Моделирование нелинейно-оптических эффектов в композитных наночастицах со структурой ядро–оболочка

© А.С. Фунтикова[1,2], В.А. Шаров[1,2], А.М. Можаров[1,3], В.В. Федоров[1], И.С. Мухин[1,3]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия
[2] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
[3] Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: n.fn@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 августа 2026 г.
В окончательной редакции 13августа 2026 г.
Принята к публикации 5 ноября 2026 г.

Численными методами был исследован эффект генерации второй гармоники в наночастицах со структурой ядро–оболочка SiO_2–Si/SiO_2 (1 : 1). Показано усиление нелинейно-оптического отклика в 3.5 раза в подобных структурах по сравнению с однородными Si/SiO_2 за счет появления дополнительной гетерограницы.

Ключевые слова: вторая гармоника, кремний, наночастицы ядро–оболочка, резонансы Ми.

DOI: 10.61011/FTP.2026.10.64214.10163

1. Введение

Эффект генерации второй гармоники (ГВГ) находит широкое применение в фундаментальных и прикладных задачах, включая разработку инфракрасных визуализаторов, спектроскопию, сенсорику, оптическую связь и квантовую оптику [1,2]. В последнее время ГВГ активно используется в биологии и медицине. ГВГ-микроскопия позволяет неинвазивно визуализировать нецентросимметричные структуры (коллаген, тубулин, миозин) без предварительного окрашивания [3]. Также активно развиваются методы фототерапии с применением нелинейно-оптических материалов для лечения различных заболеваний. Эффективность многих фотосенсибилизаторов (например, протопорфирина IX или куркумина) ограничена их поглощением в видимом диапазоне, глубина проникновения которого в биологические ткани составляет всего 1–6 мм [4]. Напротив, ближний инфракрасный (БИК) диапазон (750– 50 нм) обеспечивает проникновение до десятков миллиметров [5]. В работе [6] для активации наночастиц $BaTiO_3$ использовали оптическое излучение на длине волны 800 нм, а их излучение второй гармоники в свою очередь активировало фотосенсибилизаторы для уничтожения клеток S. aureus. Таким образом нелинейно-оптические материалы могут потенциально повысить эффективность фототерапии.

Для развития указанных биомедицинских приложений необходимы новые недорогие биосовместимые материалы с высокой эффективностью ГВГ в БИК диапазоне. Материалы с кристаллической решеткой типа алмаза демонстрируют одну из наилучших биосовместимостей среди известных соединений, применяемых в современной медицине. Кроме того, кремний, как представитель этого структурного класса, может быть получен простыми и недорогими методами благодаря хорошо отработанным технологическим процессам. Основная проблема объемного кремния — низкая эффективность нелинейного преобразования из-за инверсионной симметрии решетки. Однако ее можно повысить за счет технологических решений по изменению морфологии поверхности: ГВГ возникает на поверхностях центросимметричных сред, где трансляционная симметрия нарушена, что повышает интерес к структурам с развитой поверхностью. Перспективными могут оказаться наноструктуры Si/SiO_2: существующие методы синтеза позволяют точно контролировать их состав и морфологию, что экономически эффективнее эпитаксиального выращивания нелинейных кристаллов. В нашей недавней работе [7] сферические мезопористые наночастицы Si/SiO_2 (диаметр 450 нм, содержащие нанокристаллиты Si в матрице SiO_2) демонстрировали выраженные сигналы второй гармоники и двухфотонной фотолюминесценции благодаря развитой внешней поверхности и границам нанокристаллитов, а также усиление нелинейно-оптического сигнала от мезопористых наночастиц на золотой подложке за счет резонансов Ми и плазмонных эффектов.

В настоящей работе мы исследуем возможности дополнительного усиления нелинейного отклика от наночастиц Si/SiO_2 за счет использования структуры ядро–оболочка, где ядро состоит из SiO_2, а оболочка — из композита Si/SiO_2 (1 : 1). Состав оболочки идентичен использованному ранее в однородной системе [7], таким образом, нелинейно-активной остается только оболочка. Наличие такой архитектуры ядро–оболочка может повысить эффективность второй гармоники благодаря нескольким механизмам. Во-первых, оптически

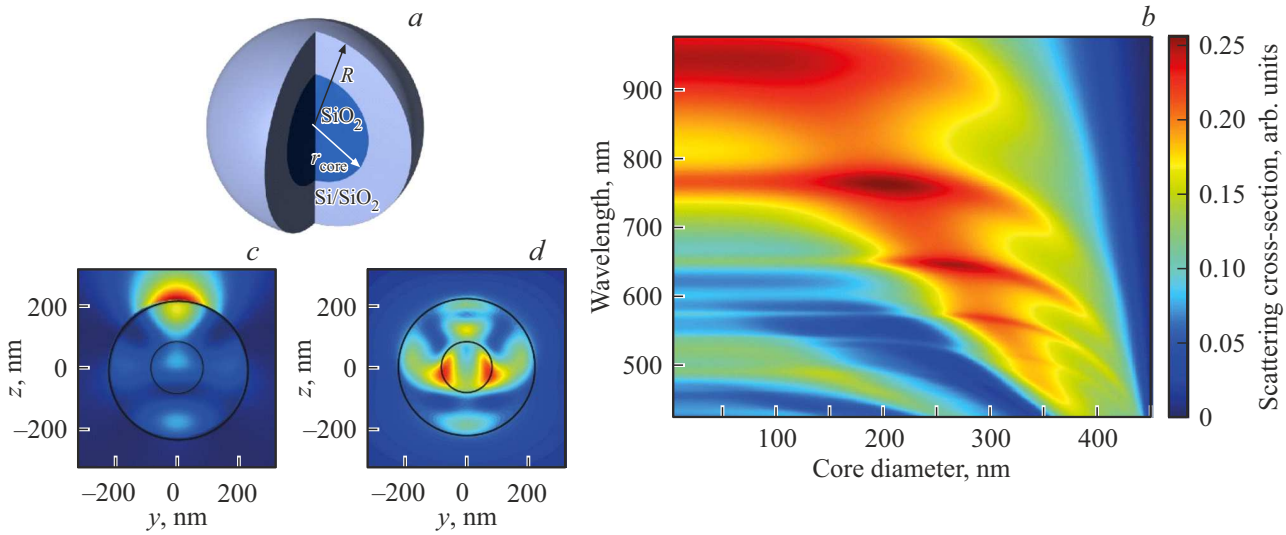

Рис. 1. *a* — схематическое изображение рассматриваемых наночастиц со структурой ядро–оболочка; *b* — сечение рассеяния для наночастиц с различным диаметром ядра (0–450 нм) при различных длинах волн падающего излучения (400–1000 нм); *c, d* — распределение электрического поля внутри наночастицы со структурой ядро-оболочка диаметром 450 нм с диаметром ядра 170 нм и длиной волны падающего излучения 940 нм для падающего света (*c*) и второй гармоники (*d*).

прозрачное ядро уменьшает самопоглощение генерируемого нелинейного сигнала внутри наночастицы. Во-вторых, наличие двух границ (Si/SiO_2–воздух и оболочка Si/SiO_2–ядро SiO_2) увеличивает удельную площадь поверхности на одну наночастицу, усиливая генерацию за счет поверхностного вклада, а также позволяет наблюдать резонансы Ми как от ядра, так и от всей наночастицы. Кроме того, наличие не активного с точки зрения ГВГ материала ядра оптимального диаметра позволяет эффективно разделять и фильтровать часть излучения, выполняющую условия фазового синхронизма в активной области.

Как было отмечено ранее, для рассматриваемой системы мы считаем, что ядро, состоящее из SiO_2, не является нелинейно-активным, что позволяет рассматривать исключительно ГВГ от материала оболочки. Методы расчета оптических характеристик композита Si/SiO_2 были обсуждены в нашей предыдущей работе. Численные расчеты выполнены в пакете COMSOL Multiphysics для сферических наночастиц со структурой ядро–оболочка (рис. 1, *a*) с различным диаметром ядра, варьирующимся в пределах 0–360 нм. В модели наночастицы располагались в полимерной матрице и имели полный диаметр, равный 450 нм; диапазон рассматриваемых длин волн возбуждения составлял 860–980 нм. Геометрические параметры системы выбирались исходя из возможностей проведения эксперимента в дальнейшем. Показатели преломления и коэффициенты экстинкции для кремния и оксида кремния были взяты из работ [8,9] соответственно.

На рис. 1, *b* представлена карта сечения рассеяния в зависимости от диаметра ядра и длины волны падающего излучения. Нулевой диаметр ядра соответствует случаю однородной сферической мезопористой Si/SiO_2-наночастицы.

Как было отмечено ранее, благодаря сферической геометрии рассматриваемых структур в них могут возбуждаться резонансы Ми, которые проявляются на карте в виде линий усиления. При уменьшении диаметра ядра моды резонансов Ми изгибаются и приближаются к положениям резонансов Ми, характерным для однородной наночастицы. Следует различать два типа линий усиления, связанных с резонансными модами: линии с меньшим углом наклона соответствуют резонансам Ми, локализованным в ядре, тогда как линии с бóльшим углом — резонансам Ми всей наночастицы. В областях пересечения указанных мод наблюдается дополнительное усиление, обусловленное конструктивной интерференцией резонансов.

На рис. 1, *c* и *d* представлены распределения электрических полей на длине волны падающего света и второй гармоники для наночастицы со структурой ядро–оболочка в одном из случаев перекрытия резонансов Ми ядра (электрического квадрупольного) и всей частицы (магнитного квадрупольного). Важно отметить локализацию рассеянного поля в оболочке, состоящей из нелинейно-активного материала, что важно для дальнейшего рассмотрения эффекта ГВГ. Максимумы стоячей волны для рассеянного света, обусловленные наличием резонанса (см. рис. 1, *c*), являются источниками нелинейной поляризации, а в дальнейшем — и электрического поля удвоенной частоты. Таким образом, распределения рассеянного света и ГВГ демонстрируют сходство: поле второй гармоники практически повторяет паттерн рассеянного поля, что указывает на возможное

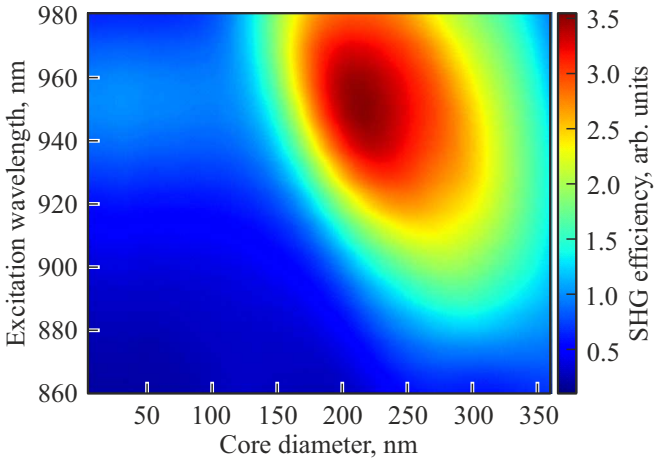

Рис. 2. Карта эффективности генерации второй гармоники от поверхности кристаллитов в зависимости от длины волны падающего излучения и диаметра ядра для наночастицы со структурой ядро–оболочка диаметром 450 нм.

усиление нелинейного отклика за счет конструктивной интерференции между модами.

Основные подходы к описанию процесса генерации второй гармоники в центросимметричных средах были подробно рассмотрены нами в предыдущей работе[7]. В ней также было установлено, что доминирующий вклад в нелинейно-оптический сигнал от однородных наночастиц Si/SiO_2 обусловлен нанокристаллической структурой исследуемых частиц и, как следствие, наличием большой площади гетерограниц Si/SiO_2 внутри частицы. На рис. 2 представлена карта эффективности генерации второй гармоники от поверхностей кристаллитов, локализованных в оболочке наночастицы со структурой ядро–оболочка диаметром 450 нм. Как и в предыдущей зависимости, нулевой диаметр ядра здесь соответствует случаю однородной наночастицы Si/SiO_2 диаметром 450 нм.

Наблюдаемое усиление нелинейного отклика тесно связано с резонансами Ми, обусловленными как диаметром ядра, так и полным диаметром наночастицы, что было предварительно описано в сравнении распределения электрических полей. Основной максимум достигается в точке пересечения резонансов ядра и всей наночастицы ($D_{\text{core}} = 215$ нм, $\lambda_{\text{exc}} = 950$ нм), где реализуется конструктивная интерференция вышеперечисленных мод. В данной точке сигнал ГВГ оказывается в 3.5 раза выше, чем для однородных наночастиц Si/SiO_2.

Таким образом, в данной работе было проведено исследование влияния перехода от однородных наночастиц к наночастицам со структурой ядро–оболочка на эффективность ГВГ методами численного моделирования. Ядро SiO_2 не является нелинейно-оптической средой, что позволило сравнивать однородные наночастицы из нелинейно активного материала Si/SiO_2 (1 : 1) и рассматриваемые структуры с оболочкой из того же материала. Наличие дополнительного интерфейса $SiO_2–Si/SiO_2$ позволяет наблюдать конструктивную интерференцию между модами Ми, связанными с наличием ядра. Данный эффект является причиной наблюдения увеличения эффективности ГВГ от наночастицы со структурой ядро–оболочка в 3.5 раза в оптимуме по сравнению с однородной наночастицей такой же геометрии.

Простота изготовления, низкая стоимость материалов, а также биосовместимость предлагаемых структур делает их многообещающей альтернативой классическим нелинейным кристаллам в различных биологических и коммуникационных применениях.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (грант государственного задания FSEG-2024-0017). В.А. Шаров благодарит Российский научный фонд за финансовую поддержку исследований нелинейных оптических процессов в Si/SiO_2-наночастицах (соглашение 23-79-00018).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] K. Bredillet, F. Riporto, T. Guo, A. Dhouib, V. Multian, V. Monnier, P. Figueras Llussà, S. Beauquis, L. Bonacina, Y. Mugnier, R. Le Dantec. Nanoscale, **16** (13), 6739 (2024). DOI: 10.1039/D4NR00431K

[2] P. Bhalla, K. Das, D. Culcer, A. Agarwal. Phys. Rev. Lett., **129** (22), 227401 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevLett.129.227401

[3] W.H. Stoothoff, B.J. Bacskai, B.T. Hyman. J. Biomed. Opt., **13** (6), 064039 (2008). DOI: 10.1117/1.3050422

[4] M. Clement, G. Daniel, M. Trelles. J. Cosmet. Laser Therapy, **7** (3–4), 177 (2005). DOI: 10.1080/14764170500344575

[5] A.M. Smith, M.C. Mancini, S. Nie. Nature Nanotechnol., **4** (11), 710 (2009). DOI: 10.1038/nnano.2009.326

[6] A. Barbora, F. Yazbak, S. Lyssenko, V. Nave, F. Nakonechny, P. Ben Ishai, R. Minnes. PLoS One, **17** (9), e0274954 (2022). DOI: 10.1371/journal.pone.0274954

[7] A.S. Funtikova, V.A. Sharov, L.N. Dvoretckaia, K.N. Novikova, D.A. Eurov, E.Yu. Stovpiaga, D.A. Kurdyukov, A.V. Aybush, A.V. Koroleva, E.V. Zhizhin, V.V. Fedorov, D.V. Miniv, A.M. Mozharov, I.S. Mukhin. Mater. Sci. Semicond. Process., **204**, 110328 (2026). DOI: 10.1016/j.mssp.2025.110328

[8] M.A. Green. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **92** (11), 1305 (2008). DOI: 10.1016/j.solmat.2008.06.009

[9] T. Radhakrishnan. Proc. Indian Acad. Sci., **31**, 22 (1951). DOI: 10.1007/BF03172255

Редактор А.Н. Смирнов

Modeling of nonlinear optical effects in composite nanoparticles with a core–shell structure

A.S. Funtikova[1,2], *V.A. Sharov*[1,2], *A.M. Mozharov*[1,3], *V.V. Fedorov*[1], *I.S. Mukhin*[1,3]

[1] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia
[2] Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia
[3] Alferov University, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The second harmonic generation effect in nanoparticles with a core-shell structure SiO_2–Si/SiO_2 (1 : 1) was studied using numerical methods. A 3.5-fold enhancement of the nonlinear optical response in such structures compared to homogeneous Si/SiO_2 due to the appearance of an additional heterointerface was demonstrated.