

# 手性分子介质非线性光学研究新进展\*

王晓鸥<sup>†</sup> 李俊庆 郑仰东 辛丽 李淳飞

(哈尔滨工业大学应用物理系 哈尔滨 150001)

**摘要** 文章介绍了近年来手性分子介质及材料的非线性光学性质的研究状况,综述了手性分子非线性微观模型的使用情况,给出了一些典型的二阶、三阶非线性光学实验结果,用这些微观模型可以正确地分析这些结果.同时指出了未来研究的趋势,及研究成果可能应用的领域.

**关键词** 非线性光学,手性分子介质,分子微观模型

## New progress in nonlinear optics in chiral molecular media

WANG Xiao-Ou<sup>†</sup> LI Jun-Qing ZHENG Yang-Dong XIN Li LI Chun-Fei

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

**Abstract** The nonlinear optical properties of chiral molecular media and materials and the usage of microscopic models for their description are reviewed. Various typical second-and third-order nonlinear optics experimental results are analyzed by those models. Future research developments and potential areas of applications are pointed out.

**Key words** nonlinear optics, chiral molecular media, molecular microscopic models

### 1 引言

构成大多数生命组织的分子是手性分子.手性分子一般具有左手性和右手性一对对映体.它们的特征是没有平面或中心对称性,不能通过平移、旋转等任意实的空间操作而与其对映体重合.尽管两种对映体具有相似性,但涉及到生物化学反应时却有着本质的区别.手性分子介质最明显的性质是使入射的偏振光的偏振面发生旋转,即表现出旋光性(optical activity).当光波与手性分子介质相互作用时,介质对于左旋偏振光和右旋偏振光的响应不同,表现为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(circular birefringence, CB).在折射方面表现为合成偏振面的旋转色散(optical rotatory dispersion, ORD);在吸收方面表现为圆二向色性(circular dichroism, CD).在强光作用下,这种左右圆偏光的响

应差异会被强化,并呈现与光强有关的非线性特征,通常表现为非线性旋光(nonlinear optical rotation, NLOR)和非线性圆二向色性(NLCD),这些现象已引起物理学家们的极大兴趣.物质具有旋光性早在19世纪就已被发现,但将旋光效应与光学非线性结合起来只是近十年的事.在手性分子薄膜二次谐波产生(SHG)过程中发现存在着非线性旋光性<sup>[1-9]</sup>.实验证明,手性分子的非线性ORD和非线性CD比线性特性更为敏感<sup>[1,2]</sup>.

从光波与手性分子相互作用的角度看,旋光现象是分子所在处的外电磁场与分子本身的相互作用的结果.在一般情况下,手性分子限度内的电磁场不能当作常量处理,呈现出一种空间弥散性(spatial dispersion SP).电磁场的空间分布造成了非局域效应,在研究分子对电磁场的响应时,必须考虑电磁场的空间分布的影响.电磁场对分子的作用不仅使电荷(如价电子)在其平衡位置作直线运动,而且还导

\* 2003-09-26 收到初稿 2003-12-23 修回

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: wxo@hit.edu.cn

致它们的曲线运动,同时使得分子这一电荷系统作膨胀或收缩运动,因此,仅考虑因电偶极矩变化导致的极化是不够的,还应考虑磁偶极矩和电四极矩的贡献,无论在线性还是在非线性旋光现象中都应如此。

目前,对手性介质非线性旋光性的研究主要集中在探索非线性旋光效应的宏观规律、微观机制,及如何利用这种效应表征物质的手性等方面。为了更好地理解手性分子非线性旋光性的微观机制,建立适当的非线性分子模型并正确应用它们是非常重要的,这也是目前研究的一个热点。与此同时,人们试图将手性表现出的特性应用于某些领域,如光通信、信息处理等。这些研究在理论和实验上都取得了很大的进展。

## 2 研究现状

自20世纪90年代以来,有关手性介质非线性光学性质的研究得到了迅猛的发展。国外具有代表性的研究组是比利时 Leuven 大学 Persoons 的研究组,法国里昂的生命科学光学实验室的 Hache 的研究组,美国乔治敦大学的 Byers 和 Hicks 的研究组,俄国莫斯科大学的 Akhmanov 及 Koroteev 的研究组,英国剑桥大学的 Buckingham 的研究组,美国加州伯克利大学沈元壤(Shen Y R)的研究组。国内主要是哈尔滨工业大学的非线性光学研究室。研究主要集中在以下几个方面。

### 2.1 手性分子非线性微观模型研究

一般认为,分子中的电偶极矩和磁偶极矩的耦合产生旋光效应。描述旋光性的重要参量是 Rosenfeld 旋转强度  $R = \text{Im} \mu \cdot m$ , 其中  $\mu$ 、 $m$  分别是电、磁偶极矩。如果一个光跃迁与电和磁特性联系在一起(非垂直转动力矩),  $R$  将是非零的,则产生旋光性,对螺旋分子这是很明显的。螺旋分子可以通过一个被束缚在螺旋状轨道上的螺旋单电子模型(one-electron model or Kuzmann's model, 如图1)来描述<sup>[10]</sup>。然而,这种简单的模型并不是对所有的手性分子都适用。如果考虑到由空间分立的几个原子团组成的大分子时,还必须考虑各原子团之间的相互作用,可用由两个非共面的耦合谐振子相互作用的耦合谐振子模型(Kuhn's model, 如图2)来描述<sup>[11,12]</sup>。用 Kuzmann 和 Kuhn 模型解释手性介质非线性光学性质的一般处理过程是:首先考虑光波激励下振子产生的非线性分子极化,它通过电磁场本身以及

电磁场的空间梯度的组合来显示电偶极矩、电四极矩和磁偶极矩的贡献,然后再考虑微观极化对宏观极化的贡献,分子排布及相互作用对宏观极化的影响,进而推演出在一定的过程中介质呈现的非线性旋光性。基于这些微观模型,我们可以分析宏观实验结果。

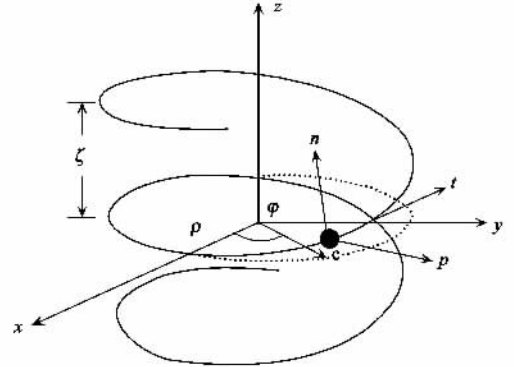


图1 螺旋单电子(Kazumann)模型

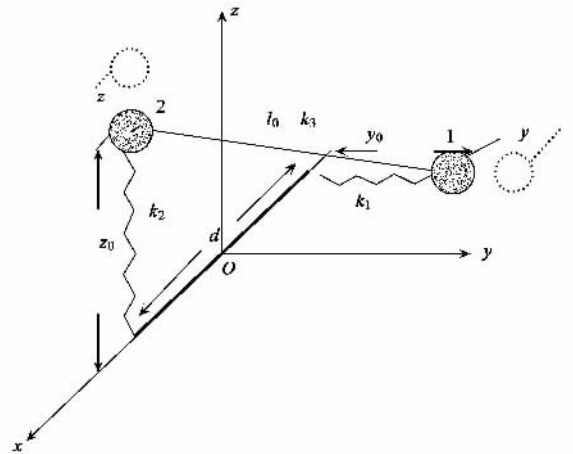


图2 耦合双振子(Kuhn)模型

从手性分子微观模型出发,研究手性介质产生非线性光学性质的微观机制,目的是找到分子结构与宏观性质间的关系,以解释宏观现象。不同构形的手性分子应对应不同的模型,如螺旋分子(helicene)<sup>[13]</sup>、 $\alpha$ 螺旋体、螺旋聚合物(如1'1 binaphthyl-basd helical polymers)<sup>[16]</sup>、1,2-二苯乙烯(stilbene)等可用 Kuzmann 模型研究,而双基团分子如 Tröger base<sup>[8]</sup>等可用 Kuhn 模型研究,这两种模型在手性起源上表现出明显不同的特征。

在 Kuzmann 模型中,电子沿螺旋路径运动,感应磁矩起重要作用,其旋光性主要来源于磁效应。而在 Kuhn 模型中,非线性光学性质来源于两个振子

的耦合 除电偶极矩外,电四极矩的贡献不能忽略,由这种介质显示的表面二次谐波效应中,主要是电偶极矩的贡献.在上述分子实例中,可测得由表面分子组成的薄膜的非线性极化率和辐射的二次谐波场,实验结果与理论预测符合较好.

需要指出的是,在相同条件下,从两种分子模型出发将得出不同的结论,这就需要对不同构型的分子使用特定的模型.目前用得较多的 Kazumann 和 Khun 模型在描述手性分子非线性方面都具有一定的局限性,因为他们不能完全代表其他特定分子的特征,如多基团分子.我们研究组正在研究其他更接近实际分子的微观模型,来描述手性分子介质的非线性光学性质,并通过非线性旋光性的测量来表征介质分子的手性结构.

### 2.2 二阶非线性光学过程

目前,对二阶过程的研究主要集中在表面二次谐波产生过程<sup>[1-9]</sup>、和频产生过程<sup>[15,17,18]</sup>,其他过程的研究少有报道.美国乔治敦大学的 Byers 和 Hicks 研究组最早进行表面 SHG 研究. Leuven 大学 Persoons 研究组创立了一种手性表面灵敏探测技术,用线偏和圆偏基频光测量二次谐波产生信号差异,前者是指基波在与入射面成  $\pm 45^\circ$  线性偏振时二次谐波信号差异性,后者是指左、右圆偏振时的差异性<sup>[2,3]</sup>,他们首次给出了磁化以及磁场对非线性的贡献<sup>[14]</sup>. 俄国莫斯科大学 Koroteev 的研究组,主要研究具有空间梯度的光场作用下的各向同性手性液体和表面二次谐波及和频过程<sup>[5,6]</sup>. 法国里昂生命科学光学实验室的 Hache 的研究组总结并发展了 Kazumann 和 Khun 模型,针对具体分子将其应用于二次谐波的研究<sup>[12,14]</sup>. 美国加州伯克利大学沈元壤的研究组创立了用可调谐激光研究手性介质和频谱的方法<sup>[15,19]</sup>. 我们研究组也比较早地发展了 Khun 模型,并将其应用于二次谐波产生以及和频谱的计算中<sup>[16,17]</sup>.

为了解释二阶非线性旋光性,图3和图4给出了表面二次谐波产生实验结果<sup>[14]</sup>. 图3给出对1,2-二苯乙烯的左、右圆差异性实验结果. 可以清楚地看到,对左或右圆偏振(对应四分之一波片处在  $\pm 45^\circ$ 、 $\pm 125^\circ$  情况)基频光束 SHG 信号是不同的. 图4给出了共振时对 Tröger base 分子的偏振面光学旋转的实验结果,可观察到谐波光束的偏振面相对基频光的偏振面旋转了约  $64^\circ$ ,即图中的最大值位置<sup>[14]</sup>.

### 2.3 三阶以上非线性光学过程

目前,三阶及三阶以上过程的研究尚不多,主要

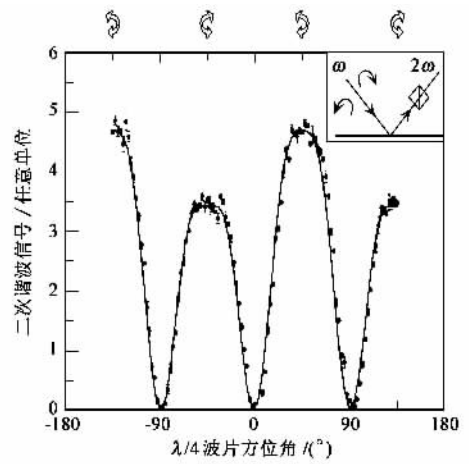


图3 CD-SHG 实验结果

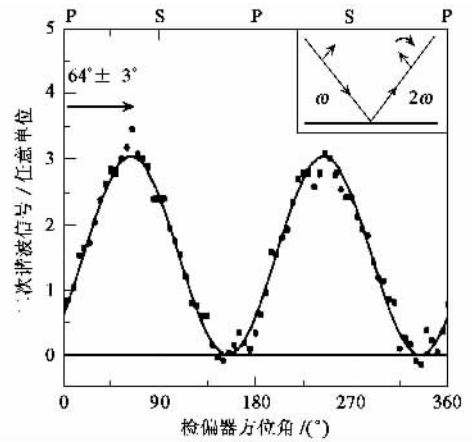


图4 OR-SHG 实验结果

集中在非线性传输过程方面<sup>[14,20,21]</sup>. 在传输过程中,圆二向色性是指左、右圆偏振光吸收存在差异,它是指光通过介质后左、右圆偏振成分幅度的差异,强光的存在使两者间的差异出现非线性变化,即非线性圆二向色性现象.

下面讨论单光束<sup>[20]</sup>和双光束(抽运-探测)<sup>[20]</sup>非线性圆二向色性的两个实验结果. 这里选用的手性材料为双吡啶基钌[RuTB, Ruthenium(II)tris(bipyridyl)]盐的乙醇溶液,实验采用250fs的可调谐钛:蓝宝石脉冲激光器. 在单光束实验中,圆二向色性为该束光光强的函数,而在双光束(抽运-探测)实验中,探测光的圆二向色性为抽运强度的函数. 在这两种情况下都清楚地观察到了非线性圆二向色性. 图5为双光束情况,三条曲线对应两个对映体(图中方块、三角)和一个外消旋混合物(等于两个对映体的混合,图中圆点).

通过该过程可研究除 Kerr 效应外的其他效应

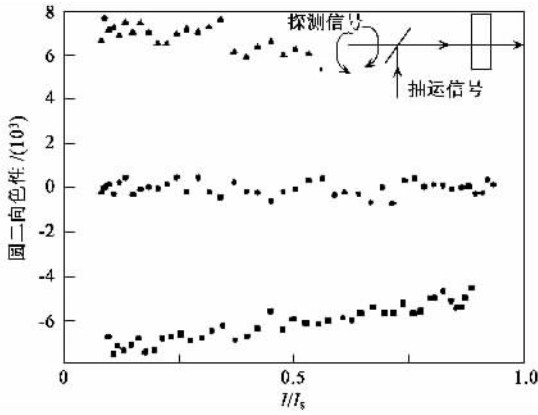


图5 作为(对饱和光强归一化的)抽运强度函数的(对吸收归一化的)圆二向色性

如光频磁场对 NLCD 的影响,进而揭示激发态分子结构.它还可用来研究因分子所处的环境变化而引起的分子不同部分间耦合的变化,如研究溶剂效应.

### 2.4 手性非线性光学材料

手性介质材料,特别是具有二阶非线性光学效应的材料的开发和优化引起了化学、生物及物理学家的极大兴趣,他们根据分子工程、量子机制及非线性光学等方法去构造满足要求的手性材料.

长期以来,人们认为包含手性分子的各向同性的介质能表现出二阶非线性光学效应<sup>[22]</sup>,如二次谐波产生.然而实际上很难观察到,这是由于分子的各向同性分布造成分子的极化作用被相互抵消,但在单轴排列的手性介质中可以被观察到<sup>[23]</sup>.一般情况下,具有二阶非线性的单轴( $D_{\infty}$ )或双轴( $D_2$ )排列介质,可作为频率转换的倍频材料和电光材料等.

研究表明,引入具有非中心对称性的手性分子有助于获得更高效的非线性材料,近来对手性分子材料非线性光学特性的研究活动明显增加,人们主要研究极性介质<sup>[24]</sup>,发现具有  $C_{2v}$  或  $A$  型的发色团的物质是比较好的手性材料,因为它们有很大的二阶超极化率,表现出非常强的、快的非线性响应.发色团可和各种宏观结构结合,形成晶体、LB 膜、自组织膜和极聚物等诸多形态的物质.可用许多方法合成出属于非极性  $D_{\infty}$  和  $D_2$  对称族的手性大块物质,这些物质具有优化的非线性光学效应,可用于制备高宽带空间光调制器.值得指出的是,极聚物似乎最适合于商业应用,因这种物质便宜且容易合成,有好的成膜特性,适于制造波导,并与现有的半导体技术兼容,它已经被证明是高性能电光器件最适宜的材料<sup>[25]</sup>.

## 3 发展前景

综上所述,手性介质非线性光学性质的研究是很有发展前景的新兴领域,受到人们很大的关注,这不仅仅因为手性分子的非线性光学性质研究与生命科学密切相关.对手性分子介质非线性光学研究开辟了非对称介质非线性光学新领域,手性分子的非线性光学性质可以在信息技术等领域得到重要的应用.

手性非线性光学是一门新兴的分支学科,其理论和实践还处在不断的完善阶段,人们正在进一步研究相关理论,如和频过程、三阶非线性 Kerr 效应、三波混频过程等.目前,在二阶非线性光学过程中的差频过程、光整流效应、光伏打效应,三阶过程中的四波混频、三倍频产生过程等报道很少,这将是今后研究的方向.除此之外,手性介质非线性光散射问题,包括非线性布里渊散射、拉曼散射等尚未见报道.其他的更高阶过程还有待进一步研究.这些工作的展开将有助于手性分子非线性光学理论体系的完善,通过建立更接近实际分子的微观模型,将能更好地揭示分子手性的物理本质.

另外,通过开发特定的手性非线性光学方法,如 SHG, NLCD 以及其他新的方法,可促进手性环境探测技术、生化药物手性分子结构的表征技术等的研究.现在新的测量手性介质性质的非线性光学方法迅速发展起来,如基于 Kerr 效应的 NLCD 技术,这一技术揭示了在超短时间上可以观察与手性相关的动态过程,并能获得有关手性分子的超快结构变化.

最后,利用某些手性介质的非线性光学效应,可以研制适于光通信、传感技术以及信息处理等诸多领域所需要的光电器件,如全光开关、空间光调制器、光传感器等.这也将是今后发展的趋势之一.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Petralli-Mallow T, Wong T M, Byers J D *et al.* J. Phys. Chem., 1993, 97(3):1383
- [ 2 ] Kauranen M, Verbiest T, Persoons A. J. Modern Opt., 1998, 45(2):403
- [ 3 ] Maki J J, Verbiest T, Kauranen M *et al.* J. Chem. Phys., 1996, 105(2):767
- [ 4 ] Schanne-Klein M C, Boulesteix T, Hache F *et al.* Chemical Physics Letters, 2002, 362:103
- [ 5 ] Koroteev N, Makarov V A, Volkov S N. Opt. Commun., 1998, 157:111

- [ 6 ] Koroteev N , Makarov V A , Volkov S N. Opt. Commun. , 1997 ,138 :113
- [ 7 ] Schanne-Klein M C , Mesnil H , Hache F *et al.* Synthetic Metals ,2002 ,127 :63
- [ 8 ] Schanne-Klein M C , Boulesteix T , Hache F *et al.* Chemical Physics Letters ,2002 ,362 :103
- [ 9 ] Wozniak S , Wagniere G. Opt. Commun. ,1998 ,151(5) :81
- [ 10 ] Maki J J , Persoons A. J. Chem. Phys ,1996 ,104(23) :9340
- [ 11 ] 郑仰东 李俊庆 李淳飞. 光子学报 ,2000 ,29(12) :1083  
[ Zheng Y D , Li J Q , Li C F. Acta Photonica Sinica ,2000 , 29(12) :1083( in Chinese ) ]
- [ 12 ] Hache F , Mesnil H , Schanne-Klein M C. J. Chem. Phys. , 2001 ,115 :6707
- [ 13 ] Ashitaka H , Sasabe H. Non. Opt. ,1995 ,14 :81
- [ 14 ] Hache F , Schanne-Klein M C *et al.* C. R. Physique ,2002 , 3 :429
- [ 15 ] Belkin M A , Kulakov T A , Ernst K H *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2000 ,85(21) :4474
- [ 16 ] Van Elshocht S , Verbiest T , Kauranen M *et al.* J. Chem. Phys. ,1999 ,20(8) :315
- [ 17 ] Zheng Y D , Li J Q , Li C F. Chin. Phys. Lett. ,2002 ,19 (6) :791
- [ 18 ] Fischer Peer , Wiersma D S , Righini R *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2000 ,85(20) :4253
- [ 19 ] Belkin M A , Shen Y R , Flytzanis C. Chemical Physics Letters ,2002 ,363 :479
- [ 20 ] Mesnil H , Hache F. Phys. Rev. Lett. ,2000 ,85(20) :4257
- [ 21 ] Mesnil H. Schanne - Klein M C , Hache F *et al.* Chem. Phys. Lett. ,2001 ,338 :269
- [ 22 ] Giordmaine J A. Phys. Rev. ,1965 ,138 :1599
- [ 23 ] Verbiest T , Van Elshocht S , Kauranen M *et al.* Science , 1998 ,282(30) :913
- [ 24 ] Ostroverkhov V , Ostroverkhova O , Petschek R G *et al.* IEEE Journal of selected topics in quantum electronics ,2001 ,7 : 781
- [ 25 ] Verbiest T , Houbrechts S , Kauranen M *et al.* J. Mater. Chem. ,1997 ,7(11) :2175

· 信息服务 ·



# Rensselaer

## 美国伦斯勒理工学院招生信息

Troy , New York , U. S. A.

August , 2004

JOIN OUR GRADUATE SCHOOL IN PHYSICS

Ph. D. in Department of Physics , Applied Physics , and Astronomy

Areas of research : Terahertz Imaging and spectroscopy , Terascale Electronics and photonics , Nano-Particles Physics , Bio-physics , Origins of Life , Astronomy , Elementary Particles Physics. Teaching , research assistantships , and fellowships are available.

**Application** : <http://www.rpi.edu/dept/grad-services/>

**Information** : <http://www.rpi.edu/dept/phys/>

**E-mail** : [gradphysics@rpi.edu](mailto:gradphysics@rpi.edu)