为S偏振。经过偏振片后的倍频光由焦距为 10 cm 的透镜L3聚焦到单色仪M的入口狭缝处,单色仪的透射波长选定为 400 nm 。经过单色仪的倍频光入射到光电倍增管(PMT)中,经过光电转换、放大,接入光子计数器记录倍频光的强度。实验中, $1/2$ 波片由步进电机控制,入射线偏光偏振角变化范围为 $0^\circ \sim 360^\circ$,变化步长为 9° ,依次记录每个偏振角对应的S偏振二次谐波光强度,获得S偏振二次谐波强度与入射偏振角的依赖曲线,即S偏振的偏振曲线。

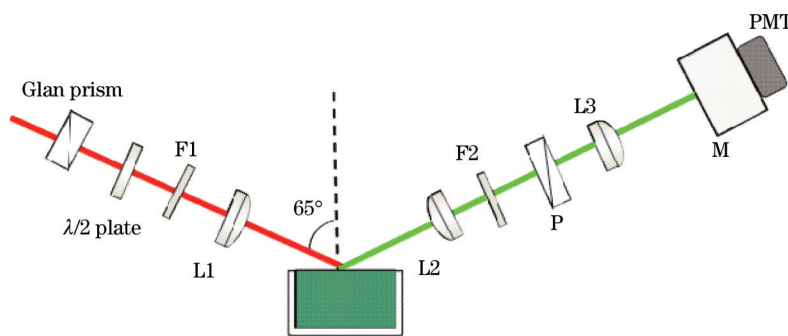


图4 实验装置示意图

Fig.4 Schematic of experimental setup

利用图4所示实验装置,对样品表面两个位置进行了偏振曲线测量,实验数据分别如图5(a)和图5(b)中的空心圆点所示。图5(a)中实验数据 $I_s(90^\circ)=9$,图5(b)中实验数据 $I_s(90^\circ)=58.7$,两者均大于0,根据3.1节

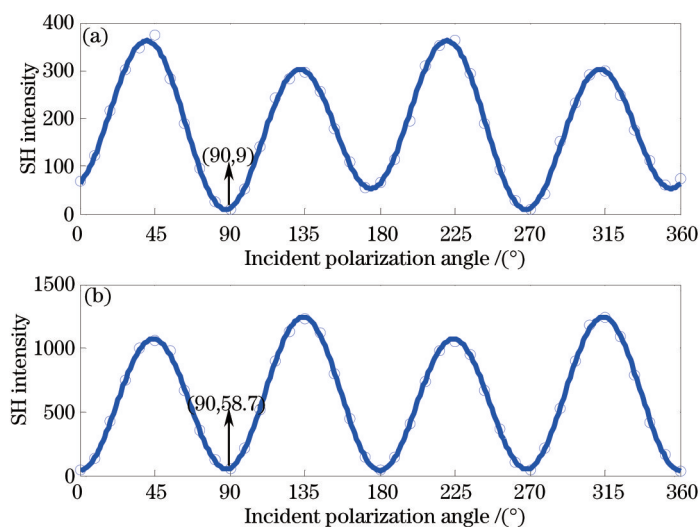


图5 S偏振二次谐波强度的偏振曲线。(a)测量位置1;(b)测量位置2

Fig.5 Polarization curves of S-polarized SH intensity. (a) Position 1; (b) position 2

中的分析,在进行数据拟合时必须要考虑磁偶极矩的贡献,也就是需要采用(6)式进行数据拟合。两个位置的偏振曲线拟合参数如表2所示。位置1处的参数拟合结果满足 $AB>0, C(D+E)<0$,且 $|AB|>|C(D+E)|$,此时 $G_{DCE}=-0.16(G_{DCE}<0)$,与表1(b)中的分析结果一致;位置2处的参数拟合结果满足 $AB>0, C(D+E)<0$,且 $|AB|<|C(D+E)|$,此时 $G_{DCE}=0.15(G_{DCE}>0)$,与表1(c)中的分析结果一致。图5中的实线为测量拟合曲线。从图5中可以看出,拟合曲线与实验数据吻合度较高,实验结果验证了上面的理论分析结论。

表2 偏振曲线拟合参数及 G_{DCE} 值Table 2 Fitting parameters of polarization dependence curves and values of G_{DCE}

	A	B	C	D	E	G_{DCE}
Position 1	14.7	6.7	-9	4.5	3.5	-0.16
Position 2	30.9	2.7	-12.4	5.7	7.9	0.15

4 结 论

通过对电偶极近似和同时考虑电偶极及磁偶极贡献两种情况下的S偏振二次谐波强度的偏振公式的理论分析,发现入射偏振 90° 时对应的S偏振二次谐波强度 $I_s(90^\circ)$ 是界面手性来源是否包含磁偶极的贡献的重要判据: $I_s(90^\circ)=0$ 时界面手性来源于电偶极贡献, $I_s(90^\circ)>0$ 时则必须同时将磁偶极贡献考虑在内。两种情况下的模拟线型具有相同的特点:界面无手性时线型存在4个峰且峰值相等,界面手性符号为负时4个峰值具有“高低高低”的特点,界面手性符号为正时4个峰值具有“低高低高”的特点。将两种情况下的手性过量 G_{DCE} 表示为电偶极矩和磁偶极矩手性项与非手性项的函数,分析得出结论:电偶极近似下, G_{DCE} 可以表示成电偶极二阶极化率张量手性项与非手性项比值的函数,表明电偶极二阶极化率张量手性项的绝对大小不足以说明界面手性的大小。当同时考虑电偶极和磁偶极贡献时, G_{DCE} 是电偶极和磁偶极二阶极化率张量分量的复杂函数。通过实验验证了理论分析的正确性,说明理论分析对实验数据的分析与解释具有重要的指导意义。

致谢 感谢中国科学院化学研究所刘鸣华研究员提供的CTAB和TPPS样品。

参 考 文 献

- 1 J M Hicks. Chirality: Physical Chemistry [M]. Washington, DC: American Chemical Society, 2002.190~198.
- 2 Guo Zongxia, Yuan Jing, Liu Minghua, *et al.*. Supramolecular assemblies of a series of 2- arylbenzimidazoles at the air/water interface: *In situ* coordination, surface architecture and supramolecular chirality [J]. Chem Euro J, 2005, 11(14): 4155-4162.
- 3 P Guo, M Liu. Chiral supramolecular assemblies from some achiral Schff bases without alkyl chain through the organization at the air/water interface [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 284(85): 70-73.
- 4 E Yashima, K Maeda, O Sato. Switching of a macromolecular helicity for visual distinction of molecular recognition events [J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(33): 8159-8160.
- 5 Wang Longfei, Yang Lisen, Wu Yijie, *et al.*. Influence of special second-harmonic generation on photonic lattice structure [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(7): 071901.
王龙飞, 杨立森, 武一洁, 等. 空间二次谐波产生对光子晶格结构的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(7): 071901.
- 6 Jiang Shanchao, Cao Yuqiang, Sui Qingmei, *et al.*. Study on improved Hilbert-Huang transform based ultra-narrow-bandwidth laser gas detection noise elimination [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(1): 0107001.
蒋善超, 曹玉强, 隋青美, 等. 基于改进希尔伯特-黄变换的超窄带激光器气体检测消噪研究[J]. 光学学报, 2014, 34(1): 0107001.
- 7 Hu Yajun, Zhao Xuehong, Zhang Rui, *et al.*. Research on the effect of light intensity modulation on the line shape of the second harmonic in the wavelength modulation technology [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(11): 1130002.
胡雅君, 赵学珏, 张 锐, 等. 波长调制技术中光强调制对二次谐波线型的影响研究[J]. 光学学报, 2013, 33(11): 1130002.
- 8 Li Han, Liu Jianguo, Kan Ruifeng, *et al.*. Implementation of digital phase-sensitive detection in wavelength modulation spectroscopy measurement system [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(11): 1115001.
李 晗, 刘建国, 阚瑞峰, 等. 波长调制光谱测量系统中的数字化相敏检测实现[J]. 中国激光, 2013, 40(11): 1115001.
- 9 Zhang Rui, Zhao Xuehong, Hu Yajun, *et al.*. Background elimination method based on harmonic detection on no absorption spectral

- region [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(4): 0430006.
- 张 锐, 赵学珏, 胡雅君, 等. 基于无吸收谱线区域检测谐波的背景消除方法[J]. *光学学报*, 2013, 33(4): 0430006.
- 10 V Vogel, Y R Shen. Air liquid interfaces and adsorbed molecular monolayers studied with nonlinear optical techniques [J]. *Annual Review of Materials Science*, 1991, 21(1): 515–534.
- 11 J D Byers, H I Yee, J M Hicks. A second harmonic generation analog of optical–rotatory dispersion for the study of chiral monolayers [J]. *J Chem Phys*, 1994, 101(7): 6233–6241.
- 12 J D Byers, H I Yee, J M Hicks, *et al.*. Second harmonic generation circular–dichroism spectroscopy from chiral monolayers [J]. *Phys Rev B*, 1994, 49(20): 14643–14647.
- 13 T Petrallimallow, T M Wong, J M Hicks, *et al.*. Circular dichroism spectroscopy at interfaces: a surface second harmonic generation study [J]. *J Phys Chem*, 1993, 97(7): 1383–1388.
- 14 J D Byers, J M Hicks. Electronic spectral effects on chiral surface second harmonic generation [J]. *Chem Phys Lett*, 1994, 231(2–3): 216–224.
- 15 M Kauranen, T Verbiest, A Persoons, *et al.*. Nonlinear optical properties of chiral polymers [J]. *Synthetic Metals*, 1996, 81(2–3): 117–120.
- 16 N Berova, P L Polavarapu, K Nakanishi. *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy: Volume 1–Instrumentation, Methodologies, and Theoretical Simulations*[M]. New Jersey: Jone Wiley & Sons, 2012. 376–377.
- 17 F Hache, H Mesnil, M C Schanne–Klein. Application of classical models of chirality to surface second harmonic generation [J]. *J Chem Phys*, 2001, 115(14): 6707–6715.
- 18 E Botek, J M Andre, A Persoons, *et al.*. Mixed electric–magnetic second–order nonlinear optical response of helicenes [J]. *J Chem Phys*, 2005, 122(23): 234713.
- 19 M Kauranen, J J Marki, A Persoons, *et al.*. Quantitative determination of electric and magnetic second–order susceptibility tensors of chiral surfaces [J]. *Phys Rev B*, 1997, 55(4): R1985.
- 20 S V Elshocht, T Verbiest, A Persoons, *et al.*. Direct evidence of the failure of electric–dipole approximation in second–harmonic generation from a chiral polymer film [J]. *J Chem Phys*, 1997, 107(19): 8201–8203.
- 21 P F Brevet. Phenomenological three–layer model for surface second–harmonic generation at the interface between two centrosymmetric media [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1996, 92(22): 4547–4554.
- 22 G Martin–Gassin, E Benichou, P F Brevet, *et al.*. Compression induced chirality in dense molecular films at the air–water interface probed by second harmonic generation [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(33): 12958–12965.
- 23 M Kauranen, T Verbiest, J J Marki, *et al.*. Second harmonic generation from chiral surfaces [J]. *J Chem Phys*, 1994, 101(9): 8193–8199.
- 24 T Verbiest, M Kauranen, J J Marki, *et al.*. Linearly polarized probes of surface chirality [J]. *J Chem Phys*, 1995, 103(18): 8296–8298.

栏目编辑: 史 敏