

手性介质的光学物理性质及其研究进展*

辛 丽 李俊庆 李淳飞

(哈尔滨工业大学应用物理系 哈尔滨 150001)

摘 要 文章总结了手性介质的概念、分类及其光学物理性质,综述了近年来手性介质在非线性光学领域以及其他方面的研究进展。

关键词 手性介质,非线性光学

THE OPTICAL PHYSICS PROPERTIES OF CHIRAL MEDIA AND RECENT RESEARCH

XIN Li LI Jun Qing LI Chun Fei

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

Abstract The concept, classification and optical physics properties of chiral media are summarized, and recent research involving their nonlinear optical properties and other aspects are reviewed.

Key words chiral medium, nonlinear optics

1 引言

一种非线性光学材料是否能在实际中被广泛应用,光学非线性系数的大小是主要衡量指标之一。影响非线性系数大小的因素很多,就二阶非线性而言,材料的非中心对称结构是产生大非线性系数的主要因素,而分子本身的非对称性可增加形成非中心对称结构的几率,并增加材料的热稳定性。在分子中,手性体、非活性取代基、非平面多生色团体系的引入以及使某些分子成为介晶分子等,都可增加形成非中心对称结构的几率^[1]。现有的非中心对称材料大体上可归纳为如下几类^[2]:

(1) 单晶类(single crystals):单晶类一般生成的体积都比较小,在频率耦合方面有一定的作用,要长成体积稍大的具有足够光学尺寸的单晶很困难。

(2) LB膜(LB layers):即水或空气界面单分子或多分子层,一般都是非中心对称的。LB膜分子间具有规整的排列取向,膜的厚度可在沉积中得到控制,实验中效果很好。

(3) 极化膜和极化聚合物(poled polymers):它们往往有一定溶解度,并含有偶极非线性生色团,经过电场极化,实现有序堆砌,从而形成非中心对称的结构,可以做成器件。

(4) 手性介质(chiral media):手性介质包含的非线性分子是非中心对称和热稳定的,使得材料显示一些液晶的特性。

手性介质的结构特点及其光学性质都预示了它在非线性光学领域具有广阔的应用前景。

2 手性介质及其光学性质

手性是物体所具有的通过任何实的空间操作都不能与其镜像物体相重合的性质,它与物体自身缺少对称元素有关。手性分子^[3]是指一对等同而非全同的分子构成的一对对映体,这对对映体如同人的左右手一样,没有第二类对称元素,也不能通过平移或转动等第一类对称操作使二者重合。由手性分子构成的宏观上连续的介质称为手性介质。

常见的手性分子可在如下几种结构的化合物中找到:

(1) 含有不对称碳原子的化合物:一个碳原子周围的4个键呈四面体分布,当这四个键所连接的基团都不同,或者四个基团中的两个基团的化学组成完全相同但在顺反异构上的构型不同时,这个碳原

* 哈尔滨工业大学校内基金资助项目

1999 - 03 - 12 收到初稿,1999 - 08 - 26 修回

子称为不对称碳原子或手性碳原子.例如左 α -羟基丙酸,其结构如图 1 所示.另外含有不对称氮原子的化合物也是手性分子.

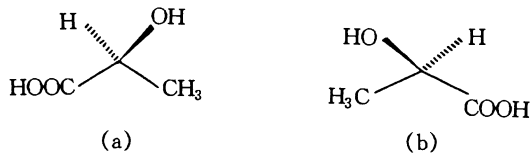


图 1 左 α -羟基丙酸分子结构

(2)螺旋型手性分子:一切螺旋型的手性分子,无论有无不对称碳原子都是手性分子.例如六螺烯分子(hexahelicene) α -螺旋体等.螺旋形式有左手螺旋型和右手螺旋型,互为对映体.例如六螺烯分子,其结构如图 2 所示,其中 a 和 b 互为对映异构体.

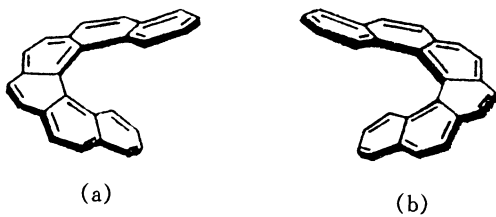


图 2 六螺烯分子结构

(3)丙二烯型和联苯型化合物以及受空间阻碍效应影响而变形的分子都是手性分子.

(4)风扇型分子:例如 Co^{3+} 与乙二胺形成的配和物(配位体像风扇形排布)以及其他的风扇形分子均为手性分子.

手性介质最明显的性质是使通过它的偏振光的偏振面发生变化,即表现出旋光性(optical activity).在没有外界条件的影响下,在实验室或工厂中进行化学反应合成手性分子时,两种对映体分子的数量是相等的,称为外消旋介质,这时必须进行手性分离,才能得到含有单一对映体的手性介质.在自然界中所得到的手性分子,往往只含有一种对映体.例如组成蛋白质的 20 多种氨基酸都是链状螺旋结构的手性分子,除甘氨酸无旋光外,其他都是左手性结构,而组成核糖核酸的糖,基本上都是右手性的.动

植物中的这些手性分子,是酶的不对称催化作用的产物.本文提到的手性介质都是指含有单一对映体的手性介质.

在手性介质中,极化电荷常被认为是沿螺旋路径运动的.这种电荷位移的螺旋性隐含了除诱导电偶极矩外,也诱导了磁偶极矩,其辐射场与电偶极矩的辐射场相互垂直.手性分子中出现的电偶极矩和磁偶极矩振荡将会导致入射光束偏振面的旋转,磁偶极矩跃迁强度与电偶极矩跃迁强度相比已不可忽略.而在其他分子系统中,磁偶极矩的贡献要比电偶极矩的贡献小几个数量级^[4].

当光波与手性介质相互作用时,手性介质对左旋圆和右旋圆偏振光的折射率和吸收系数大小不同,分别引起介质极化率的实部和虚部发生变化.使两圆偏振光在介质中的折射率产生差异,称为圆双折射(circle birefringence, CB).使入射的偏振光的偏振面发生旋转,即旋光现象(optical activity).旋光角的大小正比于传输距离,即 $\theta_0 = \alpha z$.比例系数 α 与回旋系数的实部有关.使两圆偏振光的吸收系数不同而产生的差异称为圆二向色性(circle dichroism, CD).其结果使两圆偏振光的强度间产生一个差值,以相对差值表示为: $T_0 = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-}$.它与回旋系数的虚部有关.手性介质是非中心对称的,它既具有二阶非线性,又具有三阶非线性.在一个强泵浦光的作用下,偏振面的旋转角会产生一个与泵浦光强有关的附加变化,即 $\theta = \theta_0 + \Delta\theta$.这就是非线性旋光现象.

手性的非线性还表现在利用手性介质产生二次谐波时,二次谐波的效率与入射的左右圆偏振光的偏振态有关^[5].

表 1 给出线性介质、线性手性介质、非线性介质及非线性手性介质的特性参量比较.表 1 中的 ξ 具有导纳的量纲,称为手征导纳,它代表了电场和磁场之间的交叉耦合程度.可以看出,手性介质中存在着

表 1 介质特性参量比较表

特性参量	线性介质	线性手性介质	非线性介质	非线性手性介质
物质方程	$D = \epsilon E$ $H = \frac{1}{\mu} B$	$D = \epsilon E + i\xi_c B$ $H = i\xi_c E + \frac{1}{\mu} B$	$D = \epsilon E + P_{NL}$ 非磁性介质 $\mu=1$	$D = \epsilon E + P_{NL} + \kappa \nabla E$ 非磁性介质 $\mu=1$
波方程	$\nabla \times \nabla \times E - k^2 E = 0$	$\nabla \times \nabla \times E - k^2 E - 2\omega\mu\beta\xi_c \nabla \times E = 0$	$\nabla^2 E = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E(z,t)}{\partial t^2} + \frac{4\pi\partial^2 P_{NL}}{c^2 \partial t^2}$	$\nabla^2 E = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E(z,t)}{\partial t^2} + \frac{4\pi\partial^2 P_{NL}}{c^2 \partial t^2} + \kappa \frac{\partial^2 \nabla E}{\partial t^2}$
本征模	LP 光	RCP、LCP 光	EP 光	EP 光

空间色散项,从而导致介质的极化过程必须考虑电四极矩和磁偶极矩的贡献.在手性介质中,光学效应与场的空间变化率有关,此时电极化率张量与波矢 k 有关,电极化率与波矢 k 的依赖关系称为极化率的空间色散.在光频段,因为光频辐射的波长远远大于电子轨道半径和晶格间距,因而在大多数情况下,空间色散可以不考虑.但在下列 3 种情况下空间色散变得很重要:

(1) 效应虽小,但由于它的存在所引起的现象却是唯一的.

(2) 效应十分大,可以和其他光学现象相竞争.例如在反常色散区,折射率可以变得很大,而大的折射率意味着在介质中传播的波的波长变短,此时在原子范围内的场就不能看作恒量.

(3) 不管是线性极化还是非线性极化,手性介质必须考虑空间色散,即用空间的非局域理论处理介质中光波的非线性传输和相互作用等问题.

产生空间色散的原因是由于在介质内给定点的电极化强度不仅与该点的场强有关,而且与邻近点的场强有关,即与场的空间导数有关,从而导致介电张量以及电极化率张量与波矢 k 有关.

3 研究进展

手性介质最显著的特点是可以改变电磁波的偏振态,不同偏振态电磁波在手性介质中的散射、折射、反射和吸收等行为均与在其他介质中有较大的差别.手性介质的应用,使得光学材料由一般的体材料向薄样品、薄膜化过渡,增加了实用化的可能性.合成和寻找性能良好的手性介质以及对其光学非线性进行理论表征和实验研究,已逐渐成为一门新兴的学科领域^[5].国外研究主要集中在以下三个方面:

3.1 在非线性光学、偏光吸收方面

在研究手性介质二次谐波的非线性光学响应方面,理论和实验都取得了很大的进展. Peteralli - Mallow 等人首次发现^[6-9]:不同的圆偏振光入射到吸附在气液表面上的手性二萘酚(binaphthol)分子上,产生的二次谐波的效率是不一样的. Maki 和 Persoons 等人做了很多工作,他们用螺旋结构的聚肼(poly-isocyanide) LB 膜^[10]、BR 膜及水汽界面含缩氨酸分子等材料做了二次谐波实验,测量了一些非线性光学响应项.实验装置如图 3 所示,基频波是 Q 开关的 Nd:YAG 激光器产生的波长 1064nm,脉

宽 10ns 的激光,以 45°角入射在样品上.样品是由聚肼手性分子组成的单分子层.通过旋转波片,可以连续改变入射光的偏振状态.在研究二次谐波的效率与样品取向的关系时,得到如图 4 所示的关系曲线.虚线代表的是理论计算的结果,实线是实验结果.(a)和(b)分别是透射的 S 偏振和 P 偏振的二次谐波场强度随波片旋转角变化的关系曲线.实验结果表明:手性和非线性耦合程度的大小与入射光的偏振态有关.整体的非线性的大小可以通过优化手性结构参数而得到增强.他们又从螺旋分子单电子模型出发,计算了手性分子二阶非线性光学响应,给出了螺旋分子薄膜极化率张量及分子的超极化率张量的表示式^[11].并估算出手性介质二次谐波的实验中电偶极矩跃迁强度和磁偶极矩跃迁强度相对比值的大小,提出了一套完整的二次谐波旋光非线性理论.

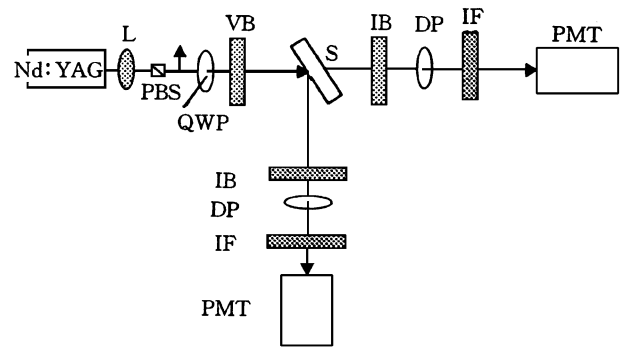


图 3 手性分子二次谐波实验装置

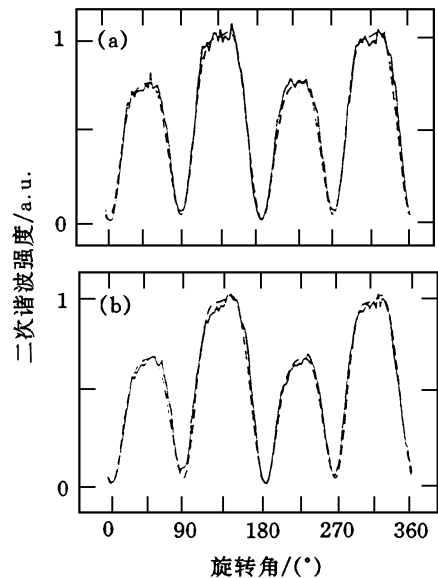


图 4 二次谐波强度与波片旋转角之间的关系曲线

3.2 在光波导等光传输方面

人们对手性介质的重新认识,又兴起了手性介质中波动现象理论研究和应用研究的热潮^[12].手性

波导和手性孤子是其中的两个研究热点.手性波导的概念是由 Engheta 和 Pelet 于 1989 年提出的.他们首先给出了互易手性波导中传播模式分布的正交性关系式,分析了手性波导中模的耦合和分裂效应.他们还用有限差分法分析了低阶混合模的色散规律.圆柱型、平板型和矩型手性波导中耦合模传输特性理论已日趋完善.理论和实验都证明手性波导有新颖独特的性质,如模式分岔、模式耦合等^[13,14].波导的纤芯和包层中手性介质的引入可大幅度改变波导的色散特性^[15].由于偏振光具有包括偏振方向、偏振强度、椭圆率角及方位角在内的多个特征参量,所以可作为传输高效率信息的载体.

3.3 在吸波材料开发方面

1989 年,美国 Pennsylvania 州立大学电子计算工程专业的 Ljaggard 和 Engheta 首先提出观点认为:可以根据电磁波的手性来合成在吸波及隐身方面有应用价值的 chiroorbTM^[16]材料.为了获得零反射条件,材料结构必须满足特定的条件,即反射率

$$R = \frac{\eta_k - \eta_p}{\eta_k + \eta_p} = 0. \text{ 即: } \eta_k = \eta_p, \text{ 其中 } \eta_k, \eta_p \text{ 分别为手性材料阻抗和波固有的阻抗.}$$

传统的雷达吸波材料无法满足这些条件.在雷达识别、反向散射问题中,目标的位置和形状可以从目标边缘反射或散射波的信息中获得,这些边缘的边界条件可看作变化的不连续的电磁参量.如果反射波和散射波能够很明显的减少,目标的边缘形状就探测不到了,达到了隐身的目的.传统的材料中为了减少反射波,必须满足适当的阻抗匹配条件,否则无法实现隐身.chiroorbTM手性材料具有克服这些缺点的潜力^[17].

另外手性介质的光学性质在医疗制药工业、化学合成、物质结构分析中也有很广泛的应用.

4 结束语

手性材料的光学物理性质具有重要的应用价值.国际上对手性分子的非线性光学研究是从 80 年代开始的.俄国的莫斯科大学近年来开展了这方面的理论研究工作.哈尔滨工业大学物理系非线性光学研究室 1996 年就开始研究光的非线性偏振现象,1997 年与长春应用化学研究所合作研究手性介质聚酯酰亚胺非线性光学性质.接着派遣研究人员赴莫斯科大学进行合作研究并联合发表了一批论文^[18-20].与国外研究现状相比,我国在这方面存在

着材料合成与性能开发相互独立的现象.手性功能材料的合成常见报道,但性能的开发和应用却少有报道.在手性非线性方面需要开展的工作是加强实验研究,建立和完善理论体系的表征,开发非线性性能较强的手性分子,做成手性环境探针,以便应用于手性检测分析的实践中.

参 考 文 献

- [1] 叶成, Zyss J. 分子非线性光学的理论与实践. 北京: 化学工业出版社, 1996. 89 [YE Cheng, Zyss J. Theory and practice of the nonlinear optics of molecules, Beijing: Chemical Industry Press, 1996. 89—90 (in Chinese)]
- [2] Mohlman G R, Berendse H W *et al.* SPIE, 1995, 2527: 350—357
- [3] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 北京: 北京大学出版社, 1997. 203—204 [ZHOU Gong Du, DUAN Lian Yun. Foundation of structure chemistry, Beijing: Beijing University Press, 1997. 203—204 (in Chinese)]
- [4] Kauranen M, Verbist T *et al.* Nonlinear Optics, 1996, 15: 13—20
- [5] Verbist T, Kauranen M *et al.* J. Chem. Phys., 1996, 105(2): 767—772
- [6] Maki J J, Persoons A. Phys. Review B, 1995, 51(3): 1425—1434
- [7] Mallow T P, Wang T M *et al.* J. Phys. Chem., 1993, 97: 1383—1388
- [8] Verbist T, Kauranen M, Persoons A. J. Opt. Soc. Am., 1998, 15(1): 451—457
- [9] Nelson D F, Ivanov A L. Opt. Lett., 1998, 23(2): 86—88
- [10] Kauranen M, Verbiest T. Adv. Mater., 1995, 7: 641—644
- [11] Maki J J, Persoons A. J. Chem. Phys., 1996, 104(23): 9340—9348
- [12] Egheta N, Pelet P. Opt. Lett., 1991, 16(10): 723—725
- [13] Cory H, Segall E. J. Mod. Opt., 1994, 41(4): 777—781
- [14] Kamernetskii E O. J. Appl. Phys., 1996, 79(12): 8899—8905
- [15] Qiu C R, Lu I T. J. Opt. Soc. Am. A, 1994, 11(12): 3212—3219
- [16] Jaggard D L, Engheta N. Elec. Lett., 1989, 25(3): 173—174
- [17] Bassiri S, Papas C H, Engheta N. J. Opt. Soc. Am. A, 1988, 5(9): 1450—1459
- [18] 李俊庆, 李淳飞, 辛丽等. 物理学报, 1999, 48(6): 1052—1059 [LI Jun Qing, LI Chun Fei, XIN Li *et al.* ACTA PHYSICA SINICA, 1999, 48(6): 1052—1059 (in Chinese)]
- [19] 李俊庆, 辛丽, 张学如. 光子学报, 1998, 27(10): 901—905 [LI Jun Qing, XIN Li, ZHANG Xue Ru *et al.* ACTA PHOTONICA SINICA, 1998, 27(10): 901—905 (in Chinese)]
- [20] 李俊庆, 李淳飞, 塔·米·伊丽依诺娃. 光学学报, 2000, 20(6): 页码待定 [LI Jun Qing, LI Chun Fei, Ilinova T M *et al.* ACTA OPTICA SINICA, 2000, 20(6): (in Chinese)]