

06

Генерация второй гармоники монослоем сферических двухслойных наночастиц

© Т.М. Чмерева, М.Г. Кучеренко, Ф.Ю. Мушин, В.М. Налбандян

Оренбургский государственный университет,
460018 Оренбург, Россия
e-mail: chmereva@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.01.2021 г.
В окончательной редакции 03.01.2021 г.
Принята к публикации 27.04.2021 г.

Предложена модель расчета интенсивности второй гармоники (ВГ) при отражении света от монослоя состоящих из диэлектрического ядра и плазмонной оболочки сферических наночастиц, расположенного вблизи границы раздела двух оптически прозрачных сред. Рассчитана создаваемая наночастицами нелинейная поляризация границы раздела, являющаяся источником ВГ. Обнаружено увеличение интенсивности отраженной ВГ, вызванное дипольным и квадрупольным плазмонными резонансами в наночастицах. Показано, что спектральные положения максимумов интенсивности ВГ существенно зависят от размера ядра частицы и его диэлектрической проницаемости.

Ключевые слова: двухслойная наночастица, плазмонный резонанс, нелинейная поверхностная поляризация, генерация второй гармоники.

DOI: 10.21883/OS.2021.08.51201.1946-21

Введение

Отличительной особенностью современных исследований в области оптики является повышенный интерес к композитным наноструктурам, содержащим плазмонные наночастицы. Уникальные оптические свойства металлических наночастиц используются при разработке сенсоров и датчиков, нанолазеров, оптических наноантенн, органических солнечных элементов. Один из интересных и важных с прикладной точки зрения эффектов — это генерация оптических гармоник при взаимодействии лазерного излучения с металлическими поверхностями и наноструктурами. В последнее время нелинейные свойства металлических и полупроводниковых наночастиц и композитных структур на их основе активно исследуются как экспериментально [1–5], так и теоретически [6–11].

Генерация второй гармоники (ГВГ) сферическими наночастицами золота размером 150 nm изучалась в работе [1]. Путем сравнения экспериментальных результатов с теоретическими моделями был оценен вклад различных нелинейных источников, а также показано, что интерференционные эффекты между дипольными и октупольными плазмонами могут быть использованы в качестве критериев для идентификации локального поверхностного и нелокального объемного вкладов в ГВГ. О ГВГ путем облучения монослоев наночастиц Ga высокой чистоты, встроенных в матрицу SiO₂, фемтосекундными лазерными импульсами на длине волны 800 nm сообщается в работе [2]. Авторы наблюдали заметное усиление ГВГ, которое связывали с плавлением. Эксперименты, направленные на выявление возможных механизмов ГВГ в литографически подготовленных массивах

металлических наночастиц, описаны в работе [3]. В этой работе предлагается покрывать массивы тем же материалом, на котором они созданы, создавая таким образом центросимметричную среду, в которой ГВГ может быть вызвана не асимметрией в среде, а нелокальными или запаздывающими механизмами в частицах. Путем настройки резонансов наночастиц на длину волны возбуждения сигнал второй гармоники (ВГ) может быть существенно усилен. В работах [4,5] рассматриваются массивы наночастиц золота, состоящие из нецентросимметричных (активных) частиц с нелинейно-оптическим откликом второго порядка. В [4] показано, что добавление в массив центросимметричных (пассивных) частиц приводит к усилению ГВГ от активных частиц. В [5] обнаружено существенное усиление сигнала ГВГ при уменьшении поверхностной плотности активных частиц в массиве. По мнению авторов полученные ими результаты дают совершенно новую концепцию оптимизации нелинейных откликов метаматериалов.

Наиболее строгий подход к описанию генерации оптических гармоник сферической наночастицей в поле плоской волны основан на решении задачи Ми о рассеянии [6,7]. Он позволяет учесть рассеяние падающих и генерируемых волн, однако является достаточно сложным. В работах [8–10] показано, что учет неоднородности электрического поля монохроматической волны в пределах сферической наночастицы позволяет определить дипольный и квадрупольный моменты, которые порождают излучение на частоте ВГ. Нелинейный дипольный момент направлен вдоль волнового вектора падающей волны, а тензор квадрупольного момента соответствует симметричному относительно направления вектора напряженности электрического поля квадруполью. При вы-

полнении условий возникновения локализованных плазмонных резонансов в наночастице наблюдается резкое возрастание интенсивности ВГ. Для оценки излучения ВГ, генерируемого металлическими наночастицами произвольной формы, в работах [11,12] используется система поверхностных интегральных уравнений, которая решается с помощью процедуры тестирования Галеркина и базисных функций Рао-Уилтона-Гиллсона. Правильность предложенного авторами подхода подтверждается сравнениями с аналитическим решением Ми.

В настоящей работе теоретически изучена ГВГ неупорядоченным монослоем сферических наночастиц со структурой „ядро-оболочка“, расположенным на границе двух диэлектриков. В поле электромагнитной волны наночастицы приобретают дипольный и квадрупольный моменты, являющиеся источниками ВГ, и в случае наночастиц малого по сравнению с длиной волны диаметра монослой может рассматриваться как бесконечно тонкий лист на границе раздела диэлектрических сред, обладающий нелинейной поверхностной поляризацией. Нелинейная поляризация границы раздела была вычислена в рамках подхода, предложенного в [13,14] для слоя жидкого кристалла и использующего нелинейные поляризуемости отдельной молекулы. Для нахождения нелинейных дипольной и квадрупольной поляризуемостей наночастицы использовался метод, основанный на учете неоднородности электромагнитного поля плоской волны в пределах наночастицы и вблизи нее [9]. Амплитуда отраженной ВГ определялась из граничных условий, учитывающих наличие нелинейной поверхностной поляризации, для тангенциальных компонент напряженностей электрического и магнитного полей удвоенной частоты [15].

Нелинейный отклик сферической двухслойной наночастицы

На рис. 1 изображен монослой плазмонных наночастиц с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой, расположенный вблизи плоской границы двух оптически прозрачных сред с диэлектрическими проницаемостями ϵ_1 и ϵ_2 . При падении на границу раздела плоской волны наночастицы оказываются в поле преломленной волны. Монослой предполагается неупорядоченным, чтобы исключить возникновение коллективных плазмонных мод. Кроме того, также исключается влияние частиц друг на друга.

Как известно [1,16], нелинейный оптический отклик наночастиц из изотропных и центросимметричных материалов, к которым относятся благородные металлы, феноменологически описывается нелинейной поляризацией, имеющей локальный поверхностный и нелокальный объемный вклады. Вектор поверхностной поляризации определяется как

$$\mathbf{P}_s^{2\omega}(\mathbf{r}) = \pm \chi_s^{(2)} : \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}), \quad (1)$$

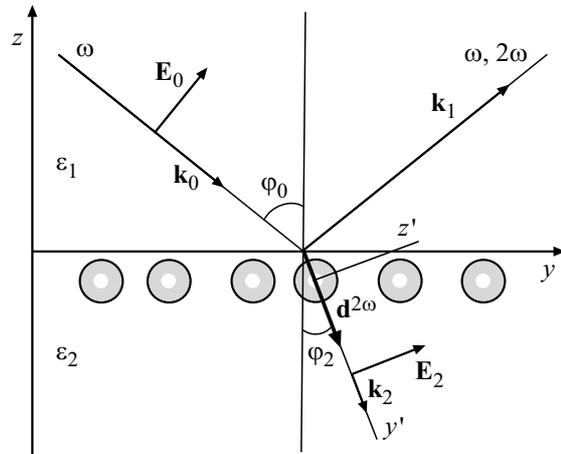


Рис. 1. Падение p-поляризованной волны на поверхность среды с монослоем наночастиц.

где $\chi_s^{(2)}$ — тензор поверхностной восприимчивости второго порядка, $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$ — напряженность поля основной частоты внутри оболочки частицы. Верхний знак относится к внешней поверхности оболочки наночастицы, нижний знак — к внутренней.

Тензор поверхностной восприимчивости второго порядка $\chi_s^{(2)}$ имеет три независимых элемента: $\chi_{\perp\perp\perp}$, $\chi_{\perp\parallel\parallel}$ и $\chi_{\parallel\perp\parallel} = \chi_{\parallel\parallel\perp}$, где индексы \perp и \parallel обозначают перпендикулярное и касательное направления к поверхности соответственно. Как отмечается в работах [1,17], элемент $\chi_{\perp\perp\perp}$ вносит наибольший вклад в ГВГ наночастицей из благородного металла, а вклад $\chi_{\perp\parallel\parallel}$ пренебрежимо мал.

Вектор объемной поляризации определяется выражением [1]

$$\mathbf{P}_b^{2\omega}(\mathbf{r}) = \chi_b^{(2)} \nabla(\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})), \quad (2)$$

где $\chi_b^{(2)}$ — нелинейная объемная восприимчивость второго порядка.

Вектор объемной нелинейной поляризации задает нелинейный объемный ток $\mathbf{j}^{(2\omega)} = \partial \mathbf{P}_b^{2\omega} / \partial t$, который уравнением неразрывности связан с нелинейной объемной плотностью заряда. Как следует из работы [9], для однородной сферической частицы эта плотность заряда равна нулю. В области оболочки объемная плотность заряда хотя и отлична от нуля, но достаточно мала, и ее вкладом в ГВГ можно пренебречь. Поэтому процесс ГВГ будет обусловлен в основном поверхностными поляризациями оболочки наночастицы (1) и нормальными составляющими вектора объемной поляризации оболочки (2) на ее границах.

Касательная составляющая вектора поверхностной поляризации

$$\mathbf{P}_{s\parallel}^{2\omega}(R_{1(2)}) = \pm 2\chi_{\parallel\perp\parallel} E_{\perp}^\omega(\mathbf{r}) E_{\parallel}^\omega(\mathbf{r}) \Big|_{r=R_{1(2)}}$$

и нормальная составляющая вектора объемной поляризации

$$\mathbf{P}_{b\perp}^{2\omega}(R_{1(2)}) = \pm \chi_b^{(2)} \nabla_r (\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})) \Big|_{r=R_{1(2)}},$$

вычисленная на границах оболочки, определяют нелинейную поверхностную плотность заряда [8]

$$\sigma_s^{2\omega}(R_{1(2)}) = -\nabla_{\parallel} \cdot \mathbf{P}_{s\parallel}^{2\omega}(R_{1(2)}) + \mathbf{P}_{b\perp}^{2\omega}(R_{1(2)}), \quad (3)$$

где ∇_{\parallel} — оператор градиента вдоль поверхности.

Нормальная к поверхностям сферической оболочки составляющая вектора поверхностной поляризации определяется квадратом радиальной составляющей ($E_r^\omega(\mathbf{r}) = E_{\perp}^\omega(\mathbf{r})$) электрического поля внутри оболочки:

$$P_{s\perp}^{2\omega}(R_{1(2)}) = \pm \chi_{\perp\perp\perp} E_{\perp}^\omega(\mathbf{r}) E_{\perp}^\omega(\mathbf{r}) \Big|_{r=R_{1(2)}}. \quad (4)$$

В квазистатическом приближении неоднородность в пределах частицы поля падающей плоской волны можно учесть, сохранив в разложении экспоненты линейное по волновому числу слагаемое [9] $E_2 e^{ik_2 y'} \mathbf{e}_{z'} = (1 + ik_2 y') E_2 \mathbf{e}_{z'}$, где E_2 — амплитуда преломленной волны, $\mathbf{e}_{z'}$ — орг оси z' системы координат $x'y'z'$, связанной с наночастицей, как показано на рис. 1. При этом напряженность результирующего поля основной частоты $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$ в присутствии наночастицы удобно искать как сумму напряженностей поля падающей волны и поля, рассеянного частицей [9]. Тогда потенциал поля, рассеянного частицей, будет являться решением уравнения Лапласа. Результирующее поле должно удовлетворять условиям непрерывности касательной составляющей напряженности электрического поля и нормальной составляющей вектора электрической индукции на внутренней и внешней поверхностях оболочки частицы.

Нелинейные поверхностные плотности заряда (3) на поверхностях оболочки наночастицы, вычисленные с результирующим полем $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$ внутри оболочки, содержат слагаемые с разными угловыми зависимостями:

$$\begin{aligned} \sigma_s^{2\omega}(R_{1(2)}) = & F_0(R_{1(2)})(3 \cos^2 \theta - 1) + F_1(R_{1(2)}) \sin \theta \sin \varphi \\ & + F_2(R_{1(2)}) \sin^3 \theta \sin \varphi + F_3(R_{1(2)}), \end{aligned} \quad (5)$$

где θ и φ — полярный и азимутальный углы в системе координат $x'y'z'$, связанной с частицей, ось z' которой сонаправлена с вектором напряженности поля преломленной волны \mathbf{E}_2 (рис. 1). Для коэффициентов F_0, F_1, F_2 получаются следующие выражения:

$$\begin{aligned} F_0(R_{1(2)}) = & \pm \frac{2\chi_{\parallel\perp\perp}}{R_{1(2)}} \left(E_2 - B_0 + \frac{2C_0}{R_{1(2)}^3} \right) \\ & \times \left(-E_2 + B_0 + \frac{C_0}{R_{1(2)}^3} \right) \pm 6\chi_b^{(2)} \left(\frac{(E_2 - B_0)C_0}{R_{1(2)}^4} + \frac{C_0^2}{R_{1(2)}^7} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_1(R_{1(2)}) = & \pm 2\chi_{\parallel\perp\perp} \left[(E_2 - B_0) \left(-6ik_2 E_2 + 13B_1 - \frac{2C_1}{R_{1(2)}^5} \right) + \frac{C_0}{R_{1(2)}^3} \left(-3ik_2 E_2 + 8B_1 + \frac{23C_1}{R_{1(2)}^5} \right) \right] \\ & \pm 2\chi_b^{(2)} \left[(E_2 - B_0) \left(-ik_2 E_2 + B_1 + \frac{16C_1}{R_{1(2)}^5} \right) + \frac{C_0}{R_{1(2)}^3} \left(4ik_2 E_2 - 10B_1 + \frac{35C_1}{R_{1(2)}^5} \right) \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_2(R_{1(2)}) = & \pm 8\chi_{\parallel\perp\perp} \left[(E_2 - B_0) \left(2ik_2 E_2 - 4B_1 + \frac{C_1}{R_{1(2)}^5} \right) + \frac{C_0}{R_{1(2)}^3} \left(ik_2 E_2 - 2B_1 - \frac{7C_1}{R_{1(2)}^5} \right) \right] \pm 4\chi_b^{(2)} \left[-(E_2 - B_0) \right. \\ & \left. \times \frac{10C_1}{R_{1(2)}^5} + \frac{C_0}{R_{1(2)}^3} \left(-3ik_2 E_2 + 4B_1 - \frac{14C_1}{R_{1(2)}^5} \right) \right], \end{aligned}$$

$$F_3(R_{1(2)}) = \pm 12\chi_b^{(2)} \frac{C_0^2}{R_{1(2)}^7}.$$

Знак „+“ соответствует R_1 , знак „-“ — R_2 . Коэффициенты B_0, B_1, C_0, C_1 определяют потенциал электрического поля внутри оболочки наночастицы [10],

$$\begin{aligned} B_0 = & \frac{E_2}{Z_\omega^{(0)}} \left[(\varepsilon_2 - \varepsilon_m(\omega)) \left(2(\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_d) R_1^3 - (\varepsilon_d + 2\varepsilon_m(\omega)) R_2^3 \right) \right], \end{aligned}$$

$$C_0^{(0)} = -\frac{3\varepsilon_2 R_1^3 R_2^3 E_2}{Z_\omega^{(0)}} [\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_d],$$

$$\begin{aligned} Z_\omega^{(0)} = & (\varepsilon_d + 2\varepsilon_m(\omega)) (\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_2) R_2^3 \\ & + 2(\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_d) (\varepsilon_2 - \varepsilon_m(\omega)) R_1^3, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_1 = & \frac{ik_2 E_2}{Z_\omega^{(1)}} \left[(\varepsilon_2 - \varepsilon_m(\omega)) \left(3(\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_d) R_1^5 - (2\varepsilon_d + 3\varepsilon_m(\omega)) R_2^5 \right) \right], \end{aligned}$$

$$C_1 = -\frac{5ik_2 \varepsilon_2 E_2 R_1^5 R_2^5}{Z_\omega^{(1)}} [\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_d],$$

$$\begin{aligned} Z_\omega^{(1)} = & (2\varepsilon_d + 3\varepsilon_m(\omega)) (2\varepsilon_m(\omega) + 3\varepsilon_2) R_2^5 \\ & + 6(\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_d) (\varepsilon_2 - \varepsilon_m(\omega)) R_1^5. \end{aligned}$$

В этих выражениях ε_d — диэлектрическая постоянная материала ядра частицы, $\varepsilon_m(\omega)$ — диэлектрическая функция материала оболочки.

Аналогичные угловые зависимости получаются и для нормальных составляющих векторов поверхностной поляризации (5) на границах оболочки:

$$P_{s\perp}^{2\omega}(R_{1(2)}) = \left(G_0(R_{1(2)})(3 \cos^2 \theta - 1) + G_1(R_{1(2)}) \sin \theta \sin \varphi + G_2(R_{1(2)}) \sin^3 \theta \sin \varphi + G_3(R_{1(2)}) \right), \quad (6)$$

где

$$G_0(R_{1(2)}) = \pm \frac{\chi_{\perp\perp\perp}}{3} \left(E_2 - B_0 + \frac{2C_0}{R_{1(2)}^3} \right)^2, \\ G_1(R_{1(2)}) = \pm 2\chi_{\perp\perp\perp} \left(E_2 - B_0 + \frac{2C_0}{R_{1(2)}^3} \right) \times \left(ik_2 R_{1(2)} E_2 - 2B_1 R_{1(2)} + \frac{3C_1}{R_{1(2)}^4} \right), \\ G_2(R_{1(2)}) = -G_1(R_{1(2)}), \quad G_3(R_{1(2)}) = G_0(R_{1(2)}).$$

Здесь знак „+“ соответствует R_2 , знак „-“ — R_1 .

Электрическое поле удвоенной частоты можно также определить в квазистатическом приближении, решая уравнение Лапласа для сферической оболочечной частицы. На границах оболочки частицы потенциал поля испытывает скачок из-за наличия нормальной составляющей вектора поверхностной поляризации $P_{s\perp}^{2\omega}(R_{1(2)})$. Одновременно нормальная составляющая вектора электрической индукции претерпевает разрыв, обусловленный поверхностной плотностью заряда $\sigma_s^{2\omega}(R_{1(2)})$ [8,10]. Подстановка в граничные условия слагаемых из (5) и (6) с угловой зависимостью $3 \cos^2 \theta - 1$ приводит к результирующему полю, совпадающему с полем квадрупольного тензора с диагональным тензором квадрупольного момента, элементы которого могут быть записаны в виде

$$Q_{x'x'}^{2\omega} = \varepsilon_2 \alpha_{x'x'z'z'} E_{2z'}^2, \quad Q_{y'y'}^{2\omega} = \varepsilon_2 \alpha_{y'y'z'z'} E_{2z'}^2, \\ Q_{z'z'}^{2\omega} = \varepsilon_2 \alpha_{z'z'z'z'} E_{2z'}^2,$$

где $E_{2z'} = E_2$ — амплитуда падающей на частицу волны в центре частицы, $\alpha_{x'x'z'z'}$, $\alpha_{y'y'z'z'}$, $\alpha_{z'z'z'z'}$ — компоненты тензора нелинейной квадрупольной поляризуемости наночастицы, равные

$$\alpha_{x'x'z'z'} = \alpha_{y'y'z'z'} = -2D_0 / (3E_2^2), \quad \alpha_{z'z'z'z'} = -2\alpha_{x'x'z'z'},$$

где

$$D_0 = \frac{4\pi}{Z_{2\omega}^{(0)}} \left[5(F_0(R_1) + 2\varepsilon_d G_0(R_1)/R_1) \varepsilon_m(2\omega) R_1^4 R_2^5 + (F_0(R_2) - 3\varepsilon_2 G_0(R_2)/R_2) [(2\varepsilon_d + 3\varepsilon_m(2\omega)) R_2^5 + 2(\varepsilon_m(2\omega) - \varepsilon_d) R_1^5] R_2^4 \right] + 4\pi G_0(R_2) R_2^3, \quad (7) \\ Z_{2\omega}^{(0)} = (2\varepsilon_d + 3\varepsilon_m(2\omega)) (2\varepsilon_m(2\omega) + 3\varepsilon_2) R_2^5 + 6(\varepsilon_m(2\omega) - \varepsilon_d) (\varepsilon_2 - \varepsilon_m(2\omega)) R_1^5.$$

Положив в (7) радиус R_1 ядра частицы равным нулю, можно получить простые выражения для компонент тензора нелинейной квадрупольной поляризуемости однородной металлической наночастицы:

$$\alpha_{x'x'z'z'} = \alpha_{y'y'z'z'} = -\frac{1}{2} \alpha_{z'z'z'z'} = -\frac{8\pi R_2^3 (2\varepsilon_m(2\omega) G_0(R_2) + R_2 F_0(R_2))}{3(2\varepsilon_m(2\omega) + 3\varepsilon_2) E_2^2}, \quad (8)$$

где

$$F_0(R_2) = \chi_{\parallel\perp\parallel} \frac{18\varepsilon_2^2 E_2^2}{(\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_2)^2 R_2}, \\ G_0(R_2) = \chi_{\perp\perp\perp} \frac{3\varepsilon_2^2 E_2^2}{(\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_2)^2}.$$

Слагаемые в (4) и (5) с угловой зависимостью $\sin \theta \sin \varphi$ являются источниками поля удвоенной частоты, совпадающего с полем диполя, дипольный момент которого направлен вдоль волнового вектора волны, падающей на частицу, и может быть представлен в виде

$$d_{y'}^{2\omega} = \varepsilon_2 \alpha_{y'z'z'} ik_2 E_{2z'}^2,$$

где $\alpha_{y'z'z'} = D_1 / (ik_2 E_2^2)$ — единственная ненулевая компонента тензора нелинейной дипольной поляризуемости наночастицы. Для коэффициента D_1 получается следующее выражение:

$$D_1 = \frac{4\pi}{Z_{2\omega}^{(1)}} \left[3(F_1(R_1) + \varepsilon_d G_1(R_1)/R_1) \varepsilon_m(2\omega) R_1^3 + (F_1(R_2) - 2\varepsilon_2 G_1(R_2)/R_2) [(\varepsilon_d + 2\varepsilon_m(2\omega)) R_2^3 + (\varepsilon_m(2\omega) - \varepsilon_d) R_1^3] R_2^3 + 4\pi G_1(R_2) R_2^2 \right], \quad (9)$$

где

$$Z_{2\omega}^{(1)} = (\varepsilon_d + 2\varepsilon_m(2\omega)) (\varepsilon_m(2\omega) + 2\varepsilon_2) R_2^3 + 2(\varepsilon_m(2\omega) - \varepsilon_d) (\varepsilon_2 - \varepsilon_m(2\omega)) R_1^3.$$

В случае однородной металлической наночастицы компонента тензора нелинейной дипольной поляризуемости имеет простой вид

$$\alpha_{y'z'z'} = \frac{4\pi R_2^2 (\varepsilon_m(2\omega) G_1(R_2) + R_2 F_1(R_2))}{(\varepsilon_m(2\omega) + 2\varepsilon_2) (ik_2 E_2^2)}, \quad (10)$$

где

$$F_1(R_2) = \frac{6\varepsilon_2 (-\chi_{\parallel\perp\parallel} (\varepsilon(\omega) - 31\varepsilon_2) + \chi_b^{(2)} (\varepsilon_m(\omega) + 4\varepsilon_2)) (ik_2 E_2^2)}{(\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_2) (2\varepsilon_m(\omega) + 3\varepsilon_2)}, \\ G_1(R_2) = \chi_{\perp\perp\perp} \frac{30\varepsilon_2^2 R_2 (ik_2 E_2^2)}{(\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_2) (2\varepsilon_m(\omega) + 3\varepsilon_2)}.$$

Слагаемые в (5) и (6) с угловой зависимостью $\sin^3 \theta \sin \varphi$ дают вклад в поле диполя, и этот вклад можно определить, воспользовавшись мультипольным разложением потенциала от системы зарядов, распределенных по поверхностям оболочки частицы. Не зависящие от углов слагаемые в (5), (6) вклада в нелинейные дипольный и квадрупольный моменты частицы не дают.

Нелинейная поверхностная поляризация границы раздела

Следуя работе [13], нелинейную поляризацию границы раздела диэлектриков, возникающую за счет наведения в наночастицах дипольных и квадрупольных моментов, осциллирующих на удвоенной частоте, в лабораторной системе координат можно представить в виде

$$P_{si} = (\chi_{ijk} E_j E_k - \chi_{ijkl} \nabla_j E_k E_l)|_{z=0} = P_{si}^{2\omega} e^{2i(k_y y - \omega t)},$$

где χ_{ijk} , χ_{ijkl} — тензоры нелинейной дипольной и нелинейной квадрупольной поверхностной восприимчивости, E_{2j} — j -я декартова компонента напряженности поля преломленной волны.

Тензоры χ_{ijk} и χ_{ijkl} связаны с тензорами нелинейных дипольной и квадрупольной поляризуемостей наночастицы правилом преобразования тензоров при поворотах системы к оординат. Для волны, поляризованной в плоскости падения, переход от системы координат $x'y'z'$, связанной с наночастицей, к лабораторной системе xuz (рис. 1) представляет собой поворот против часовой стрелки вокруг оси x на угол, равный $\pi/2 - \varphi_2$, где φ_2 — угол преломления. Так как у тензора нелинейной дипольной поляризуемости наночастицы только одна ненулевая компонента, выражение для компонент тензора нелинейной дипольной поверхностной восприимчивости имеет простой вид

$$\chi_{ijk} = \varepsilon_2 n_s i k_2 (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_{y'}) (\mathbf{e}_j \mathbf{e}_{z'}) (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_{z'}) \alpha_{y'z'z'},$$

где круглые скобки обозначают скалярное произведение ортов и представляют собой косинусы углов между осями y' или z' исходной системы координат и осями повернутой системы, n_s — поверхностная концентрация наночастиц.

При падении p -поляризованной волны у тензора нелинейной дипольной поверхностной восприимчивости будет 8 отличных от нуля компонент:

$$\begin{aligned} \chi_{yyy} &= \varepsilon_2 n_s i k_2 \sin \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}, \\ \chi_{zyy} &= \chi_{yyz} = \varepsilon_2 n_s i k_2 \sin^2 \varphi_2 \cos \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}, \\ \chi_{yzz} &= \varepsilon_2 n_s i k_2 \sin^3 \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}, \\ \chi_{zyz} &= \chi_{zzy} = -\varepsilon_2 n_s i k_2 \sin \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}, \\ \chi_{zzz} &= -\varepsilon_2 n_s i k_2 \sin^2 \varphi_2 \cos \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}, \\ \chi_{zzy} &= -\varepsilon_2 n_s i k_2 \cos^3 \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}. \end{aligned}$$

Компоненты тензора нелинейной квадрупольной поверхностной восприимчивости определяются формулой

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl} &= \varepsilon_2 n_s \left[(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_{x'}) (\mathbf{e}_j \mathbf{e}_{x'}) (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_{z'}) (\mathbf{e}_l \mathbf{e}_{z'}) \alpha_{x'x'z'z'} \right. \\ &+ (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_{y'}) (\mathbf{e}_j \mathbf{e}_{y'}) (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_{z'}) (\mathbf{e}_l \mathbf{e}_{z'}) \alpha_{y'y'z'z'} \\ &+ (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_{z'}) (\mathbf{e}_j \mathbf{e}_{z'}) (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_{z'}) (\mathbf{e}_l \mathbf{e}_{z'}) \alpha_{z'z'z'z'} \left. \right], \end{aligned}$$

из которой следуют выражения для 20 ненулевых компонент:

$$\begin{aligned} \chi_{xxzz} &= \varepsilon_2 n_s \sin^2 \varphi_2 \alpha_{x'x'z'z'}, \\ \chi_{xxyy} &= \varepsilon_2 n_s \cos^2 \varphi_2 \alpha_{x'x'z'z'}, \\ \chi_{xxyz} &= \chi_{xxzy} = \varepsilon_2 n_s \sin \varphi_2 \cos \varphi_2 \alpha_{x'x'z'z'}, \\ \chi_{yyyy} &= \varepsilon_2 n_s [\sin^2 \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} + \cos^4 \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'}], \\ \chi_{yyyz} &= \chi_{yyzy} = \varepsilon_2 n_s [\sin^3 \varphi_2 \cos \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} \\ &+ \sin \varphi_2 \cos^3 \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'}], \\ \chi_{zyyy} &= \chi_{zyyz} = \varepsilon_2 n_s [-\sin \varphi_2 \cos^3 \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} \\ &+ \sin \varphi_2 \cos^3 \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'}], \\ \chi_{yyzz} &= \varepsilon_2 n_s [\sin^4 \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} + \sin^2 \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'}], \\ \chi_{zzyy} &= \varepsilon_2 n_s [\cos^4 \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} + \sin^2 \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'}], \\ \chi_{zyyz} &= \chi_{zyzy} = \chi_{zyyz} = \chi_{zyzz} = \\ &\varepsilon_2 n_s [-\sin^2 \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} + \sin^2 \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'}], \\ \chi_{zzzz} &= \varepsilon_2 n_s [\sin^2 \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} + \sin^4 \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'}], \\ \chi_{zzzy} &= \chi_{zzyz} = \varepsilon_2 n_s [\sin \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} \\ &+ \sin^3 \varphi_2 \cos \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'}], \\ \chi_{zyzz} &= \chi_{yzzz} = \varepsilon_2 n_s [-\sin^3 \varphi_2 \cos \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} \\ &+ \sin^3 \varphi_2 \cos \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'}]. \end{aligned}$$

Таким образом, вектор нелинейной поверхностной поляризации будет иметь две составляющие:

$$\begin{aligned} P_{sy}^{2\omega} &= \chi_{yyy} E_{2y}^2 + (\chi_{zyy} + \chi_{yyz}) E_{2y} E_{2z} + \chi_{yzz} E_{2z}^2 \\ &- 2ik_y (\chi_{yyyy} E_{2y}^2 + (\chi_{yyyz} + \chi_{yyzy}) E_{2y} E_{2z} + \chi_{yyzz} E_{2z}^2) \\ &+ 2ik_{2z} (\chi_{zyyy} E_{2y}^2 + (\chi_{zyyz} + \chi_{zyzy}) E_{2y} E_{2z} + \chi_{zyzz} E_{2z}^2), \\ P_{sz}^{2\omega} &= \chi_{zyy} E_{2y}^2 + (\chi_{zyz} + \chi_{zzy}) E_{2y} E_{2z} + \chi_{zzz} E_{2z}^2 \\ &- 2ik_y (\chi_{zyyy} E_{2y}^2 + (\chi_{zyyz} + \chi_{zyzy}) E_{2y} E_{2z} + \chi_{zyzz} E_{2z}^2) \\ &+ 2ik_{2z} (\chi_{zzyy} E_{2y}^2 + (\chi_{zzyz} + \chi_{zzyz}) E_{2y} E_{2z} + \chi_{zzzz} E_{2z}^2), \end{aligned} \tag{11}$$

где E_{2y} и E_{2z} — y - и z -проекции амплитуды преломленной p -волны,

$$E_2 = \frac{2\sqrt{\varepsilon_1} \cos \varphi_0}{\sqrt{\varepsilon_1} \cos \varphi_2 + \sqrt{\varepsilon_2} \cos \varphi_0} E_0,$$

E_0 — амплитуда падающей волны, φ_0 — угол падения.

Для волны, поляризованной перпендикулярно плоскости падения (s -волны), переход от $x'y'z'$ к xuz представляет собой два последовательных поворота против часовой стрелки: сначала поворот вокруг оси z' на угол, равный $\pi/2 - \varphi_2$, затем вокруг оси y на угол $3\pi/2$. В результате у тензора нелинейной дипольной поверхностной восприимчивости будет 2 отличные от нуля компоненты

$$\chi_{zxx} = -\varepsilon_2 n_s \cos \varphi_2 \alpha_{y'z'z'},$$

$$\chi_{yxx} = \varepsilon_2 n_s \sin \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}.$$

Ненулевых компонент тензора нелинейной квадратной поверхностной восприимчивости также три:

$$\chi_{xxxx} = \varepsilon_2 n_s \alpha_{z'z'z'z'},$$

$$\chi_{zzxx} = \varepsilon_2 n_s \alpha_{x'x'z'z'},$$

$$\chi_{yyxx} = \varepsilon_2 n_s \alpha_{y'y'z'z'}.$$

В результате вектор нелинейной поверхностной поляризации также будет иметь y - и z -компоненты

$$P_{sy}^{2\omega} = (\chi_{yxx} - 2ik_y \chi_{yyxx}) E_{2x}^2, \quad (13)$$

$$P_{sz}^{2\omega} = (\chi_{zxx} + 2ik_{2z} \chi_{zzxx}) E_{2x}^2, \quad (14)$$

где

$$E_{2x} = \frac{2\sqrt{\varepsilon_1} \cos \varphi_0}{\sqrt{\varepsilon_1} \cos \varphi_0 + \sqrt{\varepsilon_2} \cos \varphi_2} E_0,$$

— амплитуда преломленной s -волны.

Нелинейная поверхностная поляризация, определяемая формулами (11), (12) для падающей p -волны и (13), (14) для s -волны, является источником плоских волн с частотой 2ω [15], уходящих от границы раздела сред. Эти волны поляризованы в плоскости падения. Согласно работе [15], амплитуда отраженной ВГ гармоники равна

$$E^{2\omega} = \frac{4\pi i k_1^s}{\varepsilon_1 k_{2z}^s + \varepsilon_2 k_{1z}^s} (k_{2z}^s P_{sy}^{2\omega} - k_y^s P_{sz}^{2\omega}), \quad (15)$$

где $k_1^s = 2\omega\sqrt{\varepsilon_1}/c$ — волновое число в верхнем диэлектрике, c — скорость света в вакууме,

$$k_y^s = 2(\omega/c)\sqrt{\varepsilon_1} \sin \varphi_0,$$

$$k_{1z}^s = \sqrt{(2\omega/c)^2 \varepsilon_1 - (k_y^s)^2},$$

$$k_{2z}^s = \sqrt{(2\omega/c)^2 \varepsilon_2 - (k_y^s)^2}$$

— компоненты волнового вектора ВГ в верхнем и нижнем диэлектриках. Интенсивность ВГ пропорциональна квадрату модуля амплитуды (15).

Результаты расчетов и выводы

При проведении расчетов для описания частотной зависимости диэлектрической проницаемости материала оболочки частицы использовалась обобщенная модель Друде

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_\infty - \omega_{pl}^2 / (\omega^2 + i\gamma\omega),$$

где ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, учитывающая вклад ионной решетки, ω_{pl} и γ — плазменная частота и коэффициент диссипации, определяющий тепловые потери в металле. Характеристики благородного металла выбирались соответствующими серебру: $\hbar\omega_{pl} = 9.1$ eV, $\hbar\gamma = 0.027$ eV, $\varepsilon_\infty = 4.45$ [18]. Диэлектрическая проницаемость ε_d ядра частицы варьировала от 2 до 3. Диэлектрические постоянные оптически прозрачных сред принимались равными $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 2$. Внешний радиус частицы R_2 составлял 5 nm. Радиус ядра частицы изменялся от 0 до 3 nm. Напряженность поля в падающей волне была равна $3 \cdot 10^6$ V/cm. Поверхностная концентрация наночастиц составляла 10^{11} cm $^{-2}$. Выражения для компонент тензора нелинейной поверхностной восприимчивости и объемной восприимчивости металла были взяты из работы [17]:

$$\chi_{\perp\perp\perp} = \frac{ae}{16\pi m\omega^2} (\varepsilon_m(\omega) - 1),$$

$$\chi_{\parallel\perp\parallel} = \frac{be}{16\pi m\omega^2} (\varepsilon_m(\omega) - 1),$$

$$\chi_b^{(2)} = \frac{de}{16\pi m\omega^2} (\varepsilon_m(\omega) - 1),$$

где m и e — масса и заряд электрона, a, b, d — коэффициенты Рудника и Штерна. В рамках гидродинамической модели для этих коэффициентов получаются следующие значения: $a = 1$, $b = -1$, $d = 1$ [19,20]. Однако сравнение результатов экспериментальных исследований ГВГ от металлических пленок с теорией показало, что коэффициенты Рудника и Штерна отличаются от предсказываемых теоретически. В данной работе при проведении расчетов использовались значения из [17]: $a = 7$, $b = -0.3$, $d = 0.07$.

Результаты расчетов относительной интенсивности $I^{2\omega}/I_0$ ($I^{2\omega} \sim |E^{2\omega}|^2$, $I_0 \sim |E_0|^2$) отраженной волны удвоенной частоты в зависимости от длины падающей электромагнитной волны p -поляризации представлены на рис. 2 и 3.

На рис. 2 приведены спектральные зависимости относительной интенсивности $I^{2\omega}/I_0$ ВГ при разных радиусах R_1 ядра частицы. Диэлектрическая постоянная ε_d ядра частицы равнялась 2. Угол падения φ_0 составлял 50° . Сплошная кривая 1 на рис. 2, a соответствует однородной серебряной частице ($R_1 = 0$). В диапазоне длин падающей волны от 700 до 1000 nm на спектральной зависимости наблюдаются два пика. Правый пик отвечает дипольному плазмонному резонансу в наночастицах на удвоенной частоте, который наблюдается при выполнении равенства $\text{Re}[\varepsilon_m(4\pi c/\lambda)] = -2\varepsilon_2$, что следует из

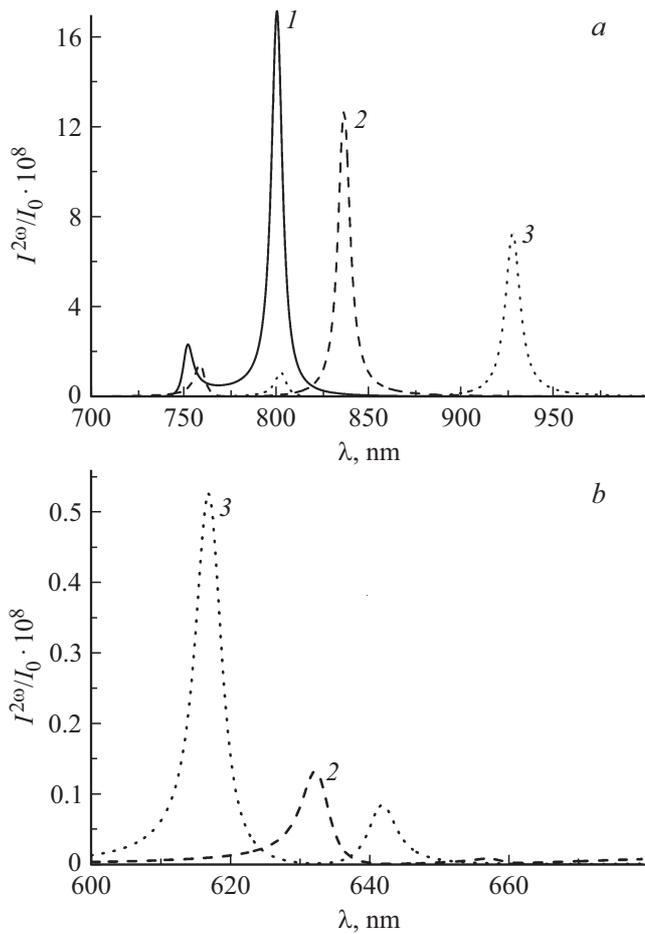


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной интенсивности ВГ при разных радиусах ядра частицы: $R_1 = 0$ (1), 2 (2), 3 нм (3) в диапазонах длин волн 700–1000 (а) и 600–700 нм (b).

формулы (10). Левый пик обусловлен квадрупольным плазмонным резонансом, и его положение определяется равенством $\text{Re}[\varepsilon_m(4\pi c/\lambda)] = -3\varepsilon_2/2$, как видно из формулы (8). Появление у частицы диэлектрического ядра приводит к смещению этих пиков в сторону больших длин волн и к уменьшению их высоты — штриховая (2) и пунктирная (3) кривые на рис. 2,а. Кроме того, в диапазоне длин волн от 600 до 700 нм появляются слабые пики, обусловленные наличием внутренней границы „диэлектрик–металл“, как видно из рис. 2,б. В этой спектральной области правый пик соответствует квадрупольному, а левый пик — дипольному плазмонным резонансам на удвоенной частоте в наночастицах. При увеличении ядра частицы эти пики смещаются в сторону меньших длин волн, и их высота увеличивается. Положения пиков кривых 2 и 3 на рис. 2 определяются минимумами знаменателей $Z_{2\omega}^{(0)}$ и $Z_{2\omega}^{(1)}$ в формулах (7) и (9).

На рис. 3 изображены спектральные зависимости при разных значениях диэлектрической постоянной ε_d ядра частицы. Сплошная кривая 1 соответствует $\varepsilon_d = 2$,

штриховая 2–2.5, пунктирная 3–3. Радиус R_1 ядра частицы составлял 2 нм. Угол падения φ_0 был равен 50° . Как видно из рисунка, увеличение ε_d приводит к смещению резонансов ВГ в сторону больших длин волн. При этом высота пиков, обусловленных плазмонным резонансом на внешней границе оболочки, уменьшается (рис. 3,а), а пиков, обусловленных наличием внутренней границы оболочки, увеличивается (рис. 3,б).

Как показывают расчеты, зависимость $I^{2\omega}/I_0$ от угла падения электромагнитной волны является гладкой. $I^{2\omega}/I_0$ возрастает от нуля при $\varphi_0 = 0^\circ$, достигает максимума при $\varphi_0 \approx 60^\circ$, а затем убывает до нуля при $\varphi_0 = 90^\circ$.

При падении волны s-поляризации зависимости $I^{2\omega}/I_0$ от длины падающей волны при разных радиусах и диэлектрических проницаемостях ядра частицы аналогичны рассмотренному выше случаю волны p-поляризации. Имеются только незначительные количественные отличия.

Таким образом, проведенное в настоящей работе теоретическое исследование показало, что спектральное положение максимумов ВГ, генерируемой монослоем плаз-

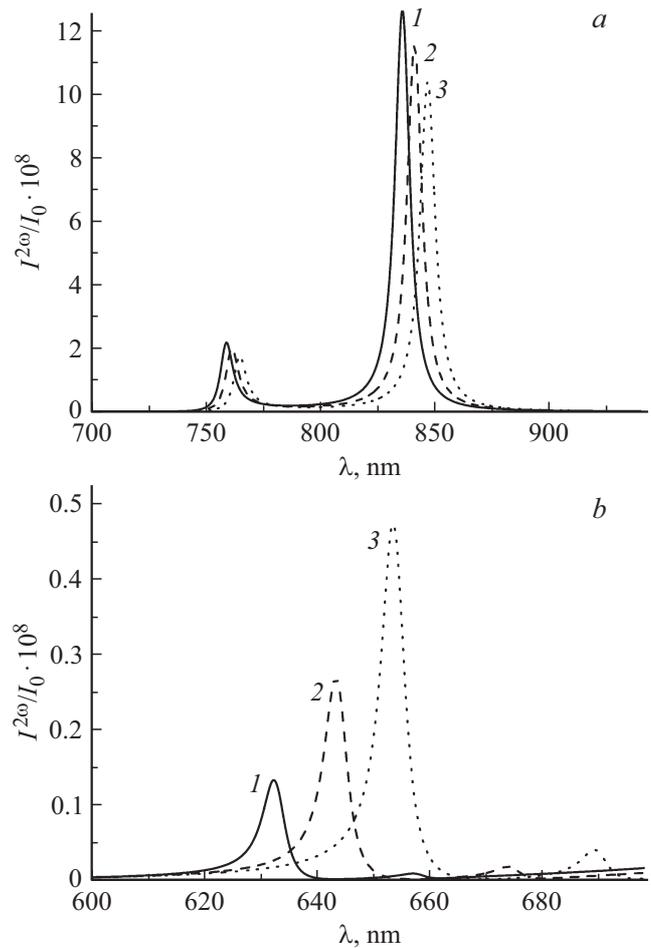


Рис. 3. Спектральные зависимости относительной интенсивности ВГ при разных диэлектрических постоянных ядра частицы: $\varepsilon_d = 2$ (1), 2.5 (2), 3 (3) в диапазонах длин волн 700–900 (а) и 600–700 нм (b).

монных наночастиц, расположенным на плоской границе раздела двух оптически прозрачных сред, существенным образом зависит от диэлектрической проницаемости ядра частицы и его размера, а также от угла падения возбуждающей волны. Варьируя эти характеристики, можно добиваться интенсивной ГВГ в нужной спектральной области. Это может иметь важное прикладное значение, например, при разработке новых источников электромагнитного излучения, в конструкцию которых входят ансамбли двухслойных плазмонных наночастиц.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FSGU-2020-0003.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Bachelier G., Butet J., Russier-Antoine I., Jonin C., Benichou E., Brevet P.F.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 235403. doi 10.1103/PhysRevB.82.235403
- [2] *Malvezzi A.M., Allione M., Patrini M., Stella A., Cheyssac P., Kofman R.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 087401. doi 10.1103/PhysRevLett.89.087401
- [3] *Ferrara D., McMahon M.D., Lopez R., Haglund R.F.* // Proc. SPIE. 2007. V. 6458. P. 64581K. doi 10.1117/12.708293
- [4] *Czaplicki R., Husu H., Siikanen R., Mäkitalo J., Kauranen M., Laukkanen J., Lehtolahti J., Kuittinen M.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 093902. doi 10.1103/PhysRevLett.110.093902
- [5] *Czaplicki R., Kiviniemi A., Huttunen M.J., Zang X., Stolt T., Vartiainen I., Butet J., Kuittinen M., Martin O.J.F., Kauranen M.* // Nano Lett. 2018. V. 18. P. 7709. doi 10.1021/acs.nanolett.8b03378
- [6] *Smirnova D., Kivshar Yu.S.* // Optical Society of America. Optica. 2016. V. 3. N 11. P. 1241. doi 10.1364/OPTICA.3.001241
- [7] *De Beer A.G.F., Roke S.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 79. P. 155420. doi 10.1103/PhysRevB.79.155420
- [8] *Brudny V.L., Mendoza B.S., Mochan W.L.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 11152. doi 10.1103/PhysRevB.62.11152
- [9] *Ильин Н.В., Смирнова Д.А., Смирнов А.И.* // Вестник ННГУ. Радиофизика. 2013. Т. 6. С. 74.
- [10] *Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г.* // Изв. вузов. Физика. 2021. Т. 64. № 1. С. 145; *Chmereva T.M., Kucherenko M.G.* // Russian Phys. J. 2021. V. 64. N 1. P. 168. doi 10.1007/s11182-021-02313-6
- [11] *Forestiere C., Capretti A., Miano G.* // J. Opt. Soc. Am. B. 2013. V. 30. N 9. P. 2355. doi 10.1364/JOSAB.30.002355
- [12] *Zhang L., Fan Z.H., Chen R.* // Optics Express. 2017. V. 25. N 23. P. 28010. doi 10.1364/OE.25.028010
- [13] *Jerome B., Shen Y.R.* // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. N 6. P. 4556. doi 10.1103/PhysRevE.48.4556
- [14] *Feller M.B., Chen W., Shen Y.R.* // Phys. Rev. A. 1991. V. 43. N 12. P. 6778. doi 10.1103/PhysRevA.43.6778
- [15] *Shen Y.R.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1989. V. 40. P. 327. doi 10.1146/annurev.pc.40.100189.001551
- [16] *Dadap J.I., Shan J., Yeinz T.F.* // J. Opt. Soc. Am. B. 2004. V. 21. N 7. P. 001328. doi 10.1364/JOSAB.21.001328
- [17] *Krause D., Teplin C.W., Rogers C.T.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. N 7. P. 3626. doi 10.1063/1.1786341
- [18] *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
- [19] *Sipe J.E., So V.C.Y., Fukui M., Stegeman G.I.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 10. P. 4389. doi 10.1103/PhysRevB.21.4389
- [20] *Rudnick J., Stern E.A.* // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. N 12. P. 4274. doi 10.1103/PhysRevB.4.4274