

Национальный исследовательский университет ИТМО

(Университет ИТМО)



На правах рукописи

Фризюк Кристина Сергеевна

**Нелинейная генерация излучения из
диэлектрических наночастиц и наноструктур**

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Национальный исследовательский университет ИТМО
(Университет ИТМО)



На правах рукописи

Фризюк Кристина Сергеевна
**Нелинейная генерация излучения из
диэлектрических наночастиц и наноструктур**

Специальность 1.3.6.

«Оптика (физико-математические науки)»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Петров Михаил Игоревич

Диссертация подготовлена в: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО».

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Петров Михаил Игоревич

Официальные оппоненты: Мирошниченко Андрей Евгеньевич, Доктор
естественных наук, Университет Нового Южного Уэльса
Канберра, Профессор Школа инженерии и
Информационных Технологий

Горкунов Максим Валерьевич, кандидат
физико-математических наук, Федеральный
научно-исследовательский центр «Кристаллография и
фотоника» Российской академии наук., Ведущий научный
сотрудник Отдел теоретических исследований

Защита диссертации состоится в удаленном интерактивном режиме 07.12.2022 г. в 16:30 ссылка на публичную трансляцию защиты: <https://youtu.be/eonHf6u6KPQ>.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета ИТМО по адресу:
Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, д. 9 и на сайте <https://dissovet.itmo.ru>.

Ученый секретарь диссертационного совета 05.22.00 Университета ИТМО, кандидат
физико-математических наук, доцент, Старовойтов Антон Андреевич.

ITMO University



As a manuscript

Frizyuk Kristina Sergeevna

**Nonlinear optical generation from dielectric
nanoparticles and nanostructures**

Speciality 1.3.6.

Optics (Physics and Mathematics)

Academic dissertation candidate of physics and mathematics

Supervisor:

PhD

Petrov Mihail Igorevich

The research was carried out at: ITMO University.

Supervisor: PhD
Petrov Mihail Igorevich

Official opponents: Mirosnichenko Andrey Evgenevich, Dr. rer. nat., UNSW Canberra,
Professor School of Engineering & IT

Gorkunov Maxim V., PhD, Federal Scientific Research Center
«Crystallography and photonics» of Russian Academy of Sciences,
Leading Researcher Department of theoretical studies

The defense will be held on 07.12.2022 at 16:30 at the meeting of the ITMO University Dissertation Council 05.22.11, <https://youtu.be/eonHf6u6KPQ>.

The thesis is available in the Library of ITMO University, Lomonosova St. 9, Saint-Petersburg, Russia and on <https://dissovet.itmo.ru> website.

Science Secretary of the ITMO University Dissertation Council 05.22.00, PhD in Physics and Mathematics,
Starovoytov Anton A.

Оглавление

	Стр.
Реферат	7
Synopsis	30
Введение	52
Глава 1. Симметричные свойства собственных мод диэлектрических наночастиц и наноструктур	55
1.1 Основные понятия теории групп и представлений	55
1.1.1 Мультипольное разложение собственных мод резонатора	60
1.2 Модовый состав и рассеянное поле	65
1.3 Симметрия собственных мод и связанные состояния в континууме в диэлектрических резонаторах	66
1.4 Мультипольная классификация мод в метаповерхностях	69
1.4.1 Симметричный анализ мод метаповерхности	75
1.4.2 Мультипольный состав мод	78
1.4.3 Связанные состояния в континууме с точки зрения мультипольного разложения	82
1.4.4 Связанные состояния в континууме в конусе направлений.	84
Глава 2. Генерация второй гармоники из диэлектрических наночастиц и наноструктур	86
2.1 Теория генерации второй гармоники	86
2.2 Симметричный анализ генерации второй гармоники	92
2.3 Строгий подход для правил отбора, налагаемых сферической симметрией	94
2.3.1 Ограничения, налагаемые точечной группой кристалла в целом	99
2.3.2 Применение правил отбора	100
2.3.3 Возбуждение одиночным магнитным диполем.	102
2.4 Правила отбора для частиц произвольной формы	105
2.5 Возбуждение магнитным диполем	109

2.6	Генерация высших гармоник и спонтанное параметрическое рассеяние	111
Глава 3. Нелинейный циркулярный дихроизм в димерах наночастиц 114		
3.1	Теория нелинейного циркулярного дихроизма	116
3.2	Теория возникновения нелинейного циркулярного дихроизма	117
3.3	Одиночный цилиндрический диэлектрический резонатор	118
3.4	Димер	122
Заключение		127
Список литературы		129
Благодарности		149
Приложение А. Ми-коэффициенты и векторные сферические гармоники 150		
A.1	Моделирование нелинейного циркулярного дихроизма	151
A.1.1	Подтверждение отсутствия дихроизма при $\beta = 0^\circ$	152
A.2	Моделирование частиц другого размера	153
A.2.1	Одиночный цилиндр	154
A.2.2	Моды димера	154
A.2.3	Моделирование второй гармоники от димера	155
Приложение Б. Основные публикации автора по теме диссертации 157		

Реферат

Общая характеристика диссертации

Актуальность. Изучение резонансного оптического отклика наночастиц имеет большое значение как для прикладных, так и для фундаментальных исследований, развивающих метаматериалы [1—4], наноантенны [5—7] различные оптико-механические системы [8; 9], топологические изоляторы [10—13]. В связи с этим, важную роль играет детальное понимание свойств линейного и нелинейного рассеяния света на отдельных наночастицах. Обычно задачи рассеяния решаются с помощью точного численного моделирования, в то время как аналитические решения могут быть получены только для ограниченного числа геометрий резонаторов. Рассеяние плоской волны на сфере произвольного размера [14; 15] впервые было рассмотрено более 100 лет назад Клебшем [16] и Лоренцем [17] для упругих волн, что в электромагнитной теории хорошо известно как рассеяние Ми [18]. Однако для несферических форм конечных резонаторов, несмотря на возможность численного решения, детального понимания структуры собственных мод и их классификации не существовало.

Генерация второй гармоники (ГВГ) [19; 20] является важным нелинейным эффектом, который широко используется как для создания источников излучения, так и для биологических применений. В отсутствие эффектов фазового синхронизма, резонансный отклик является одним из основных путей повышения эффективности генерации нелинейных сигналов на субволновых масштабах. Именно поэтому оптическую нелинейность на наномасштабе обычно связывают с усилением электрических полей в металлических наноструктурах за счет плазмонного резонанса [21; 22]. Несмотря на значительный прогресс в этой области [23], существуют фундаментальные недостатки, которые ограничивают эффективность нелинейной генерации с помощью металлических структур. Помимо очевидной проблемы высоких омических потерь, типичные металлы имеют кубическую решетку с симметрией к центру инверсии, которая ограничивает нелинейные эффекты второго порядка, такие как генерация второй гармоники [24]. Она может наблюдаться только за счет поверхностных эффектов или неоднородности поля в объеме наночастиц [23; 25], которые относительно слабы. В последнее время значительное развитие получили исследования структур на

основе высокоиндексных диэлектрических наночастиц [26]. Наноструктуры на основе диэлектрических и полупроводниковых материалов лишены омических потерь в определенных спектральных диапазонах и могут обладать ненулевым объемным тензором восприимчивости второго порядка. Возбуждение резонансов Ми в таких наночастицах открывает новые возможности для нелинейной оптики [27; 28], и позволяет достичь рекордно высокой эффективности нелинейного преобразования частоты электромагнитной волны [29–35].

Несмотря на интенсивное экспериментальное изучение ГВГ в наноструктурах с Ми-резонансом, детальная теория излучения полей второй гармоники в наночастицах с ненулевым объемным тензором нелинейности второго порядка $\hat{\chi}^{(2)}$ еще не была предложена. Важные работы, связанные с генерацией ГВГ, были посвящены поверхностным и объемным эффектам в наночастицах с центросимметричной кристаллической решеткой: в наночастицах благородных металлов [36], где также подробно исследовались эффекты формы [37], и в Ми-резонансных наночастицах кремния [38; 39].

Целью диссертационной работы является детальное изучение нелинейных эффектов второго порядка в наноструктурах и разработка теории генерации второй гармоники в наночастицах из материалов, обладающих объемной нелинейностью, определяемой нецентросимметричной кристаллической решеткой. Такие материалы как GaAs, GaP, LiNbO₃, BaTiO₃ активно используются для нелинейной полностью диэлектрической нанофотоники [29; 31; 40–42]. Детальное изучение ГВГ в диэлектрических наноструктурах требует полного понимания их модового состава, а также свойств линейного рассеяния. Именно линейным свойствам, симметричному анализу собственных мод наночастиц и метаповерхностей, а также связанным с этим оптическим эффектам посвящена первая глава диссертации. Вторая глава посвящена аналитической теории генерации второй гармоники в сферических наночастицах и правилам отбора для мультипольной генерации второй гармоники, а также развитию этого подхода для наночастиц произвольной симметрии. Третья глава посвящена анализу возможности возникновения циркулярного дихроизма второй гармоники в димерах наночастиц, не обладающих хиральным откликом в режиме линейного рассеяния.

Для достижения цели диссертационной работы были поставлены и решены следующие задачи:

Задача 1 Симметричная и мультипольная классификация собственных мод наночастиц, а также исследование влияния симметрии собственных мод на свойства линейного рассеяния света наночастицами.

Задача 2 Симметричная и мультипольная классификация собственных мод метаповерхности и исследование мультипольного механизма формирования связанных состояний в континууме (ССК).

Задача 3 Получение аналитического решения генерации второй гармоники сферической наночастицей, а также мультипольных правил отбора для ГВГ в частицах сферической симметрии.

Задача 4 Получение правил отбора отбора для ГВГ в в диэлектрических наночастицах произвольной формы на основе симметричного анализа.

Задача 5 Получение правил отбора при облучении наночастиц и наноструктур плоской волной с циркулярной поляризацией.

Задача 6 Исследование димерных структур из двух цилиндрических частиц из арсенида галлия и изучение циркулярного дихроизма второй гармоники.

Методы исследования. Симметричный анализ собственных мод, мультипольное разложение, аналитические расчеты с помощью диадной функции Грина, численное моделирование в COMSOL Multiphysics™.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. В двумерной метаповерхности с квадратной решеткой, состоящей из метаатомов, в оптическом отклике которых содержится только один мультиполь с порядком старше квадруполь и с азимутальным числом $m = 0$, формируется непрерывное множество связанных состояний в континууме, которые не излучают в конус направлений.
2. Правила отбора, определяющие мультипольный состав полей второй гармоники, определяются как мультипольными моментами на основной оптической гармонике, так и дополнительным вкладом, обусловленным симметрией кристаллической решетки. В частном случае арсенида

- галлия $[001]||z$, дополнительный вклад изменяет проекцию полного момента генерируемого излучения второй гармоники на величину $m = \pm 2$.
3. При селективном возбуждении магнитного дипольного резонанса на фундаментальной частоте внутри цилиндрической частицы из арсенида галлия (направление $[001]$ вдоль оси цилиндра) при переходе к геометрии усеченного с двух боков цилиндра в направлении $[110]$ кристаллической решетки происходит открытие дипольного канала генерации второй гармоники, что приводит к значительному перестроению ее диаграммы направленности, а именно, исчезновению двух из четырех лепестков.
 4. Циркулярный дихроизм второй гармоники появляется в димере из двух идентичных наночастиц из GaAs в форме цилиндров с совпадающими плоскостями оснований и параллельными осями, направления которых совпадают с направлением $[001]$ кристаллической решетки, в случае, если ось димера, соединяющая центры частиц, не совпадает с семействами направлений кристаллической решетки $\{100\}$ и $\{110\}$. Величина циркулярного дихроизма возрастает вблизи разрешенных правилами отбора резонансов порядка старше дипольного. При этом циркулярный дихроизм в режиме линейного рассеяния отсутствует.

Научная новизна.

1. Впервые проведена мультипольная классификация собственных мод оптических наноструктур, и описан механизм образования квази-связанных состояний в континууме в частицах произвольной формы при взаимодействии мод одинаковой симметрии.
2. Впервые получены условия на мультипольный состав излучения отдельных ячеек, при которых возможно наблюдение связанных состояний в континууме в метаповерхности с квадратной решеткой, не излучающих в конус направлений.
3. Впервые построена аналитическая теория генерации второй гармоники сферой из материала с объемной нелинейностью второго порядка и получены правила отбора для мультипольной генерации в таких сферах.

4. Впервые получены правила отбора для генерации мультиполей во второй гармонике в наночастицах произвольной формы на основе материала с объемной нелинейностью.
5. Впервые показана возможность наблюдения нелинейного циркулярного дихроизма в димере из двух цилиндрических частиц на основе материала с объемной нелинейностью, а также получены условия для ориентации кристаллической решетки материала цилиндров, при которых он наблюдается.

Практическая значимость. Результаты работы могут использоваться для дальнейшего создания наноантенн для высокоэффективной генерации второй гармонике и сенсоров на их основе, в том числе для детектирования эффектов, связанных с оптической хиральностью.

Достоверность. Достоверность полученных результатов обеспечивается совпадением результатов аналитического рассмотрения с численными расчетами, а также с симметричным анализом. Наблюдение нелинейного циркулярного дихроизма также было подтверждено экспериментально.

Аппробация работы. Результаты работы докладывались на следующих конференциях:

1. METANANO 2021, 13 –17 September 2021, Saint Petersburg, Russia (Online) “High-Q states in acoustic apple-shaped resonators.”, “Nonlinear circular dichroism in Mie-resonant nanoparticle dimers”
2. SNAIA 2020, 8 – 11 December 2020, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris 11, rue Pierre et Marie Curie, France (Online) “Selection rules for second-harmonic generation in dielectric nanoparticles”
3. METANANO 2020, 14 – 18 September 2020, Saint Petersburg, Russia (Online) “Thermally induced reshaping of second harmonic radiation patterns from resonant semiconductor nanostructure”
4. The annual International Winter School on Semiconductor Physics, February 27 – March 2 2020, Russia “Неизлучающие состояния в периодических структурах с точки зрения мультипольного разложения”
5. 13th International Congress on Artificial Materials for Novel Wave Phenomena (Metamaterials), 16 – 21 September 2019, Rome, Italy “Second

- harmonic generation driven by magnetic dipole moment in dielectric nanoparticles of different shapes”
6. METANANO 2019, 15 –19 July 2019, Saint-Petersburg, Russia. “Second harmonic generation driven by magnetic dipole moment in dielectric nanoparticles of different shapes”
 7. METANANO 2018, 17 –21 September 2018, Sochi, Russia. “Second harmonic generation in nanoparticles with Mie resonances”
 8. 12th International Congress on Artificial Materials for Novel Wave Phenomena (Metamaterials), 27 August – 1 September 2018, Espoo, Finland “Selection Rules In Second Harmonic Generation Process Supported By Mie Resonances”

А также на Низкоразмерном семинаре 24.01.2022 в Физико-техническом институте имени А.Ф.Иоффе, “Нелинейный циркулярный дихроизм в димерах наночастиц”.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в разработке теоретических моделей и проведения теоретико-группового анализа, проведении численного моделирования, получении основных результатов, а также в постановке части задач. В случае, когда результаты получены в соавторстве с коллегами, это указано в тексте диссертации.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и 2 приложений. Полный объём диссертации составляет 206 страниц, включая 41 рисунок и 8 таблиц. Список литературы содержит 186 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулированы цели и задачи, проведен обзор литературы.

Первая глава содержит введение, посвященное основным понятиям теории представлений групп и описанию симметричных свойств магнитных \mathbf{M}_{emn} и электрических \mathbf{N}_{emn} векторных сферических гармоник, введенных в [43]. Здесь n соответствует полному угловому моменту, m — его проекции на ось z (но, строго говоря, не является ей), а e и o связаны с четностью при преобразовании азимутального угла $\varphi \rightarrow -\varphi$. Также формулируется теорема Вигнера [44–46], являющаяся ключевой для получения многих результатов: если задача на собственные значения является инвариантной по отношению к преобразованиям симметрии группы, то собственные функции преобразуются по неприводимым представлениям этой группы. Таким образом, если наноструктура обладает какой-либо симметрией, то собственные моды будут преобразовываться по неприводимым представлениям группы симметрии структуры. Следствие теоремы Вигнера: степень вырождения собственной моды равна размерности соответствующего неприводимого представления.

В следующем разделе анализируется мультипольный состав собственных мод. Под мультипольным разложением мы будем подразумевать разложение полей по векторным сферическим гармоникам. Мультипольный состав моды — набор векторных сферических гармоник, коэффициенты перед которыми не равны нулю для разложения полей данной моды в дальней зоне. Приводится алгоритм симметричного анализа собственных мод резонатора и их мультипольного состава на основании того, что мультиполи, входящие в собственную моду должны преобразовываться по тому же неприводимому представлению, что и сама мода. При этом электрические векторные сферические гармоники при поворотах и отражениях преобразуются так же, как скалярные сферические функции, а магнитные гармоники преобразуются так же при поворотах, но обладают противоположной четностью при отражениях и инверсии.

Пример мультипольной классификации собственных мод для цилиндра, конуса и треугольной призмы приведен на рисунке 1. Приведены только первые несколько мультиполей, тогда как в каждую моду входит бесконечный их ряд.

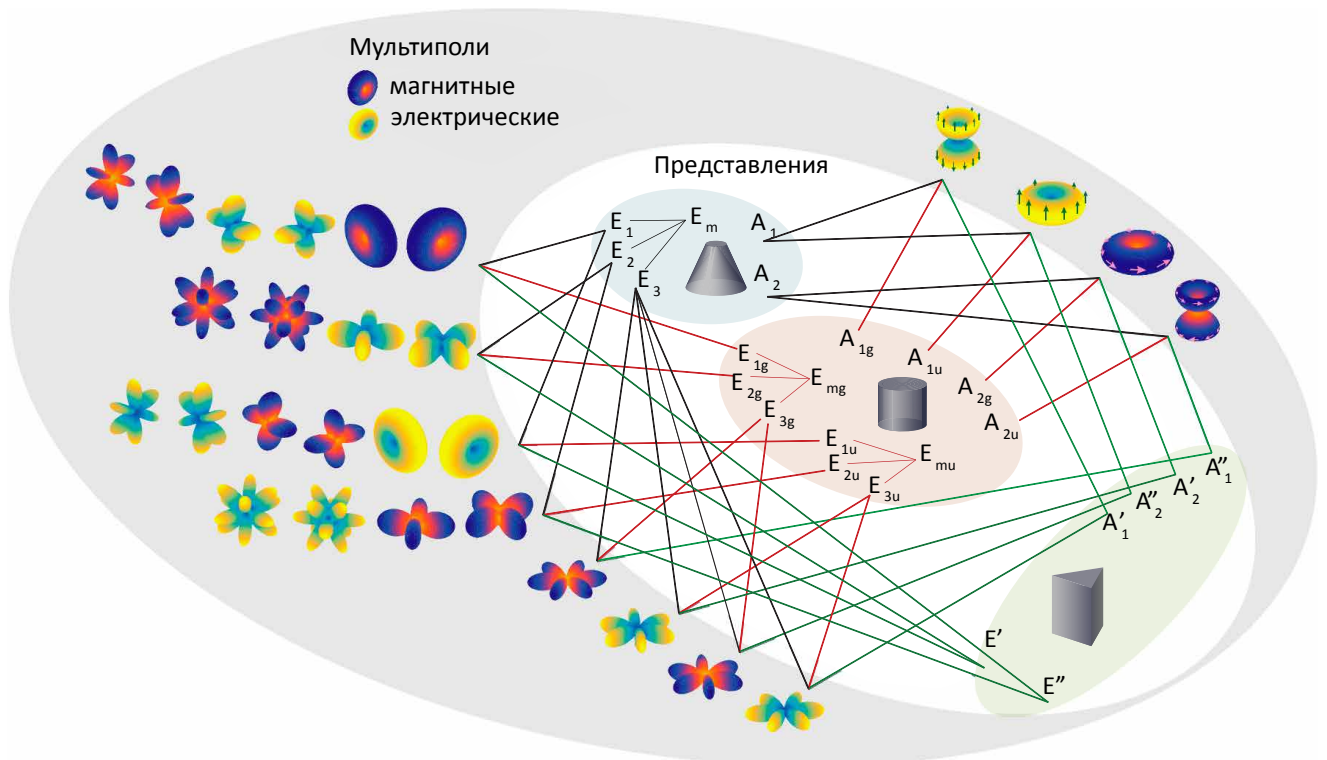


Рисунок 1 — Классификация и мультипольные составы мод конуса, цилиндра и призмы. Моды обозначены соответствующими неприводимыми представлениями, по которым они преобразуются. Мультиполи представлены диаграммами направленности соответствующих векторных сферических гармоник в дальней зоне. Можно также наблюдать, как понижение симметрии влияет на представления и мультипольный состав.

Нетривиальным случаем для мультипольной классификации являются такие симметрии как T_d (тетраэдр) или O_h (куб), по причине того, что появляются мультиполи, преобразующиеся по прямой сумме неприводимых представлений, и становится необходимо использовать специфические линейные комбинации. Конкретные коэффициенты для скалярных функций можно найти в статье [47]. Однако, в реальных оптических задачах такие симметрии встречаются редко.

При этом важно помнить, что, хоть у конечных групп и конечное число неприводимых представлений, число собственных мод является бесконечным, а значит существует бесконечное множество собственных мод каждого типа. Так, например, даже у сфер есть бесконечное количество дипольных (как и любых других) мод, в некоторых источниках их связывают с тороидальными моментами [48; 49].

Понимание модового состава позволяет мгновенно определять состав рассеянного поля. Если мультипольный состав возбуждающего поля известен, то

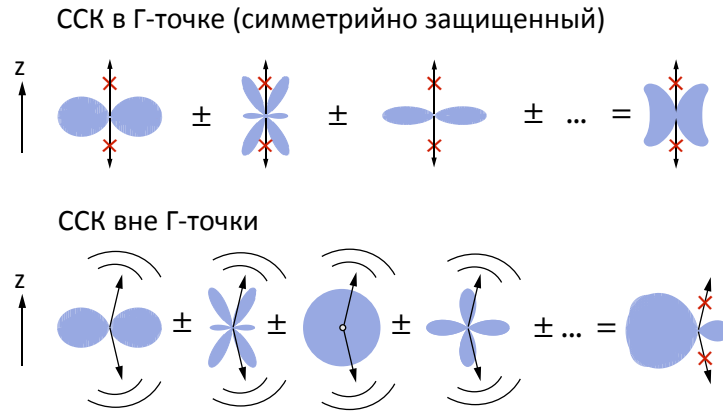


Рисунок 2 — Иллюстрация мультипольной природы симметрично-защищенного ССК (в Γ -точке) и случайного (вне Γ -точки). На рисунках схематически изображено сечение диаграммы направленности мультиполей вертикальной плоскостью.

каждый мультиполь, входящий в падающую волну, будет возбуждать моду, содержащую этот мультиполь. А значит, что в рассеянной волне будут присутствовать все мультиполи, входящие в эту моду, а величина вклада будет определяться размером и формой частиц и длиной волны.

Далее рассматривается связь симметрии собственных мод изолированных частиц с образованием связанных состояний в континууме. А именно, показано, что при взаимодействии мод одинаковой симметрии, которое происходит при изменении геометрических параметров частицы, в частицах любой формы будут возникать связанные состояния в континууме вблизи антипересечения мод, в то же время взаимодействие мод разной симметрии к антипересечениям и формированию связанных состояний в континууме не приводит. В статье [50] приведен пример формирования связанного состояния в континууме в треугольной призме.

Помимо одиночных наноструктур, мультипольный анализ полезен для рассмотрения связанных состояний в континууме (ССК) в периодических структурах, например, в метаповерхностях [51]. Мультипольный анализ предсказывает, что симметрично-защищенные ССК в центре зоны Бриллюэна (Γ -точке) появляются на тех модах, в мультипольный состав которых не входят мультиполи с $m = 1$, как показано на Рис. 2. Если в разложение входят мультиполи, не излучающие в направлении вверх и вниз ($m \neq 1$), то результирующее излучение от каждой частицы также ноль в этих направлениях.

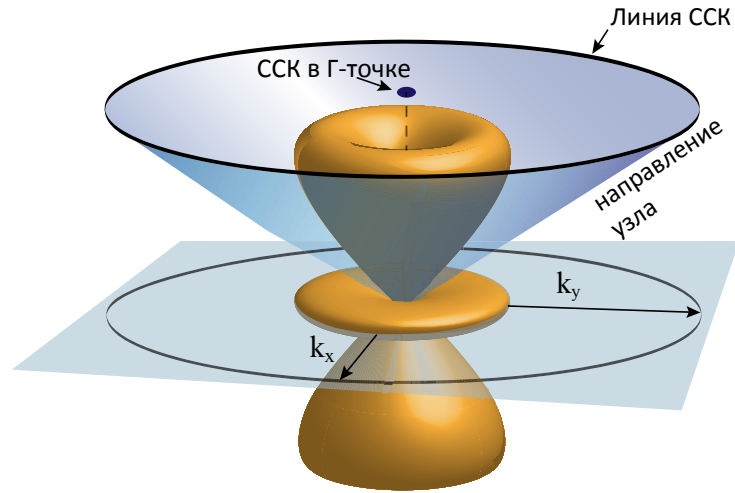


Рисунок 3 — Линия ССК, образованная метаповерхностью, состоящей из точечных октуполей с диаграммой направленности излучения, выражающейся векторной сферической гармоникой \mathbf{N}_{e03} .

При этом в разложение “случайных” ССК, например в долине ΓX уже могут входить мультиполи с $m = 1$, однако важна симметрия структуры к инверсии и обращению времени для получения нужных соотношений фаз между мультиполями.

Важно отметить, что наш подход, основанный на анализе мультипольного разложения отдельных мета-атомов, не только объясняет происхождение как защищенных симметрией, так и случайных связанных состояний в континууме, но и обладает предсказательной силой и может быть использован для нахождения и проектирования различных типов ССК. В качестве примера рассмотрим метаповерхность, состоящую из метаатомов, упакованных в субволновую двумерную решетку, которые поляризованы как октуполи, например, соответствующие векторной сферической гармонике \mathbf{N}_{e03} [52] (см. Рис. 3). Каждый октуполь такого типа имеет узловой конус, и поэтому вся метаповерхность не может излучать в направлениях этого конуса. Однако для наблюдения этого явления эффективная поляризуемость элементарной ячейки, учитывающая взаимодействие между всеми мета-атомами, не должна зависеть от блоховского k -вектора или иметь очень слабую зависимость. Другими словами, линия ССК может наблюдаться в метаповерхностях с подавленной пространственной дисперсией, а достижение этого условия всё ещё остается сложной задачей. Интересно, что такой вид ССК будет наблюдаться для одних и тех же направлений независимо от симметрии решетки метаповерхности, если мы не учитываем вклад других

мультиполей. Незначительное примешивание других мультиполей приведет к изменению формы конуса (“гофрировке”) при сохранении его связности.

Вторая глава посвящена генерации второй гармоники (ГВГ) наночастицами с собственной нелинейностью [53]. Рассматривается сферическая диэлектрическая частица радиуса a , характеризующаяся частотно-зависимой диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_2(\omega)$, помещенная в однородную среду с $\varepsilon_1 = 1$. Наночастица изготовлена из материала с нецентросимметричной кристаллической структурой, а ее нелинейные электромагнитные свойства описываются квадратичным тензором восприимчивости $\hat{\chi}^{(2)}$. Некоторые рассматриваемые материалы (например, титанат бария) могут обладать анизотропией линейного тензора восприимчивости $\varepsilon_2(\omega)$. Решение задачи упругого рассеяния света на сфере из анизотропного материала известно [54; 55], но мы пренебрегаем этим эффектом и считаем линейную восприимчивость изотропной. Размеры частиц таковы, что поддерживают несколько первых мультипольных Ми-резонансов, а в исследуемом диапазоне длин волн поглощение в материале пренебрежимо мало. Используется приближение неистощения волны накачки.

Наведенная нелинейная поляризация $P_\alpha^{2\omega}(\mathbf{r})$ на частоте второй гармоники определяется тензором поляризуемости второго порядка:

$$P_\alpha^{2\omega}(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} E_\beta^\omega(\mathbf{r}) E_\gamma^\omega(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где E_α^ω — декартовы компоненты фундаментального поля внутри наночастицы. Мы принимаем во внимание только объемный нелинейный отклик, оставляя вне рассмотрения потенциальные поверхностные источники ГВГ. Поле второй гармоники (ВГ) вне частицы при $r > a$ может быть найдено с помощью диадной функции Грина $\hat{\mathbf{G}}$ сферы:

$$\mathbf{E}^{2\omega}(\mathbf{r}) = (2\omega)^2 \mu_0 \int_V dV' \hat{\mathbf{G}}(2\omega, \mathbf{r}, r') \mathbf{P}^{2\omega}(\mathbf{r}') \quad (2)$$

где $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_2(\omega)$ для $r < a$, и $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = 1$ для $r > a$. Явное мультипольное разложение функции Грина приведено в [56]. Подставляя разложение функции Грина, а также падающего поля внутри частицы (известно из теории Ми) в уравнение (1), можно получить мультипольное разложение поля второй гармоники:

$$\mathbf{E}^{2\omega}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n \sum_{W=M,N} E_0 (D_{Wemn} \mathbf{W}_{emn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}] + D_{Womn} \mathbf{W}_{omn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}]) \cdot, \quad (3)$$

где $\mathbf{W}_{emn}^{(3)}$ — магнитные и электрические векторные сферические гармоники с радиальной частью, которая описывается функцией Ханкеля. Эффективность преобразования второй гармоники σ_{SH} , определяемая как отношение полной излучаемой мощности ВГ \mathcal{P}_{SH} к потоку энергии основной волны I_0 через геометрическое сечение πa^2 частицы, может быть выражена через коэффициенты перед мультиполями $D_{W_{emn}}$, генерируемыми во второй гармонике, следующим образом [57]:

$$\sigma_{\text{SH}} = \frac{\mathcal{P}_{\text{SH}}}{\pi a^2 I_0} = \frac{2\pi}{\pi a^2 [k_1(2\omega)]^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{W=M,N} \frac{n(n+1)}{(2n+1)} \cdot \left[\sum_{m=1}^n \frac{(n+m)!}{(n-m)!} (|D_{W_{emn}}|^2 + |D_{W_{omn}}|^2) + 2|D_{W_{e0n}}|^2 \right], \quad (4)$$

где I_0 — интенсивность падающего света, a — радиус сферы, $k_1(2\omega)$ — волновой вектор на удвоенной частоте.

Показано, что возможность ГВГ через различные мультипольные каналы, а именно, равенство или неравенство нулю коэффициентов $D_{W_{emn}}$ определяется особой симметрией мод на основной и удвоенной частотах, и связано с интегралами по объему наночастицы вида

$$I_{\mu, \mu' \rightarrow \mu''} = \int_{r < a} dV \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} W_{\alpha, \mu}(\mathbf{r}) W_{\beta, \mu'}(\mathbf{r}) W_{\gamma, \mu''}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Здесь W обозначает и электрические, и магнитные векторные сферические гармоники, одна из которых относится к полю на удвоенной частоте, а две — на фундаментальной частоте, μ — набор всех индексов векторных гармоник e, o, m, n . В случае сферических частиц задача может быть решена аналитически. В работе получены спектры эффективности второй гармоники в зависимости от радиуса частицы. На рисунке 4 построен спектр эффективности генерации второй гармоники сферой из арсенида галлия при облучении нормально падающей плоской волной, поляризованной вдоль оси x . Анализируя интеграл (5) можно получить правила отбора для ГВГ в сферической наночастице. А именно, подынтегральное выражение должно содержать инвариант при всех преобразованиях симметрии сферы. Правила отбора позволяют определить наборы векторных гармоник, для которых этот интеграл обращается в ноль, а значит невозможна генерация гармоники $\mathbf{W}_{\mu''}$ на удвоенной частоте комбинацией гармоник \mathbf{W}_{μ} , $\mathbf{W}_{\mu'}$ на фундаментальной частоте. Далее приводятся

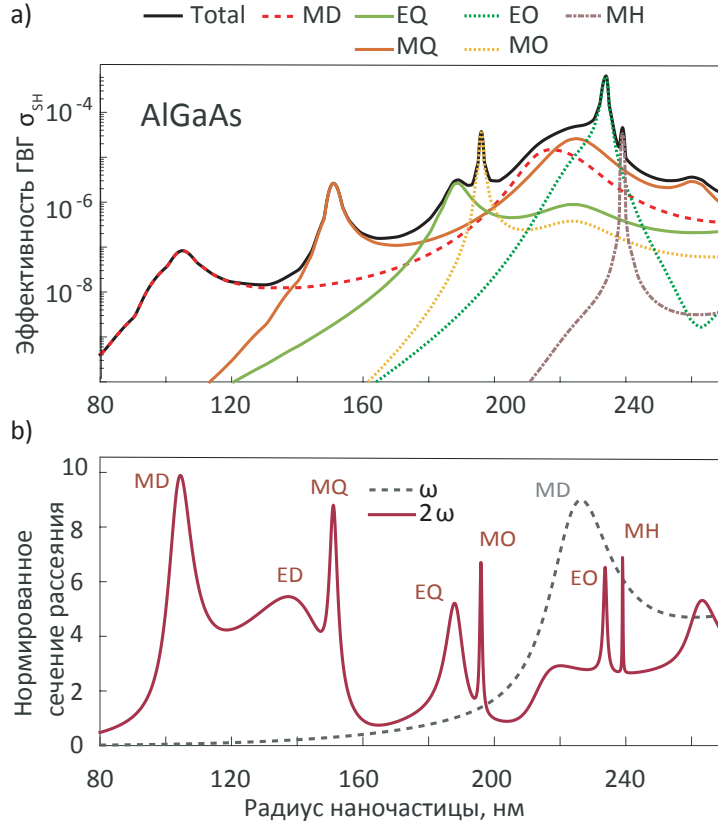


Рисунок 4 — Спектры генерации второй гармоники и линейного рассеяния для сферической частицы из AlGaAs при облучении плоской линейно-поляризованной волной $\mathbf{k}||z$. Длина волны падающего излучения 1550 нм. (а) Сплошная черная линия показывает эффективность ГВГ, нормированную на падающую мощность $I_0 = 10^{13}$ Вт/м² и геометрическое сечение πa^2 . Цветные линии — вклады мультиполей в интенсивность ВГ. (б) Сечение рассеяния, нормированное на геометрическое сечение для двух длин волн, 1550 нм (пунктирная линия) и 775 нм (сплошная линия), показывающие положения мультипольных резонансов. E/MD — электрический/магнитный диполь, XQ — квадруполь, XO — октуполь, XH — гексадекаполь, XT — триаконтадиполь.

правила отбора, полученные исходя из требования инвариантности подынтегрального выражения относительно различных преобразований.

Правило А: Четность при инверсии и отражении в плоскости $y = 0$. Векторные сферические гармоники преобразуются так же, как и вещественные скалярные сферические гармоники $\psi_{\ell mn}$ [58–61] при поворотах системы координат, а при инверсии $\psi_{\ell mn}$ и электрические векторные гармоники $\mathbf{N}_{\ell mn}$ приобретают знак $(-1)^n$, а магнитные гармоники $\mathbf{M}_{\ell mn}$ — знак $(-1)^{n+1}$, поэтому четность магнитных векторных гармоник обратна четности электрических

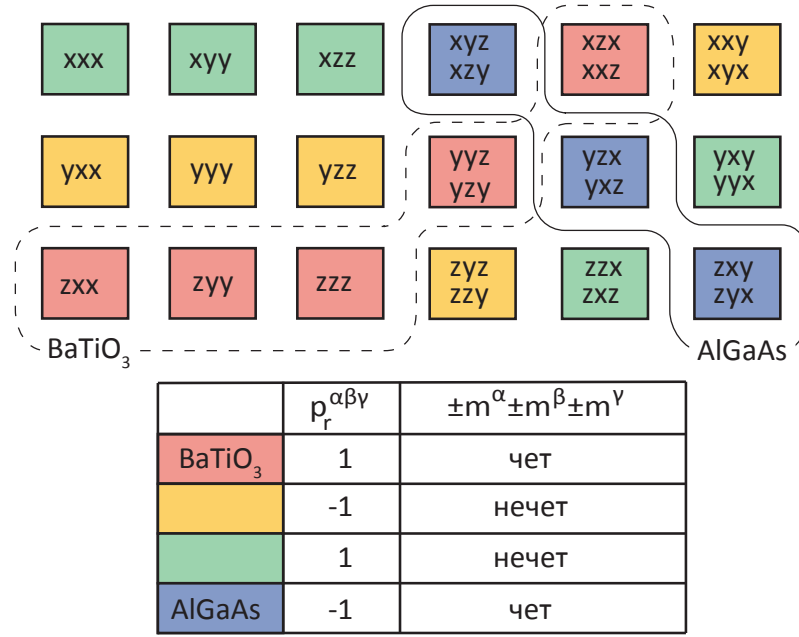


Рисунок 5 — Таблица, иллюстрирующая поведение различных декартовых компонент тензора $\hat{\chi}^{(2)}$ при преобразовании отражения в плоскости $y = 0$ (значение $p_r^{\alpha\beta\gamma}$) и поворотах вокруг оси z (четность суммы $m^\alpha \pm m^\beta \pm m^\gamma$). Сплошная и пунктирная линия показывают ненулевые компоненты тензоров AlGaAs и BaTiO₃ соответственно.

и скалярных гармоник. Мы вводим индексы четности $p_i = (-1)^n$ для \mathbf{N}_{emn} , и $p_i = (-1)^{n+1}$ для \mathbf{M}_{emn} , описывающие поведение сферических гармоник при пространственной инверсии. Другой индекс четности p_r описывает поведение гармоник при отражении в плоскости $y = 0$, что эквивалентно изменению азимутального угла $\varphi \rightarrow -\varphi$. Функции ψ_{emn} , \mathbf{N}_{emn} и \mathbf{M}_{omn} четны относительно такого отражения, $p_r = 1$, а функции ψ_{omn} , \mathbf{N}_{omn} и \mathbf{M}_{emn} нечетны, $p_r = -1$. Правила отбора четности инверсии и отражения в плоскости $y = 0$ можно обобщить как

$$p_i p_{i'} p_{i''} = -1 \quad (\text{инверсия}), \quad (6)$$

$$p_r^{\alpha\beta\gamma} p_r p_{r'} p_{r''} = 1 \quad (\text{отражение}). \quad (7)$$

Правило (6) автоматически учитывает, что тензор нелинейной восприимчивости второго порядка всегда нечетный при инверсии, и применяется только к векторным гармоникам, описывающим поля. Правило (7) уже учитывает то, что тензор $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$ может обладать разным поведением при отражениях. Множитель $p_r^{\alpha\beta\gamma}$ в выражении (7) — это четность произведения $x_\alpha x_\beta x_\gamma$ при отражении в плоскости $y = 0$, что показано на Рис. 5.

Правило В: Сохранение проекции углового момента. Правило для проекций углового момента для мультиполей записывается как

$$\pm m^\alpha \pm m^{2\omega} \pm m^\beta \pm m'^\omega \pm m^\gamma \pm m''^\omega = 0. \quad (8)$$

Интеграл (5) может быть ненулевым, только если находится такая комбинация знаков, что выражение (8) удовлетворяется. При этом значение суммы $m^\alpha \pm m^\beta \pm m^\gamma$ определяется из поведения компонент тензора при поворотах вокруг оси z . Его легко найти, записав произведение $x_\alpha x_\beta x_\gamma$ в цилиндрических или сферических координатах, и рассматривая множитель в экспонентах $e^{im\varphi}$.

Правило С: Неравенство треугольника для полного углового момента. Правило формулируется как

$$-h + |n'^\omega - n''^\omega| \leq n^{2\omega} \leq |n'^\omega + n''^\omega| + h, \quad (9)$$

где индекс $h \in [0..3]$ обозначает число электрических векторных гармоник под интегралом (5). Наличие индекса h обусловлено тем, что декартовы проекции векторных электрических гармоник с полным угловым моментом n раскладываются по скалярным гармоникам с $n \pm 1$, а проекции магнитных гармоник включают только состояния с тем же угловым моментом n [62].

Приведенные правила имеют упрощенный вид, и не учитывают дополнительные запреты, связанные с симметрией тензора нелинейности в целом, а не отдельных его слагаемых. Эти дополнительные запреты также обсуждаются в Главе 2.

Далее обсуждается, как нарушение симметрии влияет на правила отбора. Так, например, правило С исчезает для всех структур, кроме сферы, а оставшиеся правила могут становиться менее строгими. Влияние нарушения симметрии проиллюстрировано на примере возбуждения второй гармоники в цилиндрической наночастице магнитным диполем \mathbf{M}_{e01} (параллельным оси z) в монокристаллическом наноцилиндре (Рис. 6) из арсенида галлия, где кристаллические оси направлены вдоль координатных [63]. Подобная геометрия была изучена экспериментально в [64]. Для изучения эффекта нарушения симметрии был также рассмотрен цилиндр, усеченный вдоль плоскости $x = y$, как показано на Рис. 6. Длина волны, соответствующая основной частоте ω , составляет 1480 nm, радиус цилиндра — 140 nm, а высота — 280 nm. Наименьшая ширина усеченного цилиндра составляет 230 nm. С помощью численного моделирования

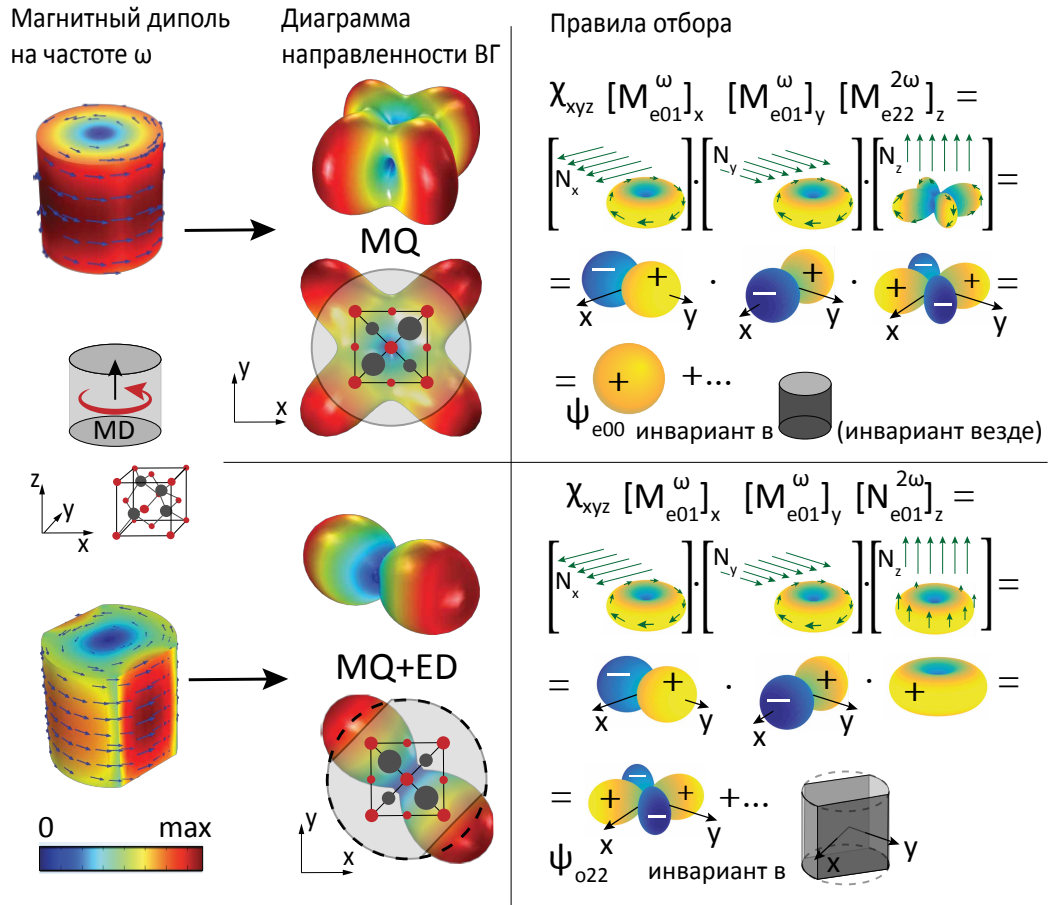


Рисунок 6 — Диаграммы направленности второй гармоники, генерируемой магнитным диполем (MD) на фундаментальной частоте для цилиндра из арсенида галлия (вверху слева), и цилиндра, усеченного сбоку вдоль плоскости $x = y$ (внизу слева). Для цилиндра основной генерируемой модой является магнитный квадруполь (MQ). В усеченном цилиндре также генерируется электрический диполь (ED), который создает диаграмму направленности, направленную вдоль оси $x = y$ при интерференции с магнитным квадруполем. Показано относительное положение осей T_d -решетки. Радиус цилиндра — 140 nm, высота — 280 nm, длина волны — 1480 nm (для ω) и 740 nm (для 2ω), $\epsilon = 12.96$. Ширина усеченного цилиндра 230 nm. Справа показана иллюстрация вывода правил отбора, задаваемых интегралом (5). Декартовы проекции векторных сферических гармоник $[\mathbf{N}_\alpha \cdot \mathbf{W}]$ являются скалярными функциями с определенной симметрией, которые дают инвариантные функции после умножения друг на друга.

COMSOL Multiphysics™ рассчитаны диаграммы направленности второй гармоники для обеих наночастиц. Расчеты показывают, что для целого цилиндра основная доля излучения приходится на магнитный квадруполь (\mathbf{M}_{e22}), и пренебрежимо мала для мультиполей высшего порядка, так как частота далека от их резонансов. В случае нарушения симметрии (усеченный цилиндр), допускается генерация электрического диполя вдоль оси z (\mathbf{N}_{e01}), и основная часть энергии излучения приходится на эту моду, которая интерферирует с магнитным квадруполем, что отражается на картине излучения в широком диапазоне частот. При этом диаграмма направленности сильно меняется, переходя от диаграммы с четырьмя лепестками к диаграмме с двумя. Таким образом, показано, что даже незначительное нарушение симметрии может существенно повлиять на сигнал второй гармоники в наночастицах.

Заметим, что правила отбора применимы также и к обратному процессу спонтанного параметрического рассеяния [65], а также могут быть расширены на процессы генерации третьей и более высоких гармоник. Полученные правила отбора могут быть полезны, например, для управления диаграммой направленности нелинейной генерации с помощью нагрева наноструктур [66; 67], нелинейных фазовых массивов [68], а также управление откликом ВГ в гибридных димерах [69].

Глава 3 посвящена исследованию нелинейного циркулярного дихроизма в диэлектрических наноструктурах.

Основной целью этой главы является разработка общей теории нелинейного циркулярного дихроизма в диэлектрических частицах, не обладающих хиральной геометрией, и выявление симметрий решетки и структуры, при которых наблюдается циркулярный дихроизм второй гармоники. Подробное теоретическое рассмотрение проведено на примере димерной структуры симметрии C_{2v} , облучаемой нормально-падающей циркулярно-поляризованной плоской волной (Рис. 7(а)). Димер состоит из двух цилиндров из арсенида галлия с высотой $h = 635$ нм и радиусом $r = 475$ нм, на трехслойной подложке, состоящей из верхнего слоя SiO_2 толщиной 350 нм, слоя ИТО (оксид индия-олова) толщиной 300 нм и стекла. Такой выбор размеров и подложки определяется экспериментальной геометрией, и никак не влияет на возможность существования циркулярного дихроизма. С помощью симметричного

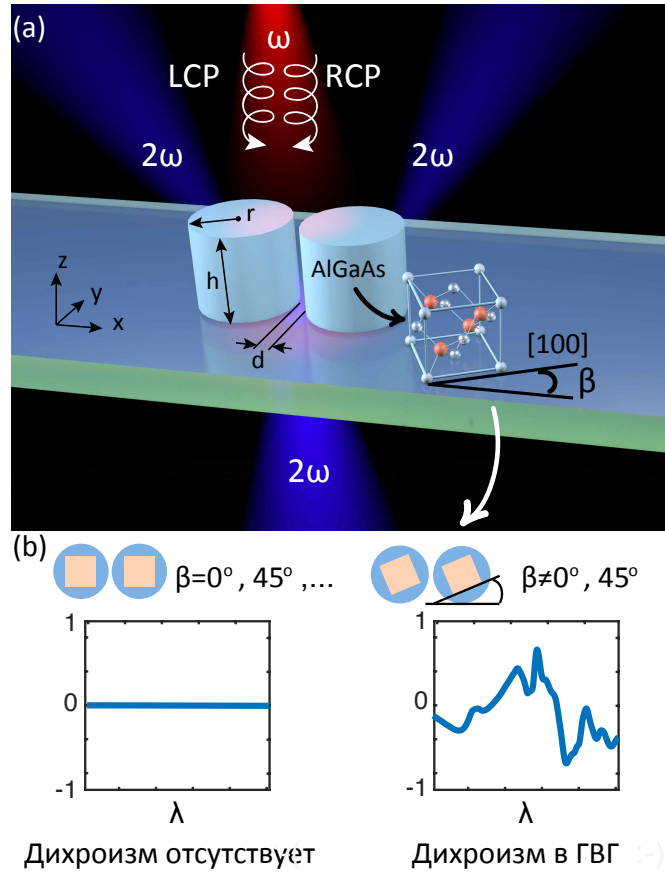


Рисунок 7 — (a) Концепция нелинейного кругового дихроизма в димерах наночастиц с Ми-резонансом. Ось димера параллельна оси x , β — угол между кристаллической осью AlGaAs $[100]$ и осью x . (b) Асимметричная ГВГ под действием циркулярно поляризованного света генерируется из димера с произвольно ориентированной кристаллической решеткой. Для других ориентаций, таких как $[100]||x$ и $[110]||x$, нелинейный круговой дихроизм исчезает.

анализа и последующего численного моделирования предсказано, что значительный циркулярный дихроизм может возникать при условии, что ось димера ориентирована под углом β к кристаллической решетке диэлектрика (см. Рис. 7(b)). Мы объясняем этот эффект с помощью формализма диадной функции Грина, а также рассмотрения симметрий и фаз мод, возбуждаемых на первой и второй гармонике.

Сначала было проанализировано отсутствие нелинейного циркулярного дихроизма в одиночном цилиндре, а также объяснена симметрия диаграммы направленности второй гармоники, и показано, что она объясняется интерференцией двух или более мод с различными числами m . Затем получено общее выражение для нелинейной поляризации. В общем случае структуры симметрии C_{nv} или D_{nh} из арсенида галлия, ориентированного таким образом, что

$[001]||z$, а угол между осью $[100]$ и осью x равен β , поляризация записывается следующим образом

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{2\omega}(r, \varphi, z) \propto & \left(\mathbf{P}_0^{2\omega}(r, z) + \sum_{z \neq 0} \mathbf{P}_{0z}^{2\omega}(r, z) e^{inz\varphi} \right) e^{\pm 2i\beta} + \\ & + \left(\mathbf{P}_4^{2\omega}(r, z) e^{\pm 4i\varphi} + \sum_{z \neq 0} \mathbf{P}_{4z}^{2\omega}(r, z) e^{\pm 4i\varphi + inz\varphi} \right) e^{\mp 2i\beta}, \end{aligned} \quad (10)$$

где z в показателе экспоненты — целое число. Суммы связаны с тем, что в процессе генерации второй гармоники выполняется закон сохранения проекции момента, что следует из мультипольных правил отбора. Из-за низкой симметрии частицы приходит дополнительный момент, кратный \mathbf{n} — числу углов правильного многоугольника в основании призмы или пирамиды. Кроме того, дополнительный момент прибавляется благодаря низкой симметрии решетки, и в случае арсенида галлия равен ± 2 , поэтому в этом случае в поляризации два слагаемых, а разница между моментами, добавленными решеткой равна $\Delta m = 4$. Было показано, что циркулярный дихроизм возможен только в случае, когда разница моментов, добавленных решеткой Δm , совпадает с одним из моментов, добавленных благодаря низкой симметрии частицы $z\mathbf{n}$. В таком случае оба слагаемых в поляризации возбуждают моды одинаковой симметрии, но с различными фазами, зависящими от β , и деструктивная либо конструктивная интерференция этих мод приводит к возникновению нелинейного циркулярного дихроизма. Кроме того, было показано, что нелинейный циркулярный дихроизм в арсениде галлия возникает при следующих углах β :

$$\beta = \frac{\pi z}{4}, \quad (11)$$

где в знаменателе стоит $\Delta m = z\mathbf{n}$. Для арсенида галлия циркулярный дихроизм возможен в частицах и наноструктурах, для которых $\mathbf{n} = 1, 2, 4$. Для случая $\mathbf{n} = 2$ (димерная структура), он был исследован подробно, а теоретические результаты подтверждены численным моделированием и экспериментом.

На рисунке 8 показаны результаты моделирования сигнала второй гармоники при облучении димерной наноструктуры левой и правой циркулярной поляризацией, а также нелинейного циркулярного дихроизма для $\beta = \pi/8$.

Заметим, что в окрестности резонансов наблюдаются локальные максимумы циркулярного дихроизма. Это связано с тем, что фазы между модами

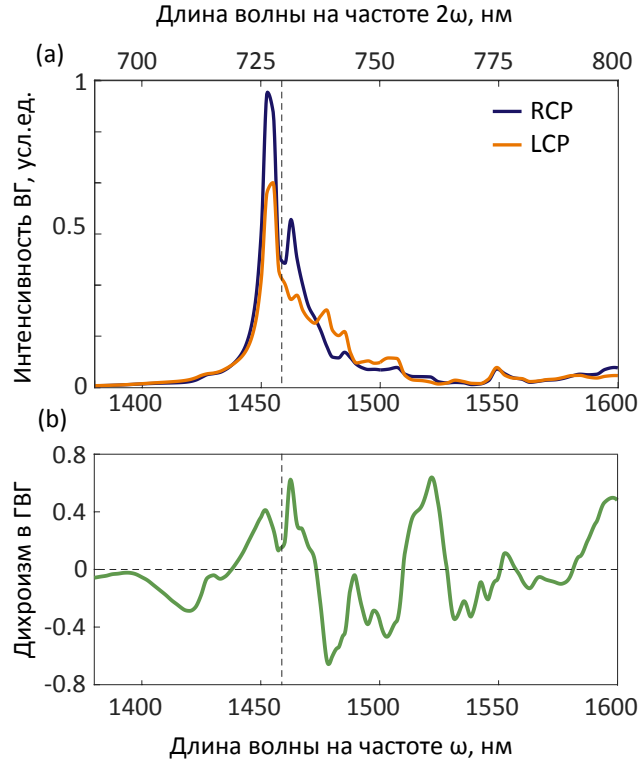


Рисунок 8 — Численный расчет (а) интенсивности ВГ для правой ($(I_{\text{RCP}}^{2\omega})$) и левой ($(I_{\text{LCP}}^{2\omega})$) циркулярно-поляризованной волны. (б) Нелинейный циркулярный дихроизм в димере [70; 71] введенный как $\text{SH-CD} = 2(I_{\text{RCP}}^{2\omega} - I_{\text{LCP}}^{2\omega})(I_{\text{RCP}}^{2\omega} + I_{\text{LCP}}^{2\omega})^{-1}$

быстро меняются, и поэтому конструктивная или деструктивная интерференция достигает максимальных значений на этом участке. Однако в общем случае, для наблюдения существенного нелинейного циркулярного дихроизма близость частот к резонансным не обязательна. Полученные теоретические результаты были подтверждены результатами экспериментальных измерений соавторов и опубликованы в работе [72].

Подводя итог, мы провели систематические исследования ГВГ в димере, состоящем из двух наночастиц на основе полупроводников III-V групп. Показано, что нелинейный сигнал в таких димерах обладает циркулярным дихроизмом. Было показано, что этот эффект обусловлен мультипольным откликом Ми-резонансных наночастиц, и симметрией мод, возбуждаемых на первой и второй гармонике. Приведена простая формула, позволяющая выявить, возможно ли наблюдение нелинейного циркулярного дихроизма в наноструктуре, а также выражение для углов относительного поворота решетки и структуры, при которых дихроизм не наблюдается. **В заключении** приводятся основные результаты работы.

1. Проведена симметричная и мультипольная классификация мод наночастиц различной формы
2. Показано, что связанные состояния в континууме могут возникать в структурах любой симметрии при взаимодействии мод, преобразующихся по одному неприводимому представлению.
3. Проведена симметричная и мультипольная классификация мод в двумерной метаповерхности, состоящей из сфер, с квадратной решеткой.
4. Получено выражение для решеточной суммы мультиполей и показана связь мультипольного состава полей, излучаемых одиночной ячейкой с суммарным полем от метаповерхности.
5. Найдено аналитическое решение для генерации второй гармоники от сферической наночастицы, получено выражение для интеграла перекрытия векторных сферических гармоник на фундаментальной и удвоенной частотах.
6. Получены правила отбора для мультипольной генерации второй гармоники в сферической наночастице, позволяющие определить, какие мультиполи генерируются на удвоенной частоте, в то время как мультиполи на фундаментальной частоте известны. Получены как упрощенные правила, учитывающие только симметрию отдельных слагаемых тензора нелинейности, но позволяющие найти большую часть запретов, так и более строгие, учитывающие симметрию тензора в целом.
7. Получены правила отбора для генерации второй гармоники для наночастиц произвольной нехиральной формы и произвольной симметрии решетки.
8. Показано, что правила отбора применимы также к процессу спонтанного параметрического рассеяния, а также могут быть легко расширены на генерацию гармоник высокого порядка.
9. Показано, что незначительное нарушение симметрии наночастицы может существенно сказаться на диаграмме направленности второй гармоники
10. Показано, что в димерной наноструктуре из двух наноцилиндров AlGaAs возникает нелинейный циркулярный дихроизм, несмотря на ахиральную геометрию структуры. При этом дихроизм возникает в случае, когда кристаллическая решетка ориентирована так, что $[001] \parallel z$ и

повернута относительно оси димера на произвольный угол, не кратный 45° .

Работа выполнена при поддержке программы “Приоритет 2030”.

Публикации автора по теме диссертации

Основные результаты по теме диссертации изложены в 9 публикациях в международных изданиях, индексируемых в базах цитирования Scopus и Web of Science:

1. Second-harmonic generation in Mie-resonant dielectric nanoparticles made of noncentrosymmetric materials / K. Frizyuk [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 2019. — Т. 99, № 7. — С. 075425. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.075425>.
2. *Frizyuk K.* Second-harmonic generation in dielectric nanoparticles with different symmetries // *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB*. — 2019. — Т. 36, № 8. — F32–F37. — URL: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.36.000F32>.
3. Nonlinear Circular Dichroism in Mie-Resonant Nanoparticle Dimers / K. Frizyuk [и др.] // *Nano Lett.* — 2021. — Т. 21, № 10. — С. 4381–4387. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01025>.
4. *Gladyshev S., Frizyuk K., Bogdanov A.* Symmetry analysis and multipole classification of eigenmodes in electromagnetic resonators for engineering their optical properties // *Phys. Rev. B*. — 2020. — Т. 102, № 7. — С. 075103. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.075103>.
5. Multipolar origin of bound states in the continuum / Z. Sadrieva [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 2019. — Т. 100, № 11. — С. 115303. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.115303>.
6. Directional emission of down-converted photons from a dielectric nanoresonator / A. Nikolaeva [и др.] // *Phys. Rev. A*. — 2021. — Т. 103, № 4. — С. 043703. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.103.043703>.

7. Thermo-optical reshaping of second-harmonic emission from dimer all-dielectric nanoresonators / O. Pashina [и др.] // Opt. Lett. — 2022. — Т. 47, № 8. — С. 1992–1995. — URL: <https://doi.org/10.1364/OL.444348>.
8. Engineering of the Second-Harmonic Emission Directionality with III–V Semiconductor Rod Nanoantennas / G. Saerens [и др.] // Laser Photonics Rev. — 2020. — Т. 14, № 9. — С. 2000028. — URL: <https://doi.org/10.1002/lpor.202000028>.
9. Reshaping the Second-Order Polar Response of Hybrid Metal–Dielectric Nanodimers / C. Renaut [и др.] // Nano Lett. — 2019. — Т. 19, № 2. — С. 877–884. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04089>.

Synopsis

Relevance of the chosen topic. The study of the resonant optical response of nanoparticles is important for both applied and fundamental research developing metamaterials [1–4], nanoantennas [5–7] various optical and mechanical systems [8; 9], topological insulators [10–13]. In this regard, a deep understanding of the properties of linear and nonlinear light scattering by individual nanoparticles plays an important role. Usually, scattering problems are solved by the numerical modelling, while analytical solutions can only be obtained for a limited number of resonator geometries. The scattering of a plane wave by a sphere of arbitrary size [14; 15] was first considered over 100 years ago by Klebsch [16] and Lorenz [17] for elastic waves, which in electromagnetic theory is well-known as Mie [18] scattering. However, for nonspherical forms of finite resonators, despite the possibility of a numerical solution, a detailed understanding of the structure of eigenmodes and their classification did not exist.

Second harmonic generation (SHG) [19; 20] is an important nonlinear effect that is widely used for both radiation sources design and biological applications. In the absence of phase-matching, resonance response is one of the main ways to improve the efficiency of nonlinear signal generation at subwavelength scales. That is why optical nonlinearity at the nanoscale is usually associated with amplification of electric fields in metallic nanostructures by plasmonic resonance [21; 22]. Despite considerable progress in this field [23], there are fundamental drawbacks that limit the efficiency of nonlinear generation with metallic structures. Besides the obvious problem of high ohmic losses, typical metals have a cubic lattice with the symmetry under inversion transformation, which limits second-order nonlinear effects such as second harmonic generation [24]. It can only be observed due to surface effects or field inhomogeneity in the nanoparticle volume [23; 25], which are relatively weak. Recently, the study of structures based on high-index dielectric nanoparticles [26] has developed significantly. Nanostructures based on dielectric and semiconductor materials possess negligible ohmic losses in certain spectral ranges and may have a nonzero second-order bulk susceptibility tensor. The excitation of Mie resonances in such nanoparticles opens up new possibilities for nonlinear optics [27; 28], and allows for record high efficiency of nonlinear electromagnetic wave frequency conversion [29–35].

Despite the intensive experimental study of SHG in Mie-resonance nanostructures, a detailed theory of second harmonic field emission in nanoparticles with a non-zero second-order bulk nonlinearity tensor $\hat{\chi}^{(2)}$ has not yet been proposed. Important works related to SHG generation have focused on surface and bulk effects in nanoparticles with a centrosymmetric crystal lattice: in noble metal nanoparticles [36], where shape effects have also been studied [37], and in Mie-resonant silicon nanoparticles [38; 39].

Goal. The goal of this work is to study in detail the second-order nonlinear effects in nanostructures and develop a theory of second harmonic generation in nanoparticles made of materials with bulk nonlinearity determined by a noncentrosymmetric crystal lattice. Materials such as GaAs, GaP, LiNbO₃, BaTiO₃ are actively used for nonlinear all-dielectric nanophotonics [29; 31; 40–42]. A detailed study of SHG in dielectric nanostructures requires a full understanding of their mode composition as well as linear scattering properties. The first chapter of the dissertation is devoted to linear properties, symmetry analysis of eigenmodes of nanoparticles and metasurfaces, as well as the associated optical effects. The second chapter is devoted to the analytical theory of second harmonic generation in spherical nanoparticles and selection rules for multipole second harmonic generation, as well as the development of this approach for nanoparticles of arbitrary symmetry. The third chapter is devoted to the analysis of the possibility of circular dichroism of the second harmonic in the dimers of nanoparticles without a chiral response in the linear scattering regime.

To achieve the goal of this dissertation the following problems were set and solved:

Objectives.

Objective 1 Symmetry and multipole classification of eigenmodes of nanoparticles and investigation of the influence of eigenmode symmetry on linear light scattering properties.

Objective 2 Symmetry and multipole classification of metasurface eigenmodes and investigation of the multipole mechanism of bound states in the continuum (BICs) formation.

Objective 3 Obtaining an analytical solution for the second harmonic generation by a spherical nanoparticle, as well as multipole selection rules for SHG in particles of spherical symmetry.

Objective 4 Obtaining selection rules for SHG in dielectric nanoparticles of arbitrary shape based on symmetry analysis.

Objective 5 Obtaining selection rules for irradiating nanoparticles and nanostructures with a plane wave with circular polarization.

Objective 6 Study of second harmonic circular dichroism in dimer structures of two cylindrical gallium arsenide particles.

Research methods. Symmetry analysis of eigenmodes, multipole decomposition, analytical calculations with help of dyadic Green's function, numerical simulation in COMSOL Multiphysics™.

Statements that are presented for defense.

1. In a two-dimensional metasurface with a square lattice consisting of metaatoms whose optical response contains only one multipole with an order higher than the quadrupole and with an azimuthal number $m = 0$, a continuous set of bound states in the continuum is formed that do not radiate into the cone of directions.
2. The selection rules that determine the multipole composition of the second harmonic fields are determined by both the multipole moments at the fundamental frequency and the additional contribution due to the symmetry of the crystal lattice. In the particular case of gallium arsenide $[001]||z$, the additional contribution changes the projection of the total angular momentum of the generated second harmonic radiation by the value $m = \pm 2$.
3. During selective excitation of the magnetic dipole resonance at the fundamental frequency inside a cylindrical gallium arsenide particle (direction $[001]$ along the cylinder axis), when truncating the cylinder in the $[110]$ direction of the crystal lattice, the dipole channel of the second

harmonic generation opens, which leads to a significant restructuring of its directional diagram, namely, the disappearance of two of the four lobes.

4. Second harmonic circular dichroism appears in a dimer of two identical GaAs cylindrical nanoparticles with coincident base planes and parallel axes whose directions coincide with the [001] direction of the crystal lattice, in case the dimer axis connecting the particle centers does not coincide with the lattice direction families $\{100\}$ and $\{110\}$. The value of circular dichroism increases in the vicinity of resonances of an order older than the dipole resonance allowed by the selection rules. Circular dichroism is absent in the linear scattering mode.

The novelty of research.

1. For the first time the multipole classification of eigenmodes of optical nanostructures has been carried out, and the mechanism of formation of quasi-bound states in the continuum in particles of arbitrary shape at interaction of modes of the same symmetry is described.
2. Conditions for the multipole content of individual cells, under which the observation of bound states in the continuum in the metasurface with a square lattice, not radiating into the cone directions, are first obtained.
3. Analytic theory of second harmonic generation by a sphere made of material with second-order bulk nonlinearity was constructed for the first time, and selection rules for multipole generation in such spheres were obtained.
4. For the first time the selection rules for the multipole generation in the second harmonic in nanoparticles of arbitrary shape from the material with bulk nonlinearity were obtained.
5. The possibility of observing nonlinear circular dichroism in a dimer of two cylindrical particles based from the material with bulk nonlinearity was first shown, and conditions for the crystal lattice orientation of the cylinder material under which it is observed were obtained.

The practical significance. The results of this work can be used for further development of nanoantennas for high-efficiency second harmonic generation and sensors based on them, including detection of effects related to optical chirality.

The accuracy of the obtained results. The reliability of the obtained results is ensured by the coincidence of the results of analytical consideration with numerical calculations, as well as with the symmetry analysis. The observation of nonlinear circular dichroism was also confirmed experimentally.

Approbation of research results. The results of the work were presented at the following conferences:

1. METANANO 2021, 13 –17 September 2021, Saint Petersburg, Russia (Online) “High-Q states in acoustic apple-shaped resonators.”, “Nonlinear circular dichroism in Mie-resonant nanoparticle dimers”
2. SNAIA 2020, 8 – 11 December 2020, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris 11, rue Pierre et Marie Curie, France (Online) “Selection rules for second-harmonic generation in dielectric nanoparticles”
3. METANANO 2020, 14 – 18 September 2020, Saint Petersburg, Russia (Online) “Thermally induced reshaping of second harmonic radiation patterns from resonant semiconductor nanostructure”
4. The annual International Winter School on Semiconductor Physics, February 27 – March 2 2020, Russia “Неизлучающие состояния в периодических структурах с точки зрения мультипольного разложения”
5. 13th International Congress on Artificial Materials for Novel Wave Phenomena (Metamaterials), 16 – 21 September 2019, Rome, Italy “Second harmonic generation driven by magnetic dipole moment in dielectric nanoparticles of different shapes”
6. METANANO 2019, 15 –19 July 2019, Saint-Petersburg, Russia. “Second harmonic generation driven by magnetic dipole moment in dielectric nanoparticles of different shapes”
7. METANANO 2018, 17 –21 September 2018, Sochi, Russia. “Second harmonic generation in nanoparticles with Mie resonances”
8. 12th International Congress on Artificial Materials for Novel Wave Phenomena (Metamaterials), 27 August – 1 September 2018, Espoo, Finland “Selection Rules In Second Harmonic Generation Process Supported By Mie Resonances”

And also at the Low-dimensional Seminar on January 24, 2022 in Ioffe Institute, “Non-linear circular dichroism in nanoparticle dimers.”

Personal contribution of the author. The author's personal contribution consists in developing theoretical models and carrying out theoretical-group analysis, carrying out numerical simulation, obtaining of the main results, as well as the formulation of a part of the problems. When the results were obtained in co-authorship with colleagues, it is indicated in the in the text of the thesis.

Thesis structure and number of pages. Thesis consists of the introduction, 3 chapters, conclusion and 2 appendixes. Thesis is 206 pages long, including 41 figure and 8 table. Bibliography consists of 186 items.

Main contents of the work

The introduction substantiates the relevance of the research, formulates goals and objectives, and literature review.

The first chapter contains an introduction devoted to the basic concepts of the theory of group representations and a description of the symmetry properties of magnetic \mathbf{M}_{emn} and electric \mathbf{N}_{emn} vector spherical harmonics introduced in [43]. Here n corresponds to the total angular momentum, m — its projections on the z axis (but, strictly speaking, is not it), and e and o are related to parity in the azimuthal angle transformation $\varphi \rightarrow -\varphi$. The Wigner [44–46] theorem, which is key to many results, formulated as: if the eigenvalue problem is invariant with respect to group symmetry transformations, then the eigenfunctions are transformed by irreducible representations of that group. Thus, if a nanostructure has any symmetry, the eigenfunctions will be transformed according to the irreducible representations of the symmetry group of the structure. A corollary of Wigner’s theorem: the degree of degeneracy of an eigenmode is equal to the dimensionality of the corresponding irreducible representation.

In the next section we analyze the multipole composition of eigenmodes. By multipole decomposition we will mean the decomposition of fields into vector spherical harmonics. The multipole mode composition is a set of vector spherical harmonics, the coefficients before which are not equal to zero for the decomposition of the fields of a given mode in the far field. We present an algorithm for symmetric analysis of the resonator’s eigenmodes and their multipole composition using that the multipoles included in the eigenmode should be transformed by the same irreducible representation as the mode itself. Thus electric vector spherical harmonics under rotations and reflections are transformed in the same way as scalar spherical functions, and magnetic harmonics are transformed in the same way under rotations, but have opposite parity under reflections and inversions.

An example of the multipole classification of eigenmodes for a cylinder, a cone, and a triangular prism is shown in Figure 9. Only the first few multipoles are shown, whereas each mode includes an infinite number of them. A non-trivial case for multipole classification is symmetries such as T_d (tetrahedron) or O_h (cube), for the reason that multipoles transforming by the direct sum of irreducible representations

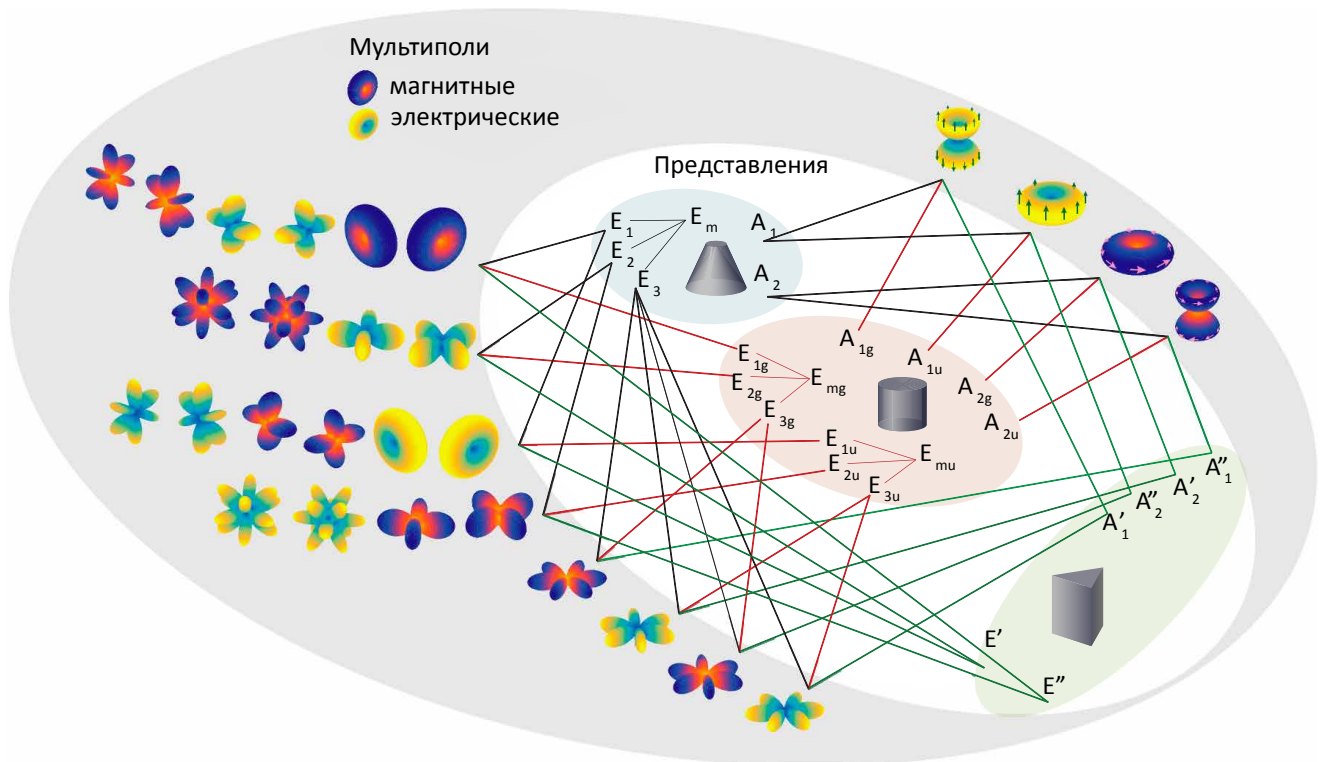


Рисунок 9 — Classification and multipole compositions of modes of a cone, cylinder and prism. The modes are denoted by the corresponding irreducible representations by which they are transformed. The multipoles are represented by the radiation patterns of the corresponding vector spherical harmonics in the far field. One can also observe how the symmetry reduction affects the representations and multipoles.

appear, and it becomes necessary to use specific linear combinations. Specific coefficients for scalar functions can be found in [47]. However, such symmetries are rare in real optical problems.

It is important to remember that although finite groups have a finite number of irreducible representations, the number of eigenmodes is infinite, which means that there is an infinite number of eigenmodes of each type. Thus, for example, even spheres have an infinite number of dipole (as well as any other) modes, in some sources they are associated with toroidal moments [48; 49].

Understanding the mode composition allows us to instantly determine the composition of the scattered field. If the multipole composition of the excitation field is known, then every multipole included in the incident wave will excite the mode containing that multipole. This means that the scattered wave will contain all the multipoles that are part of this mode, and the magnitude of the contribution will be determined by the size and shape of the particles and the wavelength.

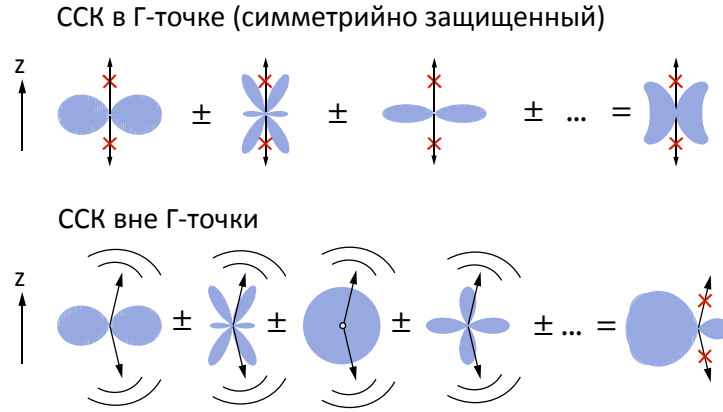


Рисунок 10 — Illustration of the multipole nature of the symmetry-protected BIC (in Γ -point) and accidental BIC (off- Γ -point). The figure schematically shows a cross-sections of the multipole radiation patterns with a vertical plane.

Further the connection of symmetry of proper modes of isolated particles with formation of bound states in the continuum is considered. Namely, it is shown that at interaction of modes of identical symmetry, which occurs when changing the aspect ratio particle, in particles of any form there will arise bound states in the continuum near the anticrossing of modes. At the same time, interaction of modes of different symmetries does not lead to anticrossing and formation of bound states in the continuum. In the paper [50] an example of the formation of a bound state in the continuum in a triangular prism is given.

In addition to single nanostructures, multipole analysis is useful for considering bound states in the continuum (BICs) in periodic structures such as [51] metasurfaces. Multipole analysis predicts that symmetry-protected BICs at the center of the Brillouin zone (Γ -point) appear on those modes whose multipolar content do not include multipoles with $m = 1$, as shown in Fig. 10. If the decomposition includes multipoles not radiating in the up and down directions ($m \neq 1$), the resultant radiation from each particle is also zero in these directions.

In this case, the expansion of “accidental” BICs, for example in the ΓX valley, can already include multipoles with $m = 1$, but the time reversal and inversion symmetry of the structure is important to obtain the desired phase relations between the multipoles.

It is important to note that our approach, based on the analysis of the multipole decomposition of individual meta-atoms, not only explains the origin of both symmetry-protected and accidental bound states in the continuum, but

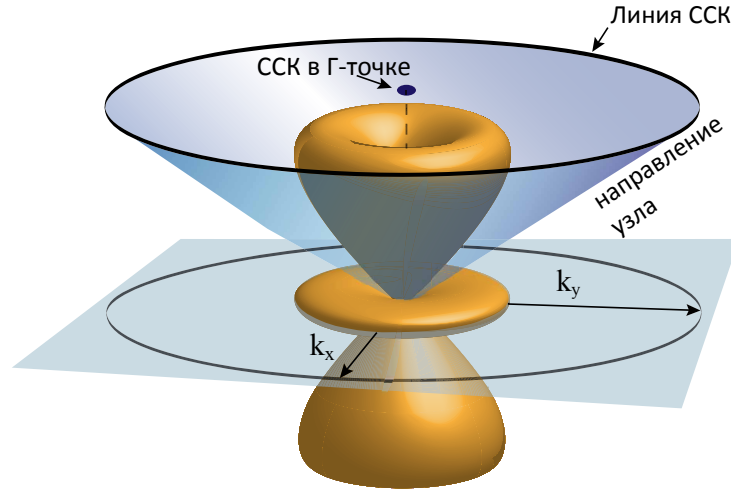


Рисунок 11 — The BIC line formed by a metasurface consisting of point octupoles with a radiation pattern expressed as a vector spherical harmonic \mathbf{N}_{e03} .

also has predictive power and can be used to find and design various types of BICs. As an example, consider a metasurface consisting of metaatoms packed in a subwavelength two-dimensional lattice that are polarized as octupoles, such as those corresponding to the vector spherical harmonic \mathbf{N}_{e03} [52] (see Fig. 11). Each octupole of this type has a nodal cone, and so the entire metasurface cannot radiate in the directions of this cone. However, to observe this phenomenon, the effective polarizability of the unit cell, which takes into account the interaction between all the meta-atoms, must not depend on the Bloch k -vector or have a very weak dependence. In other words, the BIC line can be observed in metasurfaces with suppressed spatial dispersion, and achieving this condition is still a challenge. Interestingly, this kind of BIC will be observed for the same directions regardless of the lattice symmetry of the metasurface if we do not consider the contribution of other multipoles. A slight admixture of other multipoles will lead to a change in the shape of the cone (“corrugation”) while preserving its continuity.

The second chapter is devoted to second harmonic generation (SHG) by nanoparticles with intrinsic nonlinearity [53]. A spherical dielectric particle of radius a is considered, characterized by a frequency-dependent dielectric permittivity $\varepsilon_2(\omega)$ placed in a homogeneous medium with $\varepsilon_1 = 1$. The nanoparticle is made of a material with a noncentrosymmetric crystal structure, and its nonlinear electromagnetic properties are described by the quadratic susceptibility tensor $\hat{\chi}^{(2)}$. Some of the materials under consideration (e.g., barium titanate) may have anisotropy of the linear susceptibility tensor $\varepsilon_2(\omega)$. The solution to the problem

of elastic light scattering on a sphere of an anisotropic material is known [54; 55], but we neglect this effect and consider the linear susceptibility as isotropic. The particle sizes are such that they support several first multipole Mie resonances, and the absorption in the material is negligible in the wavelength range under study. The undepleted-pump approximation is used.

The induced nonlinear polarization $P_{\alpha}^{2\omega}(\mathbf{r})$ at the second harmonic frequency is determined by the second-order polarizability tensor:

$$P_{\alpha}^{2\omega}(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} E_{\beta}^{\omega}(\mathbf{r}) E_{\gamma}^{\omega}(\mathbf{r}), \quad (12)$$

where E_{α}^{ω} are the cartesian components of the fundamental field inside the nanoparticle. We take into account only the bulk nonlinear response, leaving potential surface sources of SHG out of consideration. The second harmonic (SH) field outside the particle at $r > a$ can be found using the dyadic Green's function $\hat{\mathbf{G}}$ of the sphere:

$$\mathbf{E}^{2\omega}(\mathbf{r}) = (2\omega)^2 \mu_0 \int_V dV' \hat{\mathbf{G}}(2\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{P}^{2\omega}(\mathbf{r}') \quad (13)$$

where $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_2(\omega)$ for $r < a$, and $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = 1$ for $r > a$. The explicit multipole expansion of the Green's function is given in [56]. Substituting the Green's function expansion as well as the incident field inside the particle (known from Mie theory) into the equation (12), one obtains the multipole expansion of the second harmonic field:

$$\mathbf{E}^{2\omega}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n \sum_{W=M,N} E_0 (D_{Wemn} \mathbf{W}_{emn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}] + D_{Womn} \mathbf{W}_{omn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}]) ., \quad (14)$$

where $\mathbf{W}_{\varepsilon mn}^{(3)}$ – magnetic and electric vector spherical harmonics with the radial part described by the Hankel function. The conversion efficiency of the second harmonic σ_{SH} , defined as the ratio of the total radiated SH power \mathcal{P}_{SH} to the fundamental wave energy flux I_0 through the geometric cross section πa^2 of the particle, can be expressed through the coefficients before multipoles $D_{W\varepsilon mn}$ generated in the second harmonic as follows [57]:

$$\sigma_{\text{SH}} = \frac{\mathcal{P}_{\text{SH}}}{\pi a^2 I_0} = \frac{2\pi}{\pi a^2 [k_1(2\omega)]^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{W=M,N} \frac{n(n+1)}{(2n+1)} \cdot \left[\sum_{m=1}^n \frac{(n+m)!}{(n-m)!} (|D_{Wemn}|^2 + |D_{Womn}|^2) + 2|D_{W\varepsilon 0n}|^2 \right], \quad (15)$$

where I_0 — intensity of incident light, a — radius of sphere, $k_1(2\omega)$ — wave vector at the doubled frequency.

It is shown that the possibility of SHG through different multipole channels, namely, equality or inequality to zero of coefficients $D_{W_{\epsilon mn}}$ is determined by the special symmetry of modes at the fundamental and doubled frequencies, and is connected with integrals over the nanoparticle volume of the form

$$I_{\mu, \mu' \rightarrow \mu''} = \int_{r < a} dV \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} W_{\alpha, \mu}(\mathbf{r}) W_{\beta, \mu'}(\mathbf{r}) W_{\gamma, \mu''}(\mathbf{r}). \quad (16)$$

Here W denotes both electric and magnetic vector spherical harmonics, one of which refers to the field at the doubled frequency and two — at the fundamental frequency, μ — set of all indices of vector harmonics e, o, m, n . In the case of spherical particles the problem can be solved analytically. The spectra of the second harmonic efficiency as a function of the particle radius are obtained in the work. In figure 12 the spectrum of the second harmonic generation efficiency of a gallium arsenide sphere irradiated by a normally incident plane wave polarized along the x -axis is plotted. Analyzing the integral (16) one can obtain the selection rules for SHG in a spherical nanoparticle. Namely, the integrand must contain an invariant under all transformations of sphere symmetry. The selection rules allow us to determine sets of vector harmonics for which this integral is zero, and hence it is impossible to generate a harmonic $\mathbf{W}_{\mu''}$ at the doubled frequency by a combination of harmonics $\mathbf{W}_{\mu}, \mathbf{W}_{\mu'}$ at the fundamental frequency. The following are selection rules derived from the requirement of invariance of the integrand with respect to various transformations.

Rule A: Parity at inversion and reflection in the plane $y = 0$. Vector spherical harmonics are transformed in the same way as real scalar spherical harmonics $\psi_{\epsilon mn}$ [58–61] when the coordinate system rotates, and inversion $\psi_{\epsilon mn}$ and the electric vector harmonics $\mathbf{N}_{\epsilon mn}$ take the sign $(-1)^n$ and the magnetic harmonics $\mathbf{M}_{\epsilon mn}$ — the sign $(-1)^{n+1}$, so the parity of the magnetic vector harmonics is inverse to that of the electric and scalar harmonics. We introduce parity indices $p_i = (-1)^n$ for $\mathbf{N}_{\epsilon mn}$, and $p_i = (-1)^{n+1}$ for $\mathbf{M}_{\epsilon mn}$, describing the behavior of spherical harmonics under spatial inversion. Another parity index p_r describes the behavior of the harmonics when reflected in the $y = 0$ plane, which is equivalent to a change in the azimuthal angle $\varphi \rightarrow -\varphi$. The functions $\psi_{\epsilon mn}, \mathbf{N}_{\epsilon mn}$ and $\mathbf{M}_{\epsilon mn}$ are even with respect to such reflection, $p_r = 1$, and the functions $\psi_{\epsilon mn}, \mathbf{N}_{\epsilon mn}$ and

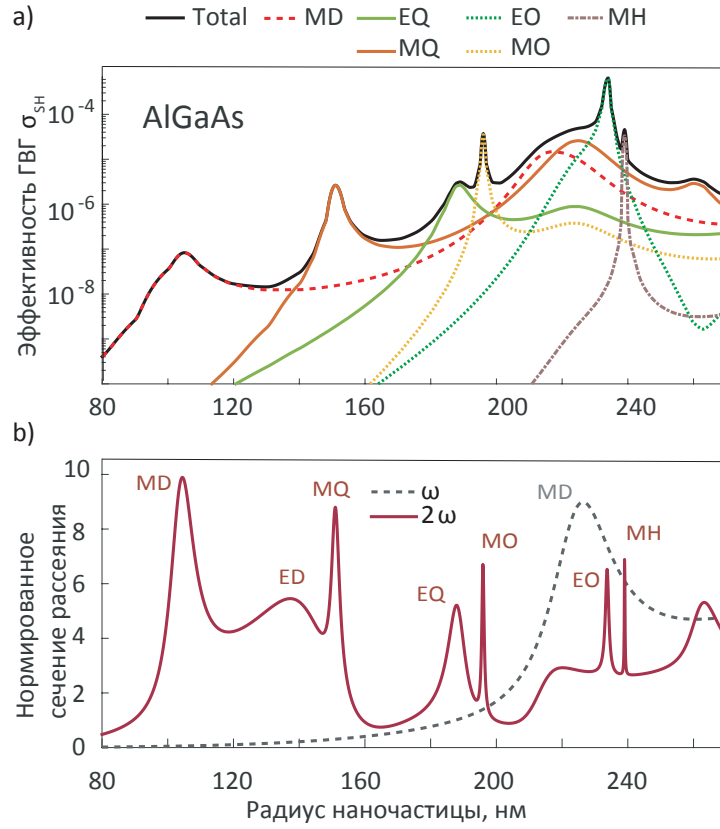


Рисунок 12 — Second harmonic and linear scattering spectra for a spherical AlGaAs particle irradiated by a plane linearly polarized wave $\mathbf{k}||z$. The incident wavelength is 1550 nm. (a) The solid black line shows the SHG efficiency normalized by the incident power $I_0 = 10^{13}$ W/m² and the geometric cross section πa^2 . The colored lines are the multipole contributions to the SH intensity. (b) Scattering cross section normalized to the geometric cross section for two wavelengths, 1550 nm (dashed line) and 775 nm (solid line), showing multipole resonance positions. E/MD — electric/magnetic dipole, XQ — quadrupole, XO — octupole, XH — hexadecapole, XT — triacontadipole.

\mathbf{M}_{emn} are odd, $p_r = -1$. The parity selection rules of inversion and reflection in the plane $y = 0$ can be generalized as

$$p_i p_{i'} p_{i''} = -1 \quad (\text{inversion}), \quad (17)$$

$$p_r^{\alpha\beta\gamma} p_r p_{r'} p_{r''} = 1 \quad (\text{reflection}). \quad (18)$$

The rule (17) automatically takes into account that the second order nonlinear susceptibility tensor is always odd in inversion, and applies only to the vector harmonics describing the fields. The rule (18) already takes into account that the tensor $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$ may have different behavior in reflections. The multiplier $p_r^{\alpha\beta\gamma}$ in the

	$p_r^{\alpha\beta\gamma}$	$\pm m^\alpha \pm m^\beta \pm m^\gamma$
BaTiO ₃	1	чет
	-1	нечет
	1	нечет
AlGaAs	-1	чет

Рисунок 13 — Table illustrating the behavior of the different Cartesian components of the $\hat{\chi}^{(2)}$ tensor during the reflection transformation in the $y = 0$ plane (value $p_r^{\alpha\beta\gamma}$) and rotations around the z -axis (parity of the sum $m^\alpha \pm m^\beta \pm m^\gamma$). The solid and dashed lines show the nonzero components of the tensors of AlGaAs and BaTiO₃, respectively.

expression (7) is the parity of the product $x_\alpha x_\beta x_\gamma$ when reflected in the $y = 0$ plane, as shown in Figure 5.

Rule B: Projection of angular momentum conservation The rule for angular momentum projections for multipoles is written as

$$\pm m^\alpha \pm m^{2\omega} \pm m^\beta \pm m'^\omega \pm m^\gamma \pm m''^\omega = 0. \quad (19)$$

The integral (16) can be nonzero only if a combination of signs is found such that the expression (19) is satisfied. In this case, the value of the sum $m^\alpha \pm m^\beta \pm m^\gamma$ is determined from the behavior of the tensor components during rotations around the z -axis. It is easily found by writing the product $x_\alpha x_\beta x_\gamma$ in cylindrical or spherical coordinates, and considering the multiplier in exponents $e^{im\varphi}$.

Rule C: Triangle Inequality for total angular momentum The rule is formulated as

$$-h + |n'^\omega - n''^\omega| \leq n^{2\omega} \leq |n'^\omega + n''^\omega| + h, \quad (20)$$

where the index $h \in [0..3]$ denotes the number of electric vector harmonics under the integral (16). The presence of the index h is due to the fact that the Cartesian projections of vector electric harmonics with total angular momentum n are decomposed into scalar harmonics with $n \pm 1$, and the projections of magnetic harmonics include only states with the same angular momentum n [62].

The above rules have a simplified form, and do not take into account the additional prohibitions associated with the symmetry of the nonlinearity tensor as a whole, rather than its individual terms. These additional prohibitions are also discussed in Chapter 2.

We then discuss how symmetry breaking affects selection rules. For example, rule C disappears for all structures except the sphere, and the remaining rules may become less strict. The effect of symmetry breaking is illustrated using the example of excitation of the second harmonic in a cylindrical nanoparticle by a magnetic dipole \mathbf{M}_{e01} (parallel to the z axis) in a monocrystalline nanocylinder (Fig. 14) of GaAs where the crystal axes point along coordinate [63]. A similar geometry has been studied experimentally in [64]. A cylinder truncated along the $x = y$ plane, as shown in Figure 14, was also considered to study the effect of symmetry breaking. The wavelength corresponding to the fundamental frequency ω is 1480 nm, the radius of the cylinder is 140 nm, and the height is 280 nm. The smallest width of the truncated cylinder is 230 nm. The second harmonic radiation patterns for both nanoparticles are calculated with COMSOL MultiphysicsTM. The calculations show that for a whole cylinder, the magnetic quadrupole (\mathbf{M}_{e22}) accounts for most of the radiation, and is negligible for higher order multipoles, since the frequency is far from their resonances. In the case of symmetry breaking (truncated cylinder), electric dipole generation along the z -axis (\mathbf{N}_{e01}) is allowed, and the main part of the radiation energy falls on this mode, which interferes with magnetic quadrupole, which is reflected in the radiation pattern in a wide range of frequencies. In this case the radiation pattern changes greatly, passing from a four-lobes pattern to a two-lobes pattern. Thus, it is shown that even a minor symmetry violation can significantly affect the second harmonic signal in nanoparticles.

Note that the selection rules are also applicable to the inverse process of spontaneous parametric down-conversion [65], and can also be extended to processes generating third and higher harmonics. The resulting selection rules can be useful, for example, to control the radiation pattern of nonlinear signal by heating

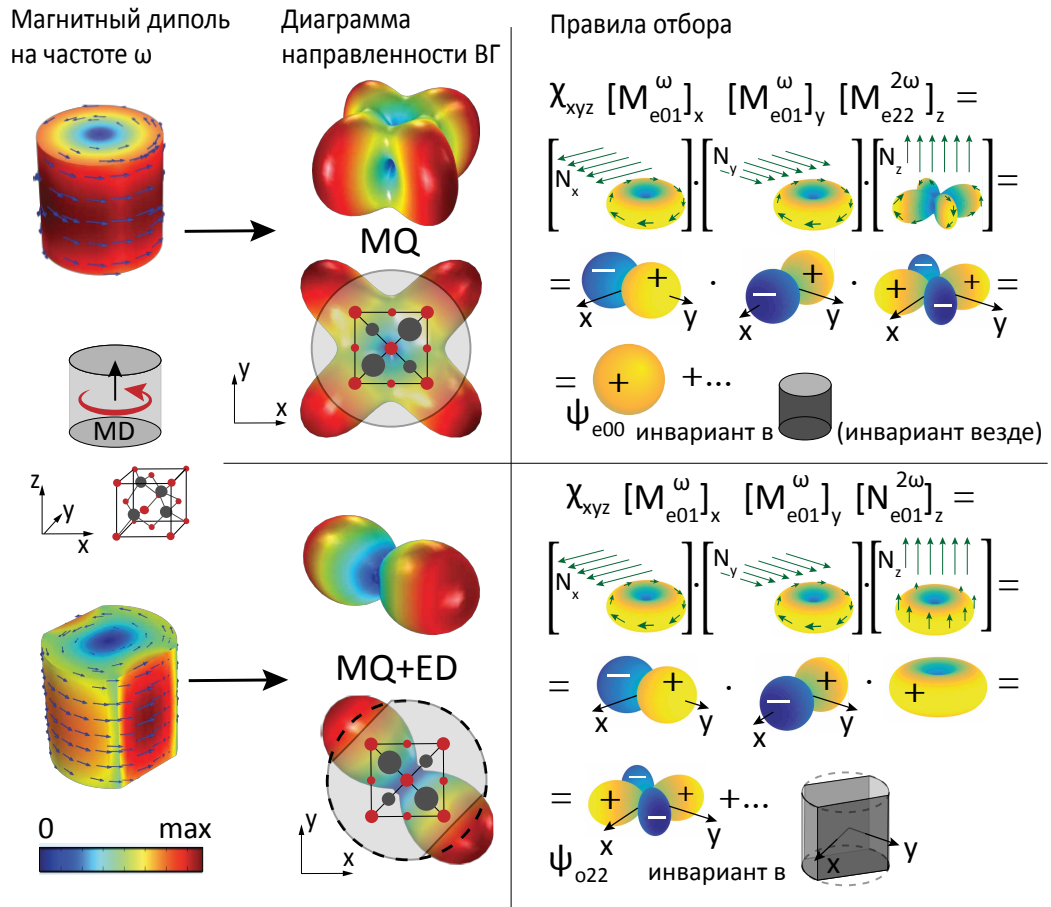


Рисунок 14 — Radiation patterns of the second harmonic generated by the magnetic dipole (MD) at the fundamental frequency for a gallium arsenide cylinder (top left), and a cylinder truncated laterally along the $x = y$ plane (bottom left). For the cylinder, the main mode generated is the magnetic quadrupole (MQ). The truncated cylinder also generates an electric dipole (ED), which creates a radiation pattern directed along the $x = y$ line when interfering with the magnetic quadrupole. The relative position of the axes T_d -lattice is shown. The radius of the cylinder is 140 nm, the height is 280 nm, the wavelength is 1480 nm (for ω) and 740 nm (for 2ω), $\varepsilon = 12.96$. Width of the truncated cylinder is 230 nm. An illustration of the derivation of the selection rules given by the integral (16) is shown on the right. The Cartesian projections of the vector spherical harmonics $[\mathbf{N}_\alpha \cdot \mathbf{W}]$ are scalar functions with definite symmetry which give invariant functions after multiplication by each other.

nanostructures [66; 67], nonlinear phase arrays [68], and control the SH response in hybrid dimers [69].

Chapter 3 is devoted to the study of nonlinear circular dichroism in dielectric nanostructures. The main goal of this chapter is to develop a general theory of

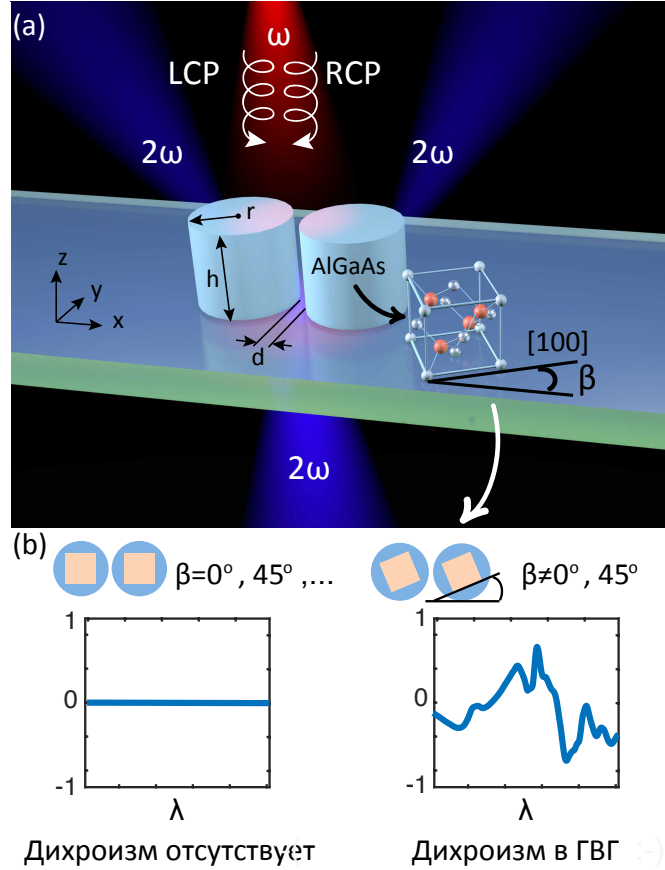


Рисунок 15 — (a) The concept of nonlinear circular dichroism in Mie-resonant nanoparticle dimers. The dimer axis is parallel to the x -axis, β — the angle between the AlGaAs crystal axis $[100]$ and the x -axis. (b) Asymmetric SHG under the irradiation by circularly polarized light is generated from a dimer with an arbitrarily oriented crystal lattice. For other orientations, such as $[100]||x$ and $[110]||x$, the nonlinear circular dichroism disappears.

nonlinear circular dichroism in dielectric particles without chiral geometry and to identify the lattice and structure symmetries at which circular dichroism of the second harmonic is observed. A detailed theoretical consideration is carried out using the example of a dimer symmetry structure C_{2v} irradiated by a normally incident circularly polarized plane wave (Fig. 7(a)). The dimer consists of two gallium arsenide cylinders with a height $h = 635$ nm and a radius $r = 475$ nm, on a three-layer substrate consisting of a top layer of SiO_2 350 nm thick, a 300 nm

thick ITO (indium tin oxide) layer and glass. This choice of size and substrate is determined by experimental geometry, and has no effect on the possibility of circular dichroism. Using symmetry analysis and subsequent numerical simulations, it is predicted that significant circular dichroism can occur if the dimer axis is oriented at the β angle to the dielectric crystal lattice (see Fig. 7(b)). We explain this effect using the dyadic Green's function formalism and by considering the symmetries and phases of the modes excited at the first and second harmonics.

We first analyze the absence of nonlinear circular dichroism in the single cylinder, and explain the symmetry of the second harmonic radiation pattern, and show that it is explained by the interference of two or more modes with different m numbers. Then a general expression for the nonlinear polarization is obtained. In the general case of a symmetry structure C_{nv} or D_{nh} of gallium arsenide, oriented so that $[001]||z$ and the angle between the axis $[100]$ and the axis x is β , the polarization is written as follows

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{2\omega}(r, \varphi, z) \propto & \left(\mathbf{P}_0^{2\omega}(r, z) + \sum_{z \neq 0} \mathbf{P}_{0z}^{2\omega}(r, z) e^{inz\varphi} \right) e^{\pm 2i\beta} + \\ & + \left(\mathbf{P}_4^{2\omega}(r, z) e^{\pm 4i\varphi} + \sum_{z \neq 0} \mathbf{P}_{4z}^{2\omega}(r, z) e^{\pm 4i\varphi + inz\varphi} \right) e^{\mp 2i\beta}, \end{aligned} \quad (21)$$

where z in the exponent is an integer. The sums are due to the fact that in the process of generation of the second harmonic the law of conservation of the momentum projection is fulfilled, which follows from the multipole selection rules. Because of the low symmetry of the particle, an additional momentum multiple of \mathbf{n} — the number of angles of a regular polygon at the base of a prism or pyramid. In addition, an additional momentum is added due to the low symmetry of the lattice, and in the case of gallium arsenide is ± 2 , so in this case there are two terms in the polarization, and the difference between the moments added by the lattice is $\Delta m = 4$. It has been shown that circular dichroism is possible only when the difference of moments added by the lattice Δm coincides with one of the moments added due to the low symmetry of the particle $z\mathbf{n}$. In such a case both terms in the polarization excite modes of the same symmetry but with different phases depending on β , and destructive or constructive interference of these modes leads to nonlinear circular dichroism. In addition, it has been shown that nonlinear circular dichroism in gallium arsenide

occurs at the following β angles:

$$\beta = \frac{\pi z}{4}, \quad (22)$$

where the denominator is $\Delta m = z\mathbf{n}$. For gallium arsenide, circular dichroism is possible in particles and nanostructures for which $\mathbf{n} = 1, 2, 4$. For the case $\mathbf{n} = 2$ (dimer structure), it has been investigated in detail and the theoretical results have been confirmed by numerical simulations and experiment.

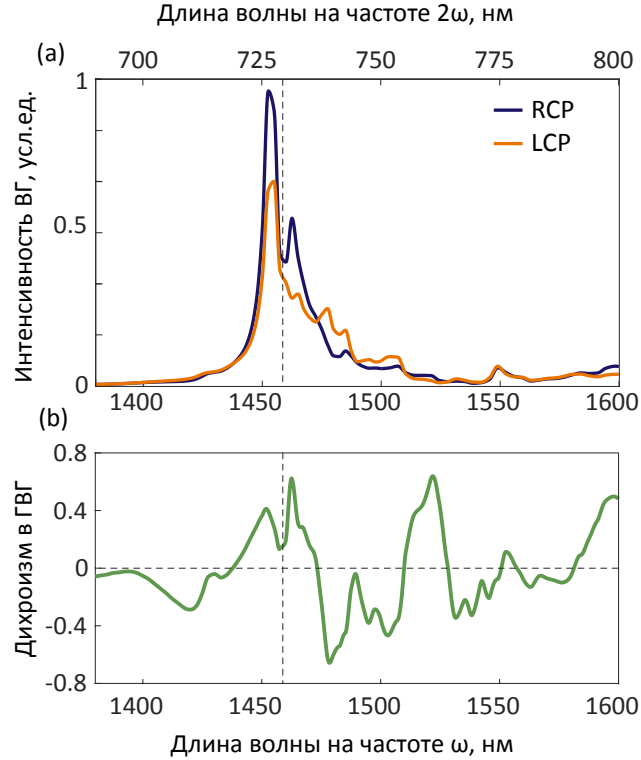


Рисунок 16 — Numerical calculation of (a) SH intensities for the right ($I_{\text{RCP}}^{2\omega}$) and left ($I_{\text{LCP}}^{2\omega}$) circularly polarized wave. (b) Nonlinear circular dichroism in dimer [70;

$$71] \text{ introduced as SH-CD} = 2(I_{\text{RCP}}^{2\omega} - I_{\text{LCP}}^{2\omega})(I_{\text{RCP}}^{2\omega} + I_{\text{LCP}}^{2\omega})^{-1}$$

Figure 16 shows the simulation results of the second harmonic signal when the dimer nanostructure is irradiated by the left and right circular polarization, as well as the nonlinear circular dichroism for $\beta = \pi/8$.

Note that local maxima of circular dichroism are observed in the vicinity of resonances. This is due to the fact that the phases between modes change rapidly, and therefore the constructive or destructive interference reaches maximum values in this area. In the general case, however, the proximity of frequencies to resonance is not necessary to observe significant nonlinear circular dichroism. The theoretical

results obtained were confirmed by the experimental measurements of the co-authors and published in [72].

To summarize, we have carried out a systematic study of SHG in a dimer composed of two nanoparticles based on III-V group semiconductors. It was shown that the nonlinear signal in such dimers exhibits circular dichroism. It has been shown that this effect is due to the multipole response of the Mie-resonant nanoparticles, and the symmetry of the modes excited at the first and second harmonics. We present a simple formula for determining whether nonlinear circular dichroism can be observed in a nanostructure, as well as an expression for the angles of relative rotation of the lattice and structure at which dichroism is not observed.

The conclusion contains the main results of the work.

1. Symmetry and multipole classification of modes of nanoparticles of different shapes has been performed
2. It is shown that bound states in the continuum can arise in structures of any symmetry due to the the interaction of modes transformed by the same irreducible representations.
3. Symmetry and multipole classification of modes in a two-dimensional metasurface with a square lattice consisting of spheres is performed.
4. The expression for the lattice sum of multipoles is obtained and the relationship between the multipole composition of the fields radiated by a single cell and the total field from the metasurface is shown.
5. An analytical solution for the second harmonic generation from a spherical nanoparticle is found, an expression for the overlap integral of vector spherical harmonics at the fundamental and doubled frequencies is obtained.
6. The selection rules for multipole generation of the second harmonic in a spherical nanoparticle are obtained, allowing to determine which multipoles are generated at the doubled frequency, while the multipoles at the fundamental frequency are known. We obtained both simplified rules that take into account only the symmetry of individual terms of the nonlinearity tensor, and more strict rules that take into account the symmetry of the tensor as a whole.
7. Selection rules for the second harmonic generation for nanoparticles of arbitrary achiral shape and arbitrary lattice symmetry are obtained.

8. It is shown that the selection rules are also applicable to the process of spontaneous parametric down-conversion, and can be easily extended to the generation of high order harmonics.
9. It is shown that a minor symmetry violation of the nanoparticle can significantly affect the second harmonic radiation pattern
10. It is shown that a nonlinear circular dichroism arises in a dimer nanostructure of two AlGaAs nanocylinders despite the achiral geometry of the structure. This dichroism occurs when the crystal lattice is oriented such that $[001]||z$ and rotated about the dimer axis by an arbitrary angle not a multiple of 45° .

This research was supported by Priority 2030 Federal Academic Leadership Program.

Publications.

Key results of research are described in 9 publications. Among them 9 is published in a journal indexed by Scopus.

Publications in international journals indexed by Scopus:

1. Second-harmonic generation in Mie-resonant dielectric nanoparticles made of noncentrosymmetric materials / K. Frizyuk [и др.] // Phys. Rev. B. — 2019. — T. 99, № 7. — С. 075425. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.075425>.
2. *Frizyuk K.* Second-harmonic generation in dielectric nanoparticles with different symmetries // J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB. — 2019. — T. 36, № 8. — F32–F37. — URL: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.36.000F32>.
3. Nonlinear Circular Dichroism in Mie-Resonant Nanoparticle Dimers / K. Frizyuk [и др.] // Nano Lett. — 2021. — T. 21, № 10. — С. 4381–4387. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01025>.
4. *Gladyshev S., Frizyuk K., Bogdanov A.* Symmetry analysis and multipole classification of eigenmodes in electromagnetic resonators for engineering their

- optical properties // Phys. Rev. B. — 2020. — Т. 102, № 7. — С. 075103. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.075103>.
5. Multipolar origin of bound states in the continuum / Z. Sadrieva [и др.] // Phys. Rev. B. — 2019. — Т. 100, № 11. — С. 115303. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.115303>.
 6. Directional emission of down-converted photons from a dielectric nanoresonator / A. Nikolaeva [и др.] // Phys. Rev. A. — 2021. — Т. 103, № 4. — С. 043703. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.103.043703>.
 7. Thermo-optical reshaping of second-harmonic emission from dimer all-dielectric nanoresonators / O. Pashina [и др.] // Opt. Lett. — 2022. — Т. 47, № 8. — С. 1992—1995. — URL: <https://doi.org/10.1364/OL.444348>.
 8. Engineering of the Second-Harmonic Emission Directionality with III–V Semiconductor Rod Nanoantennas / G. Saerens [и др.] // Laser Photonics Rev. — 2020. — Т. 14, № 9. — С. 2000028. — URL: <https://doi.org/10.1002/lpor.202000028>.
 9. Reshaping the Second-Order Polar Response of Hybrid Metal–Dielectric Nanodimers / C. Renaut [и др.] // Nano Lett. — 2019. — Т. 19, № 2. — С. 877—884. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04089>.

Введение

Изучение резонансных откликов наночастиц имеет большое значение как для прикладных, так и для фундаментальных исследований, развивающих метаматериалы [1–4], наноантенны [5–7] различные оптико-механические системы [8; 9], топологические изоляторы [10–13]. В связи с этим, важную роль играет детальное понимание свойств линейного и нелинейного рассеяния отдельных наночастиц. Обычно эти задачи решаются с помощью точного численного моделирования, в то время как аналитические решения могут быть получены только для ограниченного числа геометрий резонаторов. Рассеяние плоской волны на сфере произвольного размера [14; 15] впервые было рассмотрено более 100 лет назад Клебшем [16] и Лоренцем [17] для упругих волн, а в электромагнитной теории хорошо известно как рассеяние Ми [18]. Однако для несферических форм конечных резонаторов, несмотря на возможность численного решения, детальное понимание структуры собственных мод и их классификации не существовало.

Генерация второй гармоники [19; 20] является важным нелинейным эффектом удвоения частоты, в том числе для биологических применений. Поскольку на наномасштабах эффекты фазового синхронизма отсутствуют, резонансный отклик является одним из основных путей повышения эффективности генерации нелинейных сигналов. Именно поэтому оптическую нелинейность на наномасштабе обычно связывают с усилением электрических полей в металлических наноструктурах за счет плазмонного резонанса [21; 22]. Несмотря на значительный прогресс в этой области [23], существуют фундаментальные недостатки, которые ограничивают эффективность нелинейной генерации с помощью металлических структур. Помимо очевидной проблемы высоких омических потерь, типичные металлы имеют кубическую решетку с симметрией к центру инверсии, которая ограничивает нелинейные эффекты второго порядка, такие как генерация второй гармоники (ГВГ) [24; 73–75]. Она может наблюдаться только за счет поверхностных эффектов или неоднородности поля в основной массе наночастиц [23; 25], которые относительно слабы. Сравнительно недавно начала активно развиваться область нанофотоники на основе высокоиндексных диэлектрических наночастиц [26; 76–78]. Наноструктуры на основе диэлектрических и полупроводниковых материалов лишены омических потерь

в определенных спектральных диапазонах, а также могут обладать ненулевым объемным тензором восприимчивости второго порядка. Возбуждение резонансов Ми в таких наночастицах и наноструктурах открывает новые возможности для нелинейной оптики [27; 28], и позволяет достичь рекордно высокой эффективности нелинейного преобразования [29–35].

Несмотря на интенсивное экспериментальное изучение ГВГ в наноструктурах с Ми-резонансом, детальная теория излучения второй гармоники в наночастицах с ненулевым объемным тензором нелинейности второго порядка $\hat{\chi}^{(2)}$ еще не была предложена. Важные работы, связанные с генерацией ГВГ, были посвящены поверхностным и объемным эффектам в наночастицах с центросимметричной кристаллической решеткой: в наночастицах благородных металлов [36], включая эффекты формы [37], и в Ми-резонансных наночастицах кремния [38; 39].

Целью данной работы является детальное изучение нелинейных эффектов второго порядка в наноструктурах, разработка теории генерации второй гармоники от наночастиц из материалов, обладающих объемной нелинейностью, таких как GaAs, BaTiO₃, определяемой нецентросимметричной кристаллической структурой. Эти материалы активно используются для нелинейной полностью диэлектрической нанофотоники [29; 31; 40–42]. Детальное изучение второй гармоники требует полного понимания модового состава наноструктур, а также свойств линейного рассеяния. Именно линейным свойствам, симметричному анализу собственных мод наночастиц и метаповерхностей, а также связанным с этим оптическим эффектам посвящена первая глава диссертации. Вторая глава посвящена аналитической теории генерации второй гармоники и правилам отбора для мультипольной генерации второй гармоники в сферических частицах, а также развитию этого подхода для наночастиц произвольной геометрии и олигомеров наночастиц [79; 80]. Ранее эти правила были известны только для наночастиц сферической [36] и произвольной формы [37] из центросимметричных материалов. Используются методы мультипольной электродинамики, обеспечивающие прозрачную интерпретацию измеряемых характеристик дальнего поля, таких как эффективность излучения и диаграммы направленности излучения [27; 39]. Третья глава посвящена нелинейному циркулярному дихроизму. Оказывается, благодаря низкой симметрии кристаллической решетки, становится возможным наблюдение циркулярного дихроизма даже от симметричных структур, в которых линейный дихроизм

не наблюдается, таких как димеры наночастиц. Несмотря на кажущуюся простоту эффекта, детальное теоретическое рассмотрение причин возникновения дихроизма является довольно сложным, но разработанный метод применим к структурам и кристаллическим решеткам произвольной симметрии, а также получена простая формула, показывающая, как именно выполняется закон сохранения проекции момента, и как он влияет на существование нелинейного циркулярного дихроизма в произвольных нехиральных наноструктурах.

Глава 1. Симметричные свойства собственных мод диэлектрических наночастиц и наноструктур

Для дальнейшего анализа нелинейных эффектов и получения правил отбора необходимо понимать симметрию и мультипольный состав собственных мод наночастиц и наноструктур. В этой главе с помощью теоретико-групповых методов будет проведена классификация собственных мод, а также рассмотрено, как влияет симметрия на линейные оптические свойства структур, в том числе спектры рассеяния и связанные и квази-связанные состояния в континууме.

1.1 Основные понятия теории групп и представлений

В этом разделе будут введены основные понятия из теории групп, а именно, представление, неприводимое представление, базис представления, а также дана формулировка теоремы Вигнера.

Группа \mathbf{G} — множество с заданной на нем бинарной операцией, обладающее такими свойствами, как ассоциативность и наличие нейтрального и обратного элементов. Здесь мы будем сосредоточены на группах симметрии (например, резонатора или метаповерхности), то есть элементами группы (g) являются операции поворотов, отражений или трансляций, переводящие систему саму в себя, а бинарная операция — последовательное применение этих операций [81]. Представление группы — гомоморфизм D заданной группы в группу невырожденных линейных преобразований векторного пространства $GL(\mathbb{V})$.

$$D: \mathbf{G} \rightarrow GL(\mathbb{V}) \quad (1.1)$$

Матричным представлением называется набор матриц $D(g)$, которые ставятся в соответствие каждому элементу группы g и удовлетворяют таблице умножения $D(g_1g_2) = D(g_1)D(g_2)$ [82; 83]. В дальнейшем матричные представления мы также будем называть просто представлениями. Представление называется неприводимым, если в пространстве \mathbb{V} нет нетривиальных инвариантных подпространств. Иными словами, любое представление размерности n можно

свести сменой базиса к блочно-диагональному виду, состоящему из минимальных блоков, которые и являются неприводимыми представлениями группы. При этом матрицы, соответствующие всем элементам группы, приводятся к такому виду одновременно с помощью одной и той же смены базиса. Матрицы представления $D(g)$ действуют на базис представления, в нашем случае базисом будет являться некий набор функций $\psi_j(\mathbf{r})$. Действие элемента группы g на базисную функцию $\psi_i(\mathbf{r})$ представления D записывается следующим образом:

$$\psi_i(g^{-1}\mathbf{r}) = \sum_j D_{ji}(g)\psi_j(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

Таким образом, операция симметрии переводит базисную функцию в линейную комбинацию других базисных функций этого представления. Рассмотрим в качестве примера группу вращений сферы $SO(3)$. Это непрерывная группа, а элементами группы являются все возможные повороты сферы. Неприводимые представления нумеруются числом ℓ , размерность представления D_ℓ равна $2\ell + 1$. Базисными функциями представлений являются, например, сферические функции $Y_{\ell m}$ [62]. Это означает, что повернутая на произвольный угол сферическая функция может быть выражена через линейную комбинацию сферических функций с тем же ℓ [84].

Важнейшей теоремой для получения дальнейших результатов является теорема Вигнера [44–46]: если задача на собственные значения

$$\mathcal{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

является инвариантной по отношению к преобразованиям симметрии группы, то собственные функции преобразуются по неприводимым представлениям этой группы. Таким образом, если наноструктура обладает какой-либо симметрией, то собственные моды будут преобразовываться по неприводимым представлениям группы симметрии структуры. Следствие теоремы Вигнера: степень вырождения собственной моды равна размерности соответствующего неприводимого представления.

В оптике возникает обобщенная задача на собственные значения:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

В данной работе речь идет, в основном, о диэлектрических наноструктурах. Собственные моды таких резонаторов (решения уравнения с граничными

условиями Зоммерфельда) называются квази-нормальными модами, встречаются также названия резонансные состояния и утекающие моды [85—89]. Такие моды могут быть разложены по собственным модам сферических резонаторов [90—92]. При этом, угловая часть мод сферических резонаторов описывается векторными сферическими гармониками. В этой работе мы не будем касаться вопросов сходимости такого разложения, например, вблизи границ частицы [93], имея в виду то, что чаще всего исследователей интересует мультипольный состав именно дальнего поля, а значит, разложение угловой части дальнего поля по векторным сферическим гармоникам. Для того, чтобы произвести мультипольную классификацию, необходимо знать симметричные свойства векторных сферических гармоник, которые будут описаны в следующем разделе.

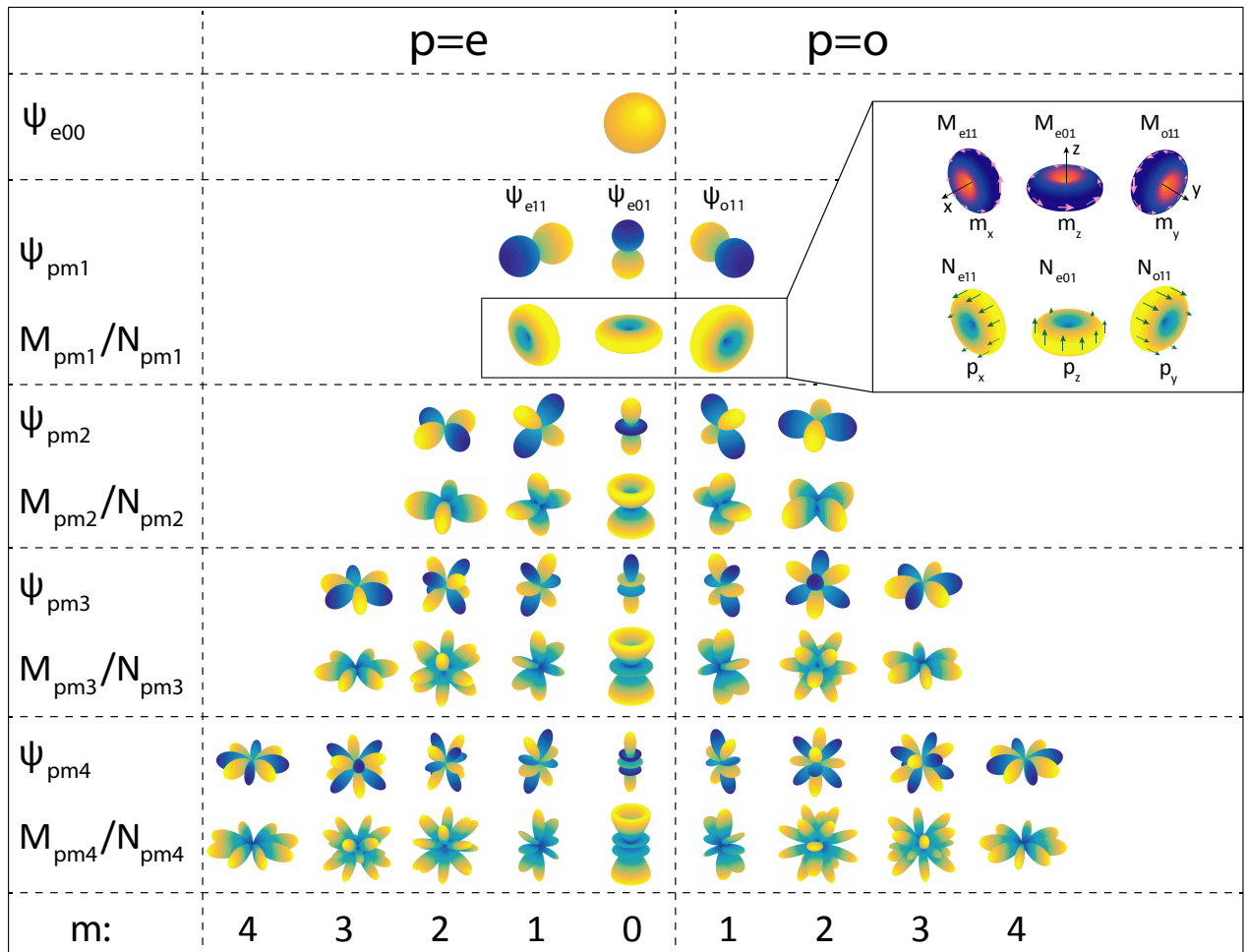


Рисунок 1.1 — Скалярные и векторные сферические гармоники (на вставке продемонстрировано отличие поляризации магнитных и электрических векторных сферических гармоник для диполей)

Симметричные свойства векторных сферических гармоник Прежде чем ввести векторные гармоники, необходимо ввести соответствующие скаляр-

ные вещественные гармоники. Они определяются следующим образом:

$$\psi_{emn}(kr) = z_n(kr)P_n^m(\cos \theta) \cos m\varphi, \quad (1.5)$$

$$\psi_{omn}(kr) = z_n(kr)P_n^m(\cos \theta) \sin m\varphi. \quad (1.6)$$

Заметим, что они не нормированы, но все равно могут быть представлены как линейные комбинации комплексных сферических функций. Здесь функции $z_n(kr)$ могут заменяться сферическими функциями Бесселя любого типа, а $P_n^m(\cos \theta)$ — присоединенные полиномы Лежандра.

В рамках диссертации мы будем рассматривать вещественные сферические гармоники, введенные в [43; 94]. Векторные сферические гармоники (Рис. 1.1) определяются следующим образом, и записываются в сферической системе координат:

$$\mathbf{M}_{e_{mn}} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{e_{mn}}), \quad (1.7)$$

$$\mathbf{N}_{o_{mn}} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{o_{mn}}}{k}, \quad (1.8)$$

$$\mathbf{L}_{o_{mn}} = \nabla \psi_{o_{mn}}, \quad (1.9)$$

где индекс n связан с полным угловым моментом, а m — с проекцией момента [95]. k — волновой вектор для рассматриваемой частоты. Функции $\mathbf{M}_{e_{mn}}$ называются магнитными гармониками, а $\mathbf{N}_{o_{mn}}$ — электрическими. Индексы e (even) и o (odd) отвечают за четность при преобразовании азимутального угла $\varphi \rightarrow -\varphi$ для электрических гармоник и скалярных функций $\psi_{emn}(kr)$. Для магнитных гармоник четности противоположны. Заметим, что вещественные сферические гармоники являются линейными комбинациями комплексных сферических гармоник с числами $\pm m$, для которых этот индекс уже действительно является проекцией момента.

Любое отражение может быть представлено в качестве комбинации поворота и инверсии, поэтому нет нужды отдельно их рассматривать. Для начала рассмотрим, как преобразуются скалярные функции [62]:

$$\psi_{pmn}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}) = \sum_{m',p'} \psi_{p'm'n}(\mathbf{r}) S_{p'pm'm}^n(\hat{R}). \quad (1.10)$$

Здесь $S_{p'pm'm}^n(\hat{R})$ — матрицы, которые могут быть получены исходя из известных преобразований комплексных сферических функций [96]. Они являются

Рисунок 1.2 — (а) Пример преобразования вращения скалярной сферической функции ψ_{e02} . Произвольно повернутая функция может быть представлена как линейная комбинация сферических функций ψ_{e_m2} , а функция, повернутая вокруг оси y — как линейная комбинация функций с той же четностью ψ_{e_m2} . (b), (c) Вращение электрической \mathbf{N}_{e02} и магнитной \mathbf{M}_{e02} векторных сферических гармоник описывается аналогичным правилом, а повернутые векторные сферические гармоники представляются как комбинация функций \mathbf{W}_{e_m2} с теми же коэффициентами, что и скалярные.

линейными комбинациями D-матриц Вигнера [44], и \hat{R} — матрица поворота радиус вектора. Заметим, что функции с одним и тем же n преобразуются друг через друга, а радиальные части $z_n(kr)$ не преобразуются при вращениях и отражениях сферы. Это соответствует тому, что функции являются базисными для неприводимых представлений размерности $2n + 1$ группы вращений сферы.

При инверсии скалярные функции преобразуются следующим образом:

$$\psi_{pmn}(-\mathbf{r}) = (-1)^n \psi_{pmn}(\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

Можно показать, что при поворотах векторные сферические гармоники ведут себя так же, как и соответствующие скалярные функции с теми же индексами [59; 60], как проиллюстрировано на Рис. 1.2. Однако для векторных функций вращения уже не могут быть записаны формально так же просто как и для скалярных, поскольку для поворота векторной функции нам необходимо поворачивать как значение функции, так и направление векторного поля. В общем виде поворот векторной функции $\mathbf{W}(\mathbf{r})$ записывается как [84].

$$\tilde{\mathbf{W}}(\mathbf{r}) = \hat{R} \cdot \mathbf{W}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

Можно написать правила поворота для каждой проекции электрических и магнитных гармоник:

$$N_{x,pmn}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r})\hat{R}^{-1}\mathbf{e}_x + N_{y,pmn}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r})\hat{R}^{-1}\mathbf{e}_y + N_{z,pmn}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r})\hat{R}^{-1}\mathbf{e}_z = \sum_{m',p'} S_{p'pm'm}^n(\hat{R})\mathbf{N}_{p'm'n}(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

$$M_{x,pmn}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r})\hat{R}^{-1}\mathbf{e}_x + M_{y,pmn}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r})\hat{R}^{-1}\mathbf{e}_y + M_{z,pmn}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r})\hat{R}^{-1}\mathbf{e}_z = \sum_{m',p'} S_{p'pm'm}^n(\hat{R})\mathbf{M}_{p'm'n}(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

Матрицы $S_{p'pm'm}^l(\hat{R})$ будут те же, что и для скалярных функций. Поведение при поворотах функций ψ_{pmn} , \mathbf{N}_{pmn} , и \mathbf{M}_{pmn} является одинаковым, что проиллюстрировано на Рис. 1.2.

Однако при инверсии поведение электрических и магнитных векторных сферических гармониках является противоположным. Действительно, электрические гармоники при инверсии и, соответственно, отражениях ведут себя так же, как и скалярные функции (и как линейные комбинации компонент бесследовых симметричных тензоров ранга n):

$$\begin{aligned} -N_{x,pmn}(-\mathbf{r})\mathbf{e}_x - N_{y,pmn}(-\mathbf{r})\mathbf{e}_y - N_{z,pmn}(-\mathbf{r})\mathbf{e}_z = \\ = -\mathbf{N}_{pmn}(-\mathbf{r}) = (-1)^n\mathbf{N}_{pmn}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.15)$$

Магнитные гармоники преобразуются следующим образом (как псевдотензоры):

$$\begin{aligned} -M_{x,pmn}(-\mathbf{r})\mathbf{e}_x - M_{y,pmn}(-\mathbf{r})\mathbf{e}_y - M_{z,pmn}(-\mathbf{r})\mathbf{e}_z = \\ = -\mathbf{M}_{pmn}(-\mathbf{r}) = (-1)^{n+1}\mathbf{M}_{pmn}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.16)$$

Например, электрические диполи нечетные при инверсии, магнитные диполи — четные, электрические квадрупольные — четные, магнитные диполи — нечетные и так далее.

1.1.1 Мультипольное разложение собственных мод резонатора

Для начала рассмотрим сферический резонатор. Как уже было сказано выше, и скалярные, и векторные сферические гармоники являются базисными































 C_{3v} irrep	 D_{3h} irrep	Мультиполи	
		Электрические	Магнитные
A_1	A_1'	 N_{e02}  N_{e04}  N_{e33} +...	мультиполи с $n > 3$
	A_2''	 N_{e01}  N_{e03} +...	 M_{o33} +...
A_2	A_2'	 N_{o33} +...	 M_{e01}  M_{e03} +...
	A_1''	мультиполи с $n > 3$	 M_{e02}  M_{e04}  M_{e33} +...
E	E'	 N_{o11}  N_{o22} +...	 M_{e12}  M_{e23} +...
		 N_{e11}  N_{e22} +...	 M_{o12}  M_{o23} +...
	E''	 N_{o12}  N_{o23} +...	 M_{e11}  M_{e22} +...
		 N_{e12}  N_{e23} +...	 M_{o11}  M_{o22} +...

Рисунок 1.3 — Классификация и мультипольные составы мод группы симметрии пирамиды и призмы. Приведены мультиполи с $n \leq 3$, то есть до октуполей. Двукратно-вырожденные моды условно разделены (выделен ортогональный базис), однако такое разделение верно только в случае, когда плоскость $y = 0$ является плоскостью симметрии призмы.

функциями группы вращения сферы. По теореме Вигнера, каждой собственной моде соответствует одна векторная сферическая гармоника (с точностью до выбора линейной комбинации вырожденных мод), при этом моды, которым соответствуют электрические(магнитные) гармоники с одинаковым числом n являются вырожденными и преобразуются друг через друга при поворотах. Это подтверждается результатами рассеяния плоской волны на сфере: каждому мультиполю соответствует резонансный пик [43; 97]. При этом, если плоская волна поляризована вдоль оси x и падает вдоль оси z , возбуждаются только мультиполи с числом $m = 1$, однако при произвольном направлении падающей волны будут возбуждаться все возможные мультиполи [57], когда как общий вид сечения рассеяния, очевидно, не изменится. Это косвенно иллюстрирует то, что при поворотах мультиполи преобразуются друг через друга.

Пользуясь теоремой Вигнера, попробуем рассмотреть несферические резонаторы, но обладающие какой-то симметрией. Неприводимые представления конечных групп известны из литературы [82; 83; 98; 99].

Рассмотрим для примера наночастицы с симметрией треугольной пирамиды C_{3v} и треугольной призмы D_{3h} (Рис. 1.3) с равносторонним треугольником в основании. Заметим, что результаты классификации мод и их мультипольный состав не зависят от формы частицы, играет роль только симметрия. Форма частицы влияет только на относительный вклад мультиполей в те или иные моды, а также на частоты собственных мод.

Группа пирамиды C_{3v} состоит из 6 элементов: единичный элемент, повороты на 120° и 240° , а также отражения в трех вертикальных плоскостях, проходящих через вершину треугольника в основании пирамиды и середину противоположной стороны. Для неприводимых представлений мы используем обозначения Малликена [100]. Как известно из многочисленной литературы, у этой группы три неприводимых представления, A_1 , A_2 и E . По представлению A_1 преобразуются функции, которые остаются инвариантными при всех преобразованиях группы C_{3v} . A_2 соответствует функциям, которые инвариантны при поворотах, однако являются нечетными при отражениях, то есть при отражении в плоскости переходят в себя же с противоположным знаком. Представление E является двукратно вырожденным, и при поворотах и отражениях функции, преобразующиеся по этому представлению переходят в линейные комбинации друг друга. Всегда можно выбрать базис двух функций, одна из которых преобразуется как $f(\mathbf{r}) = x$ и вторая как $f(\mathbf{r}) = y$, при условии что высота пирамиды ориентирована вдоль z . Таким образом, в таких частицах есть всего три типа мод, при этом моды третьего типа являются двукратно вырожденными.

Собственные моды конечного резонатора можно разложить по квази-нормальным собственным модам сферы, также это называется разложением по резонансным состояниям [88–90]. Однако понять, какие именно моды сферы (мультиполи) входят в разложение, можно не прибегая к численным расчетам. Очевидно, что в моду могут входить только такие мультиполи либо комбинации мультиполей, которые преобразуются по тем же самым неприводимым представлениям. Оказывается, что базис векторных сферических гармоник оказывается очень удобным, и для большинства простых форм частиц каждый мультиполь преобразуется только по какому-то одному неприводимому представлению, и нам нет нужды составлять линейные комбинации. Понять, как именно ведут себя мультиполи в конечной группе довольно легко, поскольку известно, как они преобразуются при всех преобразованиях группы сферы. В нетривиальных случаях всегда можно рассмотреть соответствующую

щие конкретным углам D-матрицы Вигнера. Однако как правило оказывается достаточным визуальный анализ диаграмм направленности векторных сферических гармоник с учетом поляризации. Облегчить задачу может тот факт, что электрические гармоники вообще преобразуются как скалярные вещественные сферические функции, а магнитные обладают противоположной четностью при отражениях и инверсии, а значит можно просто проанализировать как преобразуются скалярные функции и вносить соответствующие изменения для магнитных гармоник. По каким представлениям преобразуются скалярные гармоники известно также из литературы [84; 101; 102]. В результате, в моду A_1 треугольной пирамиды входят гармоники, которые никак не преобразуются при преобразованиях пирамиды. Можно заметить, что при поворотах на 120° и 240° не преобразуются такие гармоники, которые не преобразуются ни при каких поворотах вокруг вертикальной оси вообще, т.е. функции с $m = 0$, а также те, у которых $m = 3, 6, 9, \dots$, то есть кратно трем. У таких гармоник число “лепестков при виде сверху” кратно трем, и они просто переходят друг в друга при поворотах. Однако также важно следить за тем, чтобы все гармоники были четные при отражениях этой группы. Заметим, что в этом случае их выбор неоднозначен, и зависит от выбора направления осей x и y относительно треугольника в основании призмы. Так, например, если плоскость $y = 0$ является плоскостью отражения призмы, то электрические гармоники с индексом $p = e$ и магнитные с $p = o$ преобразуются по A_1 (при условии инвариантности при поворотах). По представлению A_2 преобразуются гармоники с теми же числами m , однако четность их уже будет противоположна для такой ориентации призмы (электрические с $p = o$ и магнитные с $p = e$). По представлению E преобразуются все оставшиеся гармоники, а ортогональные линейные комбинации можно выбирать для них различными способами, которые, как правило, определяются удобством решения задачи при какой-то конкретной поляризации падающей волны.

Рассмотрим, что происходит при повышении симметрии резонатора от треугольной пирамиды к треугольной призме (группа D_{3h}). В этом случае добавляется горизонтальная плоскость отражения $z = 0$. Это означает, что все моды начинают делиться на четные и нечетные по отражениям к этой плоскости. Все три неприводимых представления пирамиды разделяются на пары представлений. При этом в представления A'_1, A'_2, E' входят мультиполи, четные при отражении в плоскости $z = 0$, а в представления A''_1, A''_2, E'' — нечетные. Такой

переход в дальнейшем может означать подмешивание мультиполей противоположной четности при плавном нарушении симметрии от призмы к пирамиде и быть важным для обсуждения взаимодействия мод.

В статье [50] была проведена аналогичным способом классификация мод и мультиполей для различных форм резонаторов. Интересный случай представляют собой конический ($C_{\infty v}$) и цилиндрический резонатор ($D_{\infty h}$). Это непрерывные группы, и у них счетное количество неприводимых представлений. У группы конуса одномерных представлений два, они соответствуют функциям не преобразующимся при поворотах, однако обладающими противоположными четностями при отражениях в вертикальных плоскостях. Четным функциям при отражении соответствуют электрические мультиполи с $m = 0$, нечетным — магнитные. Это достаточно уникальный случай, когда в структуре есть моды, содержащие либо только электрические, либо только магнитные мультиполи. Более того, конус не обладает центром инверсии, что позволяет задуматься в дальнейшем об обсуждении связи мультипольного состава собственных мод и эффектов электромагнитной бианизотропии. Остальные моды соответствуют двумерным неприводимым представлениям, и, по сути, нумеруются числом m . В каждую моду E_m входят как электрические, так и магнитные мультиполи W_{pmn} . При переходе от конуса к цилиндру ситуация полностью аналогична переходу от пирамиды к призме: каждое представление разделяется на два, по которым преобразуются четные и нечетные по отношению к отражению в горизонтальной плоскости функции. На Рис. 1.4 приведена мультипольная классификация мод конуса, цилиндра и призмы.

Заметим также, что хоть на рисунках и приведено конечное количество мультиполей, в каждую моду входит бесконечный ряд, и кроме того, очевидно не существует таких мультиполей, которые не входят ни в какие моды, поскольку любая векторная гармоника преобразуется по какому-то представлению, либо прямой сумме представлений точечной группы.

Нетривиальным случаем для мультипольной классификации являются такие симметрии как T_d (тетраэдр) или O_h (куб), по причине того, что появляются мультиполи, преобразующиеся по прямой сумме неприводимых представлений, и нам уже необходимо использовать специфические линейные комбинации. Конкретные коэффициенты для скалярных функций можно найти в статье [47]. Однако, в реальных оптических задачах такие симметрии встречаются редко.

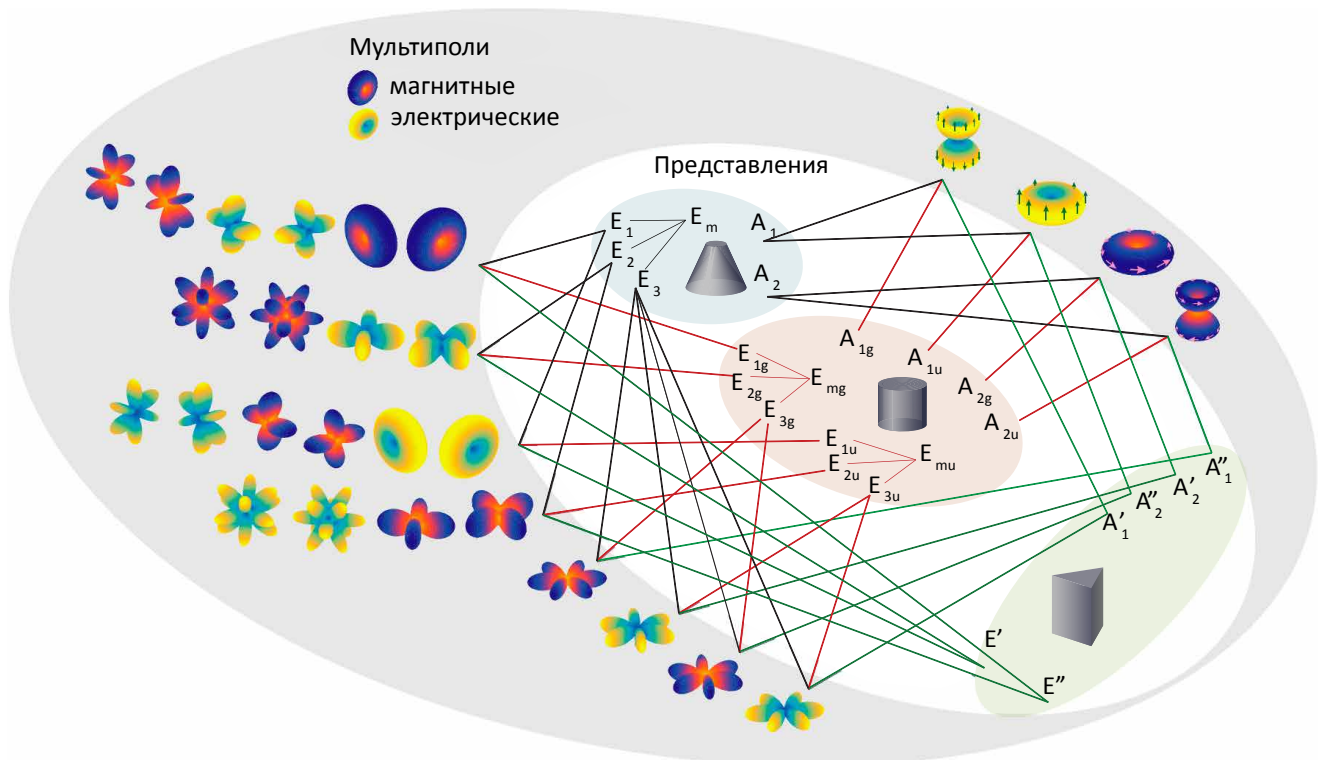


Рисунок 1.4 — Классификация и мультипольные составы мод конуса, цилиндра и призмы. Можно наблюдать, как понижение симметрии влияет на представления и мультипольный состав.

При этом, важно помнить, что хоть у конечных групп и конечное число неприводимых представлений, число собственных мод является бесконечным, а значит существует множество собственных мод каждого типа. Так, например, даже у сфер есть бесконечное количество дипольных (любых других) мод, в некоторых источниках их связывают с тороидальными моментами [48; 49].

1.2 Модовый состав и рассеянное поле

Понимание модового состава позволяет мгновенно определять состав рассеянного поля. Если мультипольный состав возбуждающего поля известен, то каждый мультиполь, входящий в падающую волну, будет возбуждать моду, содержащую этот мультиполь. А значит, что в рассеянной волне будут присутствовать все мультиполи, входящие в эту моду, а величина вклада будет определяться размером и формой частиц и длиной волны. Благодаря этому свойству можно легко определять, какие мультипольные поляризуемости будут

ненулевыми (какие мультиполи возбуждаются в рассеянной волне конкретными мультиполями из падающей волны), и управлять мультипольным составом рассеянного поля.

1.3 Симметрия собственных мод и связанные состояния в континууме в диэлектрических резонаторах

Рассмотрим, как симметричный анализ может помочь в предсказании наличия связанных состояний в континууме в наночастицах различной формы. Мы знаем, что в каждой моде часть мультипольных коэффициентов обнуляется из-за симметрии, но конкретный “вес” оставшихся мультиполей в разложении определяется формой частицы и номером моды. В мультипольном разложении какой-то моды, коэффициент перед каким-то мультиполем может оказаться нулевым, либо быть сильно подавлен для определенных параметров резонаторов. В частности, изменение геометрии резонатора с сохранением его симметрии может привести к подавлению радиационных потерь через мультипольные каналы, разрешенные симметрией. Это приводит к резкому увеличению добротности (Q-фактора) и появлению так называемой сверхвысокодобротной моды или квазисвязанного состояния в континууме (квази-ССК)[103]. Этот эффект был подробно изучен теоретически и экспериментально для цилиндрических резонаторов [104; 105]. Здесь мы показываем, что квази-ССК может наблюдаться в резонаторах нецилиндрической симметрии. В качестве примера мы рассмотрим диэлектрическую треугольную призму с правильным треугольником в основании (D_{3h}). Диэлектрическая проницаемость призмы $\epsilon = 81$. Высота призмы равна L , а длина ребра основания — a . На Рис. 1.5 показана зависимость безразмерной частоты ka от соотношения сторон a/L , где k — волновое число. Синяя и красная кривые соответствуют двум собственным модам резонатора из одного и того же несводимого представления E'' . Эти моды имеют одинаковую симметрию и мультипольный состав и могут взаимодействовать через континуум [106; 107] (заметим, что в закрытой частице с зеркальными стенками для тех же самых мод наблюдались бы пересечения мод вместо антипересечений).

Взаимодействие между этими модами проявляется в виде характерного антикроссинга на графике зависимости собственной частоты мод от геомет-

рического параметра. В результате взаимодействия Q-фактор одной моды уменьшается (синяя кривая), а для второй моды увеличивается (красная кривая). Зависимости Q-факторов от геометрического отношения L/a для этих мод показаны на Рис. 1.5(c). Видно, что Q-факторы одной из мод увеличиваются более чем на два порядка [точка В на Рис. 1.5(b)] в окрестности антикроссинга, когда a/L изменяется от 1,15 до 1,25. Это наглядно демонстрирует появление квази-ССК в нецилиндрических резонаторах. Распределение амплитуды электрического поля для высокочастотной моды для различных значений геометрического отношения показано на Рис. 1.5(b). Видно, что для отношения $a/L = 1,25$, когда Q-фактор становится максимальным, распределение поля становится более симметричным. Это косвенно указывает на подавление рассеяния через основной мультипольный (в данном случае, дипольный) канал. Чтобы доказать, что увеличение Q-фактора является результатом подавления рассеяния через главный мультипольный канал, мы проанализируем мультипольный состав излучаемого поля как функцию a/L призмы. Из симметричного анализа следует, что мультиполем низшего порядка, дающим вклад в рассматриваемые моды, является магнитный дипольный момент ($\mathbf{M}_{\epsilon 11}$), а следующими ненулевыми мультиполями для этих мод являются электрические ($\mathbf{N}_{\epsilon 12}$) и магнитные ($\mathbf{N}_{\epsilon 22}$) квадрупольные моменты, а также электрические ($\mathbf{N}_{\epsilon 23}$) и магнитные ($\mathbf{M}_{\epsilon 13}$) октупольные моменты. Вклад этих мультиполей в излучаемую мощность в зависимости от отношения a/L показан на Рис. 1.5(d). Расчеты проводились с использованием программного пакета COMSOL Multiphysics™ Сергеем Гладышевым. Можно видеть, что именно в точке В, где Q-фактор достигает максимального значения, магнитный дипольный момент моды подавляется и мода ведет себя как электрический квадруполь. Это также можно видно из диаграмм направленности излучения дальнего поля, показанных на Рис. 1.5(e).

Важным является то, что взаимодействовать могут только моды одинаковой симметрии, то есть, преобразующиеся по одинаковым неприводимым представлениям. Моды разной симметрии полностью ортогональны и взаимодействовать не могут, а значит на соответствующих картинках мы бы наблюдали только их кроссинги. Заметим, что благодаря пониманию того, как ведут себя неприводимые представления и мультипольный состав мод при нарушении симметрии можно управлять силой взаимодействия. Так, например, в цилиндре или призме моды являются либо четными, либо нечетными по от-

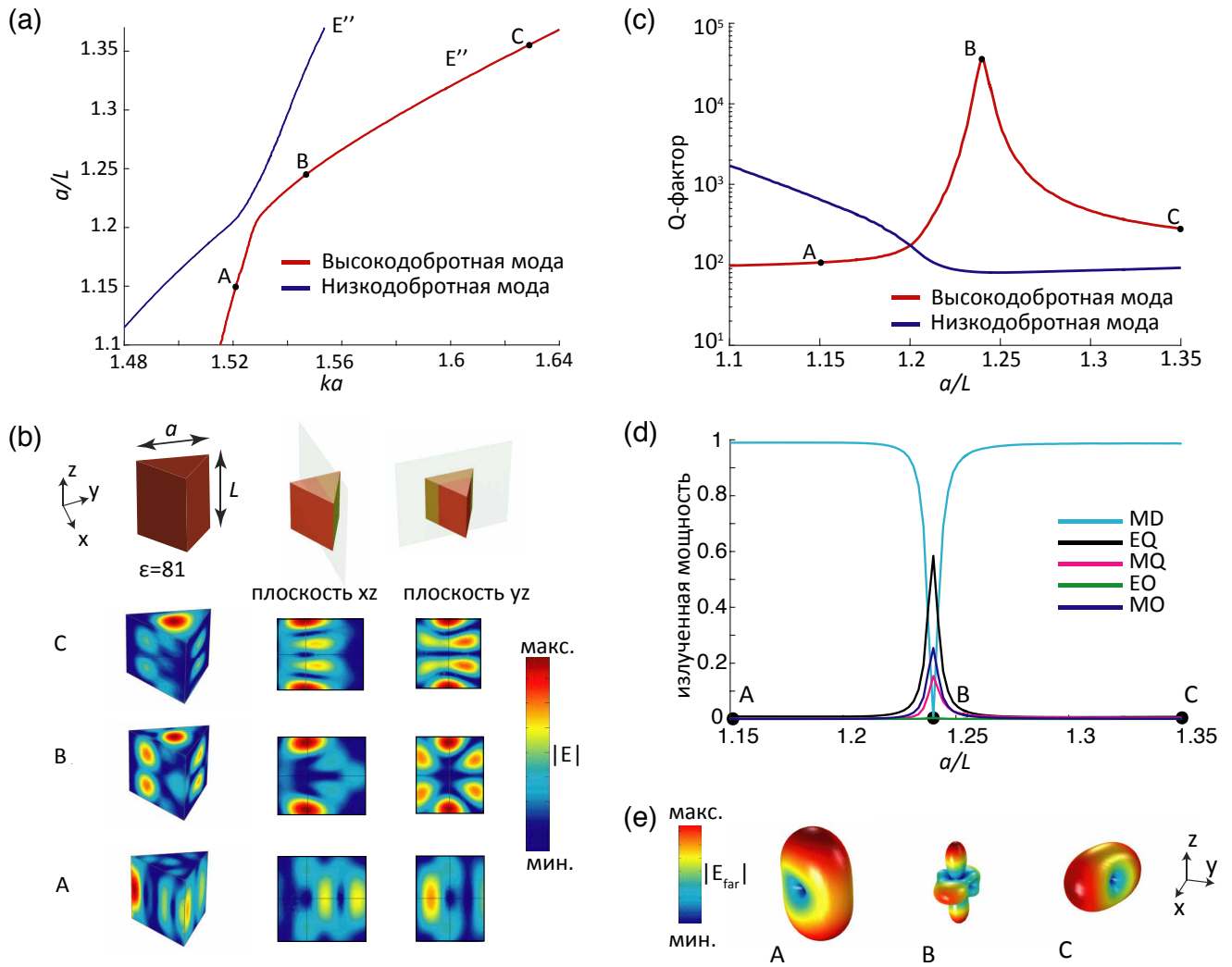


Рисунок 1.5 — (а) Сильная связь мод E'' -типа с высоким Q -фактором и низким Q -фактором в диэлектрическом треугольном резонаторе с $\epsilon = 81$ в зависимости от размера параметра ka и геометрического отношения a/L , где k , a и L — волновой вектор в вакууме, сторона треугольника в основании призмы и высота призмы, соответственно. (б) Распределение амплитуды электрического поля $|E|$ моды с высоким Q -фактором для различных соотношений сторон (точки А, В, С). (с) Эволюция Q -фактора двух взаимодействующих мод в зависимости от отношения a/L . (д) Вклад электрического и магнитного мультиполей в излучаемую мощность высокодобротной моды. (е) Картины излучения дальнего поля для различных a/L (точки А, В, С). Панель В соответствует высокодобротному режиму. Численное моделирование, поиск антипересечения, и построение графиков было проведено Сергеем Гладышевым

ношению к отражению к горизонтальной плоскости, они разные по симметрии, и поэтому никак не взаимодействуют. Если мы при каких-то геометрических параметрах наблюдаем кроссинг таких мод, то мы можем превратить этот кроссинг в антикроссинг, включив взаимодействие, а именно, плавно нарушая симметрию частицы, например, “подтачивая” цилиндр с боков, превращая симметрию $D_{\infty h}$ в $C_{\infty v}$. При этом сила взаимодействия полностью регулируется отличием полученного усеченного конуса от цилиндра, то есть $\Delta\epsilon$. Это открывает простор для наблюдения многих различных эффектов, связанных с силой взаимодействия мод, таких как, например, исключительные точки (exceptional points)[108].

1.4 Мультипольная классификация мод в метаповерхностях

До этого мы рассматривали одиночные наночастицы, однако методы симметричного и мультипольного анализа применимы также к ансамблям наночастиц, а также к периодическим структурам. В этом разделе мы рассмотрим мультипольную классификацию мод периодической структуры, проанализируем, как в рамках такого рассмотрения объясняются симметрично-защищенные и “случайные” связанные состояния в континууме, а также предскажем возникновение связанных состояний в континууме, не излучающих в конус направлений.

Мы будем рассматривать частный случай двумерной метаповерхности с квадратной решеткой из сфер (Рис. 1.6), либо любых других частиц симметрии не ниже, чем точечная симметрия решетки, но данный метод применим для любых периодических структур. Несмотря на то, что мультипольное разложение дальнего поля имеет смысл для конечных структур или частиц, для периодической структуры все еще можно провести мультипольное разложение полей каждой ячейки, и связать его с излучаемым всей метаповерхностью полем. Мы не будем рассматривать задачу рассеяния метаповерхностью, но будем анализировать только собственные моды. В работе рассматривается зависимость полей от времени в виде $e^{-i\omega t}$.

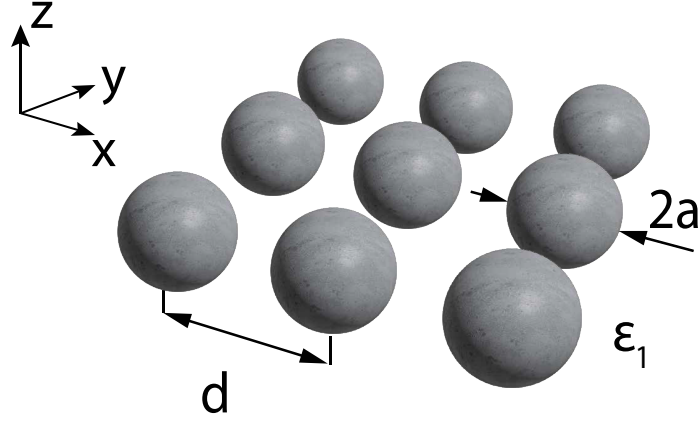


Рисунок 1.6 — Квадратный периодический массив диэлектрических сфер. Период $d = 600$ нм, радиус наносферы $a = 100$ нм, диэлектрическая проницаемость сфер $\epsilon_2 = 12$, проницаемость среды $\epsilon_1 = 1$.

Проведя мультипольное разложение, мы узнаем, как излучали бы токи внутри материала одиночной ячейки, принадлежащей метаповерхности. Полное излучение всей поверхности будет суммой излучений от таких ячеек.

Поле внутри среды (материала) j -й ячейки массива \mathbf{E}^{in} записывается следующим образом в терминах мультипольного разложения

$$\mathbf{E}^{in}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\substack{m=0 \\ w,p}}^n E_0 [D_{wpmn} \mathbf{W}_{wpmn}^{(1)}(k_2, \mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_j)}], \quad (1.17)$$

где $k_2 = \sqrt{\epsilon_2} \frac{\omega}{c}$ — волновой вектор в материале, верхний индекс (1) отвечает сферическим функциям Бесселя в радиальной части векторных сферических гармоник, \mathbf{k}_b — блоховский вектор, $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$, и \mathbf{r}_j центр j -й ячейки. D_{wpmn} — коэффициенты в мультипольном разложении, которые будут обсуждаться в разделе 1.4.1. Индекс w соответствует магнитной или электрической гармонике. Для того, чтобы выразить поле снаружи массива, воспользуемся функцией Грина, которая удовлетворяет следующему уравнению [109]:

$$\nabla \times \nabla \times \hat{\mathbf{G}}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon(\mathbf{r}, \omega) \hat{\mathbf{G}}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') + \hat{\mathbf{1}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.18)$$

где $\hat{\mathbf{1}}$ — единичная диада, и $\epsilon(\mathbf{r}, \omega) = 1$ в случае вакуума.

Вакуумная диадная функция Грина выражается следующим образом в терминах векторных сферических гармоник: [110; 111]:

$$\hat{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{ik_1}{4\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p_r=\pm 1} \sum_{m=0}^n (2 - \delta_0) \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \cdot \left([\mathbf{M}_{pmn}^{(3)}(k_1, \mathbf{r}) \otimes \mathbf{M}_{pmn}^{(1)}(k_1, \mathbf{r}')] + [\mathbf{N}_{pmn}^{(3)}(k_1, \mathbf{r}) \otimes \mathbf{N}_{pmn}^{(1)}(k_1, \mathbf{r}')] \right), \quad r > r' \quad (1.19)$$

где верхние индексы (1) и (3) соответствуют замене функции $z_n(\rho)$ в радиальной части сферическими функциями Бесселя и Ханкеля первого рода соответственно, $\delta_0 = 1$ когда $m = 0$, и $\delta_0 = 0$, когда $m \neq 0$.

Определения шаровых векторов. Для дальнейших расчетов нам понадобится еще один тип сферических функций. Шаровые векторы \mathbf{Y}_{wpmn} обозначают два типа функций, \mathbf{X}_{pmn} и \mathbf{Z}_{pmn} , введенные следующим образом [112]

$$\mathbf{X}_{pmn} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) = \nabla \times \left(\mathbf{k} Y_{pmn} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \right) \quad (1.20)$$

$$\mathbf{Z}_{pmn} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) = i \frac{\mathbf{k}}{k} \times \mathbf{X}_{pmn} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \quad (1.21)$$

где

$$Y_{emn} = \cos m\varphi P_n^m(\cos \theta) \quad (1.22)$$

$$Y_{omn} = \sin m\varphi P_n^m(\cos \theta) \quad (1.23)$$

четность при инверсии w для таких функций $(-1)^{n+1}$ для \mathbf{X} , и $(-1)^n$ для \mathbf{Z} . Заметим, что поведение при преобразованиях группы сферы одинаково для \mathbf{W} и \mathbf{Y} , \mathbf{X} и \mathbf{M} , \mathbf{Z} и \mathbf{N} , ψ и Y , соответственно. Заметим, что они напоминают введенные ранее векторные сферические гармоники, но у них нет радиальной части. Шаровые векторы описывают угловую асимптотик векторных сферических гармоник при $r \rightarrow \infty$.

Поле одной ячейки внутри и снаружи массива. Предположим, что мультипольный состав моды уже известен, и коэффициенты в формуле (1.17) уже даны. С помощью вакуумной диадной функции Грина $\hat{\mathbf{G}}_0$, можно выразить поле снаружи массива

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= \frac{k_1^2}{4\pi} \int d^3\mathbf{r}'' \Delta \varepsilon(\mathbf{r}'') \hat{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \mathbf{E}^{in}(\mathbf{r}'') = \\ &= \frac{k_1^2}{4\pi} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \sum_j \int_V d^3\mathbf{r}' \hat{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j + \mathbf{r}') \mathbf{E}^{in}(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (1.24)$$

здесь $k_1 = \sqrt{\varepsilon_1} \frac{\omega}{c}$ вакуумный волновой вектор, V — объем одиночной частицы (материала в ячейке).

Подставим выражение для функции Грина через векторные сферические гармоники. Используя свойство $\hat{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j + \mathbf{r}', \omega) = \hat{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{r}', \omega)$, и подставляя (1.17) и (1.19) в (1.24), мы получаем

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = E_0 \sum_j \frac{ik_1^3(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(4\pi)^2} \sum_{w,p,n,m} \sum_{w',p',n',m'} (2 - \delta_0) \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \quad (1.25)$$

$$\begin{aligned} & D_{w'p'n'm'} \mathbf{W}_{wpmn}^{(3)}(k_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \cdot \\ & \cdot e^{i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_j)} \int_V d^3\mathbf{r}' [\mathbf{W}_{wpmn}^{(1)}(k_1, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{W}_{w'p'm'n'}^{(1)}(k_2, \mathbf{r}')] \end{aligned} \quad (1.26)$$

верхний индекс (3) соответствует расходящейся сферической волне (Функция Ханкеля в радиальной части). Теперь мы остановимся на случае, когда массив состоит из сферических наночастиц. При использовании свойств ортогональности векторных сферических гармоник, интеграл по сфере может быть получен аналитически [94]. Он пропорционален произведению символов Кронекера $\delta_{ww'}\delta_{pp'}\delta_{mm'}\delta_{nn'}$ который позволяет избавиться от суммы. Собирая все коэффициенты, включая интеграл в коэффициент \tilde{D} мы получаем, что поле снаружи массива может быть выражено формулой

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = E_0 \sum_{w,p,m,n} \tilde{D}_{wpmn} \mathbf{W}_{wpmn}^{(3)}(k_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \cdot e^{i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_j)}. \quad (1.27)$$

Заметим, что коэффициент \tilde{D}_{wpmn} ненулевой только если гармоника с такими же индексами присутствует в разложении поля внутри сферы в силу ортогональности векторных сферических гармоник. Если поля, создаваемые единичной ячейкой уже известны, мы можем начинать рассмотрение с этой формулы.

Связь между коэффициентами D и \tilde{D} для сферических частиц. Коэффициенты D в уравнении (1.26) и \tilde{D} в уравнении (1.27) связаны формулой

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{wpmn} &= \frac{ik_1^3}{(4\pi)^2} (2 - \delta_0) \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \cdot \\ & \cdot D_{wpmn} \sum_{w',p',n',m'} \int_V d^3\mathbf{r}' (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) [\mathbf{W}_{wpmn}^{(1)}(k_1, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{W}_{w'p'm'n'}^{(1)}(k_2, \mathbf{r}')] \end{aligned} \quad (1.28)$$

Эта формула описывает как массив наночастиц, так и произвольный фотонный кристалл, но в случае сферических наночастиц интеграл по объему частицы можно взять аналитически.

Воспользуемся свойствами ортогональности векторных сферических гармоник [94] [стр.418], и рассмотрим интегралы от магнитных и электрических гармоник отдельно. Выполняя интегрирование по углу, мы сводим интеграл к интегралу произведений сферических функций Бесселя, зависящих только от r , который также может быть найден аналитически. Для магнитных гармоник получаем

$$\tilde{D}_{Mpmn} = iD_{Mpmn}a^2\varepsilon_1[k_1^2j_{n-1}(k_1a)j_n(k_2a) - k_1k_2j_{n-1}(k_2a)j_n(k_1a)] \quad (1.29)$$

где a — радиус наночастицы, и для электрических

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{Npmn} = iD_{Npmn}a^2\varepsilon_1 & \left(\frac{n+1}{2n+1} [k_1^2j_{n-2}(k_1a)j_{n-1}(k_2a) - k_1k_2j_{n-2}(k_2a)j_{n-1}(k_1a)] + \right. \\ & \left. + \frac{n}{2n+1} [k_1^2j_n(k_1a)j_{n+1}(k_2a) - k_1k_2j_n(k_2a)j_{n+1}(k_1a)] \right) \quad (1.30) \end{aligned}$$

Заметим, что это выражение обращается в ноль для некоторых частот, то есть у нас может быть нулевой \tilde{D} при ненулевом D . Это связано с анаполями сферических наночастиц [113]. Частота, на которой появляется анаполь, такая же, как и для одиночной изолированной частицы.

Если у нас другой тип метаповерхности, например, планарный фотонный кристалл с цилиндрическими отверстиями, или массив цилиндров, свойство ортогональности интегралов по сфере применить нельзя и интеграл $\int_V d^3\mathbf{r}' \Delta\varepsilon [\mathbf{W}_{wpmn}^{(1)}(k_1, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{W}_{w'p'm'n'}^{(1)}(k_2, \mathbf{r}')]]$ будет смешивать некоторые гармоники. Однако, все смешивающиеся гармоники в любом случае будут такими же, как и замешанные в моде внутри одиночной ячейки. То есть такое замешивание не влияет на мультипольный состав, а только на конкретные значения коэффициентов в разложении поля снаружи.

Суммирование гармоник с помощью тождества Вейля Воспользуемся тождеством Вейля для разложения векторных сферических гармоник на плоские волны в случае, когда в радиальной части $z_n(kr)$ стоит сферическая

функция Ханкеля (для случая сферической функции Бесселя в радиальной части разложение куда более тривиально) [114; 115]:

$$\mathbf{M}_{pmn}^{(3)}(k, \mathbf{r}) = \frac{i^{-n}}{2\pi k} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_{\parallel} \frac{e^{i(k_x x + k_y y \pm k_z z)}}{k_z} \left[\mathbf{X}_{pmn} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \right], \quad (1.31)$$

$$\mathbf{N}_{pmn}^{(3)}(k, \mathbf{r}) = \frac{i^{-n}}{2\pi k} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_{\parallel} \frac{e^{i(k_x x + k_y y \pm k_z z)}}{k_z} \left[\mathbf{Z}_{pmn} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \right]. \quad (1.32)$$

Знак перед k_z зависит от знака координаты z . Итак, переопределенные гармоники записываются следующим образом

$$\mathbf{W}_{wpmn}^{(3)}(k, \mathbf{r}) = \frac{i^{-n}}{2\pi k} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_{\parallel} \frac{e^{i(k_x x + k_y y \pm k_z z)}}{k_z} \left[\mathbf{Y}_{wpmn} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \right], \quad (1.33)$$

где $k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}$. Подставляя это разложение в уравнение (1.27), получаем

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = E_0 \sum_{j,w,p,n,m} \tilde{D}_{wpmn} \cdot e^{i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_j)} \cdot \frac{i^{-n}}{2\pi k_1} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x dk_y \frac{e^{i(\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j))}}{k_z} \left[\mathbf{Y}_{wpmn} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \right]. \quad (1.34)$$

Далее воспользуемся следующей формулой

$$\sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_j} = V_b \sum_{\mathbf{K}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{K}) \quad (1.35)$$

где \mathbf{K} — вектор обратной решетки, и V_b — объем зоны Бриллюэна (в данном случае двумерной), равный $\frac{(2\pi)^2}{d^2}$ для квадратной решетки, и подставляя (1.35) в (1.34), получаем

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = E_0 \sum_{\mathbf{K}, p_i, p_r, m, n} \tilde{D}_{wpmn} \frac{V_b i^{-n}}{2\pi k_1} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_{\parallel} \delta(\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{K}) \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{k_z} \left[\mathbf{Y}_{wpmn} \left(\frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \right) \right]. \quad (1.36)$$

Шаровые векторы $\mathbf{Y}(\mathbf{n})$ зависят от сферических углов единичного вектора \mathbf{n} , который в нашем случае направлен вдоль волнового вектора.

Суммирование в уравнении (1.36) по векторам обратной решетки соответствует открытым дифракционным каналам, то есть только слагаемые с вещественным k_z , вносят вклад в дальнее поле. Для частот ниже дифракционного предела только слагаемое с $\mathbf{K} = 0$ дает ненулевой вклад в дальнее поле:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{E_0 V_b}{2\pi k_1 k_{1z}} e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}} \sum_{\substack{w,p, \\ m,n}} i^{-n} \tilde{D}_{wpmn} \left[\mathbf{Y}_{wpmn} \left(\frac{\mathbf{k}_1}{k_1} \right) \right], \quad (1.37)$$

где $\mathbf{k}_{1\parallel} = \mathbf{k}_b$, и $k_{1z} = \pm \sqrt{k_1^2 - k_b^2}$. В соответствии с уравнением (1.37), вклад мультиполя с индексами w, p, m, n в дальнее поле (плоскую волну с волновым вектором \mathbf{k}_1) пропорционален мультипольному коэффициенту \tilde{D} и значению шарового вектора \mathbf{Y} в данном направлении. Уравнение (1.37) показывает соответствие между диаграммой направленности излучения отдельной ячейки и свойствами дальнего поля всего бесконечного массива. Другим способом этот же результат можно было получить, суммируя поля в заданном направлении сразу в дальней зоне. В отличие от одиночной наночастицы, где каждый мультиполь вносит свой вклад в дальнее поле, в случае субдифрактивного массива может существовать направление, где ни один из мультиполей не дает никакого вклада, или, наоборот, ненулевой вклад различных членов может в конечном итоге обращаться в ноль в сумме. В дальнейшем, такие случаи будут рассмотрены подробно.

1.4.1 Симметричный анализ мод метаповерхности

Теоретико-групповой анализ уже широко известен для фотонных систем, однако мультипольное разложение с учетом векторной природы функций и связь его с образованием связанных состояний в континууме не было проведено ранее [116–120]. В этом разделе мы применим этот метод для того, чтобы определить, какие коэффициенты D_{wpmn} и, соответственно \tilde{D}_{wpmn} будут ненулевыми для каждого типа мод [121; 122]. Мы проведем анализ для квадратной решетки сфер, но он также может быть применен и к другим симметриям частиц и решетки.

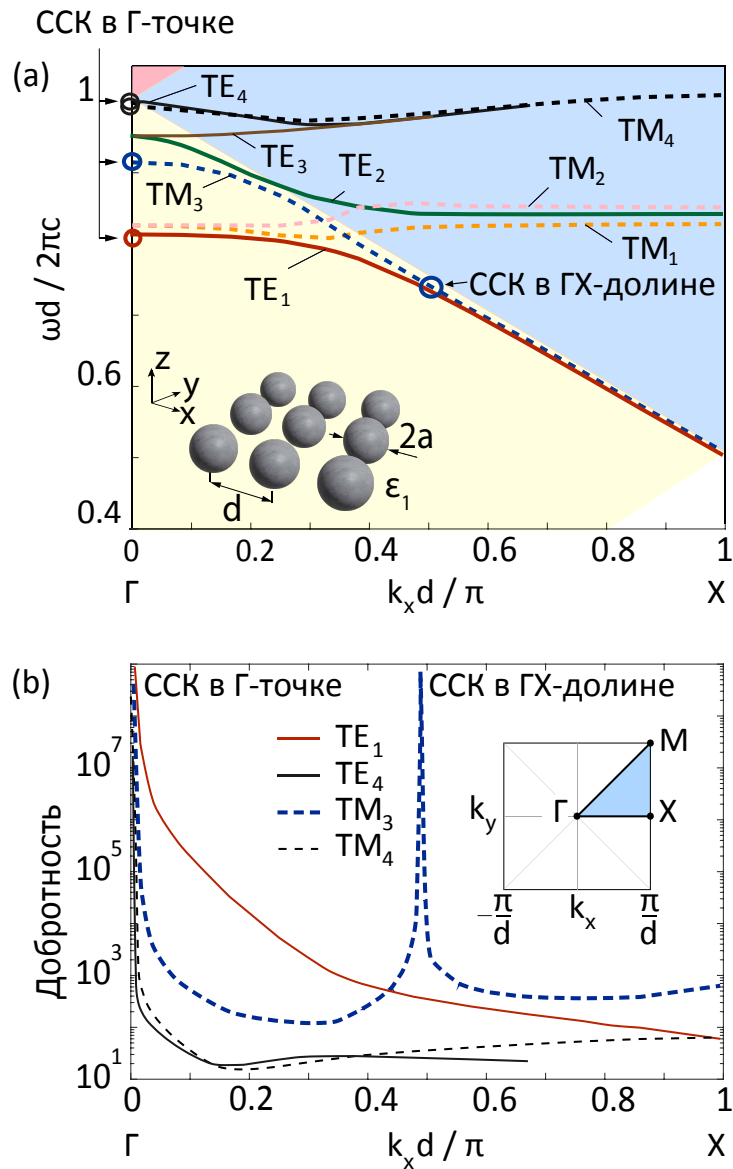


Рисунок 1.7 — (а) Зонная структура для квадратного периодического массива диэлектрических сфер в $\overline{\Gamma X}$ -долине. Период $d = 600$ нм, радиус наносферы $a=100$ нм, диэлектрическая проницаемость сфер $\epsilon_2=12$, проницаемость среды $\epsilon_1=1$. Моды TE_1 , TE_4 , TM_3 , TM_4 являются симметрично-защищенными ССК в Γ -точке. (б) Q-фактор моды TM_3 в $\overline{\Gamma X}$ -долине. При определенном волновом векторе Q-фактор стремится к бесконечности и появляется случайный ССК. Численные расчеты зонной структуры и добротности проведены Садриевой Зариной

Для иллюстрации мультипольного разложения, мы проведем его для мод массива из диэлектрических сфер, показанных на Рис. 1.7. Дисперсии и добротности мод были получены путем численного расчета в среде COMSOL Multiphysics™ Садриевой Зариной.

Также как и к наноструктурам, к периодическим структурам тоже применима теорема Вигнера, однако пространственные группы являются куда более сложным объектом, чем точечные, так, симморфные группы являются полупрямым произведением группы трансляций и точечной группы структуры [123]. Таким образом, собственные моды должны уже преобразовываться по неприводимым представлениям всей пространственной группы [82; 124]. Дальнейшие соображения не будут являться строгим доказательством, но позволят составить представление о модовом составе периодических структур. Теорему Вигнера можно применять, зная только подгруппу всей группы симметрии системы, однако, стоит помнить, что, поскольку симметрия всей системы выше, могут появляться дополнительные вырождения. Так, рассмотрим сначала нормальную подгруппу пространственной группы, являющуюся группой трансляций. Применяя оператор проектора на неприводимое представление группы трансляций [125] к произвольной функции, можно доказать, теорему Блоха, то есть, что функции должны иметь вид $\psi(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_{\nu, \mathbf{k}_b}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_b \mathbf{r}}$. Функция $\mathbf{u}_{\nu, \mathbf{k}_b}(\mathbf{r})$ — периодическая с периодом решетки. Функции $\psi(\mathbf{r})$ такого вида уже являются базисными функциями неприводимого представления группы трансляций, которое можно нумеровать вектором \mathbf{k}_b . Далее необходимо принять во внимание точечную группу структуры, в случае квадратной решетки из сфер без подложки это группа D_{4h} . Операции точечной группы переводят функции $\psi(\mathbf{r})$ в $\psi'(\mathbf{r})$, при этом в общем случае меняется как экспонента, так и периодическая функция. Однако для точек высокой симметрии некоторые операции поворотов или отражений точечной группы могут переводить блоховский вектор в эквивалентный, и в таких случаях можно вместо одного экспоненциального множителя не умаляя общности ввести инвариантную линейную комбинацию множителей с эквивалентными \mathbf{k}_b и говорить о том, что преобразуется только функция $\mathbf{u}_{\nu, \mathbf{k}_b}(\mathbf{r})$. Заметим, что симметрия одиночной ячейки должна быть принята во внимание, поскольку влияет на точечную группу симметрии структуры. Теория групп говорит нам, что функция $\mathbf{u}_{\nu, \mathbf{k}_b}(\mathbf{r})$ должна преобразовываться по представлениям малой группы, или группы волнового вектора — совокупности

точечных элементов симметрии, которые переводят вектор \mathbf{k}_b в самого себя либо эквивалентный. Приведем важные понятия [126]:

Малая группа (группа собственной симметрии вектора \mathbf{k}_b) — совокупность элементов точечной группы, не меняющих вектор \mathbf{k}_b , либо переводящих его в эквивалентный.

Малые представления — представления малой группы.

Звезда волнового вектора — совокупность всех неэквивалентных \mathbf{k}_b , получаемых из исходного \mathbf{k}_b посредством вращения или отражения.

Так, например в Γ -точке малой группой является вся группа D_{4h} , так как никакие элементы не изменяют вектор $\mathbf{k}_b = 0$. В $\overline{\Gamma X}$ -долинах малой группой является C_{2v} , которая состоит из поворота на 180° вокруг оси x или y (зависит от выбора долины), и двух отражений в плоскостях $z = 0$ и $y = 0$ или $x = 0$, соответственно. Аналогично, в долинах $\overline{\Gamma M}$ малая группа тоже C_{2v} (с отражениями и поворотами вокруг других осей и плоскостей). В точках X малой группой является D_{2h} , поскольку из четырех точек X эквивалентными являются только пары точек. Для точек M группа k -вектора — D_{4h} . Соответственно, функции $\mathbf{u}_{\nu, \mathbf{k}_b}(\mathbf{r})$ мод с блоховским вектором \mathbf{k}_b , принадлежащим точкам и долинам высокой симметрии, преобразуются по представлениям малых групп. Таким образом, мультипольный состав будет также строго ограничен. Заметим, что поскольку экспоненциальная часть не преобразуется при преобразованиях малой группы, $(\mathbf{u}_{\nu, \mathbf{k}_b}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}_b\mathbf{r}} \rightarrow \mathbf{u}'_{\nu, \mathbf{k}_b}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}_b\mathbf{r}})$, вся функция $\psi(\mathbf{r})$ целиком будет также преобразовываться по представлениям малой группы. Однако, например, поворот на 90° для точки X переводит экспоненту в неэквивалентную, и поэтому размерность неприводимого представления пространственной группы равна произведению размерности представления малой группы на число лучей в звезде волнового вектора.

1.4.2 Мультипольный состав мод

По аналогии с одиночными частицами, мы проведем мультипольную классификацию мод в Γ -точке и ΓX -долине. Заметим, что при суммировании был вынесен экспоненциальный множитель, в случае ΓX -долины он инвариантен при всех преобразованиях группы C_{2v} и потому не сказывается на мультиполь-

Таблица 1 — Мультипольный состав и неприводимые представления ТЕ-мод в Γ -точке и в $\overline{\Gamma X}$ и $\overline{\Gamma M}$ долинах. Сферические гармоники для представлений B_2 и A_1 в $\overline{\Gamma X}$ приведены в правой колонке таблицы. Мультиполи для тех же представлений при $\overline{\Gamma M}$ могут быть получены вращением на $\pi/4$. Мнимая единица означает, что коэффициенты D перед этими гармониками должны быть мнимыми. z -компонента магнитного поля H_z показана на вставках. Численное моделирование распределения поля проводилось Э. Садриевой.

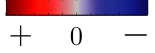
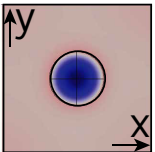
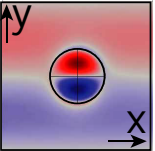
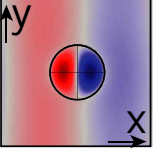
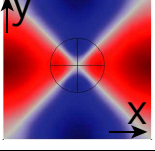
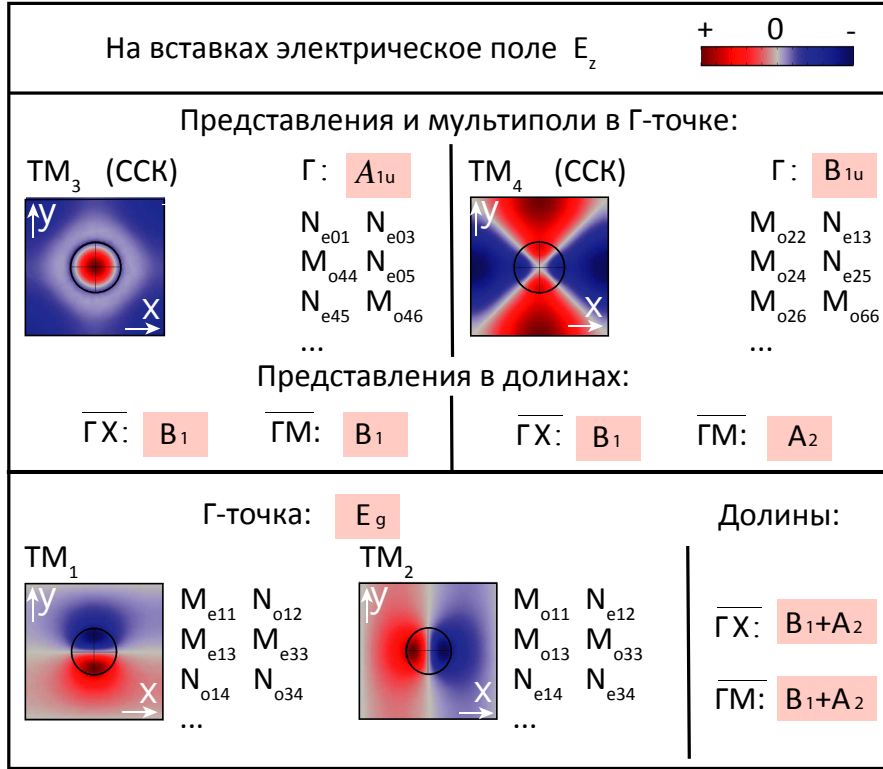
Γ -точка: Магнитное поле H_z ,  Представления и мультиполи	Представления в долинах $\overline{\Gamma X}$, $\overline{\Gamma M}$	Мультиполи в долине $\overline{\Gamma X}$
TE_1 (ССК) Γ : A_{2g}  M_{e01} M_{e03} N_{o44} M_{e05} M_{e45} N_{o46} ...	$\overline{\Gamma X}$: B_2 $\overline{\Gamma M}$: B_2	B_2 ($\overline{\Gamma X}$): iN_{o11} N_{o22} iN_{o13} iN_{o33} N_{o24} N_{o44} M_{e01} iM_{e12} M_{e03} M_{e23} iM_{e14} iM_{e34} ...
TE_2 TE_3 Γ : E_u  N_{e11} M_{o12} N_{e13} N_{e33} M_{o14} M_{o34} ...  N_{o11} M_{e12} N_{o13} N_{o33} M_{e14} M_{e34} ...	$\overline{\Gamma X}$: $B_2 + A_1$ $\overline{\Gamma M}$: $B_2 + A_1$	A_1 ($\overline{\Gamma X}$): iN_{e11} N_{eo2} iN_{e13} iN_{e33} N_{e24} N_{e44} N_{e22} N_{eo4} iM_{o12} M_{o23} iM_{o14} iM_{o34} ...
TE_4 (ССК) Γ : B_{2g}  N_{o22} M_{e13} N_{o24} M_{e25} N_{o26} N_{o66} ...	$\overline{\Gamma X}$: B_2 $\overline{\Gamma M}$: A_1	A_1 ($\overline{\Gamma X}$): iN_{e11} N_{eo2} iN_{e13} iN_{e33} N_{e24} N_{e44} N_{e22} N_{eo4} iM_{o12} M_{o23} iM_{o14} iM_{o34} ...

Таблица 2 — Мультипольный состав и неприводимые представления ТМ-мод. z -компонента электрического поля E_z показана на вставках. Заметим, что представления можно получить, заменив для ТЕ-мод $A_2 \leftrightarrow A_1$, $B_2 \leftrightarrow B_1$, $u \leftrightarrow g$, а мультипольный состав можно получить, заменив $M \leftrightarrow N$. Численное моделирование распределения поля проводилось З. Садриевой.



ном составе. Здесь не рассматривается точка X , однако при ее рассмотрении необходимо аккуратно выписывать линейные комбинации экспоненциальных множителей.

Γ -точка. Например, рассмотрим ТЕ₁ моду квадратной решетки, которая преобразуется по представлению A_{2g} в Γ -точке (см. Рис. 1.7). При преобразованиях группы D_{4h} мультиполями невысокого порядка, преобразующимся по A_{2g} , являются магнитный диполь M_{e01} , магнитный октополь M_{e03} и электрический гексадекаполь N_{o44} . Все они инвариантны при вращениях C_4 , четны при инверсии и отражении в плоскости $z = 0$ и нечетны при других преобразованиях D_{4h} . Мультиполи высшего порядка, которые ведут себя аналогичным образом, также входят в мультипольный состав этой моды (см. Таблицу 1). Для наглядности, в таблице показана только z -компонента магнитного поля, однако векторные сферические гармоники входят в разложение именно электрического поля.

Аналогично, мы классифицируем все остальные моды и мультиполи в точке Γ в соответствии с их симметрией и приводим таблицы с мультипольным составом мод (Таблицы 1 и 2). Отметим, что моды TE_2 и TE_3 , а также TM_1 и TM_2 вырождаются, и они преобразуются друг через друга как две базисные функции представлений E_u и E_g соответственно.

Долина $\overline{\Gamma X}$. После уменьшения симметрии, когда мы выходим из Γ -точки в $\overline{\Gamma X}$ долину, некоторые операции симметрии остаются, например, зеркальные отражения в плоскостях $z = 0$ и $y = 0$ и вращение на π вокруг оси x . Собственные моды должны вести себя при этих операциях симметрии так же, как и в точке Γ .

В качестве примера рассмотрим моду TE_1 , которая преобразуется по A_{2g} в точке Γ , и моду TM_3 (A_{1u}). Используя соотношения совместимости [119], мы получаем, что мода, которая преобразуется по A_{2g} в точке Γ , преобразуется по представлению B_2 группы C_{2v} в долине $\overline{\Gamma X}$. TM_3 -мода, которая преобразуется по A_{1u} в точке Γ , преобразуется по B_1 в $\overline{\Gamma X}$.

Для моды A_{2g} в точке Γ , которая является нечетной при отражении в плоскости $y = 0$ и π -вращении вокруг x и четной при отражении в плоскости $z = 0$, единственные возможные мультиполи в $\overline{\Gamma X}$ долине должны иметь те же свойства симметрии. Для моды A_{1u} возможные мультиполи в долине $\overline{\Gamma X}$ должны быть нечетными при отражении в плоскости $z = 0$ и π -вращении и четными при отражении в плоскости $x = 0$. Возможные мультиполи низшего порядка в долине $\overline{\Gamma X}$ перечислены в правой колонке Таблицы 1 для TE мод, а для TM мод легко выводятся путем замены $A_2 \leftrightarrow A_1, B_2 \leftrightarrow B_1, u \leftrightarrow g, M \leftrightarrow N$. Аналогично, для долины $\overline{\Gamma M}$ мы имеем специфическую симметрию в направлении $x = y$ или $x = -y$ и возможные мультиполи те, которые преобразуются по тем же представлениям в долине $\overline{\Gamma X}$, но повернутые на $\pi/4$ с помощью D -матриц Вигнера [60; 96].

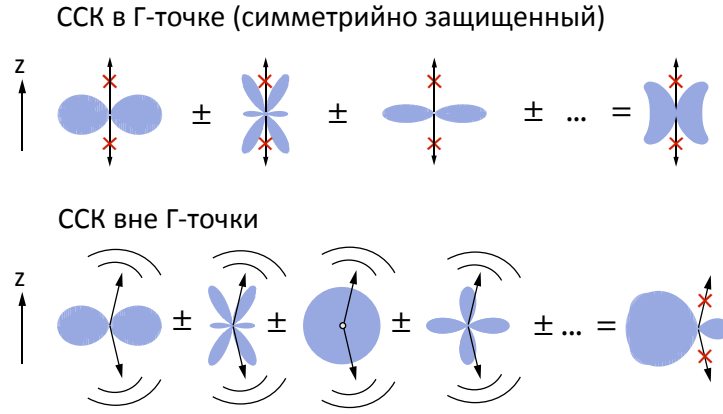


Рисунок 1.8 — Иллюстрация мультипольной природы симметрично-защищенного ССК (в-Г-точке) и случайного (вне Г-точки)

1.4.3 Связанные состояния в континууме с точки зрения мультипольного разложения

В этом разделе мы используем результаты симметричного анализа, чтобы объяснить возникновение связанных состояний в континууме с точки зрения мультипольного разложения.

ССК в Г-точке. ССК в Г-точке соответствует отсутствию излучения дальнего поля в направлении вдоль оси z . Из-за структуры векторных сферических гармоник оказывается, что ряд мультиполей не излучает в вертикальном направлении вдоль оси z . Если поле внутри одной элементарной ячейки состоит только из таких мультиполей, то полного излучения в z -направлении не будет. Этот простой факт иллюстрирует верхняя часть Рис. 1.8. Заметив, что только функции Y_{wp1n} с $m = 1$ ненулевые в направлении оси z , можно заключить, что в Г-точке в субдифракционной решетке все моды, не содержащие гармоник с $m = 1$, являются симметрично-защищенными ССК. Существует подход [127; 128], что собственные моды в точке Г могут излучать в нормальном направлении z , если их поля нечетны при вращении C_2^z , и не имеют никакой другой вращательной симметрии типа C_n^z . С точки зрения мультипольных моментов, это следует из того, что в точке Г любая излучающая мода должна содержать мультиполи с $m = 1$. Результаты симметричного анализа ССК и их мультипольного состава были подтверждены численным моделированием, проведенным З. Садриевой.

ССК вне Γ -точки. В общем случае коэффициенты D являются комплексными числами. Они определяют амплитуды и фазовую задержку между мультиполями. Однако, согласно [129; 130], если структура обладает симметрией к обращению времени и инверсии, собственные моды должны удовлетворять условию $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^*(-\mathbf{r})$. Этот факт накладывает жесткие условия на фазы мультиполей в долинах; поскольку при инверсии некоторые из них четные, а некоторые — нечетные, коэффициент $D_{-1p,mn}$ перед нечетными должен быть мнимым. Это отражено в таблицах с помощью мнимой единицы. Из этого следует, что каждый член суммы в формуле (1.37) чисто вещественный, а все мультиполи синфазны или противофазны. Все коэффициенты зависят от k -вектора и параметров структуры и в случае ССК вне Γ -точки эта сумма обращается в ноль, поэтому, ССК такого рода является относится к ССК, возникающим при изменении параметров. Другими словами, для конкретного \mathbf{k}_1 все векторные гармоники складываются в ноль в направлении \mathbf{k}_1 , аналогично эффекту анти-Керкера, поскольку они уже находятся в фазе и при изменении k -вектора модулируются только амплитуды (Рис. 1.8, нижняя панель). Интуитивно понять случайный ССК (для ТМ-моды) можно с помощью дипольной модели, состоящей из вертикального электрического и горизонтального магнитного диполей, деструктивно интерферирующих при некотором k -векторе ([131], Рис. 4).

В дополнение ко всему, хорошо известно, что для получения ССК вне Γ -точки [129] требуется симметрия к отражению в плоскости $z = 0$. Действительно, при отсутствии такой симметрии каждая мода будет содержать как четные, так и нечетные мультиполи при отражении в плоскости $z = 0$. Для ограничения излучения как в верхнем, так и в нижнем полупространстве, четные и нечетные мультиполи должны суммироваться в ноль независимо друг от друга, и направления обращения в ноль сумм должны совпасть, в то время как для симметричной структуры для каждой моды представлен только один тип мультиполей (все либо четные, либо нечетные при отражении в горизонтальной плоскости), что позволяет достичь ССК путем настройки параметров структуры.

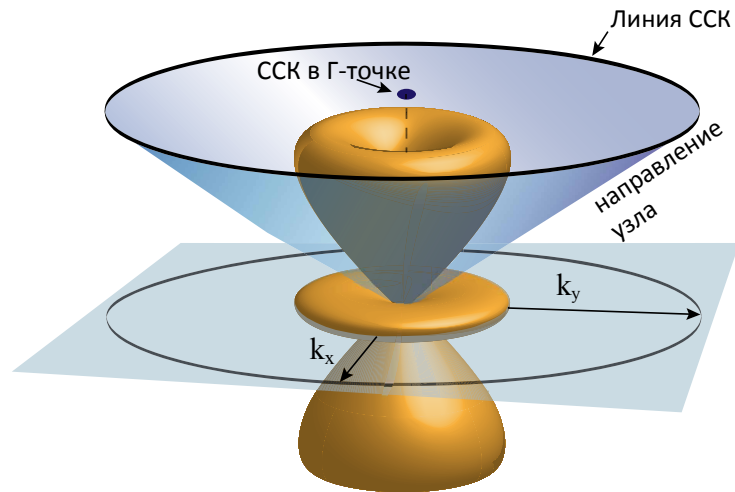


Рисунок 1.9 — Линия ССК, образованная метаповерхностью, состоящей из точечных октуполей с диаграммой направленности излучения, выражающейся векторной сферической гармоникой \mathbf{N}_{e03} .

1.4.4 Связанные состояния в континууме в конусе направлений.

Важно отметить, что наш подход, основанный на анализе мультипольного разложения отдельных мета-атомов, не только четко и просто объясняет происхождение как симметрично-защищенных, так и случайных связанных состояний в континууме, но и обладает предсказательной силой и может быть использован как для предсказания, так и для проектирования различных типов ССК. В качестве примера рассмотрим метаповерхность, состоящую из метаатомов, упакованных в субволновую двумерную решетку. Каждый метаатом может быть поляризован только как один мультиполь, например, \mathbf{N}_{e03} (см. Рис. 1.9). На практике такие структуры можно реализовывать с помощью, например, металлических стержней [132–134], однако конкретная реализация такой системы остается предметом для дальнейшего изучения.

Каждый октуполь такого типа имеет узловый конус, и поэтому можно ожидать, что в периодическом субволновом массиве таких мета-атомов ССК не будут излучать в целый конус направлений. Однако для наблюдения этого явления эффективная поляризуемость элементарной ячейки, учитывающая взаимодействие между всеми мета-атомами, не должна зависеть от блоховского \mathbf{k} -вектора или иметь очень слабую зависимость. Другими словами, линия ССК может наблюдаться в метаповерхностях с подавленной пространственной дисперсией, что все еще остается сложной задачей. Интересно, что такой вид

ССК будет наблюдаться для одних и тех же направлений независимо от симметрии решетки метаповерхности, если мы не учитываем примешивание других мультиполей. Незначительное примешивание других мультиполей может исказить форму конуса, сделав ее “гофрированной”, повторяющей симметрию зоны Бриллюэна, но при этом сохранив связность поверхности.

Помимо ССК в конусе направлений, мы также можем наблюдать интересные эффекты, связанные с симметрично-защищенным ССК в Γ -точке. Будем использовать приближение двух мультиполей, добавив в рассмотрение диполь \mathbf{N}_{e01} (таким образом, каждый метаатом может быть поляризован как комбинация этих электрического диполя и электрического октуполя с $m = 0$). Найдем добротность Γ -ССК. Для этого необходимо найти зависимость скорости потери энергии от \mathbf{k} -вектора в уравнении (1.37), предполагая, что запасенная энергия почти постоянна, когда $\theta_k \rightarrow 0$. Асимптотическое поведение для $\theta_k \rightarrow 0$ для функций $\mathbf{Y}_{p_i p_r m n} \left(\frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \right)$ в дальней зоне определяется множителем $\frac{dP_n^m(\cos \theta_k)}{d\theta_k}$. Итак, в долине $\overline{\Gamma X}$ асимптотика $Y_{-1e03} \left(\frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \right) \propto (-6k_x + 17k_x^3/2)\mathbf{e}_\varphi$, и $Y_{-1e01} \left(\frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \right) \propto (k_x - k_x^3/6)\mathbf{e}_\varphi$. Если мы можем управлять относительным вкладом диполя и октуполя, в конкретной точке, когда коэффициент перед диполем в шесть раз больше, получаем, что линейные члены аннулируют друг друга и асимптотика поля пропорциональна k_x^3 , поэтому рост добротности пропорционален k_x^{-6} . Подобный эффект наблюдался в [135] для фотонного кристалла. Однако, рассматривая реалистичные ситуации, мы должны учитывать все возможные мультипольные вклады, включая члены с $m = 1$, где уже играет роль скорость роста мультипольного вклада, но не его асимптотическое поведение. Таким образом, мультипольный анализ связанных состояний в континууме открывает значительный простор для дальнейших исследований.

Глава 2. Генерация второй гармоники из диэлектрических наночастиц и наноструктур

В предыдущей главе были исследованы линейные свойства наночастиц и наноструктур, а также их связь с мультипольным составом собственных мод и получено множество интересных следствий такого анализа. В этой главе будут рассмотрены нелинейные эффекты, в частности, генерация второй гармоники диэлектрическими наноструктурами из материалов, кристаллическая решетка которых не обладает центром инверсии. Оказывается, рассмотрение нелинейных эффектов с точки зрения мультипольного анализа позволяет получить множество интересных следствий и эффектов, не прибегая к сложным аналитическим или численным расчетам.

2.1 Теория генерации второй гармоники

Подход, использующий функцию Грина. Возбуждение плоской волной. Мы рассматриваем сферическую диэлектрическую частицу радиуса a характеризующуюся частотно-зависимой диэлектрической проницаемостью $\epsilon_2(\omega)$, помещенную в однородную среду с $\epsilon_1 = 1$. Наночастица изготовлена из материала с нецентросимметричной кристаллической структурой, а ее нелинейные электромагнитные свойства описываются квадратичным тензором восприимчивости $\hat{\chi}^{(2)}$. Заметим, что некоторые из материалов, генерирующих вторую гармонику, вообще говоря, обладают анизотропией линейного тензора восприимчивости $\epsilon_2(\omega)$. Решение задачи упругого рассеяния на сфере из анизотропного материала известно [54; 55], но мы пренебрегаем этим эффектом и считаем линейную восприимчивость изотропной. Действительно, уровень анизотропии довольно мал [136] и не изменит существенно результаты, в то время как аналитические вычисления с учетом анизотропии приняли бы гораздо более сложную форму.

Задача линейного рассеяния света сферой решается с помощью мультипольного разложения согласно с теорией Ми [18; 43]. Для x -поляризованной плоской волны $E_0 \mathbf{e}_x e^{ik_1 z}$, падающей вдоль направления z , поле внутри сфе-

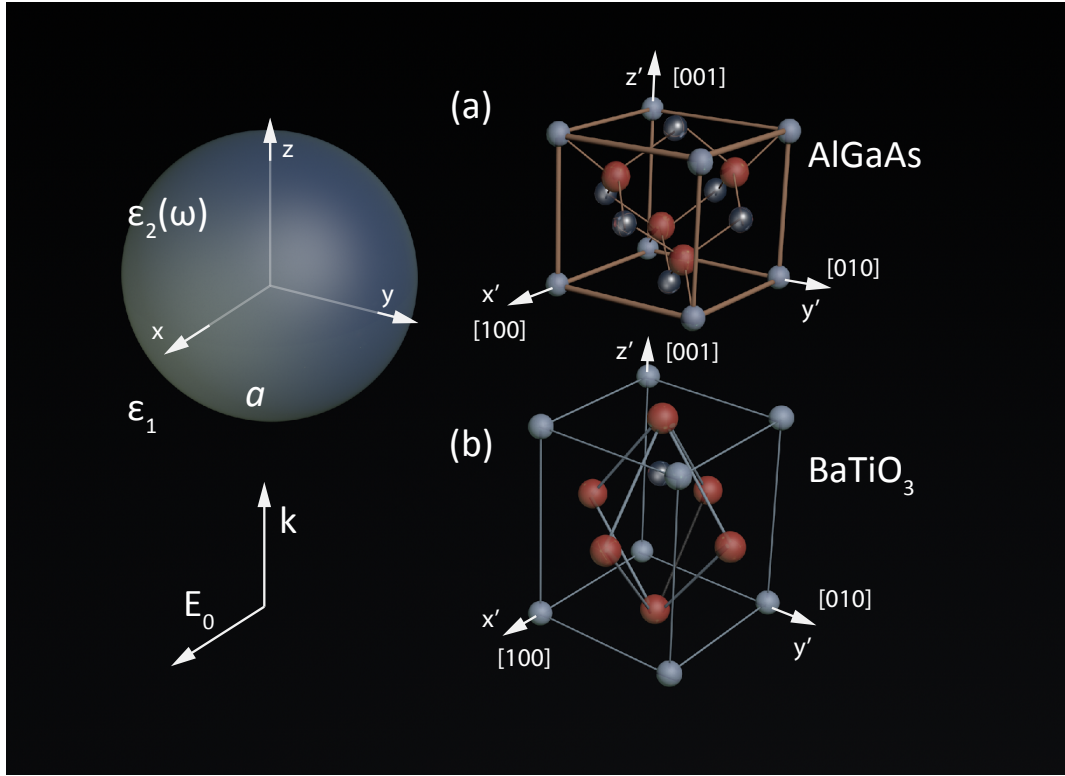


Рисунок 2.1 — Геометрия рассматриваемой задачи. Сфера из материала с кристаллической решеткой без центра инверсии облучается плоской волной, падающей вдоль оси z и поляризованной вдоль оси x . Структура кристаллической решетки рассматриваемых материалов, BaTiO_3 (a) и AlGaAs (b), также показана на рисунке. Ориентация кристаллической решетки относительно системы координат фиксирована во всей работе, если не указано иное.

рической наночастицы ($r < a$) раскладывается по векторным сферическим гармоникам следующим образом:

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} i^n E_0 \frac{(2n+1)}{n(n+1)} \left[c_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)}(k_2(\omega), \mathbf{r}) - i d_n \mathbf{N}_{e1n}^{(1)}(k_2(\omega), \mathbf{r}) \right], \quad (2.1)$$

где волновые числа $k_1(\omega) = \omega \sqrt{\epsilon_1}/c$, $k_2(\omega) = \omega \sqrt{\epsilon_2(\omega)}/c$. Магнитные \mathbf{M}_{o1n} и электрические \mathbf{N}_{e1n} сферические гармоники были введены ранее. Коэффициенты c_n , d_n приведены в приложении, надстрочный индекс (1) используется для определения сферических функций Бесселя.

Наведенная нелинейная поляризация на частоте второй гармоники определяется тензором поляризуемости второго порядка:

$$P_\alpha^{2\omega}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} E_\beta^\omega(\mathbf{r}) E_\gamma^\omega(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

где E_α^ω — декартовы компоненты фундаментального поля внутри наночастицы. Мы принимаем во внимание только объемный нелинейный отклик, оставляя вне рассмотрения потенциальные поверхностные источники ГВГ. Поле ВГ вне частицы при $r > a$ может быть найдено с помощью диадной функции Грина $\hat{\mathbf{G}}$ сферы:

$$\mathbf{E}^{2\omega}(\mathbf{r}) = (2\omega)^2 \mu_0 \int_V dV' \hat{\mathbf{G}}(2\omega, \mathbf{r}, r') \mathbf{P}^{2\omega}(\mathbf{r}') \quad (2.3)$$

которая удовлетворяет уравнению (1.18) где $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_2(\omega)$ для $r < a$, и $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = 1$ для $r > a$.

Явное мультипольное разложение функции Грина приведено в [56], а также в Приложении А. Подставляя разложение функции Грина в уравнения (2.2), (2.3), получаем мультипольное разложение поля второй гармоники:

$$\mathbf{E}^{2\omega}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n \sum_{W=M,N} E_0 (D_{Wemn} \mathbf{W}_{emn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}] + D_{Womn} \mathbf{W}_{omn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}]) . \quad (2.4)$$

Здесь обозначение $\mathbf{W} = \mathbf{M}, \mathbf{N}$ различает электрическую и магнитную гармоники, надстрочный индекс (3) используется для определения сферических функций Ханкеля первого рода. Коэффициенты разложения D_{Wemn} легко оцениваются как сумма интегралов перекрытия между двумя векторными сферическими гармониками на частоте ω и одной на частоте 2ω , свернутых с тензором $\hat{\chi}^{(2)}$:

$$D_{Wemn} = \left(\frac{2\omega}{c} \right)^2 \frac{ik_2(2\omega)}{E_0 4\pi} (2 - \delta_0) \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \cdot \begin{pmatrix} a_n^{(2)}(2\omega) \\ b_n^{(2)}(2\omega) \end{pmatrix} \int_V \mathbf{W}_{emn}^{(1)}(k_2(2\omega), \mathbf{r}) \hat{\chi}^{(2)} \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) dV . \quad (2.5)$$

Здесь $\mathbf{W}_{emn}^{(1)}(k_2(2\omega), \mathbf{r})$ — векторная сферическая гармоника $\mathbf{M}_{emn}^{(1)}(k_2(2\omega), \mathbf{r})$ или $\mathbf{N}_{emn}^{(1)}(k_2(2\omega), \mathbf{r})$, коэффициенты $a_n^{(2)}(2\omega)$ выбираются в случае магнитных гармоник, а $b_n^{(2)}(2\omega)$ — электрических, и берутся из мультипольного разложения функции Грина (A.7).

Наконец, эффективность преобразования энергии во вторую гармонику σ_{SH} , определяемая как отношение полной излучаемой мощности второй гармоники \mathcal{P}_{SH} к интенсивности падающей волны I_0 через геометрическое сечение

πa^2 частицы, может быть выражена через коэффициенты $D_{W_e m n}$ следующим образом [57]:

$$\sigma_{\text{SH}} = \frac{\mathcal{P}_{\text{SH}}}{\pi a^2 I_0} = \frac{2\pi}{\pi a^2 [k_1(2\omega)]^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{W=M,N} \frac{n(n+1)}{(2n+1)} \cdot \left[\sum_{m=1}^n \frac{(n+m)!}{(n-m)!} (|D_{W_e m n}|^2 + |D_{W_o m n}|^2) + 2|D_{W_e 0 n}|^2 \right]. \quad (2.6)$$

С помощью уравнения (2.6) будет рассчитана эффективность ГВГ σ_{SH} для частиц BaTiO₃ и AlGaAs субволнового размера при возбуждении плоской волной. В этом разделе мы предполагаем, что главные оси кристаллической решетки ориентированы вдоль системы координат: [100]|| \mathbf{e}_x , [010]|| \mathbf{e}_y , [001]|| \mathbf{e}_z (см. Рис. 2.1). В разделе 2.3.2 мы обсудим другие кристаллические ориентации. В выбранной системе координат нелинейная поляризация кристалла BaTiO₃ имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^\omega E_x^\omega \\ E_y^\omega E_y^\omega \\ E_z^\omega E_z^\omega \\ 2E_y^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_y^\omega \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

где $\chi_{zzz} = d_{33} = 6.8$ pm/V, $\chi_{zxx} = \chi_{zyy} = d_{31} = 15.7$ pm/V, $\chi_{xxz} = \chi_{yyz} = d_{15} = 17$ pm/V [137]. В системе главных осей кристалла AlGaAs тензор нелинейной восприимчивости второго порядка содержит компоненты $\chi_{ijk}^{(2)} \equiv \chi^{(2)} = 100$ pm/V, являющиеся ненулевыми, если любые два индекса i, j, k не совпадают:

$$\begin{pmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{pmatrix} = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} \begin{pmatrix} E_y^\omega E_z^\omega \\ E_x^\omega E_z^\omega \\ E_x^\omega E_y^\omega \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Длины волн падающей волны для BaTiO₃ и AlGaAs – 1050 нм и 1550 нм соответственно. Эти значения были выбраны в соответствии с типичными экспериментальными частотами, используемыми для наблюдения ГВГ из этих материалов, и соответствуют Yb⁺³ лазеру (1050 нм)[41] или Er⁺³ легированному волоконному лазеру (1550 нм)[29]. Поскольку AlGaAs имеет более высокий

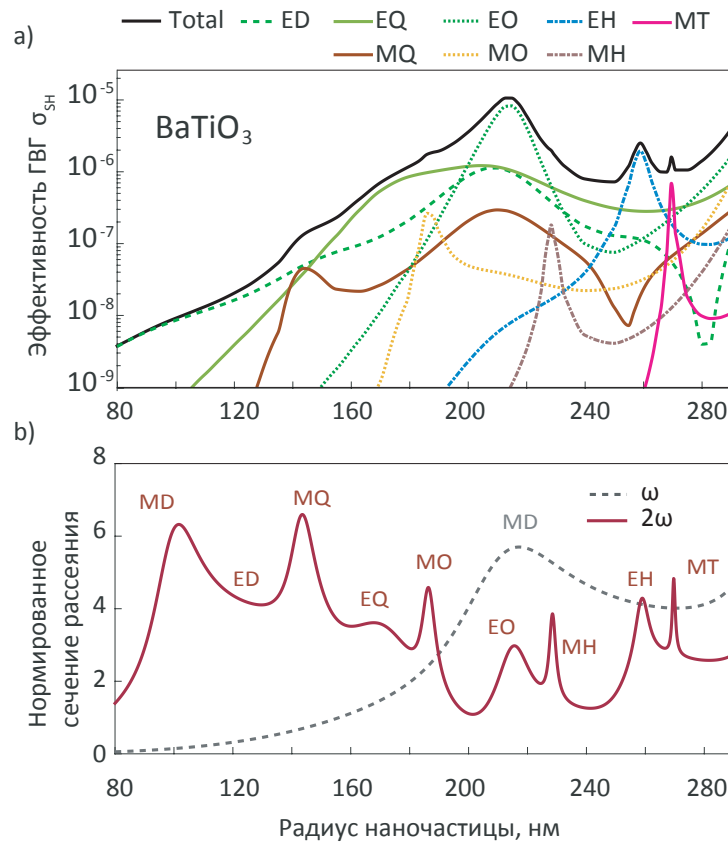


Рисунок 2.2 — Спектры генерации второй гармоники для BaTiO₃, рассчитанные при облучении плоской волной, падающей вдоль оси z , согласно Рис. 2.1. Длина волны падающей волны 1050 нм. (а) Сплошная черная линия показывает полную интенсивность SH, нормированную на падающую мощность $I_0 = 10^{13}$ Вт/м² и геометрическое сечение πa^2 . Цветные линии показывают различные мультипольные вклады во вторую гармонику поля. (б) Сечение рассеяния, нормированное на геометрическое сечение для двух длин волн: 1050 нм (пунктирная линия) и 525 нм (сплошная линия), чтобы показать положения мультипольных резонансов. E/MD — электрический/магнитный диполь, XQ — квадруполь, XO — октуполь, XH — гексадекаполь, XT — триаконтадиполь.

показатель преломления ($\sim 3,5$) по сравнению с BaTiO₃ ($\sim 2,4$), размеры частиц находятся в одном диапазоне и выбраны таким образом, чтобы во второй гармонике возбуждалось несколько первых резонансов Ми.

Рассчитанные зависимости эффективности ГВГ от радиуса наночастицы показаны на Рис. 2.2(а) и 2.3(а), и демонстрируют ярко выраженную резонансную структуру. Для того чтобы отличить различные мультипольные резонансы, вклад от каждого мультипольного канала в уравнении (2.6) был рассчитан отдельно [см. цветные кривые на Рис. 2.2(а) и Рис. 2.3(а)]. Вклады гармоник с одинаковым полным угловым моментом n и разными проекциями момента m

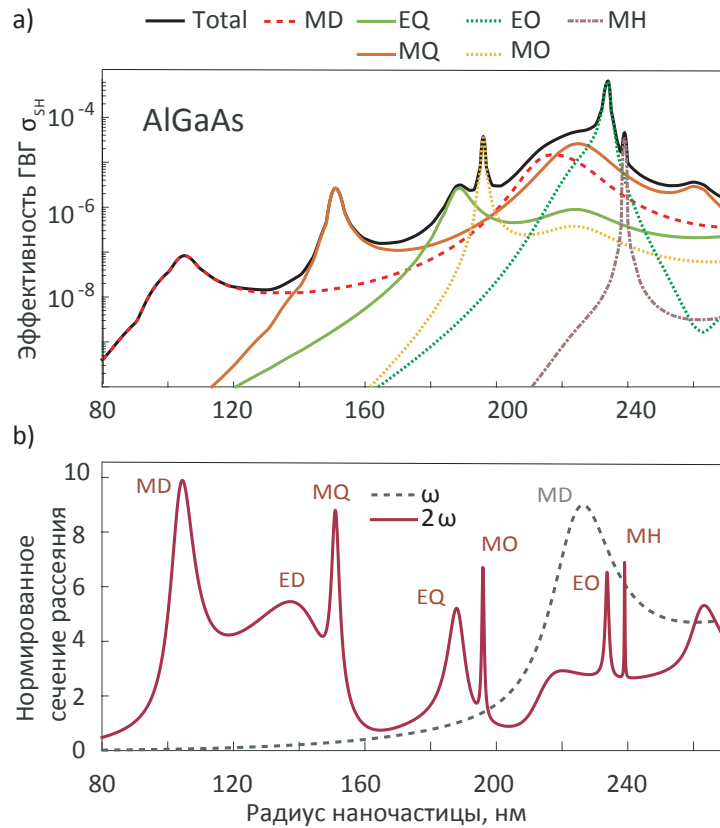


Рисунок 2.3 — Спектры генерации второй гармоники для AlGaAs при облучении плоской волной, падающей вдоль оси z , согласно Рис. 2.1. Длина волны падающего излучения 1550 нм. (а) Сплошная черная линия показывает полную интенсивность ВГ, нормированную на падающую мощность $I_0 = 10^{13}$ Вт/м² и геометрическое сечение πa^2 . Цветные линии — вклады мультиполей в интенсивность ВГ. (б) Сечение рассеяния, нормированное на геометрическое сечение для двух длин волн: 1550 нм (пунктирная линия) и 775 нм (сплошная линия), чтобы показать положения мультипольных резонансов. Е/МД — электрический/магнитный диполь, ХQ — квадруполь, ХО — октуполь, ХН — гексадекаполь, ХТ — триаконтадиполь.

объединены. Какие именно гармоники вносят вклад в спектры, будет подробно обсуждаться в разделе 2.3.2 (см. Таблицы 3, 4, 5). Мы также сравниваем спектры второй гармоники с графиком линейного спектра рассеяния плоской волны на основной и удвоенной частоте на Рис. 2.2, 2.3 б), ясно показывающим отдельные резонансы Ми. Заметим, что наиболее явные пики второй гармоники возникают тогда, когда резонанс на основной и удвоенной частоте совпадает. Действительно, на интенсивности ВГ значительно сказывается напряженность поля внутри частицы, а на резонансах второй гармоники она усиливается уже за счет увеличения плотности резонансных состояний, аналогично эффекту

Парселла [138]. При этом наибольшее усиление возникает в случае, когда на фундаментальной частоте возбуждается магнитный дипольный резонанс из-за большей концентрации поля внутри частицы, при этом во второй гармонике усиливается пик электрического октуполя, что согласуется с результатами и других работ [139–142].

Результаты наших аналитических расчетов подтверждены полноволновым численным моделированием, выполненным с помощью среды численного моделирования COMSOL Multiphysics™ соавторами И. Волковской и Д. Смирновой, в соответствии с процедурой, примененной в работах [27; 29; 39; 40].

Величина эффективности ВГ зависит от интенсивности $\sigma_{\text{SH}} \sim I_0$, поскольку она описывает двухфотонный процесс. В частности, для интенсивности падающей волны $I_0 = 1 \text{ ГВт/см}^2$ эффективность преобразования достигает значения 10^{-5} для наночастицы BaTiO_3 и $5 \cdot 10^{-4}$ для наночастицы AlGaAs в том же диапазоне радиусов около 200 нм. Эти значения примерно на порядок выше, чем экспериментальные значения, измеренные для нанодисков в аналогичных экспериментальных условиях [29; 32]. Это несоответствие может быть связано с более низкой эффективностью ГВГ от дисковых резонаторов, исследованных в экспериментах, из-за эффектов подложки и отличиях экспериментальных образцов от идеальных.

Важной особенностью является особый мультипольный состав поля второй гармоники. Например, можно заметить, что в сигнале ВГ, генерируемом в наночастице BaTiO_3 отсутствует магнитный диполь, а в наночастице AlGaAs отсутствует электрический диполь. Этот запрет диктуется симметрией тензора $\hat{\chi}^{(2)}$, а также направлением и поляризацией падающей волны. Это будет подробно изучено с точки зрения симметрии в разделе 2.2 и обсуждено в разделе 2.3.2.

2.2 Симметричный анализ генерации второй гармоники

В этом разделе мы анализируем возможность ГВГ через различные мультипольные каналы, что определяется особой симметрией мод на основной и удвоенной частотах. Интегралы по объему наночастицы, которым пропорцио-

нальны коэффициенты (2.1)

$$I_{\mu n, \mu' n' \rightarrow \mu'' n''} = \int_{r < a} dV \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} W_{\alpha, \mu n}^{(1)}(\mathbf{r}) W_{\beta, \mu' n'}^{(1)}(\mathbf{r}) W_{\gamma, \mu'' n''}^{(1)}(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

определяют вклады мультиполей $\mu' n', \mu n$ поле ВГ. Здесь индексы μ, μ', μ'' означают четность e, o и проекцию m векторных сферических гармоник $\mathbf{W}_{\alpha mn}^{(1)}(\mathbf{r})$. Для каждого конкретного значения индексов такие интегралы могут быть вычислены аналитически, и большое их число оказывается нулевым. Наша цель — выявить симметричные причины обнуления интегралов. Все наши рассуждения основаны на следующей общей теореме [83; 98]. Пусть $\psi_i^{(\alpha)}$ — одна из базисных функций нетривиального неприводимого представления α группы симметрии системы. Тогда интеграл этой функции по конфигурационному пространству физической системы равен нулю: $\int \psi_i^{(\alpha)} dq = 0$. Для того, чтобы интеграл был ненулевым, подынтегральная функция должна содержать член, инвариантный при применении любой из операций симметрии группы, то есть преобразующийся по тривиальному представлению.

В рассматриваемом случае отмены обусловлены как (i) микроскопической кристаллической симметрией материала, так и (ii) макроскопической сферической симметрией наночастицы в целом. Заметим, что интеграл (2.9) включает в себя сумму по повторяющимся значкам, и суммирование происходит по всем ненулевым компонентам тензора $\chi^{(2)}$. Поэтому выражение может обратиться в ноль по двум причинам: либо все слагаемые обратились в ноль, либо часть слагаемых компенсировали друг друга, в силу, например, равенства каких-то компонент тензора. Симметрия кристаллической решетки влияет на оба этих случая, которые будут рассмотрены позднее. Отметим, что в нашем рассмотрении мы пренебрегаем “шероховатостью” поверхности сферической частицы, налагаемой кристаллической структурой, поскольку предполагаем, что наночастица содержит достаточно большое число атомов.

Симметричный анализ интегралов в ур. (2.9) становится более очевидным, когда проекции векторных сферических гармоник \mathbf{W} записаны несколько другим образом. Заметим, что декартовые базисные векторы тоже можно записать в виде векторных гармоник при $k \rightarrow 0$: $\mathbf{N}_{e11}^{(1)}(0, \mathbf{r}) \equiv \mathbf{N}_x \propto \mathbf{e}_x$, $\mathbf{N}_{o11}^{(1)}(0, \mathbf{r}) \equiv \mathbf{N}_y \propto \mathbf{e}_y$, $\mathbf{N}_{e01}^{(1)}(0, \mathbf{r}) \equiv \mathbf{N}_z \propto \mathbf{e}_z$. Это позволяет переписать инте-

грал. (2.9) в следующем виде

$$I_{\mu n, \mu' n' \rightarrow \mu'' n''} \propto \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} \int_{r < a} dV [\mathbf{N}_\alpha \cdot \mathbf{W}_{\mu n}(\mathbf{r})][\mathbf{N}_\beta \cdot \mathbf{W}_{\mu' n'}(\mathbf{r})][\mathbf{N}_\gamma \cdot \mathbf{W}_{\mu'' n''}(\mathbf{r})]. \quad (2.10)$$

Рассмотрим интеграл (2.10) более подробно. Прежде всего, он содержит сумму нескольких интегралов от трех скалярных произведений векторных сферических гармоник, где каждое слагаемое соответствует одной из $\chi^{(2)}$ -компонент тензора. Мы ищем случаи, когда интеграл инвариантен при преобразованиях группы симметрии $O(3)$. Сначала не будем принимать во внимание то, что разные слагаемые могут компенсировать друг друга, и будем ожидать, что интеграл будет ненулевым, если хотя бы одно из слагаемых интеграла содержит функцию, инвариантную при всех вращениях и инверсии. Скалярные произведения, входящие в уравнение (2.10), могут быть легко разложены по скалярным сферическим гармоникам, см. ссылки [62; 143] и раздел 2.3. После этого, полученные интегралы можно проанализировать для различных $\chi^{(2)}$ -компонент тензора и сформулировать три общих правила A , B и C , определяющих, равны ли интегралы нулю или нет, для каждой компоненты отдельно.

2.3 Строгий подход для правил отбора, налагаемых сферической симметрией

Рассматривая три скалярных произведения векторных сферических гармоник в уравнении (2.10), мы обнаруживаем, что каждое из них может быть разложено в конечную сумму нескольких конкретных скалярных функций $\psi_{e mn}$ с коэффициентами, не зависящими от угла [62; 143]. В свою очередь, произведение трех скалярных функций можно снова представить в виде суммы скалярных сферических гармоник. Мы ищем случаи, когда коэффициент перед инвариантным членом $\psi_{e 0 0}$ ненулевой, что также обеспечивает ненулевой интеграл (2.10).

Здесь нас интересуют только скалярные произведения с декартовыми гармониками \mathbf{N}_α , полный момент которых $n = 1$. В результате, мы получаем два типа скалярных произведений:

1. Если $\mathbf{W}_{\mu n}$ заменить на $\mathbf{N}_{p_r, mn}$, и \mathbf{N}_α на $\mathbf{N}_{p', m'1}$, где p_r индекс четности, введенный в 2.3, получаем [144]:

$$[\mathbf{N}_{p'm'1}\mathbf{N}_{pmn}] \propto \sum_{\substack{m''=m\pm m', \\ n''=n\pm 1, \\ n''\neq n}} c(r)\psi_{p\cdot p'm''n''}. \quad (2.11)$$

Например:

$$\begin{aligned} & [\mathbf{N}_{e01}(0, \mathbf{r}) \cdot \mathbf{N}_{e01}(k, \mathbf{r})] = [\mathbf{N}_{e01}]_z = \quad (2.12) \\ & = \frac{2}{3} \left(\frac{z_1(\rho)}{\rho} \left(\frac{\psi_{e00}}{z_0(\rho)} + \frac{\psi_{e02}}{z_2(\rho)} \right) + \frac{z_0(\rho) - z_2(\rho)}{3} \left(\frac{\psi_{e00}}{z_0(\rho)} - \frac{\psi_{e02}}{z_2(\rho)} \right) \right). \quad (2.13) \end{aligned}$$

2. Если $\mathbf{W}_{\mu n}$ заменяется на $\mathbf{M}_{p_r, mn}$, а \mathbf{N}_α заменяется на $\mathbf{N}_{p', m'1}$, мы получаем аналогичное выражение. Поскольку для декартовых проекций магнитных гармоник $n'' = n$, то суммирование по полному угловому моменту упрощается:

$$[\mathbf{N}_{p'm'1}\mathbf{M}_{pmn}] \propto \sum_{\substack{m''=m\pm m', \\ n''=n}} c(r)\psi_{p\cdot p'm''n''}. \quad (2.14)$$

Например:

$$[\mathbf{N}_{o11}(0, \mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}_{o11}(k, \mathbf{r})] = [\mathbf{M}_{o11}]_y \sim \psi_{o01} = 0. \quad (2.15)$$

$$[\mathbf{N}_{e01}(0, \mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}_{e13}(k, \mathbf{r})] = [\mathbf{M}_{e13}]_z = \frac{2}{3} z_3(\rho) \psi_{o13}. \quad (2.16)$$

Подобные соотношения могут быть также получены из симметричных соображений, а именно, поведение при поворотах и отражениях у левой и правой части равенства должно быть одинаковым. В наших рассуждениях нас не интересует точная форма коэффициентов $c(r)$, поскольку они не имеют угловой зависимости, поэтому инвариантны при всех преобразованиях сферы и не могут изменить правила отбора. Если радиальное интегрирование обращается в ноль, то это не связано с симметрией и не может быть рассмотрено таким простым способом. В любом случае, такое обнуление будет происходить только для конкретных частот, тогда как правила отбора запрещают генерацию во всем спектральном диапазоне. Наконец, мы получаем интеграл, состоящий из суммы произведений сферических гармоник $\psi_{e_{mn}}$, который легко выразить через

коэффициенты Клебша-Гордана [61; 145]. Инвариантность интеграла требует, что произведение двух из трех скалярных гармоник должно содержать третью:

$$\Psi_{p'm'n'}\Psi_{pmn} \propto \sum_{m''=m\pm m',n''} \Psi_{p'p'm''n''}c(r)C_{n0n'0}^{m''0}. \quad (2.17)$$

Коэффициент Клебша-Гордана $C_{n0n'0}^{m''0}$ ненулевой только тогда, когда n'' имеет ту же четность, что и сумма n и n' . Это связано с тем, что произведение двух функций слева должно обладать той же четностью при инверсии, что и функция справа. При этом должно выполняться и обычное неравенство треугольника для n .

Ниже мы приводим несколько примеров вычисления интегралов, получая правила отбора для конкретных мультипольных каналов:

$$\begin{aligned} & \int_V \chi_{xxz} [\mathbf{N}_x \mathbf{M}_{o11}(2\omega)] [\mathbf{N}_x \mathbf{M}_{o11}(\omega)] [\mathbf{N}_z \mathbf{N}_{e01}(\omega)] dV = \\ & = \int_V \chi_{xxz} [\mathbf{N}_{e11}(0) \mathbf{M}_{o11}(2\omega)] [\mathbf{N}_{e11}(0) \mathbf{M}_{o11}(\omega)] [\mathbf{N}_{e01}(0) \mathbf{N}_{e01}(\omega)] dV \rightarrow \quad (2.18) \\ & \rightarrow \chi_{xxz} \int_V \Psi_{e01} \Psi_{e01} (c_1 \Psi_{e02} + c_2 \Psi_{e00}) dV \neq 0, \end{aligned}$$

здесь c_1 и c_2 зависят только от радиуса и не зависят от угла. Таким образом, в материалах, где есть компонента тензора χ_{xxz} такая связь возможна.

$$\begin{aligned} & \int_V \chi_{xxz} [\mathbf{N}_x(0) \mathbf{N}_{e11}(2\omega)] [\mathbf{N}_x(0) \mathbf{M}_{o11}(\omega)] [\mathbf{N}_z(0) \mathbf{N}_{e01}(\omega)] dV = \\ & = \int_V \chi_{xxz} [\mathbf{N}_{e11}(0) \mathbf{N}_{e11}(2\omega)] [\mathbf{N}_{e11}(0) \mathbf{M}_{o11}(\omega)] [\mathbf{N}_{e01}(0) \mathbf{N}_{e01}(\omega)] dV \rightarrow \quad (2.19) \\ & \rightarrow \chi_{xxz} \int_V (c_1 \Psi_{e22} + c_2 \Psi_{e00} + c_3 \Psi_{e02}) \Psi_{e01} \Psi_{e02} dV = 0, \end{aligned}$$

такое взаимодействие запрещено, так как $C_{1020}^{20} = C_{1020}^{00} = 0$. Действительно, подынтегральное выражение нечетно по отношению к пространственной инверсии. Такой анализ правил отбора является довольно строгим, но недостаточно быстрым. Во многих случаях применим и более грубый метод, однако следует принимать во внимание, что возможны дополнительные запреты, которые

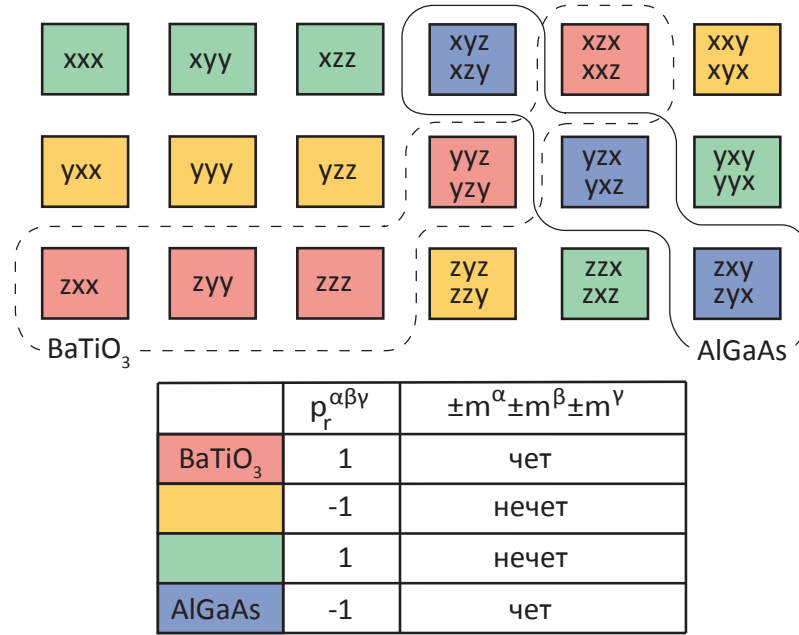


Рисунок 2.4 — Индексы четности компонент тензора $\hat{\chi}^{(2)}$. Сплошная и пунктирная линия показывают ненулевые компоненты тензоров AlGaAs и BaTiO₃ соответственно, в случае, когда кристаллические решетки ориентированы как на Рис. 2.1.

не будут учтены в более простом методе. А именно, мы исследуем произведение шести гармоник, не принимая во внимание, какие именно образуют пары скалярных произведений.

Правило А: Четность при инверсии и отражении в плоскости $y = 0$. Векторные сферические гармоники преобразуются так же, как и вещественные скалярные сферические гармоники $\psi_{\epsilon mn}$ [58–61] при вращении координат, а при инверсии $\psi_{\epsilon mn}$ и $\mathbf{N}_{\epsilon mn}$ приобретают знак $(-1)^n$, а $\mathbf{M}_{\epsilon mn}$ — знак $(-1)^{n+1}$, поэтому четность магнитных векторных гармоник обратна четности электрических и скалярных гармоник. Мы вводим индексы четности $p_i = (-1)^n$ для $\mathbf{N}_{\epsilon mn}$, и $p_i = (-1)^{n+1}$ для $\mathbf{M}_{\epsilon mn}$, описывающие поведение сферических гармоник при пространственной инверсии. Другой индекс четности p_r описывает поведение гармоник при отражении в плоскости $y = 0$, что эквивалентно изменению азимутального угла $\varphi \rightarrow -\varphi$. Функции $\psi_{\epsilon mn}$, $\mathbf{N}_{\epsilon mn}$ и $\mathbf{M}_{\epsilon mn}$ четны относительно такого отражения, для них $p_r = 1$, а функции ψ_{omn} , \mathbf{N}_{omn} и \mathbf{M}_{emn} нечетны, $p_r = -1$. Таким образом, правила отбора, связанные с четностью при инверсии

и отражении, можно обобщить как

$$p_i p_{i'} p_{i''} = -1 \quad (\text{инверсия}), \quad (2.20)$$

$$p_r^{\alpha\beta\gamma} p_r p_{r'} p_{r''} = 1 \quad (\text{отражение}). \quad (2.21)$$

Правило (2.20) автоматически учитывает, что тензор нелинейности всегда нечетный при инверсии, и применяется только к векторным гармоникам, описывающим поля. Правило (2.21) уже учитывает то, что тензор $\chi_{\alpha\beta\gamma}$ может обладать разным поведением при отражениях. Множитель $p_r^{\alpha\beta\gamma}$ в Eq. (2.21) — это четность произведения $x_\alpha x_\beta x_\gamma$ при отражении в плоскости $y = 0$, что показано на Рис. 2.4. В дальнейшем мы также будем использовать обозначения $p_{i(r)}^\omega$ или $p_{i(r)}^{2\omega}$ для индексов четности векторных сферических гармоник.

Правило В: Сохранение проекции углового момента. После вычисления скалярных произведений в Ур. (2.10) матричный элемент сводится к интегралу перекрытия скалярных сферических гармоник. Закон сохранения проекции углового момента для мультиполей записывается как

$$\pm m^\alpha \pm m^{2\omega} \pm m^\beta \pm m'^\omega \pm m^\gamma \pm m''^\omega = 0. \quad (2.22)$$

Матричный элемент (2.10) может быть ненулевым, только если находится такая комбинация знаков, что Ур. (2.22) удовлетворяется.

Правило С: Неравенство треугольника для полного углового момента. Правило формулируется как

$$-h + |n'^\omega - n''^\omega| \leq n^{2\omega} \leq |n'^\omega + n''^\omega| + h, \quad (2.23)$$

где индекс $h \in [0..3]$ обозначает число электрических гармоник под интегралом (2.9). Наличие индекса h обусловлено тем, что декартовы компоненты векторных электрических гармоник с полным угловым моментом n включают только скалярные гармоники с моментом $n \pm 1$, а проекции магнитных гармоник включают только состояния с тем же угловым моментом n .

Теперь проиллюстрируем полученные выше правила на некоторых конкретных примерах. Начнем с рассмотрения возможности генерации z -поляризованной электрической дипольной моды ($\mathbf{N}_z = \mathbf{N}_{e01}$) в наночастице AlGaAs путем взаимодействия y -поляризованной магнитной дипольной моды

($\mathbf{M}_y = \mathbf{M}_{o11}$) и x -поляризованной электрической дипольной моды ($\mathbf{N}_x = \mathbf{N}_{e11}$). Здесь $p_i p_{i'} p_{i''} = 1$, поэтому такая генерация запрещена первым правилом отбора. Далее попробуем заменить \mathbf{N}_z на какой-нибудь электрический квадруполь, например, \mathbf{N}_{o12} . Для этого мультиполя $p_i p_{i'} p_{i''} = -1$, $p_r^{\alpha\beta\gamma} = -1$ согласно Рис. 2.4, и $p_r^{\alpha\beta\gamma} p_r p_{r'} p_{r''} = (-1) \cdot (-1) \cdot 1 \cdot 1 = 1$. Следовательно, такой процесс не запрещен первыми двумя правилами. Но сумма проекций углового момента (2.22) для рассматриваемых трех мультиполей всегда нечетна, тогда как для тензорной компоненты она четна (Рис. 2.4). Это означает, что общая сумма никогда не равна нулю, а такой процесс генерации запрещен вторым правилом.

Приведенные выше правила дают большое количество возможных нулей, однако возможны некоторые исключения, связанные со свойствами скалярных произведений. Чтобы получить все нули для конкретной компоненты тензора, мы должны либо использовать правила соединения трех скалярных произведений, следуя алгоритму, приведенному в Приложении 2.3, либо применить дополнительные причины симметрии, рассмотренные ниже.

2.3.1 Ограничения, налагаемые точечной группой кристалла в целом

В предыдущем разделе, мы отдельно рассмотрели обнуление слагаемых в Ур. (2.9), соответствующих отдельным компонентам $\chi^{(2)}$ -тензора. Однако, некоторые компоненты $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$ равны друг другу в силу симметрии кристаллической точечной группы, что может привести к дополнительным обнулениям после суммирования по компонентам тензора. Такие случаи могут быть рассмотрены с помощью теории представлений групп. Рассмотрение этих ограничений проводилось совместно с соавтором А. Поддубным.

Учесть симметрию не отдельных слагаемых, а тензора нелинейности $\chi^{(2)}$ в целом (которая может быть выше симметрии самой решетки) можно, если понять, как преобразуется тензор в группе симметрии сферы $O(3)$. Бывает, что это легко сделать, так, например, для арсенида галлия тензор преобразуется так же, как функция ψ_{o23} , а титаната бария — как линейная комбинация функций ψ_{e03} и ψ_{e01} . Для того, чтобы генерация была разрешена, произведение трех векторных сферических гармоник должно содержать часть, которая преобра-

зуются так же, как тензор $\chi^{(2)}$ (если тензор преобразуется по прямой сумме представлений, то как хотя бы одно из слагаемых).

Как преобразуются тензоры, можно выяснить, перезаписав их в цилиндрических координатах (и определив таким образом числа m) [72], при этом число n может **равняться только 1 или 3**, поскольку тензор третьего ранга и нечетный при инверсии.

2.3.2 Применение правил отбора

Применим разработанные правила отбора к случаям, рассмотренным в разделе 2.1, где мы уже обсуждали отсутствие определенных гармоник в генерируемом поле.

Возбуждение плоской волной. При возбуждении BaTiO_3 (AlGaAs) наночастицы плоской линейно-поляризованной волной, мы наблюдали отсутствие MD (ED) мод в поле ВГ. Показательно начать с ограничений, связанных с отдельными компонентами тензора, на которые приходится большая часть правил отбора.

Сначала рассмотрим наночастицу BaTiO_3 , кристаллические оси которой ориентированы как показано на Рис. 2.1. Здесь мы будем рассматривать только дипольные члены в возбуждении, более старшие мультиполи могут рассматриваться аналогично. Все разрешенные мультиполи выписаны в Таблице 3, рассмотрим подробнее, как они получены. Применяя правило А в случае только дипольных гармоник в фундаментальной волне ($n = 1$), мы не получаем никаких запретов из-за четности при инверсии, поскольку оба слагаемых $ED \otimes ED$ и $MD \otimes ED$ содержатся в фундаментальном поле (плоская волна не обладает определенной четностью при инверсии, хотя, исходя из четности волны в каждый момент времени, можно извлекать некоторую информацию о фазах генерируемых мультиполей). Однако, можно обнаружить, что четность при отражении в плоскости $y = 0$ моды ВГ должна быть $p_r^{2\omega} = 1$. Действительно, согласно теории Ми, в падающую плоскую волну входят только гармоники \mathbf{N}_{e11} и \mathbf{M}_{o11} , причем для обоих $p_r^\omega = 1$, и для BaTiO_3 $\hat{\chi}^{(2)}$ тензора $p_r^{\alpha\beta\gamma} = 1$ (см. Рис. 2.4). Из правила В (сохранение проекции углового момента) мы

Таблица 3 — Возможные мультиполи во второй гармонике, генерируемые дипольными слагаемыми падающего поля. Ориентация кристаллической решетки BaTiO₃ — [100]|| \mathbf{e}_x , [010]|| \mathbf{e}_y , [001]|| \mathbf{e}_z

Падающее поле	Мультиполи во второй гармонике								
	Магнитные				Электрические				
	MD	MQ	MO	MH	ED	EQ	EO	EH	ET
$\mathbf{N}_{e11} \otimes \mathbf{N}_{e11}$ $\mathbf{p}_x \otimes \mathbf{p}_x$		M_{o22}		M_{o24}	\mathbf{N}_{e01} (p_z)		\mathbf{N}_{e03} \mathbf{N}_{e23}		\mathbf{N}_{e05} \mathbf{N}_{e25}
$\mathbf{M}_{o11} \otimes \mathbf{M}_{o11}$ $\mathbf{m}_y \otimes \mathbf{m}_y$		M_{o22}			\mathbf{N}_{e01} (p_z)		\mathbf{N}_{e03} \mathbf{N}_{e23}		
$\mathbf{N}_{e11} \otimes \mathbf{M}_{o11}$ $\mathbf{p}_x \otimes \mathbf{m}_y$			M_{o23}			\mathbf{N}_{e02} \mathbf{N}_{e22}		\mathbf{N}_{e04} \mathbf{N}_{e24}	

находим ограничения на угловой момент ВГ, а именно, числа m . Для компонент тензора сумма $\pm m^\alpha \pm m^\beta \pm m^\gamma$ четная, согласно Рис. 2.4. Таким образом, $\pm m^{2\omega} \pm m'^\omega \pm m''^\omega$ также должно быть четным, а из теории Ми следует, что $m'^\omega = m''^\omega = 1$, что заставляет $m^{2\omega}$ быть четным. Это сразу исключает все магнитные дипольные моды, так как единственной дипольной модой с четным m и $p_r^{2\omega} = 1$ является \mathbf{M}_{o01} , которая тождественна нулю (не существует такой векторной сферической гармоники). Электрическая дипольная мода \mathbf{N}_{e01} имеет ту же четность при отражении и, таким образом, разрешена в процессе ГВГ. При этом магнитные и электрические моды более высокого порядка могут также возбуждаться. Согласно правилу С, наивысшая возможная гармоника, генерируемая из дипольных мод, является электрической модой с $n = 5$, как показано в Таблице 3: $ED \otimes ED \rightarrow ET$. Однако для возбуждения плоской волной в целом это правило не имеет смысла, поскольку в нее входят мультиполи со всеми возможными n .

До сих пор мы рассматривали только одну ориентацию кристаллической решетки, показанную на Рис. 2.1. Однако, другая ориентация решетки BaTiO₃ обладает другим, “повернутым” тензором, а значит для нее будут другие правила отбора. Например, можно повернуть решетку BaTiO₃ на 90° так, что [100]|| \mathbf{e}_y , [010]|| \mathbf{e}_z , [001]|| \mathbf{e}_x , при этом окажется, что $p_r^{\alpha\beta\gamma} = 1$, а сумма $\pm m^\alpha \pm m^\beta \pm m^\gamma$ должна быть нечетной. Полученные правила отбора обобщены в Таблице 4. В этом случае оказываются открытыми как MD, так и ED каналы. Это дает нам возможность контролировать сигнал ВГ, изменяя отно-

Таблица 4 — Возможные мультиполи во второй гармонике, генерируемые дипольными слагаемыми падающего поля. Ориентация кристаллической решетки BaTiO_3 — $[100] \parallel \mathbf{e}_y$, $[010] \parallel \mathbf{e}_z$, $[001] \parallel \mathbf{e}_x$

Падающее поле	Мультиполи во второй гармонике								
	Магнитные				Электрические				
	MD	MQ	MO	MH	ED	EQ	EO	EH	ET
$\mathbf{N}_{e11} \otimes \mathbf{N}_{e11}$ $\mathbf{p}_x \otimes \mathbf{p}_x$					\mathbf{N}_{e11} (\mathbf{p}_x)		\mathbf{N}_{e13} \mathbf{N}_{e33}		\mathbf{N}_{e15} \mathbf{N}_{e35}
$\mathbf{M}_{o11} \otimes \mathbf{M}_{o11}$ $\mathbf{m}_y \otimes \mathbf{m}_y$		\mathbf{M}_{o12}			\mathbf{N}_{e11} (\mathbf{p}_x)		\mathbf{N}_{e13} \mathbf{N}_{e33}		
$\mathbf{N}_{e11} \otimes \mathbf{M}_{o11}$ $\mathbf{p}_x \otimes \mathbf{m}_y$	\mathbf{M}_{o11} (\mathbf{m}_y)		\mathbf{M}_{o13} \mathbf{M}_{o33}			\mathbf{N}_{e12}		\mathbf{N}_{e14} \mathbf{N}_{e34}	

сительную ориентацию между поляризацией и направлением падающей волны и кристаллической решеткой.

Правила отбора для AlGaAs приведены в Таблице 5. При рассмотрении дипольных каналов ГВГ могут быть применены те же аргументы, что и в случае BaTiO_3 . Единственное отличие состоит в том, что четность компонент тензора для AlGaAs $p_r^{\alpha\beta\gamma} = -1$ (см. Рис. 2.4). Правило А будет выполнено для мод противоположной четности p_r , что позволит генерацию магнитного диполя $MD \otimes ED \rightarrow MD$. Другие возможные каналы $ED \otimes ED \not\rightarrow ED$ или $MD \otimes MD \not\rightarrow ED$ запрещены, так как это потребует генерации \mathbf{N}_{o01} моды, которая тождественна нулю (соответствующая векторная сферическая гармоника не существует). Более того, генерация дипольных мод в поле ВГ будет по-прежнему запрещена, даже если моды высшего порядка будут возбуждаться на фундаментальной длине волны.

2.3.3 Возбуждение одиночным магнитным диполем.

Здесь мы сосредоточимся на ГВГ, вызванной только магнито-дипольной модой. Вблизи ярко выраженных резонансов распределение поля внутри частицы, возбуждаемой основной волной, может быть аппроксимировано соответствующей собственной модой [27; 39]. Также селективное возбуждение отдельных мультиполей возможно с помощью инженерии пучка [146; 147].

Таблица 5 — Возможные мультиполи во второй гармонике, генерируемые дипольными слагаемыми падающего поля. Ориентация кристаллической решетки AlGaAs — $\beta = 0^\circ$.

Падающее поле	Мультиполи во второй гармонике								
	Магнитные				Электрические				
	MD	MQ	MO	MH	ED	EQ	EO	EH	ET
$N_{e11} \otimes N_{e11}$ $p_x \otimes p_x$		M_{e02} M_{e22}		M_{e04} M_{e24} M_{e44}			N_{o23}		N_{o25} N_{o45}
$M_{o11} \otimes M_{o11}$ $m_y \otimes m_y$		M_{e02} M_{e22}					N_{o23}		
$N_{e11} \otimes M_{o11}$ $p_x \otimes m_y$	M_{e01} (m_z)		M_{e03} M_{e23}			N_{o22}		N_{o24} N_{o44}	

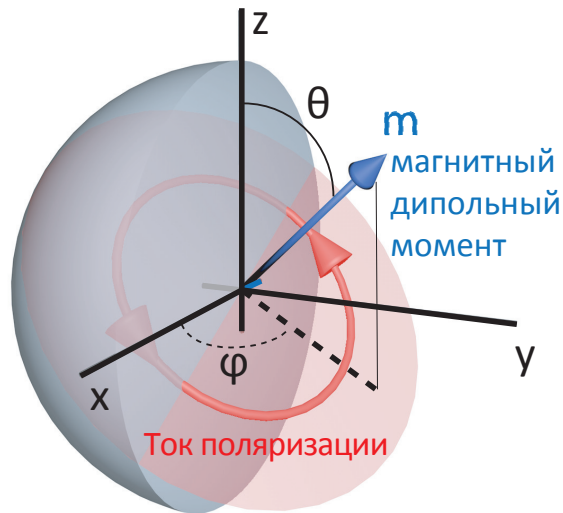


Рисунок 2.5 — Геометрия возбуждения магнитной дипольной модой. Углы соответствуют ориентации дипольного момента.

Таблица 6 — Одномодовое возбуждение. Генерируемые нелинейные мультиполи в наночастице BaTiO₃ для двух ориентаций MD момента накачки при вращении в плоскости yz ($\varphi = \pi/2$). Закрашенная область совпадает с закрашенной областью в Таблице 3.

Ориентация магнитного диполя	Мультиполи во второй гармонике	
$\theta = \pi/2$ (m_y)	ED, MQ, EO:	$N_{e01}, M_{o22}, N_{e03}, N_{e23}$
$\theta = 0$ (m_z)	ED, EO:	N_{e01}, N_{e03}

Если показатель преломления достаточно высок, $k_1(\omega)a\sqrt{\varepsilon_2(\omega)} \sim \pi$, то магнито-дипольный резонанс доминирует в фундаментальном поле в определенной спектральной области (радиус около 220 нм для фундаментальных длин волн на Рис. 2.2, и Рис. 2.3). Случай ГВГ, вызванного MD возбуждением, представляет собой наглядный пример, позволяющий понять мультипольную природу генерируемых электромагнитных полей в Ми-резонансных диэлектрических наночастицах.

Сначала рассмотрим более подробно случай y -ориентированного диполя \mathbf{M}_{o11} . Применяя выведенные правила отбора, можно получить из правила С, что максимально возможной генерируемой модой является октупольная мода $n \leq 3$. Для наночастицы BaTiO_3 из правила В мы уже установили, что $m^{2\omega}$ должно быть четным. Четности при инверсии и отражении из правила А дают нам, что $p_i^{2\omega} = -1$ и $p_r^{2\omega} = 1$. Для значения полного углового момента $n = 3$ это означает, что должны генерироваться только электрические моды (только они нечетные при инверсии), и они должны быть четными при отражении, что дает нам для четного m только две возможные моды: \mathbf{N}_{e03} и \mathbf{N}_{e23} . Для $n = 2$ только нечетная магнитная квадрупольная мода обладает необходимой четностью при отражении и инверсии, что дает нам генерацию \mathbf{M}_{o22} , так как $\mathbf{M}_{o02} \equiv 0$. Эти правила отбора приведены в выделенной строке Таблицы 6, которая также соответствует выделенной области расширенной Таблицы 3.

Тот же подход позволяет нам анализировать моды, генерируемые во второй гармонике при накачке магнитным диполем в наночастице AlGaAs , как показано в Таблице 7. Заштрихованная область описывает возбуждение

Таблица 7 — Одномодовое возбуждение. Генерируемые нелинейные мультиполи в наночастице AlGaAs для двух ориентаций MD момента накачки при вращении в плоскости xy ($\theta = \pi/2$). Заштрихованная область совпадает с заштрихованной областью в табл. 5.

Ориентация магнитного диполя	Мультиполи во второй гармонике
$\varphi = \pi/2$ (m_y)	MQ, EO: $\mathbf{M}_{e02}, \mathbf{M}_{e22}, \mathbf{N}_{o23}$
$\varphi = \pi/4$ ($m_y = m_x$)	ED, MQ, EO: $\mathbf{N}_{e01}, \mathbf{M}_{e22}, \mathbf{N}_{e03}, \mathbf{N}_{o23}$

y -ориентированным магнитным диполем (m_y). Мы уже обсуждали в этом разделе, что генерация электрической дипольной моды возможна в AlGaAs из-за четности $p_r^{\alpha\beta\gamma} = -1$. Поэтому значения четности при инверсии и отражения должны быть равны $p_i^{2\omega} = -1$ и $p_r^{2\omega} = -1$. Таким образом, для $n = 3$ \mathbf{N}_{o23} является единственной ненулевой модой, удовлетворяющей условиям четности, тогда как для $n = 2$ четные магнитные моды имеют нужную четность, таким образом, генерируются гармоники \mathbf{M}_{e02} и \mathbf{M}_{e22} (заштрихованные строки в Таблицах 7 и 5).

Правила отбора, обеспечиваемые симметрией кристаллической решетки. До сих пор мы обсуждали правила отбора, которые регулировались правилами А, В, и С, но не учитывали общую симметрию тензора. Сформулированные правила обеспечивают большую часть возможных запретов на мультипольную генерацию, однако не покрывают абсолютно все возможные случаи. Ниже мы приведем пример канала генерации, который не подпадает под сформулированные правила, но, тем не менее, запрещен по симметрии. Его анализ возможен с помощью применения теории представлений.

При возбуждении наночастицы AlGaAs магнитным диполем для $\varphi = \pi/4$ (см. Таблицу 7) моды \mathbf{M}_{o11} и \mathbf{M}_{e11} присутствуют в фундаментальном поле, в то время как каналы генерации высших квадрупольных мод запрещены $\mathbf{M}_{o11} \otimes \mathbf{M}_{e11} \not\rightarrow \mathbf{M}_{o12}, \mathbf{M}_{e12}, \mathbf{M}_{o22}$, хотя последняя из них удовлетворяет правилам симметрии А, В, С. Тензор ведет себя как функция ψ_{o23} . Повернутое вокруг оси z на 45° произведение $\mathbf{M}_{e11} \otimes \mathbf{M}_{e11}$ как линейная комбинация ψ_{o22} , ψ_{e02} и ψ_{e00} (удобнее повернуть всё произведение целиком, чем умножать “повернутые” диполи). В то время как генерация $\mathbf{M}_{o12}, \mathbf{M}_{e12}$ невозможна просто потому, что не удовлетворяет правилу В, произведение \mathbf{M}_{o22} на функции ψ_{o22} , ψ_{e02} и ψ_{e00} никак не может дать функцию, которая преобразуется как ψ_{o23} (для первой не складываются проекции m , для оставшихся двух — четность).

2.4 Правила отбора для частиц произвольной формы

До этого мы рассматривали аналитически решаемую задачу о генерации второй гармоники в сферической наночастице. Оказывается, что для частиц

произвольной формы правила отбора можно вывести из интегралов перекрытия такого же вида, используя метод функции Грина. Запишем интеграл (2.10) немного в другом виде, введя сразу индексы четности мультиполей:

$$I_{W',W'' \rightarrow W} \propto \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} \int_V dV [\mathbf{N}_\alpha \cdot \mathbf{W}_{p_i p_r mn}(2\boldsymbol{\omega})] \cdot [\mathbf{N}_\beta \cdot \mathbf{W}_{p'_i p'_r m' n'}(\boldsymbol{\omega})] [\mathbf{N}_\gamma \cdot \mathbf{W}_{p''_i p''_r m'' n''}(\boldsymbol{\omega})] \quad (2.24)$$

Здесь \mathbf{N}_α — базисные векторы декартовой системы координат, с учетом новых индексов $\mathbf{N}_x \propto \mathbf{W}_{-1111}(0)$, $\mathbf{N}_y \propto \mathbf{W}_{-1-111}(0)$, $\mathbf{N}_z \propto \mathbf{W}_{-1101}(0)$. Для произвольной частицы интеграл уже ведется не по сферической частице, а по частице более низкой симметрии, что и будет влиять на правила отбора. Помня про свойства ортогональности векторных сферических функций, $[\mathbf{N}_{-10n'} \cdot \mathbf{M}_{10n}] = 0$, $[\mathbf{N}_{p_r mn} \cdot \mathbf{M}_{-p_r mn}] = 0$, перепишем интеграл через скалярные функции, пользуясь указанной выше процедурой:

$$I_{W',W'' \rightarrow W} \propto \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} \int_V dV \left[\sum_{p_r, m, n} c(r) \psi_{p_r mn} \right] \left[\sum_{p'_r, m', n'} c'(r) \psi_{p'_r m' n'} \right] \left[\sum_{p''_r, m'', n''} c''(r) \psi_{p''_r m'' n''} \right]. \quad (2.25)$$



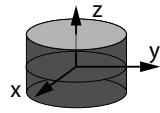
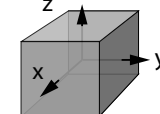
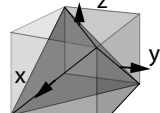
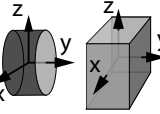
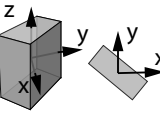
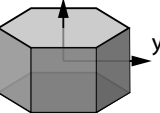
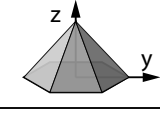
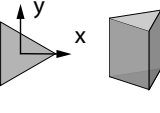
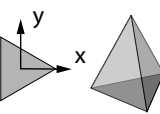
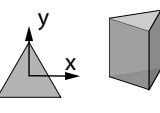
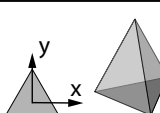
Произведения трех скалярных функций можно затем повторно разложить в сумму скалярных функций [145]:

$$I_{W',W'' \rightarrow W} \propto \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} \int_V dV \left[\sum_{p_r, m, n} d(r) \psi_{p_r mn} \right]. \quad (2.26)$$

В случае сферической наночастицы, интеграл $I_{W',W'' \rightarrow W}$ может быть ненулевым только если в итоговой сумме коэффициент перед ψ_{100} ненулевой. Для частиц другой симметрии правила отбора менее строгие, и наличие сферически симметричной функции ψ_{100} уже не является необходимым. Интеграл будет ненулевым, если в сумме присутствует любая из функций $\psi_{p_r mn}$, инвариантная при преобразованиях симметрии наночастицы. Так, например, правило треугольника С исчезает для частиц всех форм кроме сферической.

В Таблице 8 приведены упрощенные правила отбора, не учитывающие возможную ортогональность векторных функций, а также влияние суммирования по компонентам тензора. В левом столбце приведены функции, инвариантные (либо содержащие инвариантную часть) при всех преобразованиях симметрии частиц различных форм. В среднем столбце (“правила отбора”) показано, чему должны быть равны произведения четностей $p_i p_r$, а также сумма проекций

Таблица 8 — Правила отбора для ГВГ в наночастицах различных форм (левая колонка), и примеры мультиполей на частоте 2ω генерируемых в арсениде галлия при облучении x -поляризованной плоской волной (колонка справа).

Симметрия частицы, функции, содержащие инвариант	Правила отбора			Плоская волна:  T_d решётка:  $p_r = p_{r'} = 1$, $m^{\omega} = m^{\prime\omega} = 1$, $p_r = p_{r'} = \forall$ $m^{\alpha} \pm m^{\beta} \pm m^{\gamma} = 0, \pm 2$
	1.	2.	3.	
z, k - натуральные	1.	2.	3.	
Вертикальный цилиндр $\psi_{e00}, \psi_{e0(2z)}$	0	1	-1	 N_{-122}, M_{-101} $m^{2\omega} = 0, 2, 4, \dots$ $p_r = -1$
Куб (O_h) $\psi_{e00}, \psi_{e(4z)(2k)}, k \geq 2$	$\div 4$	1	-1	 W_{-166} $m^{2\omega} = 0, 2z$ $p_r = -1$
Тетраэдр (T_d) $\psi_{e00}, \psi_{e(4z)(2k)}, k \geq 2$ ψ_{o23}	$\div 4$ $\nabla 4, \nabla 4z-2$	1	-1	 $N_{102}, N_{101}, W_{-166}$ $m^{2\omega} = 0, 2z$ $p_r = \forall$
Повернутый цилиндр, прямоугольная призма $\psi_{e00}, \psi_{e(2z)(2k)}$	$\div 2$	1	-1	 W_{-166} $m^{2\omega} = 0, 2z$ $p_r = -1$
Повернутая призма (или цилиндр) $\psi_{e00}, \psi_{e(4z)(2k)}$ $\psi_{o(4z-2)(2k)}$	$\div 4$ $\nabla 4, \nabla 4z-2$	1	-1	 $N_{102}, N_{101}, W_{-166}$ $m^{2\omega} = 0, 2z$ $p_r = \forall$
s -угольная призма, четные s $\psi_{e00}, \psi_{e0(2k)}$ $\psi_{e(sz)(2k)}$	$\div s$	1	-1	 W_{-166} $s=6:$ $m^{2\omega} = 0, 2z, p_r = -1$
s -угольная пирамида, четные s $\psi_{e00}, \psi_{e0k}, \psi_{e(sz)k}$	$\div s$	1	\forall	 W_{-188} $s=12:$ $m^{2\omega} = 0, 12z, 12z \pm 2, 12z \pm 4, p_r = -1$
s -угольная призма, нечетные s , симметрия $y \leftrightarrow -y$ $\psi_{e00}, \psi_{10(2k)}, \psi_{e(2sz)(2k)}, \psi_{e(s(2z-1))(2k-1)}$	$\div s, \div 2$ $\nabla s, \nabla 2$	1	-1	 W_{-166} $s=3:$ $m^{2\omega} = \forall, p_r = -1$
s -угольная пирамида, нечетные s , симметрия $y \leftrightarrow -y$ $\psi_{e00}, \psi_{e0k}, \psi_{e(sz)k}$	$\div s$	1	\forall	 $M_{-111}^z, N_{-111}^z, N_{-112}$ $p_r = -1$
s -угольная призма, нечетные s , симметрия $x \leftrightarrow -x$ $\psi_{e00}, \psi_{e0(2k)}, \psi_{e(2sz)(2k)}, \psi_{o(s(2z-1))(2k-1)}$	$\div s, \div 2$ $\nabla s, \nabla 2$	1	-1	 W_{-166} $s=3:$ $m^{2\omega} = 0, 2z, p_r = -1$ $m^{2\omega} = 2z-1, p_r = 1$
s -угольная пирамида, нечетные s , симметрия $x \leftrightarrow -x$ $\psi_{e00}, \psi_{e0k}, \psi_{e(2sz)k}, \psi_{o(s(2z-1))k}$	$\div s, \div 2$ $\nabla s, \nabla 2$	1	\forall	 $N_{111}^z, M_{111}^z, N_{112}$ $p_r = -1$

m (знаки \pm могут быть выбраны произвольно) всех гармоник под интегралом, для того, чтобы подынтегральное выражение могло содержать инвариант. В третьем столбце приведены возможные генерируемые мультиполи для частного случая облучения частицы из арсенида галлия плоской волной. Заметим, что они зависят от ориентации решетки, поэтому она является фиксированной: $[100]||x$, $[010]||y$, $[001]||z$. Из таблицы видно, что, чем ниже симметрия частицы, тем слабее правила отбора для ГВГ. Однако можно заметить, что для цилиндра, повернутого на 90° вокруг оси y , правила выглядят “слабее”, чем для цилиндра, ориентированного вдоль оси z . Это связано с тем, что правила отбора не дают точных значений коэффициентов перед каждым мультиполем. Например, функция Ψ_{102} , инвариантная для z -ориентированного цилиндра, представляется в виде суммы функций Ψ_{p_r, m_2} при повороте (Рис. 1.2). Поэтому для повернутого цилиндра только конкретная комбинация Ψ_{p_r, m_2} инвариантна, но из правил отбора этого не видно (см. Рис. 2.6). В связи с этим, целесообразно выбирать

$$\Psi_{102}^{\text{rot}} \sim d_{102} \Psi_{102} + d_{122} \Psi_{122}$$

Рисунок 2.6 — Преобразование сферической функции при повороте

наиболее естественное расположение системы координат, при котором будет наибольшее число запретов. Когда мы выбираем произвольную систему координат, в генерируемом поле появляются мультиполи со всеми возможными m и p_r , но это все равно мультиполи с конкретными m и p_r , но повернутые с помощью D-матриц Вигнера. По аналогичной причине правила отбора в нижней части Таблицы 8 выглядят по-разному для разных ориентаций призмы или пирамиды, но это одни и те же правила в разных системах координат.

Хотя правила, приведенные в таблице, позволяют обнаружить большое число запретов мультипольной генерации, иногда необходимо разложить подынтегральное выражение по скалярным функциям для каждой из компонент $\hat{\chi}$, как описано выше, чтобы получить более строгие правила отбора. Это все еще не исключает существования специфических запретов, например, из-за интегрирования по радиусу.

Кроме того, здесь также, как и для сферы, необходимо учитывать симметрию тензора в целом, но и здесь правила будут менее строгими в силу более низкой симметрии наночастицы.

2.5 Возбуждение магнитным диполем

В этом разделе будет показано, как правила отбора позволяют предсказывать свойства сигнала второй гармоники, а также позволяют определять, какую именно симметрию необходимо нарушить, чтобы сделать возможной генерацию определенных мультиполей.

Как уже обсуждалось выше, в наночастицах возможно селективное возбуждение отдельных мультиполей на основной частоте. Поэтому, для простоты, мы рассматриваем ГВГ магнитным диполем \mathbf{M}_{-101} (параллельным оси z) в монокристаллическом наноцилиндре (Рис. 2.7) из арсенида галлия (T_d решетка, $\epsilon = 12.96$ и кристаллическими осями, направленными вдоль координатных осей). Подобная геометрия была изучена экспериментально в [64]. Для изучения эффекта нарушения симметрии был также рассмотрен цилиндр, усеченный вдоль плоскости $x = y$. Длина волны, соответствующая основной частоте ω , составляет 1480 nm, радиус цилиндра — 140 nm, а высота — 280 nm. Наименьшая ширина усеченного цилиндра составляет 230 nm. Мы рассчитали диаграммы направленности второй гармоники с помощью COMSOL Multiphysics™ для обеих наночастиц. Расчеты показывают, что для целого цилиндра основная доля излучения приходится на магнитный квадруполь (\mathbf{M}_{-122}), и пренебрежимо мала для мультиполей высшего порядка, так как частота далека от их резонансов. В случае нарушения симметрии (усеченный цилиндр), допускается генерация электрического диполя вдоль оси z (\mathbf{N}_{101}), и основная часть энергии излучения приходится на эту моду, которая интерферирует с магнитным квадруполем, что отражается на картине излучения в широком диапазоне частот.

Применяя правила отбора к ГВГ от магнитного диполя в цилиндре с решеткой T_d , получаем, что единственными ненулевыми интегралами по цилиндру (здесь необходимо учесть свойства ортогональности векторных функций)

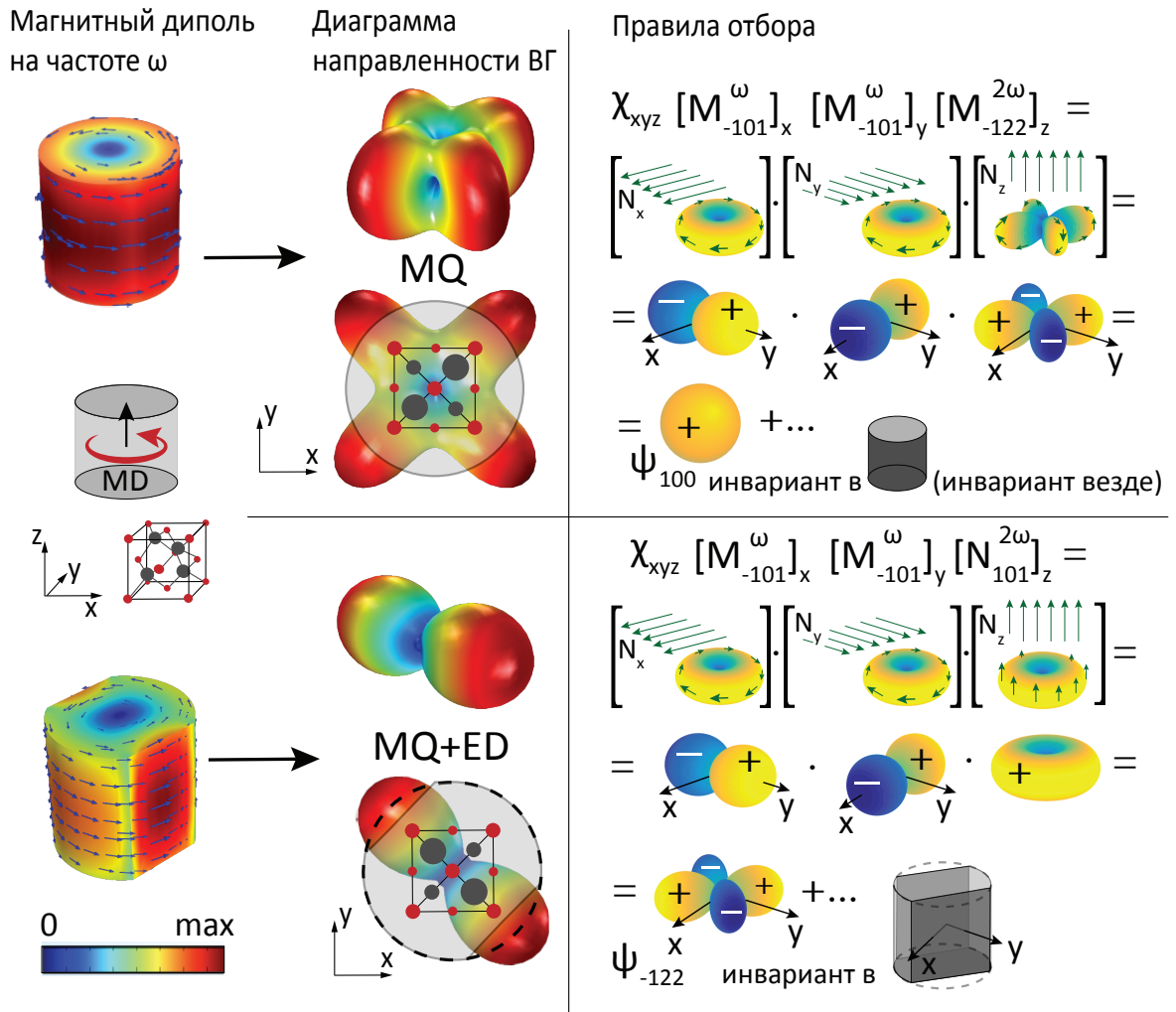


Рисунок 2.7 — Диаграммы направленности второй гармоники, генерируемой магнитным диполем (MD) на фундаментальной частоте для цилиндра из арсенида галлия (вверху слева), и цилиндра, усеченного сбоку вдоль плоскости $x = y$ (внизу слева). Для цилиндра основной генерируемой модой является магнитный квадруполь (MQ). В усеченном цилиндре также генерируется электрический диполь (ED), который создает диаграмму направленности, направленную вдоль оси $x = y$ при интерференции с магнитным квадруполем. Показано относительное положение осей T_d -решетки. Радиус цилиндра 140 нм, высота 280 нм, длина волны 1480 нм (для ω) и 740 нм (для 2ω), $\epsilon = 12.96$. Ширина усеченного цилиндра 230 нм. Справа показана иллюстрация вывода правил отбора, задаваемых интегралом (2.24). Декартовы проекции векторных сферических гармоник $[\mathbf{N}_\alpha \cdot \mathbf{W}]$ пропорциональны скалярным функциям с определенной симметрией, которые дают инварианты после умножения друг на друга.

являются

$$\begin{aligned} \chi_{zxy}^{(2)} \int_V dV [W_{-1-12n}(2\omega)]_z [M_{-101}(\omega)]_x [M_{-101}(\omega)]_y &\propto \\ &\propto \chi_{zxy}^{(2)} \int_V dV [\psi_{-12(2k)}][\psi_{-111}][\psi_{111}], \end{aligned} \quad (2.27)$$

а для больших длин волн основной вклад приходит от векторной гармоники $\mathbf{W}_{-1-122} = \mathbf{M}_{-122}$ ($[\mathbf{M}_{-122}]_z \propto \psi_{-122}$). Это проиллюстрировано на правой панели Рис. 2.7. Чтобы разрешить генерацию электрического диполя вдоль оси z , интеграл

$$\int_V dV [N_{101}(2\omega)]_z [M_{-101}(\omega)]_x [M_{-101}(\omega)]_y \propto \int_V dV (c(r)\psi_{-122} + c'(r)\psi_{-124}), \quad (2.28)$$

который также проиллюстрирован на правой панели Рис. 2.7, должен содержать инвариант. Для этого мы нарушаем симметрию частицы, делая небольшие срезы вдоль направления $x = y$. Поскольку эффект появления электрического диполя происходит из-за нарушения симметрии, и он не связан с резонансом, то он проявляется в большом диапазоне длин волн. Более того, изменяя ширину усеченного цилиндра, можно управлять величиной вклада электрического диполя, подстраивая, соответственно, изменение диаграммы направленности. Нарушая симметрию по другим направлениям, можно также разрешить генерацию других дипольных (и более высоких) мод. Заметим, что такие разрезы также влияют на моду на фундаментальной частоте, добавляя к ней другие мультиполи, но этот эффект является незначительным и не влияет на правила отбора из-за того, что присоединенные мультиполи обладают определенной симметрией.

2.6 Генерация высших гармоник и спонтанное параметрическое рассеяние

Несмотря на то, что в предыдущих разделах рассматривалась только генерация второй гармоники, генерация высших гармоник может быть рассмотрена

полностью аналогично, например, для генерации третьей гармоники можно записать нелинейную поляризацию в следующем виде [24]:

$$P_{\alpha}^{3\omega}(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \chi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)} E_{\beta}^{\omega}(\mathbf{r}) E_{\gamma}^{\omega}(\mathbf{r}) E_{\delta}^{\omega}(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Правила отбора будут определяться интегралами следующего вида:

$$I_{W',W'',W'''\rightarrow W} \propto \chi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} \int_V dV [\mathbf{N}_{\alpha} \cdot \mathbf{W}_{p_i p_r m n}(3\omega)] \cdot [\mathbf{N}_{\beta} \cdot \mathbf{W}_{p'_i p'_r m' n'}(\omega)] [\mathbf{N}_{\gamma} \cdot \mathbf{W}_{p''_i p''_r m'' n''}(\omega)] [\mathbf{N}_{\delta} \cdot \mathbf{W}_{p'''_i p'''_r m''' n'''}(\omega)], \quad (2.30)$$

что полностью аналогично (2.24).

Помимо генерации высших гармоник, можно рассматривать и обратный процесс — процесс спонтанного параметрического рассеяния (СПР) [148; 149]. В ходе нелинейного процесса СПР поглощается фотон с частотой ω_p и генерируются два фотона с частотами ω_i (холостой фотон) и ω_s (сигнальный фотон) таким образом, что энергия падающего фотона сохраняется $\hbar\omega_p = \hbar\omega_i + \hbar\omega_s$. Для того, чтобы применить технику мультипольного разложения к этому процессу, можно пользоваться двухфотонной амплитудой $T_{is}(\mathbf{r}_i, \omega_i, \mathbf{d}_i, \mathbf{r}_s, \omega_s, \mathbf{d}_s)$ [150], выражающей вероятность одновременного обнаружения холостого и сигнального фотонов с частотами ω_i и ω_s в координатах \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_s , соответственно, с конкретными поляризациями генерируемых фотонов, определяемыми дипольными моментами однофотонных детекторов \mathbf{d}_i и \mathbf{d}_s . В соответствии с подходом, разработанным в работе [150], двухфотонная амплитуда имеет следующий вид:

$$T_{is}(\mathbf{r}_i, \omega_i, \mathbf{d}_i; \mathbf{r}_s, \omega_s, \mathbf{d}_s) = \int_V \mathbf{d}_i^* \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_0, \omega_i) \hat{\Gamma}(\mathbf{r}_0) \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_s, \omega_s) \mathbf{d}_s^* d^3\mathbf{r}_0, \quad (2.31)$$

где $\hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$ диадная функция Грина наночастицы, $\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_0) = \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} E_{\gamma}^{\omega}(\mathbf{r}_0)$ — тензор генерации, $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$ — тензор нелинейной восприимчивости, $\mathbf{E}_p(\omega_p, \mathbf{r}_0)$ — поле накачки. Тогда вероятность одновременного обнаружения холостого и сигнального фотонов определенных поляризаций, обеспечиваемых ориентациями векторов дипольных моментов детекторов \mathbf{d}_i и \mathbf{d}_s дается выражением

$$w_{\mathbf{d}_i, \mathbf{d}_s} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\hbar\omega_i + \hbar\omega_s - \hbar\omega_p) |T_{is}|^2. \quad (2.32)$$

Далее мы сосредоточимся в основном на неполяризованном детектировании, когда амплитуда может быть получена прямым суммированием уравнения (6) по всем возможным поляризациям детекторов: $w^{\text{unpol}} = \sum_{\mathbf{d}_i, \mathbf{d}_s} w_{\mathbf{d}_i, \mathbf{d}_s}$.

Для сферической функции в работе [65] Анной Николаевой было получено аналитическое выражение для двухфотонной амплитуды. Его можно получить, подставляя разложение падающего поля и функции Грина по векторным сферическим гармоникам.

$$T_{is}(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\omega}_i, \mathbf{d}_i; \mathbf{r}_s, \boldsymbol{\omega}_s, \mathbf{d}_s) = \sum_{\mathbf{J}_p, \mathbf{J}_i, \mathbf{J}_s} \tilde{T}_{\mathbf{J}_p \rightarrow \mathbf{J}_i, \mathbf{J}_s} D_{\mathbf{J}_p \rightarrow \mathbf{J}_i, \mathbf{J}_s} \left[\mathbf{d}_i^* \cdot \mathbf{W}_{\mathbf{J}_i}^{(1)}(k_{i1}, \mathbf{r}_i) \right] \cdot \left[\mathbf{W}_{\mathbf{J}_s}^{(1)}(k_{s1}, \mathbf{r}_s) \cdot \mathbf{d}_s^* \right] \quad (2.33)$$

Здесь индекс 1 относится к области снаружи частицы $k_{i1(s1)} = k_1(\boldsymbol{\omega}_{i(s)})$, а индекс 2 — к области внутри наночастицы $k_{i2(s2)} = k_2(\boldsymbol{\omega}_{i(s)})$. В уравнении выше $\tilde{T}_{\mathbf{J}_p \rightarrow \mathbf{J}_i, \mathbf{J}_s}$ — набор коэффициентов, которые в данном рассмотрении нас не интересуют, однако заметим, что в выражении для двухфотонной амплитуды появляется интеграл перекрытия, аналогичный 2.24:

$$D_{\mathbf{J}_p \rightarrow \mathbf{J}_i, \mathbf{J}_s} = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} \int_V W_{\mathbf{J}_p, \gamma}(k_2, \mathbf{r}_0) W_{\mathbf{J}_i, \alpha}(k_{i2}, \mathbf{r}_0) W_{\mathbf{J}_s, \beta}(k_{s2}, \mathbf{r}_0) d^3\mathbf{r}_0, \quad (2.34)$$

где \mathbf{J} — набор коэффициентов векторных сферических гармоник. Благодаря тому, что правила отбора для мультипольной генерации для прямого и обратного процесса совпадают, совместно с соавторами были получены условия для направленного спонтанного параметрического рассеяния. Так, например, для направленного излучения вдоль оси z необходимо, чтобы произошло одновременно два типа распада: первый соответствует обоим фотонам, испускаемым двумя скрещенными диполями (вдоль осей x и y), а второй соответствует двум сонаправленным диполям (оба направлены вдоль осей x и y). Кроме того, должно существовать нечетное число электрических диполей: либо 1, либо 3. Благодаря этим правилам и правилам отбора, можно легко получить, какие компоненты тензора нелинейной восприимчивости должны быть ненулевыми для направленного СПР в каждом из возможных направлений.

Глава 3. Нелинейный циркулярный дихроизм в димерах наночастиц

Объект называется хиральным, если его зеркальное изображение не может быть наложено на исходный объект, и многие примеры хиральности можно найти на всех уровнях в природе, от организмов до биомолекул и аминокислот, которые часто встречаются только в одностороннем виде [151–154]. Одной из основных техник для изучения хиральных материалов и молекул является спектроскопия кругового дихроизма. Она основана на различном поглощении правого и левого циркулярно-поляризованного света [155–158].

В естественных средах хиральные эффекты обычно слабы, и хиральные плазмонные структуры [159–162] и хиральные метаматериалы [163–165] были предложены в качестве нового инструмента для достижения сильных хироптических откликов. Хироптическая активность обычно рассматривается как линейный эффект, характеризуемый в терминах кругового дихроизма (КД). Большинство исследований КД в метаматериалах было сосредоточено на свойствах рассеяния, включая отражение и пропускание, и такие эффекты привлекли значительное внимание из-за их потенциального применения для биологического детектирования [166–168], спин-чувствительной резонансной передачи [169], и хиральных мета-голограмм [170]. Хироптические эффекты активно исследовались в наноструктурах, состоящих из металлических и диэлектрических наночастиц [171–173].

Циркулярно поляризованный свет, взаимодействующий с резонансами наноструктур в нелинейном режиме и нелинейными хиральными метаповерхностями, может стать чрезвычайно чувствительным к небольшой асимметрии и, таким образом, породить циркулярный дихроизм, который на порядок выше по отношению к такому же сигналу, полученному на основной частоте [70; 71; 174–177]. Нелинейный циркулярный дихроизм определяется как

$$\text{SH-CD} = 2 \frac{(I_{\text{RCP}}^{2\omega} - I_{\text{LCP}}^{2\omega})}{(I_{\text{RCP}}^{2\omega} + I_{\text{LCP}}^{2\omega})} \quad (3.1)$$

Одно из первых исследований нелинейного циркулярного дихроизма (для ГВГ) было проведено для хиральных наноструктур, состоящих из G -образных элементов из золота [178; 179], а совсем недавно для генерации третьей гармоники в плазмонной метаповерхности [180]. Хотя металлические наноструктуры были

первыми исследованы для нелинейной хиральной нанофотоники, высокоиндексные диэлектрические наночастицы могут значительно усиливать нелинейный сигнал, на который также влияет симметрия решетки, что делает их перспективным объектом для изучения [27; 53; 68; 69; 181; 182].

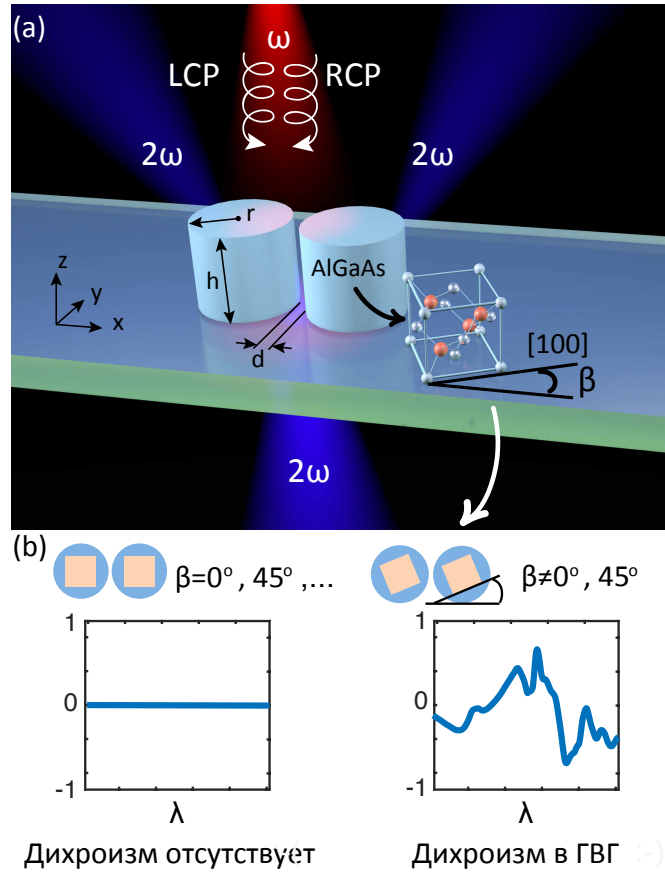


Рисунок 3.1 — (а) Концепция нелинейного кругового дихроизма в димерах наночастиц с Ми-резонансом. Ось димера параллельна оси x , β — угол между кристаллической осью AlGaAs $[100]$ и осью x . (б) Асимметричная ГВГ под действием циркулярно поляризованного света генерируется из димера с произвольно ориентированной кристаллической решеткой. Для других ориентаций, таких как $[100]||x$ и $[110]||x$, нелинейный круговой дихроизм исчезает.

Основной целью этой главы является разработка общей теории нелинейного циркулярного дихроизма в различных наноструктурах на основе симметричного анализа. Будет получена общая формула, предсказывающая наличие или отсутствие дихроизма в произвольных нехиральных структурах и для различных не хиральных кристаллических решеток, не обладающих центром инверсии. Случай димерных структур из арсенида галлия будет рассмотрен наиболее подробно, в частности, будет показано, что значительный

круговой дихроизм может возникать при условии, что оси димера ориентированы под углом к кристаллической решетке диэлектрика (см. Рис. 3.1(b)).

3.1 Теория нелинейного циркулярного дихроизма

Мы рассматриваем димерную структуру, состоящую из двух цилиндров AlGaAs высотой $h = 635$ нм и радиусом $r = 475$ нм, расположенных на трехслойной подложке подложке, с 300-нм слоем ИТО на стекле с дополнительной прослойкой из SiO₂ толщиной 350 нм, подобно структурам, изученным ранее для наблюдения квазисвязанных состояний в континууме для изолированных наноплазмонных антенн [105]. Такие параметры выбраны в связи с наличием экспериментальных образцов, однако их конкретный выбор не играет большой роли, и влияет только на значения интенсивности ВГ. Расстояние между двумя цилиндрами принимается равным $d = 30$ нм. Падающая плоская волна циркулярно поляризована и распространяется в отрицательном направлении оси z (см. рис. 3.2 (b)), а сигнал второй гармоники собирается в верхней полуплоскости. Мы показываем, что разница между левой и правой циркулярно поляризованными падающими волнами (LCP и RCP, соответственно) проявляется в картине излучения ВГ, генерируемой одной частицей, в то время как общая интенсивность ГВГ остается неизменной. В то же время для димерной структуры можно добиться различия и в интегральной интенсивности ГВГ, но только при условии правильной ориентации кристаллической решетки диэлектрика и оси димера.

В этом разделе мы будем также пользоваться формализмом функции Грина и запишем нелинейную поляризацию следующим образом [24]:

$$\mathbf{P}^{2\omega}(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \hat{\chi}^{(2)} \mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) \mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

где $\mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r})$ — поле на фундаментальной частоте внутри наночастицы, $\hat{\chi}^{(2)}$ — тензор нелинейной восприимчивости. Для получения поля второй гармоники

можно воспользоваться функцией Грина[53; 109]

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{2\omega}(\mathbf{r}) &= (2\omega)^2 \mu_0 \int_V dV' \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', k) \mathbf{P}^{2\omega}(\mathbf{r}') = \\ &= (2\omega)^2 \mu_0 \int_V dV' \sum_{\nu} \frac{\mathbf{E}_{\nu}(\mathbf{r}) \otimes \mathbf{E}_{\nu}(\mathbf{r}')}{2k(k - k_{\nu})} \mathbf{P}^{2\omega}(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (3.3)$$

где мы используем разложение по резонансным состояниям [90] и считаем интеграл по объему наночастицы, $\mathbf{E}_{\nu}(\mathbf{r})$ — собственная мода частицы с частотой $\omega_{\nu} = ck_{\nu}$, фундаментальная частота $\omega = ck$. Заметим, что здесь не играет роль множество нюансов, возникающих при разложении по резонансным состояниям, как и то, что функция Грина определена лишь в ограниченной области. Для объяснения наличия или отсутствия циркулярного дихроизма достаточно знать только симметричное поведение всех полей. Важную роль играет интеграл перекрытия [89] по объему наночастицы, который возникает в уравнении (3.1):

$$D_{\nu} = \int_V dV' \mathbf{E}_{\nu}(\mathbf{r}') \mathbf{P}^{2\omega}(\mathbf{r}'), \quad (3.4)$$

который отвечает за вклад отдельной моды в поле второй гармоники. Далее мы отдельно рассмотрим случай одиночной частицы и димерной наноструктуры и сравним их.

3.2 Теория возникновения нелинейного циркулярного дихроизма

Будем использовать цилиндрическую систему координат, и обсуждать симметричное поведение всех функций при поворотах вокруг оси z и отражениях в вертикальных плоскостях. Заметим, что когда мы говорим о симметричном поведении векторных функций и тензоров, мы должны также учитывать поведение базисных векторов $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_z, \mathbf{e}_{\varphi}$.

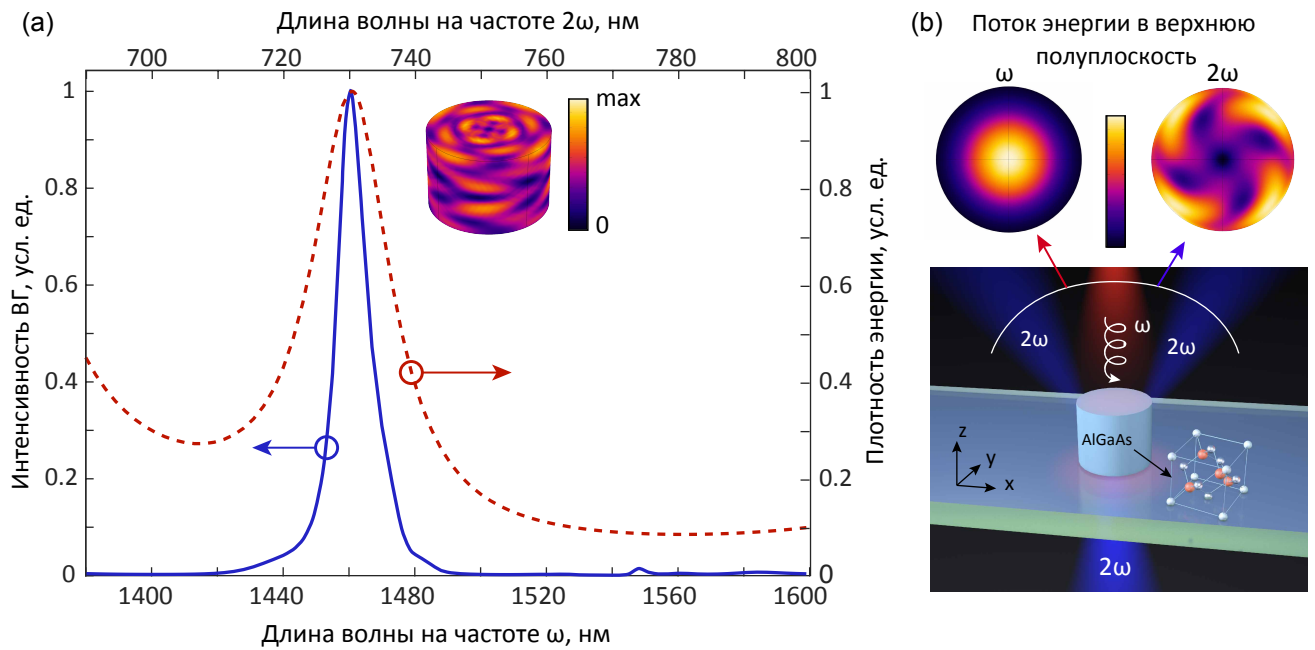


Рисунок 3.2 — ГВГ от изолированного диэлектрического цилиндра. (а) Плотность энергии (красная пунктирная кривая) и интенсивность ВГ в верхнем полупространстве (синяя сплошная кривая). Амплитуда поля на поверхности цилиндра показана в резонансе. (б) Линейный рассеянный и нелинейный потоки энергии в верхнее полупространство показаны для $\lambda = 1460$ нм. Линейный поток мощности имеет полную вращательную симметрию, а нелинейный — C_4 симметрию. Цветовая полоса представлена в линейной цветовой шкале.

3.3 Одиночный цилиндрический диэлектрический резонатор

Несмотря на то, что отсутствие циркулярного дихроизма в аксиально-симметричной системе очевидно, мы проведем численное моделирование с помощью COMSOL Multiphysics™ и симметричный анализ с целью последующего сравнения с димерной структурой. Спектральная зависимость потока энергии ВГ, излучаемой одиночным диэлектрическим резонатором, интегрированная по верхнему полупространству показана на Рис. 3.2(а) синей сплошной кривой. Спектр электромагнитной энергии фундаментального поля внутри наночастицы показан красной пунктирной кривой. Интенсивность ВГ максимальна, когда у частицы есть резонанс как на основной, так и на удвоенной длинах волн. На вставке Рис. 3.2(а) показано распределение поля ВГ на поверхности наночастицы на резонансной длине волны, соответствующей возбуждению резонансной моды. Поток энергии линейного рассеянного поля в

верхнее полупространство изображен на Рис. 3.2(b) вместе с потоком энергии ВГ. Можно заметить, что линейная картина рассеяния имеет цилиндрическую симметрию, в то время как картина излучения ВГ имеет симметрию C_4 , характеризующуюся четырьмя лепестками. Угол поворота и форма лепестков зависят от длины волны. Если изменить поляризацию падающего излучения с LCP на RCP, то эта четырехлепестковая картина излучения перейдет в зеркальную, полученную отражением в плоскости, совпадающей с кристаллической плоскостью (100), проходящей через центр наночастицы.

Для того, чтобы объяснить подобную картину рассеяния, рассмотрим подробно процесс генерации второй гармоники. Предположим, что все поля разложены по цилиндрическим волнам [183]:

$$\mathbf{E}(r, \varphi, z) = \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} \mathbf{E}_m(r, z) e^{im\varphi}. \quad (3.5)$$

Нормально падающая плоская циркулярно-поляризованная волна, разложенная по цилиндрическим волнам, содержит только слагаемые с $m = 1$ (LCP) или $m = -1$ (RCP):

$$\mathbf{E}^{\text{wave}} = E_x(\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y) = E_x(\mathbf{e}_r \pm i\mathbf{e}_\varphi) e^{\pm i\varphi}. \quad (3.6)$$

Поэтому только моды с $m = \pm 1$ возбуждаются в одиночном цилиндре, и поле внутри может быть записано как:

$$\mathbf{E}^{\text{inc}} = \mathbf{E}(r, z) e^{\pm i\varphi}, \quad (3.7)$$

где поле является комплексной функцией. Заметим, что внутри $\mathbf{E}(r, z)$ перед компонентой \mathbf{e}_φ также стоит знак, зависящий от поляризации, но он не влияет на дальнейшие рассуждения, поэтому не показан в дальнейших выкладках. Поляризация второй гармоники может быть записана следующим образом:

$$\mathbf{P}^{2\omega}(r, \varphi, z) = \varepsilon_0 \hat{\chi}^{(2)} \mathbf{E}^{\text{inc}}(r, \varphi, z) \mathbf{E}^{\text{inc}}(r, \varphi, z). \quad (3.8)$$

Рассмотрим тензор поляризуемости. Для AlGaAs ($[100]||x$, $[101]||y$, $[001]||z$), у тензора нелинейной поляризуемости есть только одна независимая компонента, $\chi_{xyz} = \chi_{yxz} = \chi_{xzy} = \chi_{yzx} = \chi_{zxy} = \chi_{zyx} = \chi$. Мы можем записать его в виде

$$\hat{\chi}_{ijk} = \chi_{ijk} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \mathbf{e}_k \quad (3.9)$$

где используется суммирование по повторяющимся значкам. Далее, используя соотношения для цилиндрической системы координат

$$\begin{cases} \mathbf{e}_x = \cos \varphi \mathbf{e}_r - \sin \varphi \mathbf{e}_\varphi, \\ \mathbf{e}_y = \sin \varphi \mathbf{e}_r + \cos \varphi \mathbf{e}_\varphi, \\ \mathbf{e}_z = \mathbf{e}_z, \end{cases} \quad (3.10)$$

запишем тензор $\hat{\chi}^{(2)}$ в цилиндрических координатах, например, сумма двух компонент:

$$\begin{aligned} & \mathbf{e}_z \mathbf{e}_y \mathbf{e}_x + \mathbf{e}_z \mathbf{e}_x \mathbf{e}_y = \\ & = e^{2i\varphi} \left(\frac{1}{2i} \mathbf{e}_z \mathbf{e}_r \mathbf{e}_r - \frac{1}{2i} \mathbf{e}_z \mathbf{e}_\varphi \mathbf{e}_\varphi + \frac{1}{2} \mathbf{e}_z \mathbf{e}_\varphi \mathbf{e}_r + \frac{1}{2} \mathbf{e}_z \mathbf{e}_r \mathbf{e}_\varphi \right) + \\ & + e^{-2i\varphi} \left(-\frac{1}{2i} \mathbf{e}_z \mathbf{e}_r \mathbf{e}_r + \frac{1}{2i} \mathbf{e}_z \mathbf{e}_\varphi \mathbf{e}_\varphi + \frac{1}{2} \mathbf{e}_z \mathbf{e}_\varphi \mathbf{e}_r + \frac{1}{2} \mathbf{e}_z \mathbf{e}_r \mathbf{e}_\varphi \right), \end{aligned} \quad (3.11)$$

тензор AlGaAs целиком обладает еще четырьмя компонентами, $\mathbf{e}_y \mathbf{e}_x \mathbf{e}_z + \mathbf{e}_x \mathbf{e}_y \mathbf{e}_z + \mathbf{e}_y \mathbf{e}_z \mathbf{e}_x + \mathbf{e}_x \mathbf{e}_z \mathbf{e}_y$ которые могут быть записаны аналогичным образом. Заметим, что тензор нелинейной восприимчивости зависит от φ , но имеет только два слагаемых: с $m = 2$ и $m = -2$. Мы заинтересованы только в симметричном поведении тензора, и с учетом поведения базисных векторов, можно показать, что он преобразуется как синус двойного угла[53; 82; 83] при поворотах вокруг оси z и отражениях в вертикальных плоскостях. Таким же образом в цилиндрической системе координат можно записать любой другой тензор нелинейной поляризуемости. Показатели экспонент могут лежать при этом только в диапазоне от $-3i\varphi$ до $3i\varphi$.

Рассмотрим сначала ориентацию решетки $[100]||x$ ($\beta = 0$). После подстановки падающего поля с $m = \pm 1$ и тензора поляризуемости в уравнение (3.8), получаем выражение для поляризации

$$\mathbf{P}^{2\omega}(r, \varphi, z) = \varepsilon_0 \hat{\chi}^{(2)} \mathbf{E}_1^{\text{inc}} \mathbf{E}_1^{\text{inc}} \propto \mathbf{P}_0^{2\omega}(r, z) + \mathbf{P}_4^{2\omega}(r, z) e^{\pm 4i\varphi}, \quad (3.12)$$

где от тензора приходят вклады с $m = 2$ и $m = -2$, которые складываются с ± 2 от падающего поля, а знак \pm в $e^{\pm 4i\varphi}$ описывает две поляризации. Для повернутой решетки вокруг оси z на угол β , поляризацию можно записать, заменив $\varphi \rightarrow \varphi - \beta$ в тензоре нелинейной восприимчивости:

$$\mathbf{P}^{2\omega}(r, \varphi, z) \propto \mathbf{P}_0^{2\omega}(r, z) e^{\pm 2i\beta} + \mathbf{P}_4^{2\omega}(r, z) e^{\pm 4i\varphi \mp 2i\beta}. \quad (3.13)$$

Для получения всех важных свойств, не нужно знать точный вид функций, но только их зависимость от угла φ .

Моды цилиндра. Каждая мода обладает конкретным числом $|m|$. Моды с разными $|m|$ обладают разными собственными частотами, а моды с $\pm m$ являются вырожденными. Разложение функции Грина по резонансным состояниям будет иметь следующий вид [90]:

$$\hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', k) = \sum_{m, \nu} \frac{\mathbf{E}_{em\nu}(\mathbf{r}) \otimes \mathbf{E}_{em\nu}(\mathbf{r}') + \mathbf{E}_{om\nu}(\mathbf{r}) \otimes \mathbf{E}_{om\nu}(\mathbf{r}')}{2k(k - k_{m\nu})}, \quad (3.14)$$

где ν — номер моды, а буквы e и o так же, как и ранее отвечают за четность по отношению к преобразованию $\varphi \rightarrow -\varphi$. Поскольку они являются вырожденными, допустимо выбирать и другие линейные комбинации. Собственные волновые векторы $k_{m\nu}$ комплексные. При облучении циркулярно-поляризованной плоской волной во второй гармонике возбуждаются только моды с числами $m = 0$ и $m = 4$, поскольку все остальные интегралы перекрытия с поляризацией равны нулю. Моды с $m = 0$ и $m = 4$ будут возбуждаться с разными фазами, и только эти фазы нас и будут интересовать в дальнейшем. В итоге после подстановки в (3.1) поле ВГ записывается как:

$$\mathbf{E}^{2\omega}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu, \nu} (g_{\mu}(\omega) \mathbf{E}_{0\mu}^{2\omega} e^{\pm 2i\beta} + q_{\nu}(\omega) \mathbf{E}_{4\nu}^{2\omega} e^{\pm 4i\varphi} e^{\mp 2i\beta}) \quad (3.15)$$

где μ и ν номера мод, $\mathbf{E}_{0\mu}^{2\omega}$ и $\mathbf{E}_{4\nu}^{2\omega}$ — часть поля мод, зависящая от r и θ (зависимость от φ вынесена отдельным множителем) а $g_{\mu}(\omega)$ и $q_{\nu}(\omega)$ — комплексные коэффициенты. Вид функций $\mathbf{E}_{4\nu}^{2\omega}$ также несколько отличается для двух поляризаций, однако в нашем рассмотрении это не играет большой роли, поскольку отличается только направление вектора. При возведении поля в квадрат и интегрировании по углам для получения суммарной интенсивности, первое и второе слагаемое будут полностью ортогональны из-за зависимости от φ и цилиндрической симметрии задачи. Именно поэтому циркулярного дихроизма наблюдаться не будет, однако само распределение интенсивности будет обладать четырьмя лепестками, поскольку квадрат модуля поля зависит от угла. Действительно, найдем зависимость квадрата модуля электрического поля от φ в какой-то случайной точке r_0, θ_0 :

$$|\mathbf{E}^{2\omega}(r_0, \theta_0)|^2 \propto |ae^{\pm 2i\beta} + be^{i\alpha} e^{\pm 4i\varphi} e^{\mp 2i\beta}|^2 = a^2 + b^2 + 2ab \cos[\pm 4(\varphi - \beta) + \alpha], \quad (3.16)$$

что и приводит к образованию 4х лепестков, как на Рис. 3.2(b). Заметим, что обе моды, $m = 0$ и $m = 4$ играют роль в образовании этих лепестков. Меняя

поляризацию от RCP к LCP (соответствует смене знака от $+$ к $-$) угловое поведение интенсивности меняется. Однако полная интенсивность (интеграл по всему пространству) одинакова для обеих поляризаций. Это происходит, поскольку две моды ортогональны и вносят вклад в интенсивность независимо: $I^{2\omega, \text{total}} = I_0 + I_4$, что частично напоминает механизм скрытой хиральности, обсуждавшийся ранее [184; 185].

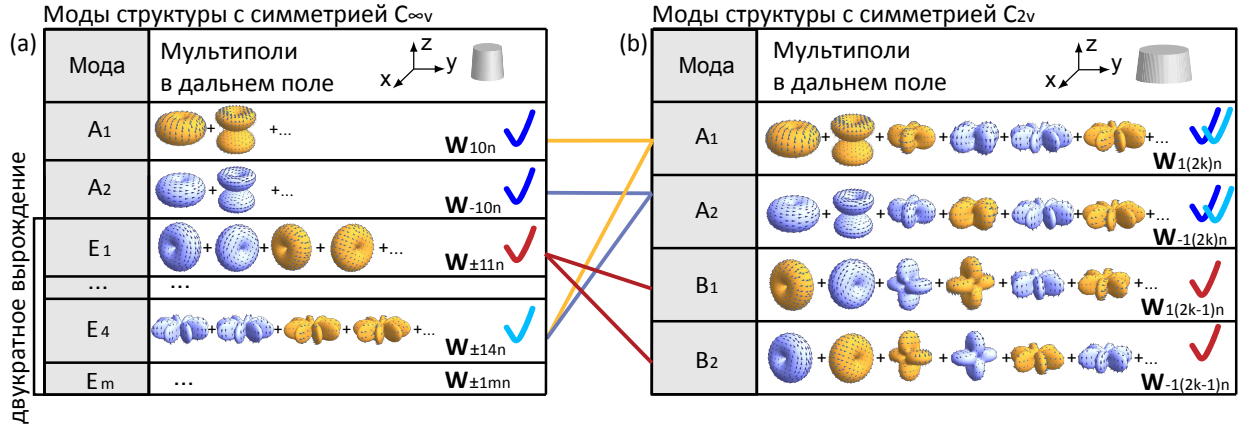


Рисунок 3.3 — Сравнение мод одиночной частицы и димера (или любой другой структуры с такой же симметрией). Желтый цвет обозначает электрические мультиполи, синий — магнитные мультиполи. W_{pmn} обозначает векторные гармоники как электрического, так и магнитного типа. Направление электрического поля для обоих типов мод показано тонкими синими стрелками. (a) Мультипольный состав мод одиночной наночастицы с симметрией $C_{\infty v}$. (b) Мультипольный состав дальнего поля мод наноструктуры с симметрией C_{2v} .

3.4 Димер

Рассмотрим, как переход к димеру влияет на поля и интенсивность. При переходе к димеру, плоской волной будут возбуждаться уже моды димера, B_1 и B_2 (отмечены красной галочкой на Рис. 3.3(b)). Поскольку сами частицы не являются хиральными, на фундаментальной частоте будут возбуждаться одинаковые по энергии моды для двух поляризаций с одинаковыми коэффициентами перед ними. В общем случае, можно говорить о том, что выполняется закон сохранения проекции момента с учетом симметрии частицы. Так, например, если

если группа симметрии наноструктуры C_{nv} , либо D_{nh} то от нее приходят дополнительные моменты, кратные \mathbf{n} . Так, для димера, помимо всех мультиполей с $m = \pm 1$, возбуждаются мультиполи $m = \pm 1 + 2z$, где z — целое число. В этом можно убедиться, посмотрев на мультипольный состав мод B_1 и B_2 .

Рассмотрим далее, какой дополнительный момент приходит от тензора нелинейной восприимчивости. В предыдущем разделе можно заметить, что в тензоре есть слагаемые, которые пропорциональны $e^{2i(\varphi-\beta)}$ и $e^{-2i(\varphi-\beta)}$. Введем Δm — разницу моментов, приходящих от тензора. В случае арсенида галлия, ориентированного как $[001]||z$, $\Delta m = 4$. В случае произвольной кристаллической решетки, таких Δm может быть несколько для одного тензора, но поскольку тензор третьего ранга, и показатели экспонент варьируются от $-3i\varphi$ до $3i\varphi$, $\Delta m \leq 6$. Соответственно, для димера из арсенида галлия во второй гармонике будут возбуждаться моды, в которые входят числа $m_1 = \pm 2 + 2z + 2$ и $m_2 = \pm 2 + 2z - 2$, где второе слагаемое — добавка от симметрии димера, а последнее слагаемое приходит от тензора нелинейной восприимчивости. В общем случае симметрии C_{nv} или D_{nh} [186] будут возбуждаться моды с числами $m_1 = \pm 2 + \mathbf{n}z + 2$ и $m_2 = \pm 2 + \mathbf{n}z - 2$. Заметим, что $\Delta m = m_1 - m_2$. Нелинейная поляризация для повернутого тензора зависит от φ как

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{2\omega}(r, \varphi, z) \propto & \left(\mathbf{P}_0^{2\omega}(r, z) + \sum_{z \neq 0} \mathbf{P}_{0z}^{2\omega}(r, z) e^{2iz\varphi} \right) e^{\pm 2i\beta} + \\ & + \left(\mathbf{P}_4^{2\omega}(r, z) e^{\pm 4i\varphi} + \sum_{z \neq 0} \mathbf{P}_{4z}^{2\omega}(r, z) e^{\pm 4i\varphi + 2iz\varphi} \right) e^{\mp 2i\beta}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

В общем случае произвольной симметрии структуры из арсенида галлия

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{2\omega}(r, \varphi, z) \propto & \left(\mathbf{P}_0^{2\omega}(r, z) + \sum_{z \neq 0} \mathbf{P}_{0z}^{2\omega}(r, z) e^{inz\varphi} \right) e^{\pm 2i\beta} + \\ & + \left(\mathbf{P}_4^{2\omega}(r, z) e^{\pm 4i\varphi} + \sum_{z \neq 0} \mathbf{P}_{4z}^{2\omega}(r, z) e^{\pm 4i\varphi + inz\varphi} \right) e^{\mp 2i\beta}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Важнейшим для появления или отсутствия нелинейного циркулярного дихроизма является рассмотрение этих двух слагаемых в поляризации, и того, какие моды они возбуждают.

Отсутствие дихроизма. В случае, если первое слагаемое, пропорциональное $e^{\pm 2i\beta}$ возбуждает моду, отличную по симметрии от той, которую возбуждает второе слагаемое, пропорциональное $e^{\mp 2i\beta}$, то эти две моды вносят полностью независимый вклад в интенсивность второй гармоники, и никакого дихроизма не наблюдается. Так будет в случае, когда моды преобразуются по разным неприводимым представлениям. Заметим, что в соответствии с видом поляризации, в первую и вторую моду должны входить мультиполи, проекции моментов которых отличаются на Δm . Чтобы моды не интерферировали конструктивно или деструктивно в интенсивности (преобразовывались по разным представлениям), должно выполняться $\Delta m \neq n_z$, то есть дополнительный момент, приходящий от наночастицы, никогда не должен совпадать с разницей моментов, приходящих от решетки.

Наличие дихроизма. В случае, когда обе скобки могут возбудить моды одинаковой симметрии, то надо рассматривать интерференционный вклад от двух таких слагаемых. Очевидно, моды одинаковой симметрии возбуждаются в случае, когда разница между дополнительными моментами, приходящими от тензора нелинейности (2 и -2 в нашем случае) равна или кратна поворотной симметрии наноструктуры, то есть, числу n в C_{nv} либо D_{nh} . Так, для арсенида галлия, разница между моментами, приходящими от тензора равна четырем, а n наноструктуры — двум, однако такая структура обеспечивает то, что моды, в которых m отличаются на 4, будут смешаны.

Рассматривая интегралы перекрытия, можно убедиться, что коэффициенты перед возбуждающимися модами для двух различных поляризаций будут иметь следующий вид (поскольку оба слагаемых поляризации возбуждают одну и ту же моду ν):

$$D_\nu = ae^{\pm 2i\beta} + be^{\mp 2i\beta}, \quad (3.19)$$

где a и b — комплексные числа. Интенсивность будет зависеть от квадрата модулей этих коэффициентов и отличаться во всех случаях, кроме тех, когда

$$\beta = \frac{\pi z}{4} \quad (3.20)$$

Заметим, что в общем случае произвольной наночастицы и материала, механизм будет тот же. Так, от тензора будет появляться несколько слагаемых, где

всегда можно определить разницу проекции момента Δm между ними. Зачастую, таких “разниц” для тензора есть несколько. Круговой дихроизм будет наблюдаться тогда, когда \mathbf{n} из симметрии наноструктуры совпадет хотя бы с одной из этих разниц $\Delta m_i = \mathbf{n}z = s_i$. Углы, при которых дихроизм не наблюдается, определяются условием

$$\beta = \frac{\pi z}{s_i} \quad (3.21)$$

Если возможных s_i несколько, то дихроизма нет только в случае, когда все условия 3.21 совпадают.

На Рис. A.1 показаны результаты численного расчета интенсивности второй гармоники и нелинейного циркулярного дихроизма. Видно, что вблизи резонанса наблюдаются локальные максимумы, а значение дихроизма в целом довольно велико. Обилие максимумов наблюдается в силу того, что частица достаточно большая (для того, чтобы значения дихроизма были велики, в случае частиц из арсенида галлия необходимо, чтобы поддерживались моды как минимум с $m = 4$).

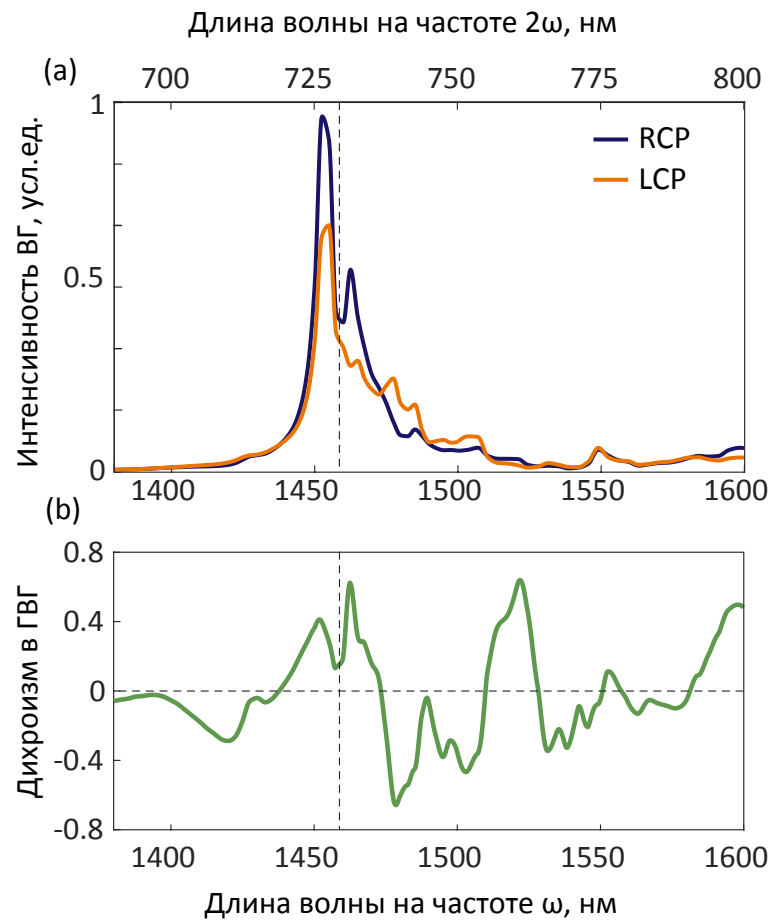


Рисунок 3.4 — Численный расчет (a) Интенсивность ВГ для правой и левой циркулярно-поляризованной волны. (b) Нелинейный циркулярный дихроизм в димере [70; 71] введенный как $\text{SH-CD} = 2(I_{\text{RCP}}^{2\omega} - I_{\text{LCP}}^{2\omega})(I_{\text{RCP}}^{2\omega} + I_{\text{LCP}}^{2\omega})^{-1}$

Заключение

Таким образом, в рамках диссертационной работы фундаментально изучена генерация второй гармоники наноструктурами, обладающими собственной нелинейностью, проведен детальный анализ с точки зрения мультипольной генерации и получены важные следствия.

1. Проведена симметричная классификация и получено мультипольное разложение собственных мод наночастиц различной формы.
2. Показано, что связанные состояния в континууме могут возникать в структурах любой симметрии при взаимодействии мод, преобразующихся по одному неприводимому представлению.
3. Проведена симметричная классификация и получено мультипольное разложение собственных мод в двумерной метаповерхности, состоящей из сфер, с квадратной решеткой.
4. Получено выражение для решеточной суммы мультиполей и показана связь мультипольного состава полей, излучаемых одиночной ячейкой с суммарным полем от метаповерхности.
5. Найдено аналитическое решение для генерации второй гармоники от сферической наночастицы, получено выражение для интеграла перекрытия векторных сферических гармоник на фундаментальной и удвоенной частотах.
6. Получены правила отбора для мультипольной генерации второй гармоники в сферической наночастице. Получены как упрощенные правила, учитывающие только симметрию отдельных слагаемых тензора нелинейности, но позволяющие найти большую часть запрещенных переходов, так и более строгие, учитывающие симметрию тензора в целом, позволяющие определить оставшиеся запрещенные переходы.
7. Получены правила отбора для генерации второй гармоники для наночастиц произвольной нехиральной формы и произвольной симметрии решетки.
8. Показано, что незначительное нарушение симметрии наночастицы может существенно сказаться на диаграмме направленности второй гармоники.

9. Показано, что в димерной наноструктуре из двух наноцилиндров AlGaAs возникает нелинейный циркулярный дихроизм, несмотря на симметричную форму структуры. При этом дихроизм возникает в случае, когда кристаллическая решетка ориентирована так, что $[001]||z$ и повернута относительно оси димера на произвольный угол, не кратный 45° .

Список литературы

1. *Veselago V. G.* The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of epsilon and mu // *Sov. Phys. Usp.* — 1968. — Т. 10, № 4. — С. 509—514. — URL: <https://doi.org/10.1070/pu1968v010n04abeh003699>.
2. *Liu Y., Zhang X.* Metamaterials: a new frontier of science and technology // *Chem. Soc. Rev.* — 2011. — Т. 40, № 5. — С. 2494—2507. — URL: <https://doi.org/10.1039/C0CS00184H>.
3. *Shelby R. A., Smith D. R., Schultz S.* Experimental Verification of a Negative Index of Refraction // *Science.* — 2001. — Т. 292, № 5514. — С. 77—79. — URL: <https://doi.org/10.1126/science.1058847>.
4. *Soukoulis C. M., Wegener M.* Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials // *Nat. Photonics.* — 2011. — Т. 5. — С. 523—530. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.154>.
5. Aluminum Plasmonic Nanoantennas / M. W. Knight [и др.] // *Nano Lett.* — 2012. — Т. 12, № 11. — С. 6000—6004. — URL: <https://doi.org/10.1021/nl303517v>.
6. Broadband Light Bending with Plasmonic Nanoantennas / X. Ni [и др.] // *Science.* — 2012. — Т. 335, № 6067. — С. 427. — URL: <https://doi.org/10.1126/science.1214686>.
7. *Greffet J.-J.* Nanoantennas for Light Emission // *Science.* — 2005. — Т. 308, № 5728. — С. 1561—1563. — URL: <https://doi.org/10.1126/science.1113355>.
8. *Dostart N., Liu Y., Popović M. A.* Acoustic Waveguide Eigenmode Solver Based on a Staggered-Grid Finite-Difference Method // *Sci. Rep.* — 2017. — Т. 7, № 17509. — С. 1—11. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17511-x>.

9. Acoustic Radiation Force and Torque on Small Particles as Measures of the Canonical Momentum and Spin Densities / I. D. Toftul [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2019. — Т. 123, № 18. — С. 183901. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.183901>.
10. Photonic topological insulators / A. B. Khanikaev [и др.] // Nat. Mater. — 2013. — Т. 12. — С. 233–239. — URL: <https://doi.org/10.1038/nmat3520>.
11. *Lu L., Joannopoulos J. D., Soljačić M.* Topological photonics // Nat. Photonics. — 2014. — Т. 8. — С. 821–829. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.248>.
12. Nonlinear topological photonics / D. Smirnova [и др.] // Appl. Phys. Rev. — 2020. — Т. 7, № 2. — С. 021306. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.5142397>.
13. *Morimoto T., Nagaosa N.* Topological nature of nonlinear optical effects in solids // Sci. Adv. — 2016. — Т. 2, № 5. — e1501524. — URL: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501524>.
14. *Slovick B., Krishnamurthy S.* Thermal conductivity reduction by acoustic Mie resonance in nanoparticles // Applied Physics Letters. — 2018. — Т. 113, № 22. — С. 223106. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.5058149>.
15. *Anderson V. C.* Sound Scattering from a Fluid Sphere // The Journal of the Acoustical Society of America. — 1950. — Т. 22, № 4. — С. 426–431. — URL: <https://doi.org/10.1121/1.1906621>.
16. *Clebsch A.* Ueber die Reflexion an einer Kugelfläche. // De Gruyter. — 1863. — Т. 1863, № 61. — С. 195–262. — URL: <https://doi.org/10.1515/crll.1863.61.195>.
17. *Lorenz L.* Light propagation in and outside a sphere illuminated by plane waves of light // EPJ H. — 2019. — Т. 44, № 2. — С. 77–135. — URL: <https://doi.org/10.1140/epjh/e2019-100021-6>.
18. *Mie G.* Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // Ann. Phys. — 1908. — Т. 330, № 3. — С. 377–445. — URL: <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>.

19. Generation of Optical Harmonics / P. A. Franken [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 1961. — Т. 7, № 4. — С. 118—119. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.118>.
20. *Kleinman D. A.* Theory of Second Harmonic Generation of Light // Phys. Rev. — 1962. — Т. 128, № 4. — С. 1761—1775. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.1761>.
21. *Kauranen M., Zayats A. V.* Nonlinear plasmonics // Nat. Photonics. — 2012. — Т. 6. — С. 737—748. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.244>.
22. Nonlinear optics in plasmonic nanostructures / N. C. Panoiu [и др.] // J. Opt. — 2018. — Т. 20, № 8. — С. 083001. — URL: <https://doi.org/10.1088/2040-8986/aac8ed>.
23. *Butet J., Brevet P.-F., Martin O. J. F.* Optical Second Harmonic Generation in Plasmonic Nanostructures: From Fundamental Principles to Advanced Applications // ACS Nano. — 2015. — Т. 9, № 11. — С. 10545—10562. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b04373>.
24. *Boyd R. W.* Nonlinear Optics (Third Edition) / под ред. R. W. Boyd. — Burlington : Academic Press, 2008. — С. 69—133. — URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-369470-6.00002-2>.
25. Full-Wave Analytical Solution of Second-Harmonic Generation in Metal Nanospheres / A. Capretti [и др.] // Plasmonics. — 2014. — Т. 9, № 1. — С. 151—166. — URL: <https://doi.org/10.1007/s11468-013-9608-9>.
26. Optically resonant dielectric nanostructures / A. I. Kuznetsov [и др.] // Science. — 2016. — Т. 354, № 6314. — aag2472. — URL: <https://doi.org/10.1126/science.aag2472>.
27. Multipolar Third-Harmonic Generation Driven by Optically Induced Magnetic Resonances / D. A. Smirnova [и др.] // ACS Photonics. — 2016. — Т. 3, № 8. — С. 1468—1476. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00036>.
28. *Kruk S., Kivshar Y.* Functional Meta-Optics and Nanophotonics Governed by Mie Resonances // ACS Photonics. — 2017. — Т. 4, № 11. — С. 2638—2649. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b01038>.

29. Nonlinear Generation of Vector Beams From AlGaAs Nanoantennas / R. Camacho-Morales [и др.] // Nano Lett. — 2016. — Т. 16, № 11. — С. 7191—7197. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03525>.
30. Bridging the Gap between Dielectric Nanophotonics and the Visible Regime with Effectively Lossless Gallium Phosphide Antennas / J. Cambiasso [и др.] // Nano Lett. — 2017. — Т. 17, № 2. — С. 1219—1225. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05026>.
31. Enhanced Second-Harmonic Generation Using Broken Symmetry III–V Semiconductor Fano Metasurfaces / P. P. Vabishchevich [и др.] // ACS Photonics. — 2018. — Т. 5, № 5. — С. 1685—1690. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b01478>.
32. Metal–dielectric hybrid nanoantennas for efficient frequency conversion at the anapole mode / V. F. Gili [и др.] // Beilstein J. Nanotechnol. — 2018. — Т. 9, № 1. — С. 2306—2314. — URL: <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.215>.
33. Tuning the second-harmonic generation in AlGaAs nanodimers via non-radiative state optimization [Invited] / D. Rocco [и др.] // Photonics Res. — 2018. — Т. 6, № 5. — B6—B12. — URL: <https://doi.org/10.1364/PRJ.6.0000B6>.
34. Enhanced second-harmonic generation from magnetic resonance in AlGaAs nanoantennas / L. Carletti [и др.] // Opt. Express. — 2015. — Т. 23, № 20. — С. 26544—26550. — URL: <https://doi.org/10.1364/OE.23.026544>.
35. *Poddubny A. N., Smirnova D. A.* Nonlinear generation of quantum-entangled photons from high-Q states in dielectric nanoparticles // arXiv. — 2018. — eprint: [1808.04811](https://arxiv.org/abs/1808.04811). — URL: <https://doi.org/10.48550/arXiv.1808.04811>.
36. *Dadap J. I., Shan J., Heinz T. F.* Theory of optical second-harmonic generation from a sphere of centrosymmetric material: small-particle limit // J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB. — 2004. — Т. 21, № 7. — С. 1328—1347. — URL: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.21.001328>.
37. Selection rules for second-harmonic generation in nanoparticles / M. Finazzi [и др.] // Phys. Rev. B. — 2007. — Т. 76, № 12. — С. 125414. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.125414>.

38. Efficient Second-Harmonic Generation in Nanocrystalline Silicon Nanoparticles / S. V. Makarov [и др.] // Nano Lett. — 2017. — Т. 17, № 5. — С. 3047–3053. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00392>.
39. *Smirnova D., Smirnov A. I., Kivshar Y. S.* Multipolar second-harmonic generation by Mie-resonant dielectric nanoparticles // Phys. Rev. A. — 2018. — Т. 97, № 1. — С. 013807. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.97.013807>.
40. Nonlinear Optical Magnetism Revealed by Second-Harmonic Generation in Nanoantennas / S. S. Kruk [и др.] // Nano Lett. — 2017. — Т. 17, № 6. — С. 3914–3918. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01488>.
41. Second-Harmonic Enhancement with Mie Resonances in Perovskite Nanoparticles / F. Timpu [и др.] // ACS Photonics. — 2017. — Т. 4, № 1. — С. 76–84. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00570>.
42. Enhanced second harmonic generation in individual barium titanate nanoparticles driven by Mie resonances / C. Ma [и др.] // J. Mater. Chem. C. — 2017. — Т. 5, № 19. — С. 4810–4819. — URL: <https://doi.org/10.1039/C7TC00650K>.
43. *Bohren C. F., Huffman D. R.* Absorption and Scattering by a Sphere // Absorption and Scattering of Light by Small Particles. — John Wiley & Sons, Ltd, 1998. — С. 82–129. — URL: <https://doi.org/10.1002/9783527618156.ch4>.
44. *Wigner E.* Group Theory: And its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra. — Oxford, England, UK : Elsevier Science, 2012. — URL: https://books.google.ru/books/about/Group_Theory.html?id=ENZzI49uZMcC&redir_esc=y.
45. *Petrashen M.I T. E.* Primenenie teorii grupp v kvantovoy mehanike. — M.: Editorial URSS, 2000.
46. *Sólyom J.* Fundamentals of the Physics of Solids. — Berlin, Germany : Springer. — URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-72600-5>.

47. Classification of atomic-scale multipoles under crystallographic point groups and application to linear response tensors / S. Hayami [и др.] // Phys. Rev. B. — 2018. — Т. 98, № 16. — С. 165110. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.165110>.
48. Toroidal Metaphotonics and Metadevices / A. Ahmadvand [и др.] // Laser Photonics Rev. — 2020. — Т. 14, № 11. — С. 1900326. — URL: <https://doi.org/10.1002/lpor.201900326>.
49. Experimental Observation of Toroidal Dipole Modes in All-Dielectric Metasurfaces / S. Xu [и др.] // Adv. Opt. Mater. — 2019. — Т. 7, № 4. — С. 1801166. — URL: <https://doi.org/10.1002/adom.201801166>.
50. Gladyshev S., Frizyuk K., Bogdanov A. Symmetry analysis and multipole classification of eigenmodes in electromagnetic resonators for engineering their optical properties // Phys. Rev. B. — 2020. — Т. 102, № 7. — С. 075103. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.075103>.
51. Multipolar origin of bound states in the continuum / Z. Sadrieva [и др.] // Phys. Rev. B. — 2019. — Т. 100, № 11. — С. 115303. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.115303>.
52. Bohren C. F., Huffman D. R. Absorption and Scattering by a Sphere. — John Wiley & Sons, Ltd, 1998. — С. 82–129. — URL: <https://doi.org/10.1002/9783527618156.ch4>.
53. Second-harmonic generation in Mie-resonant dielectric nanoparticles made of noncentrosymmetric materials / K. Frizyuk [и др.] // Phys. Rev. B. — 2019. — Т. 99, № 7. — С. 075425. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.075425>.
54. Mie scattering by a uniaxial anisotropic sphere / Y.-L. Geng [и др.] // Phys. Rev. E. — 2004. — Т. 70, № 5. — С. 056609. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.056609>.
55. Stout B., Nevière M., Popov E. Mie scattering by an anisotropic object. Part I. Homogeneous sphere // J. Opt. Soc. Am. A, JOSAA. — 2006. — Т. 23, № 5. — С. 1111–1123. — URL: <https://doi.org/10.1364/JOSAA.23.001111>.
56. Electromagnetic dyadic Green's function in spherically multilayered media / L.-W. Li [и др.] // IEEE Trans. Microwave Theory Tech. — 1994. — Т. 42, № 12. — С. 2302–2310. — URL: <https://doi.org/10.1109/22.339756>.

57. *Fuller K. A.* Scattering and absorption cross sections of compounded spheres. I. Theory for external aggregation // J. Opt. Soc. Am. A, JOSAA. — 1994. — T. 11, № 12. — C. 3251–3260. — URL: <https://doi.org/10.1364/JOSAA.11.003251>.
58. *Zhang H., Han Y., Han G.* Expansion of the electromagnetic fields of a shaped beam in terms of cylindrical vector wave functions // J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB. — 2007. — T. 24, № 6. — C. 1383–1391. — URL: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.24.001383>.
59. *Stein S.* Addition theorems for spherical wave functions // Q. Appl. Math. — 1961. — T. 19, № 1. — C. 15–24. — URL: <https://www.jstor.org/stable/43634833>.
60. *Zhang H., Han Y.* Addition theorem for the spherical vector wave functions and its application to the beam shape coefficients // J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB. — 2008. — T. 25, № 2. — C. 255–260. — URL: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.25.000255>.
61. *William J. R.* New tensor spherical harmonics, for application to the partial differential equations of mathematical physics // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. — 1976. — T. 281, № 1302. — C. 195–221. — URL: <https://doi.org/10.1098/rsta.1976.0025>.
62. *Varshalovich D. A., Moskalev A. N., Khersonskii V. K.* Quantum Theory Of Angular Momentum: Irreducible Tensors, Spherical Harmonics, Vector Coupling Coefficients, 3nj Symbols. — Singapore : World Scientific Publishing Company, 1988. — URL: <https://doi.org/10.1142/0270>.
63. *Frizyuk K.* Second-harmonic generation in dielectric nanoparticles with different symmetries // J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB. — 2019. — T. 36, № 8. — F32–F37. — URL: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.36.000F32>.
64. Enhanced Second-Harmonic Generation with Structured Light in AlGaAs Nanoparticles Governed by Magnetic Response / E. V. Melik-Gaykazyan [и др.] // JETP Lett. — 2019. — T. 109, № 2. — C. 131–135. — URL: <https://doi.org/10.1134/S0021364019020036>.

65. Directional emission of down-converted photons from a dielectric nanoresonator / A. Nikolaeva [и др.] // Phys. Rev. A. — 2021. — Т. 103, № 4. — С. 043703. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.103.043703>.
66. Thermo-optical reshaping of second-harmonic emission from dimer all-dielectric nanoresonators / O. Pashina [и др.] // Opt. Lett. — 2022. — Т. 47, № 8. — С. 1992–1995. — URL: <https://doi.org/10.1364/OL.444348>.
67. Opto-thermally controlled beam steering in nonlinear all-dielectric metastructures / D. Rocco [и др.] // Opt. Express. — 2021. — Т. 29, № 23. — С. 37128–37139. — URL: <https://doi.org/10.1364/OE.440564>.
68. Engineering of the Second-Harmonic Emission Directionality with III–V Semiconductor Rod Nanoantennas / G. Saerens [и др.] // Laser Photonics Rev. — 2020. — Т. 14, № 9. — С. 2000028. — URL: <https://doi.org/10.1002/lpor.202000028>.
69. Reshaping the Second-Order Polar Response of Hybrid Metal–Dielectric Nanodimers / C. Renaut [и др.] // Nano Lett. — 2019. — Т. 19, № 2. — С. 877–884. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04089>.
70. Circular Dichroism in the Second Harmonic Field Evidenced by Asymmetric Au Coated GaAs Nanowires / A. Belardini [и др.] // Micromachines. — 2020. — Т. 11, № 2. — С. 225. — eprint: [32102171](https://arxiv.org/abs/32102171). — URL: <https://doi.org/10.3390/mi11020225>.
71. Circular dichroism second-harmonic generation microscopy probes the polarity distribution of collagen fibrils / M. Schmeltz [и др.] // Optica. — 2020. — Т. 7, № 11. — С. 1469–1476. — URL: <https://doi.org/10.1364/OPTICA.399246>.
72. Nonlinear Circular Dichroism in Mie-Resonant Nanoparticle Dimers / K. Frizyuk [и др.] // Nano Lett. — 2021. — Т. 21, № 10. — С. 4381–4387. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01025>.
73. *Smith C. S.* Macroscopic Symmetry and Properties of Crystals // Solid State Physics. Т. 6. — Cambridge, MA, USA : Academic Press, 1958. — С. 175–249. — URL: [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60727-4](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60727-4).

74. *Miller R. C.* OPTICAL SECOND HARMONIC GENERATION IN PIEZOELECTRIC CRYSTALS // Appl. Phys. Lett. — 1964. — Т. 5, № 1. — С. 17–19. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.1754022>.
75. *Franken P. A., Ward J. F.* Optical Harmonics and Nonlinear Phenomena // Rev. Mod. Phys. — 1963. — Т. 35, № 1. — С. 23–39. — URL: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.35.23>.
76. Nonlinear Interference and Tailorable Third-Harmonic Generation from Dielectric Oligomers / M. R. Shcherbakov [и др.] // ACS Photonics. — 2015. — Т. 2, № 5. — С. 578–582. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.5b00065>.
77. *Jahani S., Jacob Z.* All-dielectric metamaterials // Nat. Nanotechnol. — 2016. — Т. 11. — С. 23–36. — URL: <https://doi.org/10.1038/nano.2015.304>.
78. Tailoring Second-Harmonic Emission from (111)-GaAs Nanoantennas / J. Sautter [и др.] // Nano Lett. — 2019. — Т. 19, № 6. — С. 3905–3911. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01112>.
79. *Thyagarajan K., Butet J., Martin O. J. F.* Augmenting Second Harmonic Generation Using Fano Resonances in Plasmonic Systems // Nano Letters. — 2013. — Т. 13, № 4. — С. 1847–1851. — URL: <https://doi.org/10.1021/nl400636z>.
80. Enhanced Second-Harmonic Generation from Sequential Capillarity-Assisted Particle Assembly of Hybrid Nanodimers / F. Timpu [и др.] // Nano Lett. — 2017. — Т. 17, № 9. — С. 5381–5388. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01940>.
81. *Goss G.* Website of group symmetry <http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/goss/symmetry/Dinfh.html>. — 2000. — URL: <http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/goss/symmetry/Dinfh.html>.
82. *Ivchenko E. L., Pikus G.* Crystal Symmetry // Superlattices and Other Heterostructures. — Berlin, Germany : Springer, 1995. — С. 9–38. — URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-97589-9_2.
83. *Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Jorio A.* Group Theory. Application to the Physics of Condensed Matter. — Berlin, Germany : Springer, 2008. — URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-32899-5>.

84. *Hergert W., Geilhufe R. M.* Spherical Harmonics // Group Theory in Solid State Physics and Photonics. — John Wiley & Sons, Ltd, 2018. — С. 331—336. — URL: <https://doi.org/10.1002/9783527695799.app1>.
85. Light Interaction with Photonic and Plasmonic Resonances / P. Lalanne [и др.] // Laser Photonics Rev. — 2018. — Т. 12, № 5. — С. 1700113. — URL: <https://doi.org/10.1002/lpor.201700113>.
86. Quasinormal-Mode Expansion of the Scattering Matrix / F. Alpegiani [и др.] // Phys. Rev. X. — 2017. — Т. 7, № 2. — С. 021035. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.7.021035>.
87. *Leung P. T., Liu S. Y., Young K.* Completeness and orthogonality of quasinormal modes in leaky optical cavities // Phys. Rev. A. — 1994. — Т. 49, № 4. — С. 3057—3067. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.49.3057>.
88. *Zhou Q., Zhang P., Chen X.-W.* General Framework of Canonical Quasinormal Mode Analysis for Extreme Nano-optics // Phys. Rev. Lett. — 2021. — Т. 127, № 26. — С. 267401. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.127.267401>.
89. Quasinormal-Mode Non-Hermitian Modeling and Design in Nonlinear Nano-Optics / C. Gigli [и др.] // ACS Photonics. — 2020. — Т. 7, № 5. — С. 1197—1205. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.0c00014>.
90. *Doost M. B., Langbein W., Muljarov E. A.* Resonant-state expansion applied to three-dimensional open optical systems // Phys. Rev. A. — 2014. — Т. 90, № 1. — С. 013834. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.90.013834>.
91. *Muljarov E. A., Langbein W.* Resonant-state expansion of dispersive open optical systems: Creating gold from sand // Phys. Rev. B. — 2016. — Т. 93, № 7. — С. 075417. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.075417>.
92. *Muljarov E. A., Weiss T.* Resonant-state expansion for open optical systems: generalization to magnetic, chiral, and bi-anisotropic materials // Opt. Lett. — 2018. — Т. 43, № 9. — С. 1978—1981. — URL: <https://doi.org/10.1364/OL.43.001978>.
93. Numerical investigation of the Rayleigh hypothesis for electromagnetic scattering by a particle / B. Auguié [и др.] // J. Opt. — 2016. — Т. 18, № 7. — С. 075007. — URL: <https://doi.org/10.1088/2040-8978/18/7/075007>.

94. *Stratton J. A.* Electromagnetic Theory. — 2015. — URL: <https://doi.org/10.1002/9781119134640>.
95. *Akhiezer A. I., Berestetsky V. B.* Quantum Electrodynamics. — Hoboken, NJ, USA : Interscience Publishers, 1965.
96. *Aubert G.* An alternative to Wigner d-matrices for rotating real spherical harmonics // AIP Adv. — 2013. — T. 3, № 6. — C. 062121. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.4811853>.
97. Mie calculator. — 2022. — URL: <https://physics.itmo.ru/ru/mie> ; [Online; accessed 15. Apr. 2022].
98. *Landau L., Lifshitz E.* Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory. — Elsevier Science, 1981. — (Course of Theoretical Physics). — URL: <https://books.google.ru/books?id=SvdoN3k8EysC>.
99. *Koster G. F.* Properties of the thirty-two point groups. T. 24. — The MIT Press, 1963. — URL: <https://mitpress.mit.edu/books/properties-thirty-two-point-groups>.
100. *Mulliken R. S.* Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules // J. Chem. Phys. — 1955. — T. 23, № 11. — C. 1997—2011. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.1740655>.
101. *Gelessus A., Thiel W., Weber W.* Multipoles and Symmetry // J. Chem. Educ. — 1995. — T. 72, № 6. — C. 505. — URL: <https://doi.org/10.1021/ed072p505>.
102. Character Tables for Point Groups http://gernot-katzers-spice-pages.com/character_tables. — 2016. — URL: http://gernot-katzers-spice-pages.com/character_tables ; [Online; accessed 6. Mar. 2021].
103. High- Q Supercavity Modes in Subwavelength Dielectric Resonators / M. V. Rybin [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2017. — T. 119, № 24. — C. 243901. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.243901>.
104. From Fano to quasi-BIC resonances in individual dielectric nanoantennas / E. Melik-Gaykazyan [и др.] // Nano Letters. — 2021. — T. 21, № 4. — C. 1765—1771. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04660>.

105. Subwavelength dielectric resonators for nonlinear nanophotonics / K. Koshelev [и др.] // *Science*. — 2020. — Т. 367, № 6475. — С. 288—292. — URL: <https://doi.org/10.1126/science.aaz3985>.
106. *Devdariani A. Z., Ostrovskii V. N., Sebyakin Y. N.* Crossing of quasistationary levels // *Sov. Phys. JETP*. — 1976. — Т. 44. — С. 477. — URL: http://www.jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/e_044_03_0477.pdf.
107. Multipolar second-harmonic generation from high-Q quasi-BIC states in subwavelength resonators / I. Volkovskaya [и др.] // *Nanophotonics*. — 2020. — Т. 9, № 12. — С. 3953—3963. — URL: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0156>.
108. *Miri M.-A., Alù A.* Exceptional points in optics and photonics // *Science*. — 2019. — Т. 363, № 6422. — eaar7709. — URL: <https://doi.org/10.1126/science.aar7709>.
109. *Novotny L., Hecht B.* Principles of Nano-Optics. — Cambridge, England, UK : Cambridge University Press, 2012. — URL: <https://doi.org/10.1017/CB09780511794193>.
110. *Tai C.-T.* Dyadic Green Functions in Electromagnetic Theory (IEEE Series on Electromagnetic Waves). — IEEE, 1994.
111. Electromagnetic dyadic Green's function in spherically multilayered media / L.-W. Li [и др.] // *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* — 1994. — Т. 42, № 12. — С. 2302—2310. — URL: <https://doi.org/10.1109/22.339756>.
112. *Alaee R., Rockstuhl C., Fernandez-Corbaton I.* Exact Multipolar Decompositions with Applications in Nanophotonics // *Adv. Opt. Mater.* — 2019. — Т. 7, № 1. — С. 1800783. — URL: <https://doi.org/10.1002/adom.201800783>.
113. *Yang Y., Bozhevolnyi S. I.* Nonradiating anapole states in nanophotonics: from fundamentals to applications // *Nanotechnology*. — 2019. — Т. 30, № 20. — С. 204001. — URL: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab02b0>.
114. *Wittmann R. C.* Spherical wave operators and the translation formulas // *IEEE Trans. Antennas Propag.* — 1988. — Т. 36, № 8. — С. 1078—1087. — URL: <https://doi.org/10.1109/8.7220>.

115. *Stout B.* Spherical harmonic Lattice Sums for Gratings // Popov E, Gratings: theory and numeric applications. — AMU (PUP), 2012. — URL: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00785713>.
116. *Hergert W., Däne M.* Group theoretical investigations of photonic band structures // Phys. Status Solidi A. — 2003. — T. 197, № 3. — C. 620—634. — URL: <https://doi.org/10.1002/pssa.200303110>.
117. *Ohtaka K., Tanabe Y.* Photonic Band Using Vector Spherical Waves. I. Various Properties of Bloch Electric Fields and Heavy Photons // J. Phys. Soc. Jpn. — 1996. — T. 65, № 7. — C. 2265—2275. — URL: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.65.2265>.
118. *Ohtaka K., Tanabe Y.* Photonic Bands Using Vector Spherical Waves. III. Group-Theoretical Treatment // J. Phys. Soc. Jpn. — 1996. — T. 65, № 8. — C. 2670—2684. — URL: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.65.2670>.
119. *Sakoda K.* Optical Properties of Photonic Crystals // SpringerLink. — Berlin, Germany, — URL: <https://doi.org/10.1007/b138376>.
120. All-dielectric metasurfaces with trapped modes: Group-theoretical description / P. Yu [и др.] // J. Appl. Phys. — 2019. — T. 125, № 14. — C. 143101. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.5087054>.
121. Classification of atomic-scale multipoles under crystallographic point groups and application to linear response tensors / S. Hayami [и др.] // Phys. Rev. B. — 2018. — T. 98, № 16. — C. 165110. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.165110>.
122. *Gelessus A., Thiel W., Weber W.* Multipoles and Symmetry // Journal of Chemical Education. — 1995. — T. 72, № 6. — C. 505. — eprint: <https://doi.org/10.1021/ed072p505>. — URL: <https://doi.org/10.1021/ed072p505>.
123. *Michel L.* Fundamental concepts for the study of crystal symmetry // Phys. Rep. — 2001. — T. 341, № 1. — C. 265—336. — URL: [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00091-0](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00091-0).
124. *Agranovich V. M., Ginzburg V.* Crystal Optics with Spatial Dispersion, and Excitons. — Berlin, Germany : Springer. — URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02406-5>.
125. *Knox R. S., Gold A.* Symmetry in the Solid State. — Amsterdam, The Netherlands : New York, Amsterdam, W. A. Benjamin, 1964.

126. *Landau L. D., Lifshitz E. M.* Statistical Physics, Course of Theoretical Physics, Volume 5. — Oxford, England, UK : Elsevier, 2013.
127. Topological Nature of Optical Bound States in the Continuum / B. Zhen [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2014. — Т. 113, № 25. — С. 257401. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.257401>.
128. Bound states in the continuum / C. W. Hsu [и др.] // *Nat. Rev. Mater.* — 2016. — Т. 1, № 16048. — С. 1–13. — URL: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.48>.
129. Observation of trapped light within the radiation continuum / C. W. Hsu [и др.] // *Nature*. — 2013. — Т. 499. — С. 188–191. — URL: <https://doi.org/10.1038/nature12289>.
130. *Johnson S. G., Joannopoulos J. D.* Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis // *Opt. Express*. — 2001. — Т. 8, № 3. — С. 173–190. — URL: <https://doi.org/10.1364/OE.8.000173>.
131. Experimental observation of a polarization vortex at an optical bound state in the continuum / H. M. Doeleman [и др.] // *Nat. Photonics*. — 2018. — Т. 12. — С. 397–401. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0177-5>.
132. *Jia H., Liu H., Zhong Y.* Role of surface plasmon polaritons and other waves in the radiation of resonant optical dipole antennas // *Sci. Rep.* — 2015. — Т. 5, № 8456. — С. 1–9. — URL: <https://doi.org/10.1038/srep08456>.
133. Near-field imaging of optical antenna modes in the mid-infrared / R. L. Olmon [и др.] // *Opt. Express*. — 2008. — Т. 16, № 25. — С. 20295–20305. — URL: <https://doi.org/10.1364/OE.16.020295>.
134. Multipolar radiation of quantum emitters with nanowire optical antennas / A. G. Curto [и др.] // *Nat. Commun.* — 2013. — Т. 4, № 1750. — С. 1–7. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms2769>.
135. Topologically enabled ultrahigh-Q guided resonances robust to out-of-plane scattering / J. Jin [и др.] // *Nature*. — 2019. — Т. 574. — С. 501–504. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1664-7>.

136. *Wemple S. H., Didomenico M., Camlibel I.* Dielectric and optical properties of melt-grown BaTiO₃ // J. Phys. Chem. Solids. — 1968. — Т. 29, № 10. — С. 1797–1803. — URL: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(68\)90164-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(68)90164-9).
137. *Cabuk S.* The nonlinear optical susceptibility and electro-optic tensor of ferroelectrics: first-principle study // Central European Journal of Physics. — 2012. — Февр. — Т. 10, № 1. — С. 239–252. — URL: <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0079-3>.
138. Enhancement of Raman scattering in dielectric nanostructures with electric and magnetic Mie resonances / K. Frizyuk [и др.] // Phys. Rev. B. — 2018. — Т. 97, № 8. — С. 085414. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.085414>.
139. *Scherbak S., Lipovskii A. A.* Understanding the Second-Harmonic Generation Enhancement and Behavior in Metal Core–Dielectric Shell Nanoparticles // J. Phys. Chem. C. — 2018. — Т. 122, № 27. — С. 15635–15645. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03485>.
140. Mode matching in multiresonant plasmonic nanoantennas for enhanced second harmonic generation / M. Celebrano [и др.] // Nat. Nanotechnol. — 2015. — Т. 10. — С. 412–417. — URL: <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.69>.
141. Enhanced second-harmonic generation from double resonant plasmonic antennae / K. Thyagarajan [и др.] // Opt. Express. — 2012. — Т. 20, № 12. — С. 12860–12865. — URL: <https://doi.org/10.1364/OE.20.012860>.
142. Enhancement Mechanisms of the Second Harmonic Generation from Double Resonant Aluminum Nanostructures / K.-Y. Yang [и др.] // ACS Photonics. — 2017. — Т. 4, № 6. — С. 1522–1530. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00288>.
143. *Beer A. G. F. de, Roke S.* Nonlinear Mie theory for second-harmonic and sum-frequency scattering // Phys. Rev. B. — 2009. — Т. 79, № 15. — С. 155420. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.155420>.
144. *Stout B., Nevière M., Popov E.* Mie scattering by an anisotropic object. Part I. Homogeneous sphere // J. Opt. Soc. Am. A, JOSAA. — 2006. — Т. 23, № 5. — С. 1111–1123. — URL: <https://doi.org/10.1364/JOSAA.23.001111>.

145. *Dong S.-h., Lemus R.* The overlap integral of three associated Legendre polynomials // *Appl. Math. Lett.* — 2002. — Т. 15, № 5. — С. 541—546. — URL: [https://doi.org/10.1016/S0893-9659\(02\)80004-0](https://doi.org/10.1016/S0893-9659(02)80004-0).
146. Beam engineering for selective and enhanced coupling to multipolar resonances / T. Das [и др.] // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Т. 92, № 24. — С. 241110. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.241110>.
147. Selective Third-Harmonic Generation by Structured Light in Mie-Resonant Nanoparticles / E. V. Melik-Gaykazyan [и др.] // *ACS Photonics.* — 2018. — Т. 5, № 3. — С. 728—733. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b01277>.
148. *Klyshko D. N.* Coherent Photon Decay in a Nonlinear Medium // *ZhETF Pisma Redaktsiiu.* — 1967. — Т. 6. — С. 490. — URL: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1967ZhPmR...6..490K/abstract>.
149. *Giallorenzi T. G., Tang C. L.* Quantum Theory of Spontaneous Parametric Scattering of Intense Light // *Phys. Rev.* — 1968. — Т. 166, № 2. — С. 225—233. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.166.225>.
150. *Poddubny A. N., Iorsh I. V., Sukhorukov A. A.* Generation of Photon-Plasmon Quantum States in Nonlinear Hyperbolic Metamaterials // *Phys. Rev. Lett.* — 2016. — Т. 117, № 12. — С. 123901. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.123901>.
151. *Pasteur L.* Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et les sens de la polarisation rotatoire // *Ann. Chim. Phys.* — 1848. — Т. xxiv, № 3. — С. 442—460. — URL: <https://wellcomecollection.org/works/rdepqfzw>.
152. *Van't Hoff J. H.* La chimie dans l'espace. — Bazendijk, 1875. — URL: https://books.google.ru/books/about/La_chimie_dans_l_espace.html?id=T_VoAAAAcAAJ&redir_esc=y.
153. *Van't Hoff J. H.* Sur les formules de structure dans l'espace (on structural formulas in space) // *Archives neerlandaises des sciences exactes et naturelles.* — 1874. — Т. 9. — С. 445—454.
154. *Cahn R. S., Ingold C., Prelog V.* Specification of Molecular Chirality // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* — 1966. — Т. 5, № 4. — С. 385—415. — URL: <https://doi.org/10.1002/anie.196603851>.

155. *Berova N., Nakanishi K., Woody R. W.* Circular Dichroism: Principles and Applications, 2nd Edition. — Hoboken, NJ, USA : Wiley-VCH, may.2000. — URL: <https://www.wiley.com/en-us/Circular+Dichroism%5C%3A+Principles+and+Applications%5C%2C+2nd+Edition-p-9780471330035>.
156. *Greenfield N. J.* Using circular dichroism spectra to estimate protein secondary structure // Nat. Protoc. — 2006. — T. 1. — C. 2876—2890. — URL: <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.202>.
157. Circular dichroism induced by Fano resonances in planar chiral oligomers / B. Hopkins [и др.] // Laser Photonics Rev. — 2016. — T. 10, № 1. — C. 137—146. — URL: <https://doi.org/10.1002/lpor.201500222>.
158. Using Circular Dichroism to Control Energy Transfer in Multiphoton Ionization / A. H. N. C. De Silva [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2021. — T. 126, № 2. — C. 023201. — eprint: [33512178](https://arxiv.org/abs/33512178). — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.023201>.
159. Tailoring Enhanced Optical Chirality: Design Principles for Chiral Plasmonic Nanostructures / M. Schäferling [и др.] // Phys. Rev. X. — 2012. — T. 2, № 3. — C. 031010. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.2.031010>.
160. Chiral plasmonics / M. Hentschel [и др.] // Sci. Adv. — 2017. — T. 3, № 5. — e1602735. — URL: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1602735>.
161. Chirality and Chiroptical Effects in Metal Nanostructures: Fundamentals and Current Trends / J. T. Collins [и др.] // Adv. Opt. Mater. — 2017. — T. 5, № 16. — C. 1700182. — URL: <https://doi.org/10.1002/adom.201700182>.
162. Tunable Chiral Optics in All-Solid-Phase Reconfigurable Dielectric Nanostructures / J. Li [и др.] // Nano Lett. — 2021. — T. 21, № 2. — C. 973—979. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03957>.
163. Circular dichroism of planar chiral magnetic metamaterials / M. Decker [и др.] // Opt. Lett. — 2007. — T. 32, № 7. — C. 856—858. — URL: <https://doi.org/10.1364/OL.32.000856>.
164. Optical chiral metamaterials: a review of the fundamentals, fabrication methods and applications / Z. Wang [и др.] // Nanotechnology. — 2016. — T. 27, № 41. — C. 412001. — URL: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/41/412001>.

165. *Zhao Y., Belkin M. A., Alù A.* Twisted optical metamaterials for planarized ultrathin broadband circular polarizers // *Nat. Commun.* — 2012. — Т. 3, № 870. — С. 1–7. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms1877>.
166. *Hu J., Lawrence M., Dionne J. A.* High Quality Factor Dielectric Metasurfaces for Ultraviolet Circular Dichroism Spectroscopy // *ACS Photonics*. — 2020. — Т. 7, № 1. — С. 36–42. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b01352>.
167. Computation of Electromagnetic Properties of Molecular Ensembles / I. Fernandez-Corbaton [и др.] // *ChemPhysChem*. — 2020. — Т. 21, № 9. — С. 878–887. — URL: <https://doi.org/10.1002/cphc.202000072>.
168. Achiral, Helicity Preserving, and Resonant Structures for Enhanced Sensing of Chiral Molecules / F. Graf [и др.] // *ACS Photonics*. — 2019. — Т. 6, № 2. — С. 482–491. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b01454>.
169. *Gorkunov M. V., Antonov A. A., Kivshar Y. S.* Metasurfaces with Maximum Chirality Empowered by Bound States in the Continuum // *Phys. Rev. Lett.* — 2020. — Т. 125, № 9. — С. 093903. — eprint: [32915592](https://arxiv.org/abs/32915592). — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.093903>.
170. Metasurfaces with Planar Chiral Meta-Atoms for Spin Light Manipulation / C. Chen [и др.] // *Nano Lett.* — 2021. — Т. 21, № 4. — С. 1815–1821. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04902>.
171. Substrate-Induced Chirality in an Individual Nanostructure / S. Nechayev [и др.] // *ACS Photonics*. — 2019. — Т. 6, № 8. — С. 1876–1881. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b00748>.
172. Chirality of Symmetric Resonant Heterostructures / S. Nechayev [и др.] // *Laser Photonics Rev.* — 2018. — Т. 12, № 9. — С. 1800109. — URL: <https://doi.org/10.1002/lpor.201800109>.
173. Second-Harmonic Generation Imaging of Metal Nano-Objects with Cylindrical Vector Beams / G. Bautista [и др.] // *Nano Lett.* — 2012. — Т. 12, № 6. — С. 3207–3212. — URL: <https://doi.org/10.1021/nl301190x>.
174. Circular Dichroism in the Optical Second-Harmonic Emission of Curved Gold Metal Nanowires / A. Belardini [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Т. 107, № 25. — С. 257401. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.257401>.

175. Strong Rotational Anisotropies Affect Nonlinear Chiral Metamaterials / D. C. Hooper [и др.] // *Adv. Mater.* — 2017. — Т. 29, № 13. — С. 1605110. — URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201605110>.
176. Nonlinear Imaging and Spectroscopy of Chiral Metamaterials / S. P. Rodrigues [и др.] // *Adv. Mater.* — 2014. — Т. 26, № 35. — С. 6157–6162. — URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201402293>.
177. Second harmonic circular dichroism by self-assembled metasurfaces [Invited] / M. Bertolotti [и др.] // *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB.* — 2015. — Т. 32, № 7. — С. 1287–1293. — URL: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.32.001287>.
178. Plasmonic Ratchet Wheels: Switching Circular Dichroism by Arranging Chiral Nanostructures / V. K. Valev [и др.] // *Nano Lett.* — 2009. — Т. 9, № 11. — С. 3945–3948. — URL: <https://doi.org/10.1021/nl9021623>.
179. Asymmetric Optical Second-Harmonic Generation from Chiral G-Shaped Gold Nanostructures / V. K. Valev [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Т. 104, № 12. — С. 127401. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.127401>.
180. *Wang F., Harutyunyan H.* Observation of a Giant Nonlinear Chiro-Optical Response in Planar Plasmonic–Photonic Metasurfaces // *Adv. Opt. Mater.* — 2019. — Т. 7, № 19. — С. 1900744. — URL: <https://doi.org/10.1002/adom.201900744>.
181. *Koshelev K., Kivshar Y.* Dielectric Resonant Metaphotonics // *ACS Photonics.* — 2021. — Т. 8, № 1. — С. 102–112. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c01315>.
182. All-Dielectric Nanoresonators for $\chi(2)$ Nonlinear Optics / C. Gigli [и др.] // *Front. Phys.* — 2019. — Т. 0. — URL: <https://doi.org/10.3389/fphy.2019.00221>.
183. *Venkatesh S., Schurig D.* Computationally fast EM field propagation through axi-symmetric media using cylindrical harmonic decomposition // *Opt. Express.* — 2016. — Т. 24, № 25. — С. 29246–29268. — URL: <https://doi.org/10.1364/OE.24.029246>.

184. Local Optical Chirality Induced by Near-Field Mode Interference in Achiral Plasmonic Metamolecules / A. Horrer [и др.] // Nano Lett. — 2020. — Т. 20, № 1. — С. 509—516. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04247>.
185. Deep-subwavelength resolving and manipulating of hidden chirality in achiral nanostructures / S. Zu [и др.] // ACS Nano. — 2018. — Апр. — Т. 12, № 4. — С. 3908—3916. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01380>.
186. *Nikitina A., Nikolaeva A., Frizyuk K.* When does nonlinear circular dichroism appear in achiral dielectric nanoparticles? // arXiv. — 2022. — eprint: [2208.00891](https://arxiv.org/abs/2208.00891). — URL: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2208.00891>.

Благодарности

В заключении мне хотелось бы выразить благодарность тем людям, без которых эта работа была бы невозможна. Прежде всего я благодарю научного руководителя М.И. Петрова, за постоянную поддержку, терпение и помощь в моей работе.

Всем соавторам, в особенности А.Н. Поддубному за ценные обсуждения и советы, Ю.С. Кившарю и А.А. Богданову за ценные идеи для исследований, постановку задач и совместную работу, С. Гладышеву за совместную работу и мультипольное разложение. Также хотелось бы выразить благодарность сотрудникам физического факультета университета ИТМО, и в особенности его основателям, за создание возможности работать и прекрасную атмосферу.

Также я выражаю благодарность своим преподавателям, в особенности Д. А. Байко, С.Э. Деркачеву, С. А. Тарасенко, П.Д. Александрову, И.Е. Шендеровичу, сотрудникам сектора теории квантовых когерентных явлений в твердом теле ФТИ им. Иоффе и другим участникам низкоразмерного семинара за ценные вопросы и обсуждения, в особенности М.М.Глазову за организацию и приглашение на семинар, а также Н.В. Леппенена, Е.Л. Ивченко, И.Д. Авдеева за ценные обсуждения.

Я благодарю И.Д. Тофтула, А.А. Свирину и К.Кошелева за многочисленные и очень полезные научные и ненаучные дискуссии, а также друзей из “скучного рабочего чата” за обсуждение всех самых насущных вопросов. Отдельную благодарность хочется выразить бару Хроники за уникальное пространство, где проходило множество ценных обсуждений.

Студентам А. Никитиной, В. Игошину, М. Цимохе, Л. Пашиной, М. Полевой за трудолюбие и интересную совместную работу.

Родителям и семье за терпение и поддержку.

А также создателям шаблона LaTeX и Дональду Эрвину Кнуту.

Приложение А

Ми-коэффициенты и векторные сферические гармоники

Явный вид векторных сферических гармоник

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{emn}(k, \mathbf{r}) = & \frac{-m}{\sin \theta} \sin m\varphi P_n^m(\cos \theta) z_n(\rho) \mathbf{e}_\theta - \\ & - \cos m\varphi \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} z_n(\rho) \mathbf{e}_\varphi, \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{omn}(k, \mathbf{r}) = & \frac{m}{\sin \theta} \cos m\varphi P_n^m(\cos \theta) z_n(\rho) \mathbf{e}_\theta - \\ & - \sin m\varphi \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} z_n(\rho) \mathbf{e}_\varphi, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{emn}(k, \mathbf{r}) = & \frac{z_n(\rho)}{\rho} n(n+1) \cos m\varphi P_n^m(\cos \theta) \mathbf{e}_r + \\ & + \cos m\varphi \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\theta - \\ & - m \sin m\varphi \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\varphi, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{omn}(k, \mathbf{r}) = & \frac{z_n(\rho)}{\rho} n(n+1) \sin m\varphi P_n^m(\cos \theta) \mathbf{e}_r + \\ & + \sin m\varphi \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\theta + \\ & + m \cos m\varphi \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\varphi. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Ми-коэффициенты для поля внутри частицы выражаются следующим образом:

$$c_n(\omega) = \frac{[\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_1) - [\rho_1 j_n(\rho_1)]' h_n(\rho_1)}{[\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2) - [\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1)} \quad (\text{A.5})$$

$$d_n(\omega) = \frac{\sqrt{\varepsilon_2} [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_1) - \sqrt{\varepsilon_2} [\rho_1 j_n(\rho_1)]' h_n(\rho_1)}{\varepsilon_2 [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2) - [\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1)}, \quad (\text{A.6})$$

где $\rho_1 = k_1(\omega)a = \omega\sqrt{\varepsilon_1}a/c$, $\rho_2 = k_2(\omega)a = \omega\sqrt{\varepsilon_2}a/c$.

Функция Грина Функция Грина для диэлектрической сферы радиуса a для случая, когда $r > a > r'$ на частоте 2ω дается формулой

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 2\omega) = & \frac{ik_2(2\omega)}{4\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n (2 - \delta_0) \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \cdot \\ & \cdot \left(a_n^{(2)}(2\omega) (\mathbf{M}_{emn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}] \otimes \mathbf{M}_{emn}^{(1)}[k_2(2\omega), \mathbf{r}'] + \right. \\ & + \mathbf{M}_{omn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}] \otimes \mathbf{M}_{omn}^{(1)}[k_2(2\omega), \mathbf{r}'] + \\ & + b_n^{(2)}(2\omega) (\mathbf{N}_{emn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}] \otimes \mathbf{N}_{emn}^{(1)}[k_2(2\omega), \mathbf{r}'] + \\ & \left. + \mathbf{N}_{omn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}] \otimes \mathbf{N}_{omn}^{(1)}[k_2(2\omega), \mathbf{r}'] \right), \quad (\text{A.7}) \end{aligned}$$

где верхние индексы (1) и (3) появляются, когда мы заменяем $z_n(\rho)$ в определении векторных сферических гармоник сферической функцией Бесселя и Ханкеля первого рода, соответственно, $\delta_0 = 1$, когда $m = 0$, и $\delta_0 = 0$, когда $m \neq 0$. Коэффициенты функции Грина обладают таким же знаменателем, как и Ми-коэффициенты:

$$\begin{aligned} a_n^{(2)}(\omega) &= \frac{[\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_2) - [\rho_2 h_n(\rho_2)]' j_n(\rho_2)}{[\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1) - \mu_2/\mu_1 [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2)}, \\ b_n^{(2)}(\omega) &= \frac{[\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_2) - [\rho_2 h_n(\rho_2)]' j_n(\rho_2)}{\mu_2/(\sqrt{\varepsilon_2} \mu_1) [\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1) - \sqrt{\varepsilon_2} [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2)}. \end{aligned}$$

A.1 Моделирование нелинейного циркулярного дихроизма

Численное моделирование выполнялось с помощью программы моделирования COMSOL MultiphysicsTM. Здесь мы приводим некоторые дополнительные детали и расчеты. Использовался интерфейс Electromagnetic waves, Frequency domain (ewfd). Для получения сигнала ВГ был добавлен дополнительный физический интерфейс (ewfd2), а нелинейная индуцированная поляризация была введена покомпонентно. В общем случае вращение кристаллической решетки требует громоздких расчетов, однако в нашем случае круговой поляризации падающей волны мы можем просто вращать димер вместо тензора нелинейной поляризуемости $\chi^{(2)}$, в отличие от того, как это происходило в теоретических рассуждениях. Чтобы избежать влияния эффекта направленности, при

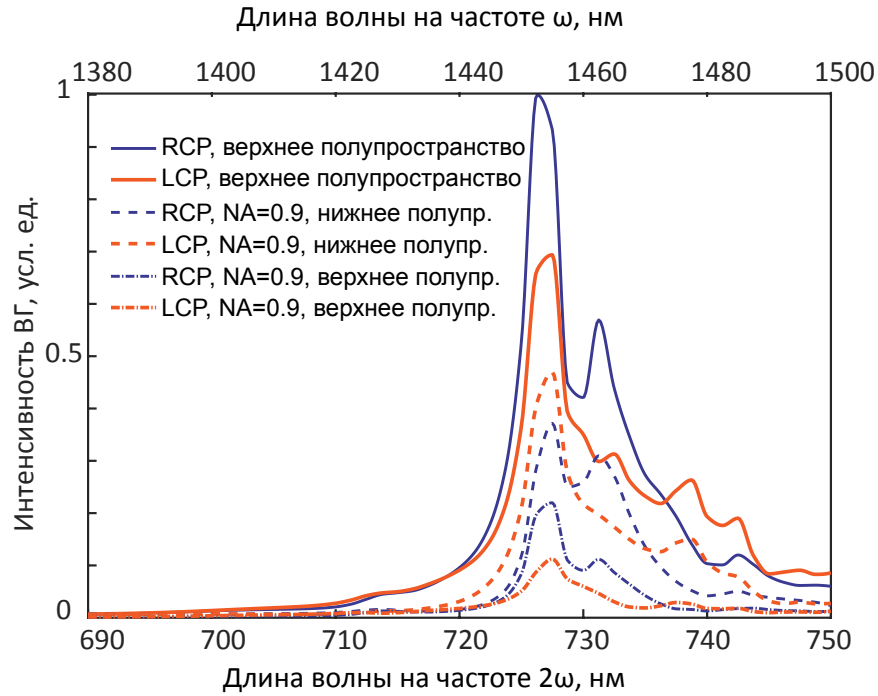


Рисунок А.1 — Сравнение сигнала ВГ для различных численных апертур, $\beta = 23^\circ$

моделировании в основном тексте мы собирали сигнал во все верхнее полупространство. Однако КД наблюдается при любой численной апертуре, и положение резонансных пиков остается неизменным (Рис. А.1). Форма спектра немного отличается из-за различных диаграмм направленности излучения.

А.1.1 Подтверждение отсутствия дихроизма при $\beta = 0^\circ$

Для того, чтобы подтвердить, что циркулярный дихроизм не наблюдается при $\beta \neq 0^\circ, 45^\circ$, мы провели моделирование для этого случая. На Рис. А.2 видно, что интенсивность для обеих поляризаций полностью совпадает.

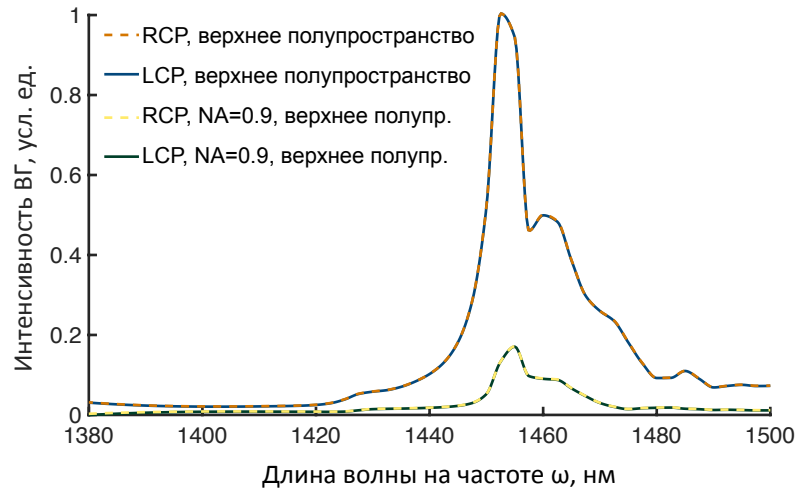


Рисунок А.2 — Подтверждение отсутствия циркулярного дихроизма при $\beta = 0^\circ$

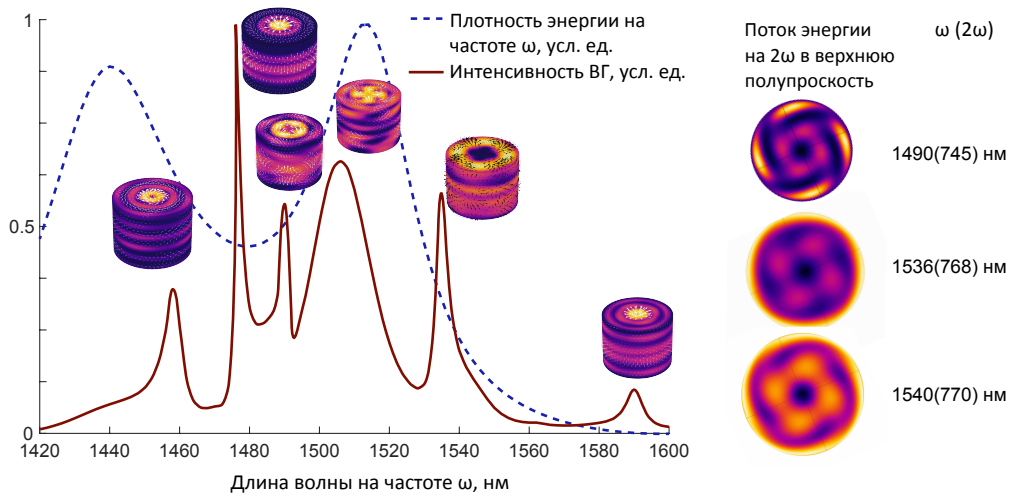


Рисунок А.3 — Одиночный цилиндр. Линейная плотность энергии показана синей пунктирной линией, интенсивность второй гармоники показана красной сплошной линией. Амплитуда поля на поверхности цилиндра и стрелки поляризации электрического поля (в конкретный момент времени) показаны для резонанса. Справа показан нелинейный поток энергии в верхнее полупространство для $\lambda = 1490$ нм, $\lambda = 1536$ нм и $\lambda = 1540$ нм.

А.2 Моделирование частиц другого размера

Хотя теория написана для случая, когда возбуждаются только две моды, в геометрии, рассмотренной в основном тексте, огромное количество мод возбуждается одновременно из-за большого размера частицы. Наличие слоя подложки ИТО еще больше запутывает ситуацию, поскольку отраженная волна имеет разную поляризацию и возбуждает эти моды по-разному.

А.2.1 Одиночный цилиндр

Чтобы избежать вышеописанной проблемы, мы провели моделирование с другой геометрией. А именно, частицы размещены на стеклянной подложке без ИТО слоя, высота цилиндра составляет $h = 700$ нм, а радиус $r = 470$ нм. Расстояние между двумя цилиндрами в димере $d = 30$ нм. Результаты для одного цилиндра показаны на Рис. А.3. Здесь наблюдается большее количество выраженных резонансных пиков. Для каждого пика показана напряженность поля SH на поверхности цилиндра. Обратите внимание, что для некоторых пиков преобладает мода $m = 0$ (в ближнем поле нет лепестков), а для других $m = 4$ (хорошо видны четыре лепестка). В дальнейшем нас будет интересовать только пик 1540 нм, поскольку он достаточно нагляден. Вблизи этого пика также показан поток мощности ВГ в верхнее полупространство. Можно заметить, что ближнее поле может значительно отличаться от дальнего, так как некоторые компоненты поля затухают быстрее других. Тот же эффект наблюдается и в цилиндрах вблизи квазисвязанных состояний в континууме (Рис. S2 в работе [105]).), в то время как ближнее поле всегда напоминает октуполь, излучение дальнего поля всегда дипольное, за исключением точки связанного состояния в континууме.

А.2.2 Моды димера

Для большей наглядности мы провели моделирование и нашли собственные моды. Мы искали эти моды вблизи пика 1540 нм. Некоторые из этих мод показаны на Рис. А.4. Хорошо видно, что все они порождены гибридизацией мод одиночного цилиндра $m = 6$ (слева) и $m = 4$ (справа). Все возможные моды A_1 и A_2 будут возбуждаться во второй гармонике, поскольку они разрешены симметрией. Также мы иллюстрируем, что моды, которые могут выглядеть поразному в ближнем поле, обладают одинаковым мультипольным составом в дальнем поле и поэтому интерферируют.

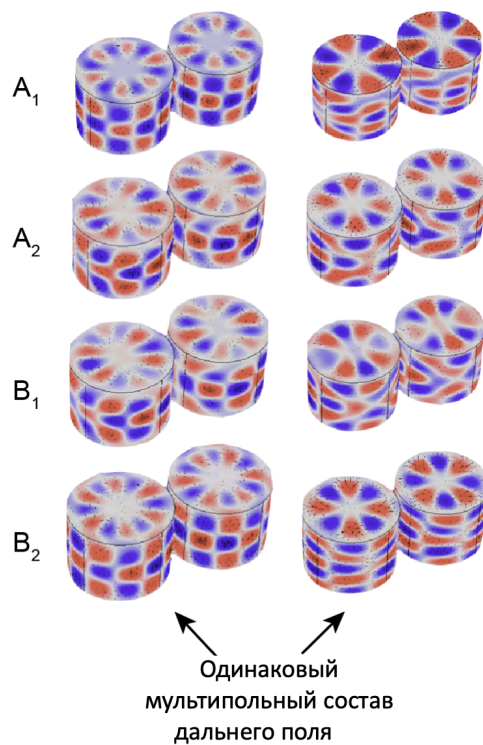


Рисунок А.4 — Примеры гибридизированных мод различных симметрий. Цвет показывает z -компоненту электрического поля.

А.2.3 Моделирование второй гармоники от димера

Для нового размера цилиндра мы смоделировали ГВГ в димерной структуре. Результаты показаны на Рис. А.5. Как и в экспериментальной геометрии, видно много различных пиков, каждый из которых относится к возбуждению моды A_1 или A_2 . Из-за менее строгих правил отбора, в димере появляются некоторые пики, которых не существовало для одиночного цилиндра. Некоторые пики теперь разделены на два пика из-за гибридизации мод. Это хорошо видно вблизи $\lambda = 1540$ нм. Здесь мода A_2 лучше возбуждается RCP, а A_1 — LCP. Это также видно из полей на вставке. В резонансе мы наблюдаем почти четкий одномодовый вклад (сравните с профилями мод), а вне резонанса наблюдается неясная картина, связанная со смешиванием множества мод.

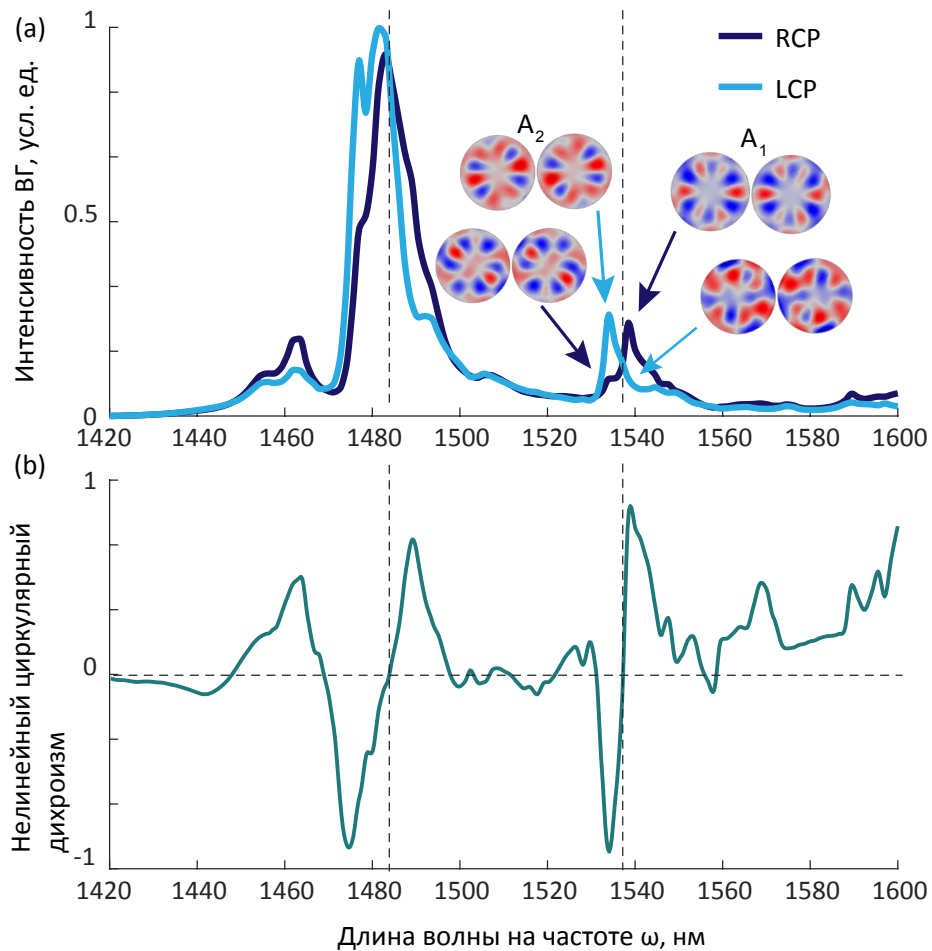





Рисунок А.5 — (а) Интенсивность второй гармоники для двух случаев падающей поляризации. На вставке распределение компоненты поля E_z на поверхности цилиндра показано цветом для двух длин волн, 1536 нм и 1541 нм. Это показано для определенного момента времени, но возбуждение соответствующих мод видно для каждого момента. (б) Круговой дихроизм второй гармоники для димера.

Приложение Б

Основные публикации автора по теме диссертации

Symmetry analysis and multipole classification of eigenmodes in electromagnetic resonators for engineering their optical properties

Sergey Gladyshev , Kristina Frizyuk, and Andrey Bogdanov 
ITMO University, St. Petersburg 197101, Russia

 (Received 26 February 2020; revised 4 July 2020; accepted 6 July 2020; published 3 August 2020)

The resonator is one of the main building blocks of a plethora of photonic and microwave devices from nanolasers to compact biosensors and magnetic resonance scanners. The symmetry of the resonators is tightly related to their mode structure and multipole content which determines the linear and nonlinear response of the resonator. Here, we develop the algorithm for the classification of eigenmodes in resonators of the simplest shapes depending on their symmetry group. For each type of mode, we find its multipole content bridging the gap between the modal and multipolar descriptions. As an illustrative example, we apply the developed formalism to the analysis of a dielectric triangular prism and demonstrate the formation of high- Q resonances originating due to the suppression of scattering through the main multipole channel. The developed approach allows one to engineer, predict, and explain scattering phenomena and optical properties of resonators and meta-atoms based only on their symmetry without the need for numerical simulations, and it can be used for the design of photonic and microwave devices.

DOI: [10.1103/PhysRevB.102.075103](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.075103)

I. INTRODUCTION

Dielectric particles with a high refractive index were recently proposed to be a very prospective tool for light manipulation at the nanoscale. Their unique optical properties appear owing to Mie resonances, which can be excited even in the visible or near-infrared ranges for nanoscale particles [1–3]. Today, dielectric particles with a high refractive index have shown their efficiency for second [4–7] and third [8–10] harmonic generation, sensing [11], efficiency light localization [12], enhancement of the outcoupling radiation [13,14], excitation of guided modes [15–18], heating [19], enhancement of Raman scattering [20], etc. Along with low absorption in the visible and infrared ranges, an essential advantage of dielectric particles over their plasmonic counterpart is a pronounced magnetic response. The interplay between Mie resonances results in many fascinating phenomena such as directional light scattering [21–27], anapole and invisibility [28–32], supercavity mode [33,34], electromagnetically induced transparency [35], etc. All these effects can be easily explained in terms of multipole expansion formalism [36–40]. The multipole formalism is very natural and convenient for small particles, when only several first resonances are essential. Thus, the Kerker effect is explained by the constructive interference of electric and magnetic dipole resonances [41], and the supercavity mode can be explained as the cancellation of the dominant multipole moment of the mode. The selection rules for nonlinear harmonic generation in nanoantennas can be easily formulated in terms of multipole moments [42,43]. Multipole formalism allows us to better study the properties of the eigenmodes of plasmon nanoparticles [44,45].

However, only the modes of spherical resonators (spheres, core-shell particles, voids, etc.) consist of single multipoles. It occurs because the angular part of the modes can be

separated from the radial part of the wave function only for objects with spherical symmetry. Pure spherical resonators in a homogeneous environment are found in colloidal solutions or atmospheric physics, but for integrated photonics, this is a rather unique case due to the inability to fabricate a spherical resonator by lithographic methods. For nonspherical resonators, even for a sphere on a substrate, the eigenmodes are contributed by an infinite series of multipole moments, which depends on the symmetry of the resonator. The knowledge of the specific multipole composition of the eigenmodes depending on the resonator's symmetry is very important for engineering photonics structures with on-demand optical properties. The sketch in Fig. 1 shows the main idea of the paper. The shape of the resonator defines its symmetry group. All the modes can be classified according to the irreducible representations of the resonator's symmetry group. A set of basis functions of the irreducible representations built in terms of vector spherical harmonics defines the multipole content of the modes from the corresponding irreducible representation.

In this paper, we provide a comprehensive multipole analysis for nonspherical resonators. Using the group-theoretical approach, we classify the mode types in resonators of different shapes and find the specific multipole series inherent to each type of mode. In particular, we consider the resonators of the symmetry group of the cylinder, cone, cube, triangular and quadratic prisms, and a chiral resonator. As an illustrative example, we apply the developed formalism to the dielectric triangular prism and analyze the evolution of the multipole content of the modes with the geometrical aspect ratio of the prism. We found a supercavity mode for the specific aspect ratio, when the radiative losses through the dominant multipole channel disappear and the quality factor demonstrates giant growth.

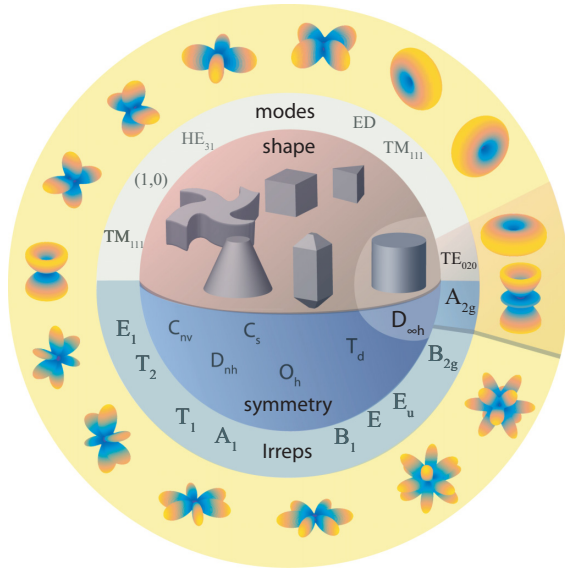


FIG. 1. Resonators of different shapes can be classified according to their group symmetry and their eigenmodes are classified according to the irreducible representations of the resonator's symmetry group. Each irreducible representation can be characterized by a set of vector spherical harmonics defining the multipole content of each mode.

II. ANALYSIS OF MULTIPOLE CONTENT

The eigenmodes of a homogeneous dielectric sphere $\mathcal{E}_s(\mathbf{r})$ known as quasinormal modes [46] or resonant states [47] are contributed by single multipole moments. In other words, each resonant state contains only one vector spherical harmonic (VSH) and $\mathcal{E}_s(\mathbf{r}) \sim \mathbf{W}_s(\mathbf{r})$. Here, index s is a set of the indices $\{t, p, m, l\}$ encoding the VSH $\mathbf{W}_{t,pm,l}$. Index $l = 0, 1, 2, \dots$ is the total angular momentum quantum number, and $m = 0, 1, \dots, l$ is the absolute value of the projection of the angular momentum (magnetic quantum number). Note that in the case of a sphere, the modes with the same l are degenerate. Index $p = \pm 1$ defines the parity of \mathbf{W}_s with respect to reflection from the xz plane ($\varphi \rightarrow -\varphi$). If $p = \pm 1$, then $\mathbf{W}_s \rightarrow \pm \mathbf{W}_s$ under reflection from the xz plane. Let us note that this definition of parity differs from that given in Ref. [1]. Index t denotes the polarization of the VSH and parity under an inversion transformation. We put $t = (-1)^{l+1}$ for the magnetic VSHs (usually denoted as \mathbf{M}) and we put $t = (-1)^l$ for the electric VSHs (usually denoted as \mathbf{N}) (see, e.g., Ref. [1]). More detailed information about VSHs is provided in Appendix A. All these states form a complete set and therefore any eigenstate of a nonspherical resonator \mathbf{E}_q can be expanded into the series of $\mathcal{E}_s(\mathbf{r})$ [48],

$$\mathbf{E}_q(\mathbf{r}) = \sum_s C_s^q \mathcal{E}_s(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Therefore, the multipole content of $\mathbf{E}_q(\mathbf{r})$ is completely determined by the set of resonant states $\mathcal{E}_s(\mathbf{r})$ contributing to this mode. Strictly speaking, expansion (1) also contains longitu-

dinal (nonsolenoidal) harmonics \mathbf{L} [49]. This fact does not affect the further symmetry analysis because the harmonics \mathbf{N} and \mathbf{L} with the same indices have the same symmetry with respect to the transformations of the $O(3)$ group [49]. Some coefficients in Eq. (1) can vanish by virtue of the symmetry of the mode $\mathbf{E}_q(\mathbf{r})$, which in turn is determined by the symmetry of the resonator. There are two ways to find nonvanishing coefficients.

The first way is to use the fact that eigenmodes are transformed according to irreducible representations of the symmetry group of the resonator [50]. Thus, we have the correspondence between the irreducible representations and the types of eigenmodes of the resonator. Also, each eigenmode consists of only those VSHs which are transformed according to the same irreducible representation. The irreducible representations are well known for all point symmetry groups in three-dimensional space [51,52]. To find the VSHs composing the basis of a certain irreducible representation, it is possible to use the projection operator [53,54] which helps to bring the transformation matrices to a block diagonal form. The transformation matrices are obtained by substituting the particular angles into Wigner D -matrices (Appendix B). To avoid dealing with Wigner D -matrices we can use the fact that electric VSHs are transformed as scalar harmonics under rotations and inversion in $O(3)$ and magnetic VSHs are transformed in an opposite way under inversion, i.e., as pseudotensors. For some particular groups, the symmetry behavior of VSHs is analyzed in the literature (see, e.g., Refs. [43,54]).

The second way of finding nonvanishing coefficients in Eq. (1) is based on the resonant state expansion scheme [47]. This does not require the irreducible representation formalism to find the multipolar content of each mode. Let us focus on this method in more detail.

Any finite dielectric resonator can be represented as a perturbation of the circumscribed sphere (see Fig. 2). The resonant state of a nonspherical resonator $\mathbf{E}_q(\mathbf{r})$ satisfies the Helmholtz equation with an open boundary condition (Sommerfeld boundary condition),

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}_q = [\varepsilon(\mathbf{r}) - \Delta \varepsilon(\mathbf{r})] \frac{\Omega_q^2}{c^2} \mathbf{E}_q. \quad (2)$$

It follows from the generalized Brillouin-Wigner perturbation theory [55] that coefficients C_s^q satisfy the following linear system,

$$\frac{1}{\omega_s} \sum_{s'} [\delta_{ss'} + V_{ss'}] C_{s'}^q = \frac{1}{\Omega_q} C_s^q. \quad (3)$$

Here, ω_s and Ω_q are the complex eigenfrequencies corresponding to $\mathcal{E}_s(\mathbf{r})$ and $\mathbf{E}_q(\mathbf{r})$, respectively. The matrix elements $V_{ss'}$, defined as

$$V_{ss'} = -\frac{1}{2} \int \Delta \varepsilon(\mathbf{r}) \mathcal{E}_s(\mathbf{r}) \cdot \mathcal{E}_{s'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4)$$

$$V_{ss'} \sim \int \Delta \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{W}_s(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{W}_{s'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5)$$

are responsible for the coupling between different resonant states with indices s and s' in the perturbed resonator.

According to the selection rule theorem for matrix elements [56], such an integral over the nanoparticle's volume

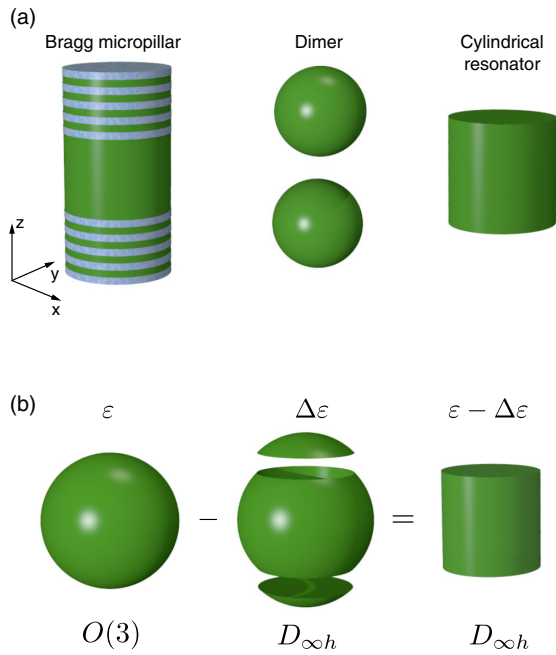


FIG. 2. (a) Examples of different resonators of the same symmetry group $D_{\infty h}$. (b) Transformation of the sphere [$O(3)$ group] with dielectric susceptibility ϵ to the resonator ($D_{\infty h}$ group) with dielectric susceptibility $\epsilon + \Delta\epsilon$.

is nonzero only if the integrand is invariant with respect to all transformations of the particle's symmetry group. That is why we are interested only in the symmetry behavior of the vector spherical harmonics. Harmonics \mathbf{W}_{lpm} and $\mathbf{W}_{l'p'm'}$ belong to a similar mode, if the integral in Eq. (5) is nonzero. The product of VSHs can be expanded into a series of scalar tesseral spherical harmonics ψ_{pml} as follows [42],

$$\mathbf{W}_{lpm} \cdot \mathbf{W}_{l'p'm'} = \sum_{\substack{m'' = |m \pm m'| \\ |l-l'| \leq l'' \leq l+l'}} \mathbb{1}_{l''} a_{p'm''l''}(r) \psi_{p'm''l''}. \quad (6)$$

Here, ψ_{pml} are the functions invariant with respect to symmetry transformations of the resonator, index $p' = pp'$, and $a_{p'm''l''}(r)$ is the function of radius vector r . Indicator $\mathbb{1}_{l''}$ shows that the sum is taken over even l'' if $tt' = 1$ and the sum is taken over odd l'' if $tt' = -1$.

In order to find all \mathbf{W}_{lpm} contributing to a certain mode, one can follow the following algorithm:

(1) Find the functions $\psi_{p'm''l''}$, which are invariant with respect to symmetry transformations of the resonator. The simplest way to do this is to just have a look at the images of the scalar spherical harmonics (see Fig. 3) and an image of $\Delta\epsilon$.

(2) Take an arbitrary function \mathbf{W}_{lpm} . It is convenient to consider the function with the lowest indices, for instance, a function corresponding to a magnetic or electric dipole.

(3) Find harmonics $\mathbf{W}_{l'p'm'}$ coupled to \mathbf{W}_{lpm} using the following relations: (a) $t' = (-1)^{l''} t$; (b) $p' = p''/p$; (c) search

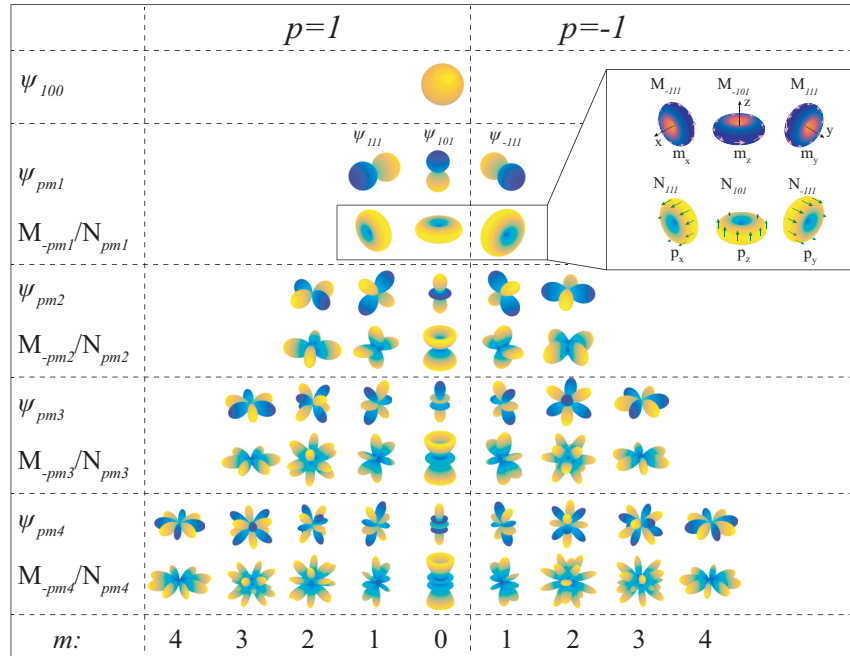


FIG. 3. Scalar and vector real spherical harmonics for $n = 1, 2, 3, 4$. Only far-field radiation patterns are presented for the vector harmonics. Radiation patterns are similar for the harmonics \mathbf{N}_{pml} and \mathbf{M}_{-pml} , but polarization is orthogonal (an example for the dipoles is given in the inset).



































Azimutal number	 $D_{\infty v}$ Irrep, dim	 $D_{\infty h}$ Irrep, dim	Parity	Spherical Multipoles					
				Electric		Magnetic			
m = 0	$A_1, (1)$	$A_{1u}, (1)$	odd	N_{101} 	N_{103} 	$N_{10(2k-1)}$	—		
		$A_{1g}, (1)$	even	N_{102} 	N_{104} 	$N_{10(2k)}$	—		
	$A_2, (1)$	$A_{2u}, (1)$	odd	—	—	M_{-102} 	M_{-104} 	$M_{-10(2k)}$	
		$A_{2g}, (1)$	even	—	—	M_{-101} 	M_{-103} 	$M_{-10(2k-1)}$	
m = 1	$E_1, (2)$	$E_{1g}, (2)$	odd	$N_{\pm 112}$ 		$N_{\pm 11(2k)}$	$M_{\pm 111}$ 		$M_{\pm 11(2k-1)}$
		$E_{1u}, (2)$	even	$N_{\pm 111}$ 		$N_{\pm 11(2k-1)}$	$M_{\pm 112}$ 		$M_{\pm 11(2k)}$
m = 2	$E_2, (2)$	$E_{2u}, (2)$	odd	$N_{\pm 123}$ 		$N_{\pm 12(2k-1)}$	$M_{\pm 122}$ 		$M_{\pm 12(2k)}$
		$E_{2g}, (2)$	even	$N_{\pm 122}$ 		$N_{\pm 12(2k)}$	$M_{\pm 123}$ 		$M_{\pm 12(2k-1)}$
m = 3	$E_3, (2)$	$E_{3g}, (2)$	odd	$N_{\pm 134}$ 		$N_{\pm 13(2k)}$	$M_{\pm 133}$ 		$M_{\pm 13(2k-1)}$
		$E_{3u}, (2)$	even	$N_{\pm 133}$ 		$N_{\pm 13(2k-1)}$	$M_{\pm 134}$ 		$M_{\pm 13(2k)}$

FIG. 4. The classification of modes by representations and the multipole composition of the eigenmode for a cone ($D_{\infty v}$ group) and cylinder ($D_{\infty h}$ group). For each mode type we show the dimension of irreducible representations and find a specific series of VSHs N_{pml} and M_{pml} . Index l is expressed in k , which is a positive integer.

all l' such as $|l - l'| \leq l'' \leq l + l'$; (d) search all m' such as $m' \leq l'$ and $m'' = |m \pm m'|$.

Repeating this procedure for different initial functions $\mathbf{W}_{l p m l}$ and $\psi_{p' m' l'}$, we will find that all VSHs are divided into groups. Each of these groups corresponds to some irreducible representation. Therefore, the proposed algorithm gives a way to classify the modes of resonators and find the multipole series contributing to each mode type.

III. RESULTS OF MULTIPOLE ANALYSIS

A. Cylindrical resonators

As an illustrative example, we consider a resonator with $D_{\infty h}$ symmetry. It can be a micropillar, dimer, or a simple cylindrical resonator in a homogeneous environment [see Fig. 2(a)]. For instance, we will consider a cylindrical resonator. By virtue of the axial symmetry, this group has an infinite number of irreducible representations corresponding to different magnetic quantum numbers m . The table in Fig. 4 shows the result, namely, the classification of the modes in resonators with $D_{\infty h}$ symmetry and the multipole content

of each type of mode. Let us show how this table can be constructed using the proposed algorithm.

(1) By virtue of the symmetry of $\Delta \varepsilon$ for the cylindrical resonator, the invariant functions $\psi_{p' m' l'}$ should be even under inversion and invariant with respect to the rotation by an arbitrary angle around the z axis. Therefore, $p' = 1$, $m' = 0$, and $l' = 2k$, where k is a positive integer.

(2) Now let us consider, for example, harmonic $\mathbf{W}_{-1101} = \mathbf{N}_{101}$ corresponding to the electric dipole oriented along the z axis. Therefore, $t = -1$, $p = 1$, $m = 0$, and $l = 1$.

(3) According to the proposed algorithm, this harmonics can be coupled only to the harmonics with $t' = -1$, $p' = 1$, and $m' = 0$. It follows from the inequality $|1 - l'| \leq 2k \leq 1 + l'$ that l' is an arbitrary positive integer. However, all the harmonics $\mathbf{W}_{-110l'} = \mathbf{0}$, when l' is even. Therefore, all electrical harmonics $\mathbf{N}_{10(2k-1)}$ are coupled in the resonators of $D_{\infty h}$ symmetry and they do not couple to any other harmonics.

All harmonics $\mathbf{N}_{10(2k-1)}$ form a basis of the irreducible representation A_{1u} of the $D_{\infty h}$ symmetry group (see the table in Fig. 4) [57–59]. Therefore, if one of these harmonics contributes to a mode, then all the rest also contribute to it. Thus, there is no need to iterate over these functions again during a further analysis.













































 Irrep, dim	 Irrep, dim	Parity	Spherical Multipoles		
			Electric		Magnetic
A, (1)	$A_g, (1)$	even	N_{102}  N_{104} 	$N_{1(4s)(2k)}$ 	M_{-101}  M_{-103}  $M_{-1(4s)(2k-1)}$ 
	$A_u, (1)$	odd	N_{101}  N_{103} 	$N_{1(4s)(2k-1)}$ 	M_{-102}  M_{-104}  $M_{-1(4s)(2k)}$ 
B, (1)	$B_g, (1)$	even	$N_{\pm 122}$  $N_{\pm 1(4s+2)(2k)}$ 	$N_{\pm 1(4s+2)(2k-1)}$ 	$M_{\pm 123}$  $M_{\pm 1(4s+2)(2k-1)}$ 
	$B_u, (1)$	odd	$N_{\pm 123}$  $N_{\pm 1(4s+2)(2k-1)}$ 	$N_{\pm 1(4s+2)(2k)}$ 	$M_{\pm 122}$  $M_{\pm 1(4s+2)(2k)}$ 
E, (1)	$E_g, (1)$	even	$N_{112}^+ i N_{\pm 112}$  $N_{\pm 1(4s+1)(2k)}$ 	$N_{\pm 1(4s+1)(2k-1)}$ 	$M_{111}^+ i M_{-111}$  $M_{\pm 1(4s+1)(2k-1)}$ 
	$E_u, (1)$	odd	$N_{111}^+ i N_{-111}$  $N_{\pm 1(4s+1)(2k-1)}$ 	$N_{\pm 1(4s+1)(2k)}$ 	$M_{112}^+ i M_{-112}$  $M_{\pm 1(4s+1)(2k)}$ 
$E^*, (1)$	$E_g^*, (1)$	even	$N_{112}^- i N_{\pm 112}$  $N_{\pm 1(4s+1)(2k)}$ 	$N_{\pm 1(4s+1)(2k-1)}$ 	$M_{111}^- i M_{-111}$  $M_{\pm 1(4s+1)(2k-1)}$ 
	$E_u^*, (1)$	odd	$N_{111}^- i N_{\pm 111}$  $N_{\pm 1(4s+1)(2k-1)}$ 	$N_{\pm 1(4s+1)(2k)}$ 	$M_{112}^- i M_{-112}$  $M_{\pm 1(4s+1)(2k)}$ 

FIG. 5. The classification of modes by representations and the multipole composition of the eigenmode for the chiral resonator (C_{4h} group) and the chiral resonator for the slab (C_4 group). For each mode type we show the dimension of irreducible representations and find a specific series of VSHs N_{pml} and M_{pml} . Indices m and l are expressed in s and k , which are positive integers, respectively.

Let us repeat the procedure taking the function $\mathbf{W}_{1-101} = \mathbf{M}_{-101}$ for the first step. Thus, $t = 1$, $p = -1$, $m = 0$, and $l = 1$. This multipole corresponds to the magnetic dipole oriented along the z axis of the cylinder and it is often associated with the fundamental modes of the resonators made of high-refractive-index materials [12]. Following the algorithm, we can find that $t' = 1$, $p' = -1$, and $m' = 0$. Again, it follows from the inequality $|1 - l'| \leq 2k \leq 1 + l'$ that l' is an arbitrary positive integer. However, all the harmonics $\mathbf{W}_{1-10l'} = \mathbf{0}$, when l' is even. Therefore, all magnetic harmonics $\mathbf{M}_{10(2k-1)}$ are coupled. They form a basis of the irreducible representation A_{2g} of the $D_{\infty h}$ symmetry group (see the table in Fig. 4).

Repeating the procedure for other harmonics with $m = 0$, it is possible to show that the magnetic harmonics $\mathbf{M}_{-10(2k)}$ are coupled and they form a basis of irreducible representation A_{2u} . The electric harmonics $\mathbf{N}_{10(2k)}$ are also coupled and they form a basis of irreducible representation A_{1g} . Therefore, one can see that all the modes with $m = 0$ in resonators of the $D_{\infty h}$ symmetry group are divided into four independent groups contributing by different multipoles. This division has a simple origin. It is well known that for $m = 0$, the solutions of Maxwell's equations can be divided into different polarizations usually denoted as transverse electric (TE) and transverse magnetic (TM) [60]. In addition, the modes of each polarization can be divided into odd and even with respect to

the reflection in the xy plane,

$$\begin{bmatrix} E_\rho(\rho, \varphi, -z) \\ E_\varphi(\rho, \varphi, -z) \\ E_z(\rho, \varphi, -z) \end{bmatrix} = \sigma_z \begin{bmatrix} E_\rho(\rho, \varphi, z) \\ E_\varphi(\rho, \varphi, z) \\ -E_z(\rho, \varphi, z) \end{bmatrix}. \quad (7)$$

If $\sigma_z = 1$, then the mode is defined as even, and if $\sigma_z = -1$, then the mode is defined as odd.

It follows from the proposed algorithm that only the modes with the same azimuthal index m and similar parities t and p are coupled. However, we can note that the modes with $m \neq 0$ are transformed through each other under rotations around the z axis. Indeed, for example, the x -oriented electric dipole (\mathbf{N}_{111}) turns into the y -oriented dipole \mathbf{N}_{-111} under rotation by $\pi/2$ with respect to the z axis. This means that these modes form a basis of high-dimensional irreducible representation and have the same energy. So, if under all possible transformations of the structure's symmetry the mode is only multiplied by some number (for example, $\mathbf{N}_{101} \rightarrow \mathbf{N}_{101}$ under rotations of the cylinder and $\mathbf{N}_{101} \rightarrow -\mathbf{N}_{101}$ under inversion), then the dimension of representation is one and the mode is not degenerate. If the mode is transformed into some linear combination of itself and some other modes, then these modes are degenerate and the dimension of representation is more than one.

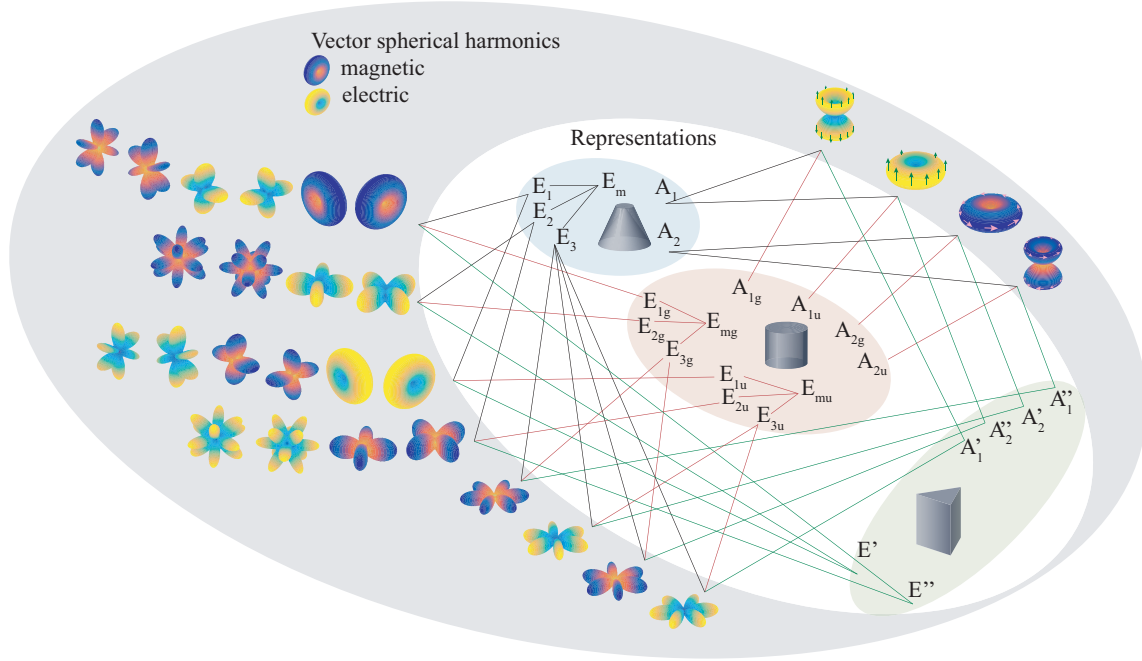


FIG. 6. The classification of modes by representations and the multipole composition of each mode for a cone ($D_{\infty v}$ group), cylinder ($D_{\infty h}$ group), and triangular prism (D_{3h} group).

B. Effect of substrate

The classification of the modes in resonators of a cone symmetry ($D_{\infty v}$) can be straightforwardly obtained from the results for the $D_{\infty h}$ symmetry group accounting for the fact that in $D_{\infty v}$ there is no mirror symmetry with respect to the xy plane, and therefore the modes are not divided into odd and even with respect to the reflection in the xy plane. Thus, for example, the basis of irreducible representation A_1 of $D_{\infty v}$ consists of all multipoles from A_{1u} and A_{1g} of $D_{\infty h}$, and as a result, the even and odd modes are mixed (see the table in Fig. 4).

C. Other symmetry groups

Following the proposed algorithm we classify the modes and analyzed their multipole content for groups of a triangular prism (D_{3h}), quadratic prisms (D_{4h}), a cube (O_h), and chiral resonators of C_{4h} symmetry. The results of the classification are shown in Tables I–III (see Appendix C) and in the table in Fig. 5. Note that for O_h and C_{4h} groups we see that some similar vector spherical harmonics contribute to two different irreducible representations. This happens due to the fact that only one particular linear combination contributes to one mode and different combinations into others. For the case of the O_h group, the combinations are provided in Ref. [61]. For the case of such resonators on a substrate, the even and odd modes should be mixed. Alternatively to the table form, the classification could be represented graphically (see Fig. 6).

D. Bianisotropy

We can observe the destruction of bianisotropy for some modes in the transition from a cone ($D_{\infty v}$ group) to cylinder ($D_{\infty h}$ group), increasing the symmetry of the particle. Bianisotropy in a single particle is shown in the form of the presence of an electric and magnetic multipole of the same order simultaneously in the eigenmode [62]. Indeed, the presence of magnetic and electric multipoles in one mode means, for example, that we can induce a magnetic response by the incident wave with the symmetry of the electric dipole. The inversion symmetry forbids this effect. When the structure has inversion symmetry, we cannot obtain multipoles of different parity under inversion in one mode. Moreover, this is related not only to electric and magnetic multipoles of the same order, but also to any two multipoles of opposite parity.

IV. BOUND STATE IN THE CONTINUUM IN THE TRIANGULAR PRISM

We have shown that some coefficients C_s^q in expansion (1) can be zero due to the symmetry, and thus some VSHs do not contribute to the modes. But some of the coefficients allowed by the symmetry analysis may vanish or be strongly suppressed accidentally for specific parameters of the resonators. In particular, a change in the resonator's geometry preserving its symmetry can result in a suppression of the radiative losses through multipole channels allowed by the symmetry. It results in a drastic increase of the quality factor (Q factor) and the appearance of a so-called *supercavity mode* or *quasibound state in the continuum* (quasi-BIC) [33]. This

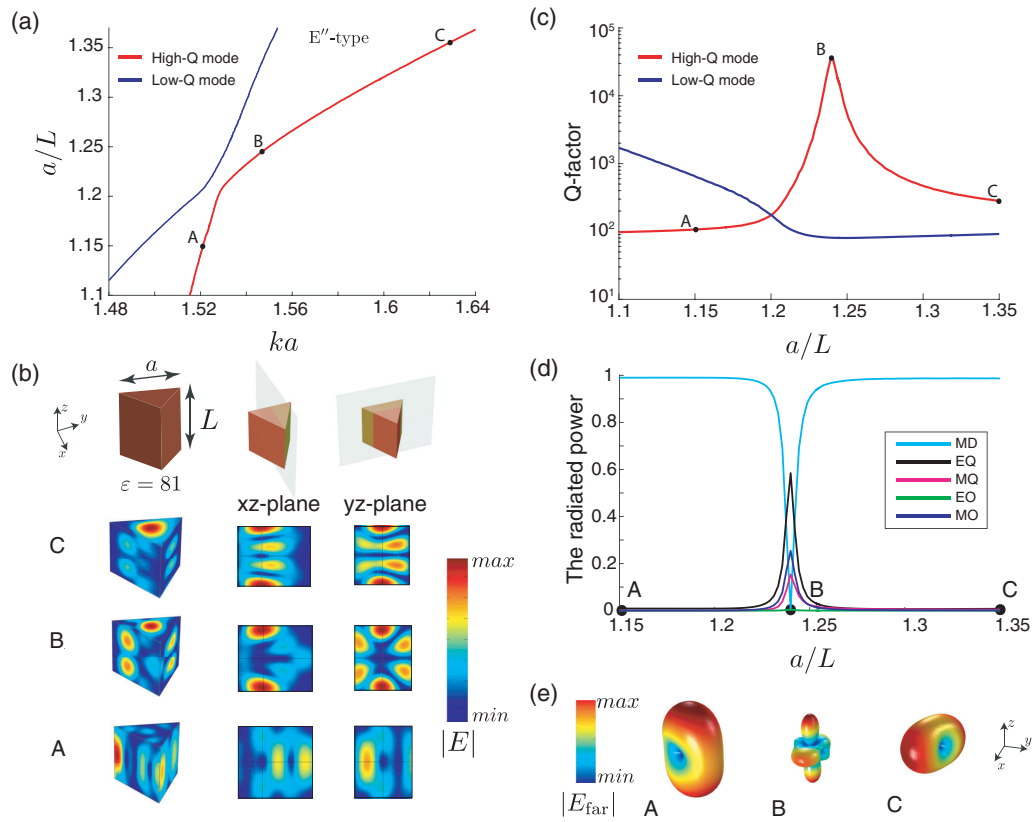


FIG. 7. (a) Strong coupling of E'' -type high- Q and low- Q modes in a dielectric triangular resonator with $\varepsilon = 81$ depending on the size parameter ka and aspect ratio a/L , where k , a , and L are the wave vector in the vacuum, the side of the triangle at the base prism, and the height of the prism, respectively. (b) Distribution of the electric field amplitude $|E|$ of high- Q mode for different aspect ratios (points A, B, C). (c) Evolution of the Q factor of two interacting modes depending on aspect ratio a/L . (d) Contribution of the electric and magnetic multipoles to the radiated power of high- Q mode. (e) Far-field radiation patterns for different aspect ratios (points A, B, C). Panel B corresponds to the supercavity mode.

effect was studied in detail theoretically and experimentally for cylindrical resonators [63–65]. Here, we show that quasi-BIC can be observed in resonators of noncylindrical symmetry. As an example, we consider a dielectric triangular prism with a regular triangle at the base. The permittivity of the prism ε is taken as equal to 81. The height of the prism is L and the length of the base edge is a .

Figure 7(a) shows the dependence of dimensionless frequency ka on aspect ratio a/L , where k is the wave number. The blue and red curves correspond to two eigenmodes of the resonator from the same irreducible representation E'' . These modes have the same multipole content and they can interact through the continuum [66,67]. The interaction between these modes manifests itself as a characteristic avoided crossing. As a result of the interaction, the Q factor of one mode decreases (blue curve) and for the second mode it increases (red curve). The dependences of the Q factors on the aspect ratio L/a for these modes are shown in Fig. 7(c). One can see the Q factors of one of the modes are increased by more than two orders of magnitude from 1×10^2 to 3.6×10^4 [point B in Fig. 7(b)] in the vicinity of the avoided crossing, when

a/L changes from 1.15 to 1.25. This clearly demonstrates the appearance of quasi-BIC in noncylindrical resonators. The distribution of the electric field amplitude for the high- Q mode for different values of the aspect ratio is shown in Fig. 7(b). One can see that for the aspect ratio $a/L = 1.25$, when the Q factor becomes maximal, the field distribution becomes more symmetric. This indirectly indicates the suppression of scattering through the main multipole channel.

To prove that the increase in the Q factor is the result of scattering suppression through the main multipole channel, we analyze the multipole content of the radiated field as a function of the aspect ratio of the prism. It follows from the symmetry analysis (see Table I) that the lowest-order multipole contributing to the considered modes is the magnetic dipole moment ($\mathbf{M}_{\pm 1,1,1}$), and the next nonzero multipoles for these modes are the electric ($\mathbf{N}_{\pm 1,1,2}$) and magnetic ($\mathbf{M}_{\pm 1,2,2}$) quadrupole moments, and the electric ($\mathbf{N}_{\pm 1,2,3}$) and magnetic ($\mathbf{M}_{\pm 1,1,3}$) octupole moments. The contribution of these multipoles to the radiated power as a function of the aspect ratio is shown in Fig. 7(d). The calculations were done using the COMSOL MULTIPHYSICS software package. One can see that

exactly at point B, where the Q factor reaches the maximal value, the magnetic dipole moment of the mode is suppressed and the mode behaves as an electric quadrupole. It also can be seen from the far-field radiation patterns shown in Fig. 7(e).

V. CONCLUSION

In summary, we have classified the eigenmodes of the resonators of the simplest shape using a group-theory analysis. For each type of mode we found its multipole content. The proposed algorithm can be used for resonators of arbitrary shapes made of any material and placed into any environment. By the example of cylindrical and cone resonators, we demonstrated how their eigenmode modes can be classified and how to find the specific multipole series inherent in each type of mode. We presented ready-made tables of mode classification and their multipole content for resonators of cylindrical symmetry (on a substrate and in a homogeneous environment), triangular and quadratic prisms, and cube and chiral resonators.

Many fascinating optical phenomena such as anapole, invisibility, or directive light scattering are usually considered only for spherical resonators because of the simplicity of their shape. However, in practice, it is difficult to have pure spherical resonators in a homogeneous environment. Using the developed approach, the optical phenomena, which are explained in terms of multipole moments, can be extended beyond the resonators of a spherical shape. Thus, we predicted and explained the appearance of a quasibound state in the continuum in a triangular prism. Therefore, the developed formalism shows the beauty and power of the symmetry analysis in physics. It allows one to engineer, predict, and explain scattering phenomena and optical properties of resonators and meta-atoms based only on their symmetry without numerical simulations, and it can be used for the design of different photonic and microwave devices.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by the Grant of the President of the Russian Federation (MK-2224.2020.2, MK-2360.2020.2) and RFBR (19-02-00419, 18-32-20205). A.B. and K.F. acknowledge the BASIS Foundation.

APPENDIX A: DEFINITION OF VECTOR SPHERICAL HARMONICS

The vector spherical harmonics are defined in the following way,

$$\mathbf{M}_{-1, mn} = \nabla \times (\mathbf{r} \psi_{-1, mn}), \quad (\text{A1})$$

$$\mathbf{N}_{-1, mn} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{-1, mn}}{k}, \quad (\text{A2})$$

$$\mathbf{L}_{-1, mn} = \nabla \psi_{-1, mn}, \quad (\text{A3})$$

where

$$\psi_{1, mn}(kr) = z_n(kr) P_n^m(\cos \theta) \cos m\varphi, \quad (\text{A4})$$

$$\psi_{-1, mn}(kr) = z_n(kr) P_n^m(\cos \theta) \sin m\varphi. \quad (\text{A5})$$

FIG. 8. (a) Example of rotation transformation of the scalar spherical function ψ_{102} . The arbitrarily rotated function can be presented as a linear combination of functions $Y_{1,m2}$, and the function, rotated around the y axis, as a linear combination of functions ψ_{1m2} . (b), (c) Rotation of electric \mathbf{N}_{102} and magnetic \mathbf{M}_{-102} vector spherical harmonics is described by a similar rule, and rotated vector spherical harmonics are presented as a combination of functions $\mathbf{W}_{1,m2}$ with the same coefficients as scalar.

Here, $z_n(kr)$ can be replaced by a spherical Bessel function of any kind, and $P_n^m(\cos \theta)$ is the associated Legendre polynomial.

APPENDIX B: TRANSFORMATION OF VECTOR FUNCTIONS

Any point symmetry group transformation can be written as a combination of rotations and inversion, so there is no need to consider, for example, reflections, separately. The transformation of scalar spherical functions is given by the known formula [68]

$$\psi_{pml}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}) = \sum_{m', p'} \psi_{p'm'l}(\mathbf{r}) S_{p'p'm'l}^l(\hat{R}). \quad (\text{B1})$$

Here, $S_{p'p'm'l}^l(\hat{R})$ are the matrices which can be obtained from the law of the transformation of complex spherical functions [69]. They are specific combinations of the Wigner D -matrices [70], and \hat{R} is the rotation matrix which transforms the radius vector. Note that functions with similar l are transformed through each other and the radial part $z_n(kr)$ is not transformed under point group transformations.

In the case of inversion, the scalar spherical functions are transformed as follows,

$$\psi_{pml}(-\mathbf{r}) = (-1)^l \psi_{pml}(\mathbf{r}). \quad (\text{B2})$$

One can prove that under rotations, vector spherical harmonics demonstrate similar behavior as scalar ones [71,72], which is illustrated in Fig. 8. However, for the vector functions, the rotation cannot be written in this simple way, because in order to rotate the vector function we need to rotate both the vector argument and the value of the function. It is convenient to write such a transformation for every projection,

$$N_{x, pml}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r})\hat{R}^{-1}\mathbf{e}_x + N_{y, pml}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r})\hat{R}^{-1}\mathbf{e}_y + N_{z, pml}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r})\hat{R}^{-1}\mathbf{e}_z = \sum_{m', p'} S_{p'p'm'l}^l(\hat{R})\mathbf{N}_{p'm'l}(\mathbf{r}), \quad (\text{B3})$$

TABLE I. The classification of modes by representations and the multipole composition of the eigenmode for a triangular prism (D_{3h}). For each mode type we showed the dimension of irreducible representations and found a specific series of VSHs \mathbf{N}_{pml} and \mathbf{M}_{pml} . Indices m and l are expressed in s and k , which are positive integers, respectively.

Parity	Irrep D_{3h} , dim	Spherical multipoles	
		Electric	Magnetic
Odd	A''_1 , (1)	$\mathbf{N}_{-1,3s,2k}$	$\mathbf{M}_{-1,0,2k}, \mathbf{M}_{-1,3s,2k-1}$
	A''_2 , (1)	$\mathbf{N}_{1,0,2k-1}, \mathbf{N}_{1,3s,2k}$	$\mathbf{M}_{1,3s,2k-1}$
	E'' , (2)	$\mathbf{N}_{\pm 1,3s-1,2k-1}$ $\mathbf{N}_{\pm 1,3s-2,2k}$	$\mathbf{M}_{\pm 1,3s-1,2k}$ $\mathbf{M}_{\pm 1,3s-2,2k-1}$
Even	A'_1 , (1)	$\mathbf{N}_{1,0,2k}, \mathbf{N}_{1,3s,2k-1}$	$\mathbf{M}_{1,3s,2k}$
	A'_2 , (1)	$\mathbf{N}_{-1,3s,2k-1}$	$\mathbf{M}_{-1,0,2k-1}, \mathbf{M}_{-1,3s,2k}$
	E' , (2)	$\mathbf{N}_{\pm 1,3s-2,2k-1}$ $\mathbf{N}_{\pm 1,3s-1,2k}$	$\mathbf{M}_{\pm 1,3s-2,2k}$ $\mathbf{M}_{\pm 1,3s-1,2k-1}$

$$M_{x,-pml}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r})\hat{R}^{-1}\mathbf{e}_x + M_{y,-pml}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r})\hat{R}^{-1}\mathbf{e}_y + M_{z,-pml}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r})\hat{R}^{-1}\mathbf{e}_z = \sum_{m',p'} S_{p'pml}^l(\hat{R})\mathbf{M}_{-p'm'l}(\mathbf{r}), \quad (\text{B4})$$

Matrices $S_{p'pml}^l(\hat{R})$ are the same as for scalar spherical functions. Note that the rotation behavior of ψ_{pml} , \mathbf{N}_{pml} , and \mathbf{M}_{-pml} is similar.

Under inversion, the behavior of magnetic and electric harmonics is opposite. Indeed, for electric harmonics, it is similar to the behavior of the scalar functions,

$$-N_{x,pml}(-\mathbf{r})\mathbf{e}_x - N_{y,pml}(-\mathbf{r})\mathbf{e}_y - N_{z,pml}(-\mathbf{r})\mathbf{e}_z = -\mathbf{N}_{pml}(-\mathbf{r}) = (-1)^l \mathbf{N}_{pml}(\mathbf{r}). \quad (\text{B5})$$

TABLE II. The classification of modes by representations and the multipole composition of the eigenmode for a quadrangular prism (D_{4h}). For each mode type we showed the dimension of irreducible representations and found a specific series of VSHs \mathbf{N}_{pml} and \mathbf{M}_{pml} . Indices m and l are expressed in s and k , which are positive integers, respectively.

Parity	Irrep D_{4h} , dim	Spherical multipoles	
		Electric	Magnetic
Odd	A_{1u} , (1)	$\mathbf{N}_{-1,4s,2k-1}$	$\mathbf{M}_{-1,0,2k}, \mathbf{M}_{-1,4s,2k}$
	A_{2u} , (1)	$\mathbf{N}_{1,0,2k-1}, \mathbf{N}_{1,4s,2k-1}$	$\mathbf{M}_{1,4s,2k}$
	B_{1u} , (1)	$\mathbf{N}_{-1,4s-2,2k-1}$	$\mathbf{M}_{-1,4s-2,2k}$
	B_{2u} , (1)	$\mathbf{N}_{1,4s-2,2k-1}$	$\mathbf{M}_{1,4s-2,2k}$
	E_g , (2)	$\mathbf{N}_{-1,4s-3,2k}$ $\mathbf{N}_{1,4s-3,2k}$	$\mathbf{M}_{-1,4s-3,2k-1}$ $\mathbf{M}_{1,4s-3,2k-1}$
	Even	A_{1g} , (1)	$\mathbf{N}_{1,0,2k}, \mathbf{N}_{1,4s,2k}$
A_{2g} , (1)		$\mathbf{N}_{-1,4s,2k}$	$\mathbf{M}_{-1,0,2k-1}, \mathbf{M}_{-1,4s,2k-1}$
B_{1g} , (1)		$\mathbf{N}_{1,4s-2,2k}$	$\mathbf{M}_{1,4s-2,2k-1}$
B_{2g} , (1)		$\mathbf{N}_{-1,4s-2,2k}$	$\mathbf{M}_{-1,4s-2,2k-1}$
E_u , (2)		$\mathbf{N}_{-1,4s-3,2k-1}$ $\mathbf{N}_{1,4s-3,2k-1}$	$\mathbf{M}_{-1,4s-3,2k}$ $\mathbf{M}_{1,4s-3,2k}$

Magnetic harmonics are transformed under inversion as follows,

$$-M_{x,pml}(-\mathbf{r})\mathbf{e}_x - M_{y,pml}(-\mathbf{r})\mathbf{e}_y - M_{z,pml}(-\mathbf{r})\mathbf{e}_z = -\mathbf{M}_{pml}(-\mathbf{r}) = (-1)^{l+1} \mathbf{M}_{pml}(\mathbf{r}). \quad (\text{B6})$$

For example, the electric dipoles are odd under inversion, electric quadrupoles are even, magnetic dipoles are even, magnetic quadrupoles are odd, and so on.

APPENDIX C: TABLES FOR RESONATORS WITH D_{3h} , D_{4h} , AND O_h SYMMETRY

The results of multipole decompositions and symmetry classification for the triangular prism (D_{3h}), quadratic prisms (D_{4h}), and cube (O_h) are shown in Tables I–III.

TABLE III. The classification of modes by representations and the multipole composition of an eigenmode for a cube (O_h). For each mode type we showed the dimension of irreducible representations and found a specific series of VSHs \mathbf{N}_{pml} and \mathbf{M}_{pml} . Indices m and l are expressed in s and k , which are positive integers, respectively.

Parity	Irrep O_h , dim	Spherical multipoles		
		Electric	Magnetic	
Odd	A_{1u} , (1)	$\mathbf{N}_{1,4s-2,2k+1}$	$\mathbf{M}_{1,4s-2,2k}$	
	A_{2u} , (1)	$\mathbf{N}_{-1,4s-2,2k+1}$	$\mathbf{M}_{-1,4s-2,2k}$	
	E_u , (2)	$\mathbf{N}_{-1,4s-2,2k+1}$ $\mathbf{N}_{-1,4s,2k+1}$	$\mathbf{M}_{-1,4s-2,2k}$ $\mathbf{M}_{-1,0,2k}, \mathbf{M}_{-1,4s,2k}$	
	T_{1u} , (3)	$\mathbf{N}_{1,4s,2k-1}, \mathbf{N}_{1,0,2k-1}$	$\mathbf{M}_{1,4s,2(k+1)}$	
	T_{2u} , (3)	$\mathbf{N}_{1,4s-2,2k+1}$	$\mathbf{M}_{1,4s-2,2k}$	
	T_{1g} , (3)	$\mathbf{N}_{-1,4s-3,2(k+1)}, \mathbf{N}_{-1,4s-1,2(k+1)}$ $\mathbf{N}_{1,4s-3,2(k+1)}, \mathbf{N}_{1,4s-1,2(k+1)}$	$\mathbf{M}_{-1,4s-3,2k-1}, \mathbf{M}_{-1,4s-1,2k-1}$ $\mathbf{M}_{1,4s-3,2k-1}, \mathbf{M}_{1,4s-1,2k-1}$	
	T_{2g} , (3)	$\mathbf{N}_{-1,4s-3,2k}, \mathbf{N}_{-1,4s-1,2k}$ $\mathbf{N}_{1,4s-3,2k}, \mathbf{N}_{1,4s-1,2k}$	$\mathbf{M}_{-1,4s-3,2k+1}, \mathbf{M}_{-1,4s-1,2k+1}$ $\mathbf{M}_{1,4s-3,2k+1}, \mathbf{M}_{1,4s-1,2k+1}$	
	Even	A_{1g} , (1)	$\mathbf{N}_{-1,4s-2,2k}$	$\mathbf{M}_{-1,4s-2,2k+1}$
		A_{2g} , (1)	$\mathbf{N}_{1,4s-2,2k}$	$\mathbf{M}_{1,4s-2,2k+1}$
		E_g , (2)	$\mathbf{N}_{1,4s-2,2k}$ $\mathbf{N}_{1,0,2k}, \mathbf{N}_{1,4s,2k}$	$\mathbf{M}_{1,4s-2,2k+1}$ $\mathbf{M}_{1,4s,2k+1}$
T_{1g} , (3)		$\mathbf{N}_{-1,4s,2k}$	$\mathbf{M}_{-1,0,2k-1}, \mathbf{M}_{-1,4s,2k-1}$	
T_{2g} , (3)		$\mathbf{N}_{-1,4s-2,2k}$	$\mathbf{M}_{-1,4s-2,2k-1}$	
T_{1u} , (3)		$\mathbf{N}_{-1,4s-3,2k-1}, \mathbf{N}_{-1,4s-1,2k-1}$ $\mathbf{N}_{1,4s-3,2k-1}, \mathbf{N}_{1,4s-1,2k-1}$	$\mathbf{M}_{-1,4s-3,2(k+1)}, \mathbf{M}_{-1,4s-1,2(k+1)}$ $\mathbf{M}_{1,4s-3,2(k+1)}, \mathbf{M}_{1,4s-1,2(k+1)}$	
T_{2u} , (3)		$\mathbf{N}_{-1,4s-3,2k+1}, \mathbf{N}_{-1,4s-1,2k+1}$ $\mathbf{N}_{1,4s-3,2k+1}, \mathbf{N}_{1,4s-1,2k+1}$	$\mathbf{M}_{-1,4s-3,2k}, \mathbf{M}_{-1,4s-1,2k}$ $\mathbf{M}_{1,4s-3,2k}, \mathbf{M}_{1,4s-1,2k}$	

- [1] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, Hoboken, NJ, 2008).
- [2] A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, M. L. Brongersma, Y. S. Kivshar, and B. Luk'yanchuk, Optically resonant dielectric nanostructures, *Science* **354**, aag2472 (2016).
- [3] A. Arbabi, Y. Horie, M. Bagheri, and A. Faraon, Dielectric metasurfaces for complete control of phase and polarization with subwavelength spatial resolution and high transmission, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 937 (2015).
- [4] D. Smirnova, A. I. Smirnov, and Y. S. Kivshar, Multipolar second-harmonic generation by Mie-resonant dielectric nanoparticles, *Phys. Rev. A* **97**, 013807 (2018).
- [5] S. S. Kruk, R. Camacho-Morales, L. Xu, M. Rahmani, D. A. Smirnova, L. Wang, H. H. Tan, C. Jagadish, D. N. Neshev, and Y. S. Kivshar, Nonlinear optical magnetism revealed by second-harmonic generation in nanoantennas, *Nano Lett.* **17**, 3914 (2017).
- [6] V. Gili, L. Carletti, A. Locatelli, D. Rocco, M. Finazzi, L. Ghirardini, I. Favero, C. Gomez, A. Lemaître, M. Celebrano *et al.*, Monolithic AlGaAs second-harmonic nanoantennas, *Opt. Express* **24**, 15965 (2016).
- [7] S. V. Makarov, M. I. Petrov, U. Zywiets, V. Milichko, D. Zuev, N. Lopanitsyna, A. Kuksin, I. Mukhin, G. Zograf, E. Ubyivovk *et al.*, Efficient second-harmonic generation in nanocrystalline silicon nanoparticles, *Nano Lett.* **17**, 3047 (2017).
- [8] D. A. Smirnova, A. B. Khanikaev, L. A. Smirnov, and Y. S. Kivshar, Multipolar third-harmonic generation driven by optically induced magnetic resonances, *ACS Photonics* **3**, 1468 (2016).
- [9] M. R. Shcherbakov, A. S. Shorokhov, D. N. Neshev, B. Hopkins, I. Staude, E. V. Melik-Gaykazyan, A. A. Ezhov, A. E. Miroshnichenko, I. Brener, A. A. Fedyanin *et al.*, Nonlinear interference and tailorable third-harmonic generation from dielectric oligomers, *ACS Photonics* **2**, 578 (2015).
- [10] G. Grinblat, Y. Li, M. P. Nielsen, R. F. Oulton, and S. A. Maier, Enhanced third harmonic generation in single germanium nanodisks excited at the anapole mode, *Nano Lett.* **16**, 4635 (2016).
- [11] N. Bontempi, K. E. Chong, H. W. Orton, I. Staude, D.-Y. Choi, I. Alessandri, Y. S. Kivshar, and D. N. Neshev, Highly sensitive biosensors based on all-dielectric nanoresonators, *Nanoscale* **9**, 4972 (2017).
- [12] Y. Kivshar and A. Miroshnichenko, Meta-optics with Mie resonances, *Opt. Photonics News* **28**, 24 (2017).
- [13] N. Kryzhanovskaya, Y. Polubavkina, E. Moiseev, M. Maximov, V. Zhurikhina, S. Scherbak, A. Lipovskii, M. Kulagina, Y. Zadiranov, I. Mukhin, F. Komissarenko, A. Bogdanov, A. Krasnok, and A. Zhukov, Enhanced light outcoupling in microdisk lasers via Si spherical nanoantennas, *J. Appl. Phys.* **124**, 163102 (2018).
- [14] Y. S. Polubavkina, N. V. Kryzhanovskaya, E. I. Moiseev, M. M. Kulagina, I. S. Mukhin, F. E. Komissarenko, Y. M. Zadiranov, M. V. Maximov, A. E. Krasnok, A. A. Bogdanov, A. E. Zhukov, and A. V. Shelaev, Improved emission outcoupling from microdisk laser by Si nanospheres, *J. Phys.: Conf. Ser.* **741**, 012158 (2016).
- [15] I. S. Sinev, A. A. Bogdanov, F. E. Komissarenko, K. S. Frizyuk, M. I. Petrov, I. S. Mukhin, S. V. Makarov, A. K. Samusev, A. V. Lavrinenko, and I. V. Iorsh, Chirality driven by magnetic dipole

- response for demultiplexing of surface waves, *Laser Photonics Rev.* **11**, 1700168 (2017).
- [16] A. Krasnok, S. Li, S. Lepeshov, R. Savelev, D. G. Baranov, and A. Alú, All-optical switching and unidirectional plasmon launching with nonlinear dielectric nanoantennas, *Phys. Rev. Applied* **9**, 014015 (2018).
- [17] S. V. Li, D. G. Baranov, A. E. Krasnok, and P. A. Belov, All-dielectric nanoantennas for unidirectional excitation of electromagnetic guided modes, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 171101 (2015).
- [18] M. F. Picardi, M. Neugebauer, J. S. Eismann, G. Leuchs, P. Banzer, F. J. Rodríguez-Fortuño, and A. V. Zayats, Experimental demonstration of linear and spinning Janus dipoles for polarisation- and wavelength-selective near-field coupling, *Light Sci. Appl.* **8**, 52 (2019).
- [19] G. P. Zograf, M. I. Petrov, D. A. Zuev, P. A. Dmitriev, V. A. Milichko, S. V. Makarov, and P. A. Belov, Resonant nonplasmonic nanoparticles for efficient temperature-feedback optical heating, *Nano Lett.* **17**, 2945 (2017).
- [20] K. Frizyuk, M. Hasan, A. Krasnok, A. Alú, and M. Petrov, Enhancement of Raman scattering in dielectric nanostructures with electric and magnetic Mie resonances, *Phys. Rev. B* **97**, 085414 (2018).
- [21] T. Wu, A. Baron, P. Lalanne, and K. Vynck, Intrinsic multipolar contents of nanoresonators for tailored scattering, *Phys. Rev. A* **101**, 011803(R) (2020).
- [22] J.-M. Geffrin, B. García-Cámara, R. Gómez-Medina, P. Albella, L. Froufe-Pérez, C. Eyraud, A. Litman, R. Vaillon, F. González, M. Nieto-Vesperinas *et al.*, Magnetic and electric coherence in forward- and back-scattered electromagnetic waves by a single dielectric subwavelength sphere, *Nat. Commun.* **3**, 1171 (2012).
- [23] H. K. Shamkhi, K. V. Baryshnikova, A. Sayanskiy, P. Kapitanova, P. D. Terekhov, P. Belov, A. Karabchevsky, A. B. Evlyukhin, Y. Kivshar, and A. S. Shalin, Transverse Scattering and Generalized Kerker Effects in All-Dielectric Mie-Resonant Metaoptics, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 193905 (2019).
- [24] P. Jin and R. W. Ziolkowski, Metamaterial-inspired, electrically small Huygens sources, *IEEE Antennas Wireless Propag. Lett.* **9**, 501 (2010).
- [25] W. Liu and Y. S. Kivshar, Generalized Kerker effects in nanophotonics and meta-optics, *Opt. Express* **26**, 13085 (2018).
- [26] S. Person, M. Jain, Z. Lapin, J. J. Sáenz, G. Wicks, and L. Novotny, Demonstration of zero optical backscattering from single nanoparticles, *Nano Lett.* **13**, 1806 (2013).
- [27] I. M. Hancu, A. G. Curto, M. Castro-López, M. Kuttge, and N. F. van Hulst, Multipolar interference for directed light emission, *Nano Lett.* **14**, 166 (2013).
- [28] M. V. Rybin, D. S. Filonov, P. A. Belov, Y. S. Kivshar, and M. F. Limonov, Switching from visibility to invisibility via Fano resonances: Theory and experiment, *Sci. Rep.* **5**, 8774 (2015).
- [29] A. E. Miroshnichenko, A. B. Evlyukhin, Y. F. Yu, R. M. Bakker, A. Chipouline, A. I. Kuznetsov, B. Luk'anchuk, B. N. Chichkov, and Y. S. Kivshar, Nonradiating anapole modes in dielectric nanoparticles, *Nat. Commun.* **6**, 8069 (2015).
- [30] B. Luk'anchuk, R. Paniagua-Domínguez, A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, and Y. S. Kivshar, Suppression of scattering for small dielectric particles: Anapole mode and invisibility, *Philos. Trans. R. Soc. A* **375**, 20160069 (2017).
- [31] A. Alu and N. Engheta, Multifrequency Optical Invisibility Cloak with Layered Plasmonic Shells, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 113901 (2008).
- [32] A. Alù and N. Engheta, Cloaking and transparency for collections of particles with metamaterial and plasmonic covers, *Opt. Express* **15**, 7578 (2007).
- [33] M. V. Rybin, K. L. Koshelev, Z. F. Sadrieva, K. B. Samusev, A. A. Bogdanov, M. F. Limonov, and Y. S. Kivshar, High-*Q* Supercavity Modes in Subwavelength Dielectric Resonators, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 243901 (2017).
- [34] K. Koshelev, G. Favraud, A. Bogdanov, Y. Kivshar, and A. Fratalocchi, Nonradiating photonics with resonant dielectric nanostructures, *Nanophotonics* **8**, 725 (2019).
- [35] S.-Y. Chiam, R. Singh, C. Rockstuhl, F. Lederer, W. Zhang, and A. A. Bettiol, Analogue of electromagnetically induced transparency in a terahertz metamaterial, *Phys. Rev. B* **80**, 153103 (2009).
- [36] S. Mühlig, C. Menzel, C. Rockstuhl, and F. Lederer, Multipole analysis of meta-atoms, *Metamaterials* **5**, 64 (2011).
- [37] P. D. Terekhov, K. V. Baryshnikova, Y. A. Artemyev, A. Karabchevsky, A. S. Shalin, and A. B. Evlyukhin, Multipolar response of nonspherical silicon nanoparticles in the visible and near-infrared spectral ranges, *Phys. Rev. B* **96**, 035443 (2017).
- [38] R. Alaei, C. Rockstuhl, and I. Fernandez-Corbaton, An electromagnetic multipole expansion beyond the long-wavelength approximation, *Opt. Commun.* **407**, 17 (2018).
- [39] P. Grahm, A. Shevchenko, and M. Kaivola, Electromagnetic multipole theory for optical nanomaterials, *New J. Phys.* **14**, 093033 (2012).
- [40] A. B. Evlyukhin, T. Fischer, C. Reinhardt, and B. N. Chichkov, Optical theorem and multipole scattering of light by arbitrarily shaped nanoparticles, *Phys. Rev. B* **94**, 205434 (2016).
- [41] M. Kerker, D.-S. Wang, and C. Giles, Electromagnetic scattering by magnetic spheres, *J. Opt. Soc. Am.* **73**, 765 (1983).
- [42] K. Frizyuk, Second-harmonic generation in dielectric nanoparticles with different symmetries, *J. Opt. Soc. Am. B* **36**, F32 (2019).
- [43] K. Frizyuk, I. Volkovskaya, D. Smirnova, A. Poddubny, and M. Petrov, Second-harmonic generation in Mie-resonant dielectric nanoparticles made of noncentrosymmetric materials, *Phys. Rev. B* **99**, 075425 (2019).
- [44] J. Mäkitalo, M. Kauranen, and S. Suuriniemi, Modes and resonances of plasmonic scatterers, *Phys. Rev. B* **89**, 165429 (2014).
- [45] R. N. S. Suryadharma, M. Fruhnert, I. Fernandez-Corbaton, and C. Rockstuhl, Studying plasmonic resonance modes of hierarchical self-assembled meta-atoms based on their transfer matrix, *Phys. Rev. B* **96**, 045406 (2017).
- [46] P. Lalanne, W. Yan, K. Vynck, C. Sauvan, and J.-P. Hugonin, Light interaction with photonic and plasmonic resonances, *Laser Photonics Rev.* **12**, 1700113 (2018).
- [47] M. B. Doost, W. Langbein, and E. A. Muljarov, Resonant-state expansion applied to three-dimensional open optical systems, *Phys. Rev. A* **90**, 013834 (2014).
- [48] E. Muljarov, W. Langbein, and R. Zimmermann, Brillouin-Wigner perturbation theory in open electromagnetic systems, *Europhys. Lett.* **92**, 50010 (2011).
- [49] S. V. Lobanov, W. Langbein, and E. A. Muljarov, Resonant-state expansion applied to three-dimensional open optical sys-

- tems: Complete set of static modes, *Phys. Rev. A* **100**, 063811 (2019).
- [50] E. L. Ivchenko and G. Pikus, *Superlattices and Other Heterostructures: Symmetry and Optical Phenomena*, Vol. 110 (Springer, Berlin, 2012).
- [51] G. F. Koster, *Properties of the Thirty-Two Point Groups*, Vol. 24 (The MIT Press, Cambridge, MA, 1963).
- [52] A. Gelessus, <http://symmetry.jacobs-university.de>.
- [53] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1964).
- [54] Z. Xiong, Q. Yang, W. Chen, Z. Wang, J. Xu, W. Liu, and Y. Chen, On the constraints of electromagnetic multipoles for symmetric scatterers: Eigenmode analysis, *Opt. Express* **28**, 3073 (2020).
- [55] L. Brillouin, Les problèmes de perturbations et les champs self-consistents, *J. Phys. Radium* **3**, 373 (1932).
- [56] L. Landau and E. Lifshitz, *Quantum Mechanics* (Pergamon, New York, 1977).
- [57] K. Ohtaka and Y. Tanabe, Photonic bands using vector spherical waves. III. Group-theoretical treatment, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2670 (1996).
- [58] G. Goss, Website of group symmetry, <http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/goss/symmetry/Dinfh.html> (2000).
- [59] A. Gelessus, W. Thiel, and W. Weber, Multipoles and symmetry, *J. Chem. Educ.* **72**, 505 (1995).
- [60] M. Gorodetsky and V. Ilchenko, High- Q optical whispering-gallery microresonators: Precession approach for spherical mode analysis and emission patterns with prism couplers, *Opt. Commun.* **113**, 133 (1994).
- [61] S. Hayami, M. Yatsushiro, Y. Yanagi, and H. Kusunose, Classification of atomic-scale multipoles under crystallographic point groups and application to linear response tensors, *Phys. Rev. B* **98**, 165110 (2018).
- [62] A. N. Serdikov, I. V. Semchenko, and S. Tertyakov, *Electromagnetics of Bi-anisotropic Materials: Theory and Application*, Vol. 11 (Gordon and Breach, Amsterdam, 2001).
- [63] A. A. Bogdanov, K. L. Koshelev, P. V. Kapitanova, M. V. Rybin, S. A. Gladyshev, Z. F. Sadrieva, K. B. Samusev, Y. S. Kivshar, and M. F. Limonov, Bound states in the continuum and Fano resonances in the strong mode coupling regime, *Adv. Photonics* **1**, 016001 (2019).
- [64] W. Chen, Y. Chen, and W. Liu, Multipolar conversion induced subwavelength high- Q Kerker supermodes with unidirectional radiations, *Laser Photonics Rev.* **13**, 1900067 (2019).
- [65] K. Koshelev, S. Kruk, E. Melik-Gaykazyan, J.-H. Choi, A. Bogdanov, H.-G. Park, and Y. Kivshar, Subwavelength dielectric resonators for nonlinear nanophotonics, *Science* **367**, 288 (2020).
- [66] H. Friedrich and D. Wintgen, Interfering resonances and bound states in the continuum, *Phys. Rev. A* **32**, 3231 (1985).
- [67] H. Cao and J. Wiersig, Dielectric microcavities: Model systems for wave chaos and non-Hermitian physics, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 61 (2015).
- [68] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonsky, *Quantum Theory of Angular Momentum: Irreducible Tensors, Spherical Harmonics, Vector Coupling Coefficients, 3nj Symbols* (World Scientific, Singapore, 1988).
- [69] G. Aubert, An alternative to Wigner d-matrices for rotating real spherical harmonics, *AIP Adv.* **3**, 062121 (2013).
- [70] E. P. Wigner and J. J. Griffin, *Group Theory and its Application to The Quantum Mechanics of Atomic Spectra* (Academic, London, 1959).
- [71] H. Zhang and Y. Han, Addition theorem for the spherical vector wave functions and its application to the beam shape coefficients, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 255 (2008).
- [72] S. Stein, Addition theorems for spherical wave functions, *Q. Appl. Math.* **19**, 15 (1961).

Multipolar origin of bound states in the continuumZarina Sadrieva,^{1,*} Kristina Frizyuk,^{1,†} Mihail Petrov,¹ Yuri Kivshar,^{1,2} and Andrey Bogdanov¹¹*ITMO University, Saint Petersburg 197101, Russia*²*Nonlinear Physics Center, Australian National University, Canberra ACT 2601, Australia*

(Received 18 April 2019; revised manuscript received 14 August 2019; published 3 September 2019)

Metasurfaces based on resonant subwavelength photonic structures enable novel methods of wavefront control and light focusing, underpinning a new generation of flat-optics devices. Recently emerged all-dielectric metasurfaces exhibit high-quality resonances underpinned by the physics of bound states in the continuum that drives many interesting concepts in photonics. Here we suggest an approach to explain the physics of bound photonic states embedded in the radiation continuum. We study dielectric metasurfaces composed of planar periodic arrays of Mie-resonant nanoparticles (“meta-atoms”) which support both symmetry protected and accidental bound states in the continuum, and employ the multipole decomposition approach to reveal the physical mechanism of the formation of such nonradiating states in terms of multipolar modes generated by isolated meta-atoms. Based on the symmetry of the vector spherical harmonics, we identify the conditions for the existence of bound states in the continuum originating from the symmetries of both the lattice and the unit cell. Using this formalism we predict that metasurfaces with strongly suppressed spatial dispersion can support the bound states in the continuum with the wave vectors forming a line in the reciprocal space. Our results provide a method for designing high-quality resonant photonic systems based on the physics of bound states in the continuum.

DOI: [10.1103/PhysRevB.100.115303](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.115303)**I. INTRODUCTION**

The quest for compact photonic systems with high quality factor (Q factor) modes led to the rapid development of optical bound states in the continuum (BICs). BICs are nonradiating states, characterized by the resonant frequencies embedded to the continuum spectrum of radiating modes of the surrounding space [1–3]. The BICs first appeared as a mathematical curiosity in quantum mechanics [4]. The discovery of BICs in optics immediately attracted broad attention (see, e.g., Refs. [5–7]) due to high potential in applications in communications [8,9], lasing [10–13], filtering [14], and sensing [15–17]. Recent achievements in the field of BICs are discussed in Refs. [18–27].

Decoupling of the resonant mode from the radiative spectrum, which is the basic idea behind the BIC, can be interpreted in several equivalent ways. Within the coupled-mode theory, it corresponds to nullifying the coupling coefficient between the resonant mode and all radiation channels of the surrounding space [28]. Alternatively, the appearance of BICs is explained as vanishing of Fourier coefficients corresponding to open diffraction channels due to the symmetry of the photonic structure. At the particular high-symmetry points of the reciprocal space, for example, at the Γ point, the continuous spectrum is divided into the modes of different symmetry classes with respect to the reflectional and rotational symmetry of the photonic system. The bound states of one symmetry class can be found embedded in the continuum

of another symmetry class, and their coupling is forbidden as long as the symmetry is preserved. This kind of BIC is called *symmetry protected*, and it also allows interpretation in terms of topological charges defined by the number of times the polarization vector winds around the BIC, presented as vortex centers in the polarization field [29]. In contrast to the symmetry protected BIC, the so-called accidental BICs [1,29–32] can be observed out of the Γ point due to an accidental nullifying of the Fourier (coupling) coefficients via fine tuning of parameters of the photonic system. Such a mechanism is also known as the Friedrich-Wintgen scenario [33].

There are many methods developed for calculation of transmission/reflection spectra, eigenmodes, and the complex eigenfrequency spectrum of an open periodic system like photonic crystal slabs, metasurfaces, and chains of particles. In particular, these methods include guided mode expansion method [34], resonance state expansion method [35,36], perturbative methods [37,38], Fourier modal method (also known as rigorous coupled wave analysis) [39–41], quasi-normal-mode expansion [42,43], coupled Bloch mode approach [44,45], methods using multipole scattering theory [46], and Feshbach projection formalism [47–49]. Many of these methods are used to explain the appearance of BICs in periodic structures and description of their properties [5,29,50–58].

Despite the number of existing approaches to understanding the nature of BICs, there is still room for further development of the theory. During the previous few years the electromagnetic multipole theory [59] has been extensively developed as a natural tool of nanophotonics dealing with the lowest (fundamental) resonances of the system. The main advantage of the multipole decomposition method (MDM)

*z.sadrieva@metalab.ifmo.ru

†k.frizyuk@metalab.ifmo.ru

is that it provides a representation of an arbitrary field distribution as a superposition of the fields created by a set of multipoles [60,61]. Namely, the multipole expansion has been widely used to determine the polarization and directivity patterns of the scattered field of single particles and their clusters, both plasmonic and dielectric [60–64], for a variety of applications such as polarization control devices [61], dielectric nanoantennas [65], and light demultiplexing [66]. A number of novel optical phenomena have been explained within the MDM such as the anapole effect [67,68], optomechanical phenomena [69,70], and the Kerker effect [71,72].

In this paper, we extend the MDM approach to explain both symmetry protected and accidental BICs. We provide a theory of BIC origin in terms of MDM for a general case of any periodic structure and develop an analytical method, which determines the contribution of the vector spherical harmonics (VSH) to the far field (Sec. II). Working in the VSH basis, we take advantage of the internal symmetry and provide the group-symmetry approach to identifying the BIC formation in terms of the unit-cell and lattice symmetries (Sec. III). We implement field multipole expansion of the eigenmodes of a periodic two-dimensional (2D) photonic structure supporting BICs. We illustrate the developed technique by considering a 2D square array of spheres and extending it to the case of a photonic crystal slab with a 2D array of cylindrical holes (Sec. IV). The developed approach can be easily extended even further to periodic structures with other types of unit-cell and lattice symmetries. The proposed method both provides a deeper understanding of the photonic BIC physics and gives a tool for an effective designing of high- Q resonant photonic systems.

II. MULTIPOLAR APPROACH

In this section we consider the modes of a two-dimensional periodic array of dielectric nanoparticles with arbitrary shape (see Fig. 1), and obtain an expression connecting the multipolar content of the field inside and outside the nanoparticles. We denote the VSH as $\mathbf{M}_{p_r, m_n}(k, \mathbf{r})$ (magnetic) and $\mathbf{N}_{p_r, m_n}(k, \mathbf{r})$ (electric), relying on the definition presented in Ref. [73]. We introduce an additional notation $\mathbf{W}_{p_i, p_r, m_n}$ for both types of VSH, where inversion parity index $p_i = (-1)^{n+1}$ for $\mathbf{M}_{p_r, m_n}(k, \mathbf{r})$, and $p_i = (-1)^n$ for $\mathbf{N}_{p_r, m_n}(k, \mathbf{r})$. Index n is the multipole order, m varies from zero to n , and $p_r = 1$ if $\mathbf{W}_{p_i, p_r, m_n}$ is even under reflection from the $y = 0$ plane ($\varphi \rightarrow -\varphi$ in the spherical system) and $p_r = -1$ if it is odd [74].

In a homogeneous medium with permittivity ε , any solution of the Helmholtz equation with wave vector $k = \sqrt{\varepsilon} \frac{\omega}{c}$ can be expanded in terms of electric and magnetic spherical harmonics [75]. The field inside the medium of the j th cell of the array \mathbf{E}^{in} can be written in terms of multipolar decomposition:

$$\mathbf{E}^{\text{in}}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\substack{m=0 \\ p_i, p_r}}^n E_0 [D_{p_i, p_r, m_n} \mathbf{W}_{p_i, p_r, m_n}^{(1)}(k_2, \mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_j)}], \quad (1)$$

where $k_2 = \sqrt{\varepsilon_2} \frac{\omega}{c}$ is the wave vector in the material, the superscript (1) stands for spherical Bessel functions in the radial part of the VSH, \mathbf{k}_b is the Bloch vector, $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$, and \mathbf{r}_j is the position of a single sphere (see Fig. 1). D_{p_i, p_r, m_n}

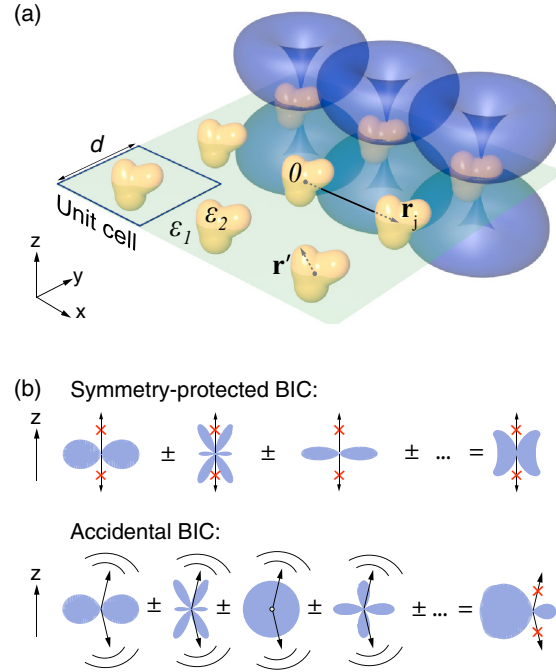


FIG. 1. (a) Metasurface with a square unit cell composed of dielectric meta-atoms. (b) The upper and lower panels show the formation mechanism of symmetry protected (at- Γ) and accidental (off- Γ) BIC.

are the coefficients of the multipolar decomposition, which will be discussed in Sec. III. In a similar manner, the field outside the array is expressed as follows (see Appendix B):

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = E_0 \sum_{\mathbf{K}, p_i, p_r, m_n} \tilde{D}_{p_i, p_r, m_n} \frac{V_b i^{-n}}{2\pi k_1} \int_{-\infty}^{\infty} dk_{\parallel} \delta(k_b - \mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{K}) \times \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{k_z} \left[\mathbf{Y}_{p_i, p_r, m_n} \left(\frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \right) \right]. \quad (2)$$

Here \mathbf{K} is the reciprocal-lattice vector, $k_z = \pm \sqrt{k_1^2 - k_{\parallel}^2}$, $|\mathbf{k}| = k_1 = \sqrt{\varepsilon_1} \frac{\omega}{c}$, and V_b is the volume of the first Brillouin zone. The spherical vector functions $\mathbf{Y}(\mathbf{n})$ depend on the spherical coordinates of a unity vector \mathbf{n} and they are given in Appendix A. Their symmetry coincides with the symmetry of the \mathbf{W} function with identical indices. The relation between D and \tilde{D} is discussed in Appendix C, and for the case of an array of spherical particles coefficients \tilde{D} can be derived analytically.

The summation in Eq. (2) over the reciprocal vectors corresponding to open diffraction channels, i.e., the terms with real k_z , provides the contribution to the far field. For the frequencies below the diffraction limit, only the zeroth-order term with $\mathbf{K} = 0$ gives a nonzero contribution to the far field:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{E_0 V_b}{2\pi k_1 k_{1z}} e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}} \sum_{\substack{p_i, p_r \\ m_n}} i^{-n} \tilde{D}_{p_i, p_r, m_n} \left[\mathbf{Y}_{p_i, p_r, m_n} \left(\frac{\mathbf{k}_1}{k_1} \right) \right], \quad (3)$$

where $\mathbf{k}_{1\parallel} = \mathbf{k}_b$ and $k_{1z} = \pm\sqrt{k_1^2 - k_b^2}$. According to Eq. (3), the contribution of the multipole with numbers p_i, p_r, m , and n to the far field in the direction defined by the wave vector \mathbf{k}_1 is proportional to the multipole expansion coefficient \tilde{D} and the value of spherical vector function \mathbf{Y} in the given direction. Equation (3) provides the correspondence between the radiation pattern of a single unit cell and the far-field properties of the whole infinite array, allowing for interpreting the BIC in terms of MDM. In strong contrast to a single nanoparticle, where each multipole contributes to the far field, in the case of a subdiffractive array there might be a direction in which none of the multipoles gives any contribution, or alternatively the nonzero contribution of different terms may eventually sum up to zero. The formulated alternative gives a sharp distinction between the symmetry protected and accidental BIC.

A. At- Γ -point BIC

The Γ -point BIC corresponds to the absence of the far-field radiation in the direction along the z axis. Due to the structure of VSH, it appears that a number of multipoles do not radiate in the vertical direction along the z axis. If the field inside a single unit cell consists only of such multipoles, there will be no total radiation in the z direction. This simple fact is illustrated in the upper panel in Fig. 1(b). Noticing that only $\mathbf{Y}_{p_i, p_r, 1, n}$ functions with $m = 1$ are nonzero in parallel to the z -axis direction, we can conclude that at the Γ point in the subdiffractive array all the modes which do not contain the harmonics with $m = 1$ are symmetry protected BICs. This fundamental conclusion lies at the basis of recent experimental demonstration [10] of lasing with BICs in a 2D subdiffractive array of nanoparticles. The particular operational mode consisted of vertical dipoles oriented along the z axis, thus not contributing to the only open channel. There exists an approach [1,29] in which the eigenmodes at the Γ point can radiate in the normal direction z if their fields are odd under C_n^z rotations and do not have any other rotational symmetry of C_n^z type. In terms of multipole moments, this follows from the fact that at the Γ point any radiative mode should contain multipoles with $m = 1$. On the other hand, by virtue of the symmetry, the even modes have zero radiation losses, i.e., an infinite radiation quality factor, and are known as symmetry protected BICs.

B. Off- Γ BIC

Let us now turn to the case of accidental BIC description. In the general case, coefficients D are complex numbers. They define the amplitudes and phase delay between the multipoles. However, in accordance with Ref. [30], if the structure has time reversal and inversion symmetry, the eigenmodes must satisfy the condition $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^*(-\mathbf{r})$. This fact imposes strict conditions on the multipoles' phases; because some of them are even under inversion and some of them are odd, the coefficient $D_{-1, p, m}$ before the odd ones must be imaginary.

It follows that every term of the sum in Eq. (3) is purely real, and all multipoles are in phase or antiphase. All coefficients depend on k -vector and structural parameters and in the

case of the off- Γ BICs this sum turns to zero. In other words, for the particular \mathbf{k}_1 all vector harmonics add up to zero in the direction of \mathbf{k}_1 , analogously to the anti-Kerker effect, because they are already in phase and only amplitudes are modulated while the k vector is changed [Fig. 1(b), lower panel]. One can intuitively understand accidental BICs (TM polarized) via a toy dipole model composed of vertical electric and horizontal magnetic dipoles interfering destructively at some k vector [76].

The expansion coefficients $D_{p_i, p_r, m}$ depend on shape of the nanoparticles, material parameters, and symmetry of the lattice. Obviously, the lattice symmetry imposed restrictions on $D_{p_i, p_r, m}$ and some coefficients should vanish due to the symmetry. To explore these selection rules, we employ the group-theoretic approach.

III. SYMMETRY APPROACH

The group-theoretic approach is a powerful method which is widely used for analyzing the properties of periodic photonic systems [31,77–80]. In this section, we apply this method to reveal which of the coefficients $D_{p_i, p_r, m}$ are nonzero in accordance with the mode symmetry imposed by the symmetry of the periodic structure [81,82] and to explain the formation of BICs. To make further analysis more illustrative we will provide the example of a square periodic array of dielectric spheres shown in the inset in Fig. 2(a). Nevertheless, it is necessary to highlight that further considerations remain true for any kind of structures with a square lattice with point-group symmetry D_{4h} .

Figure 2(a) shows the dispersion of eigenmodes along the $\overline{\Gamma X}$ direction for a square periodic array of dielectric spheres with permittivity $\epsilon_2 = 12$ embedded in the air with permittivity $\epsilon_1 = 1$. The dispersion is calculated numerically using the COMSOL MULTIPHYSICS package. The radius of the spheres is $a = 100$ nm and the period of the array is $d = 600$ nm. Analogous to a dielectric slab waveguide, the eigenmodes of the 2D array are split into transverse electric (TE) and transverse magnetic (TM) modes, which have mainly the z component of magnetic and electric field, correspondingly. Figure 2(b) shows the dependence of the Q factor on the Bloch wave number k_x for the modes, which are BICs at the Γ point. One can see that, additionally to at- Γ -BIC, the TM_3 mode turns into off-BIC in the middle of the Brillouin band (accidental BIC).

The eigenmodes of periodic structures have certain symmetry in accordance with the fact that every mode is transformed by an irreducible representation of the structure's symmetry group [83,84]. While Bloch functions are already the basis functions of the translation group irreducible representation labeled by \mathbf{k}_b , under point-group operations the basis functions with different \mathbf{k}_b transform through each other. They carry high-dimensional representations of the space group. We are interested in the multipolar content of the mode with particular \mathbf{k}_b , so we look at the point group of \mathbf{k}_b , i.e., the subgroup of the whole point group, which transforms the \mathbf{k}_b into an equivalent. Note that symmetry of the unit cell should be also taken into account since it alters the point group of the full structure.

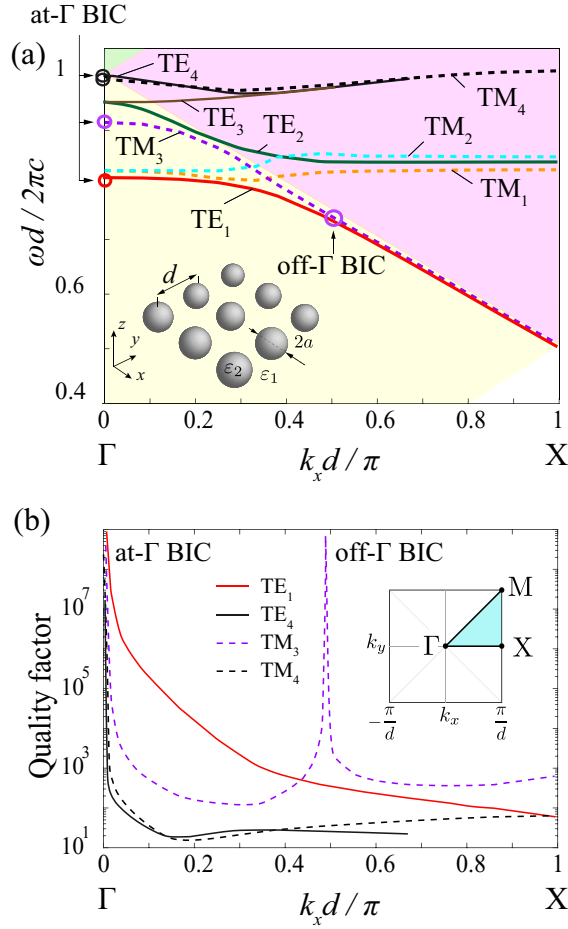


FIG. 2. (a) Band diagram for the square periodic array of dielectric spheres at the $\overline{\Gamma X}$ valley. Period $d = 600$ nm, nanosphere radius $a = 100$ nm, dielectric permittivity of the spheres $\varepsilon_2 = 12$, and medium permittivity $\varepsilon_1 = 1$. Modes TE_1 , TE_4 , TM_3 , and TM_4 are symmetry protected BICs at the Γ point. (b) Q factor of the TM_3 mode in the $\overline{\Gamma X}$ valley. At the particular wave vector, the Q factor tends to infinity and the accidental BIC appears.

At the Γ point, the group of \mathbf{k}_b is the whole group D_{4h} , $\mathbf{k}_b = 0$ and it is not transformed. At $\overline{\Gamma X}$ valleys the point group of \mathbf{k}_b is C_{2v} , which consists of π rotation around the x or y axis and two plane reflections at $z = 0$ and at $y = 0$ or $x = 0$. These operations keep vector \mathbf{k}_b invariant. Analogously, in the $\overline{\Gamma M}$ valley the group is also C_{2v} . Solutions with particular \mathbf{k}_b are transformed by one of the \mathbf{k}_b -group irreducible representations. Thus, since the solution is transformed as a basis function of some particular representation, the multipolar content is strictly limited. Namely, all the multipoles with nonzero contribution must be transformed by an irreducible representation similar to that in the \mathbf{k}_b group. We will use common notations for irreducible representations, for example, those listed in Refs. [85,86].

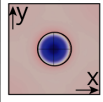
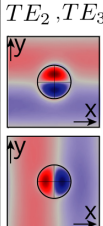

Γ : H_z -field profile, representation, spherical harmonics	$\overline{\Gamma X}, \overline{\Gamma M}$	spherical harmonics for B_2 ($\overline{\Gamma X}$):
TE_1 (BIC)  Γ : A_{2g} $M_{-101}, M_{-103}, N_{-144}, M_{-105}, M_{-145}$	$\overline{\Gamma X}$: B_2 $\overline{\Gamma M}$: B_2	$iN_{-111}, N_{-122}, iN_{-113}, iN_{-133}, N_{-124}, N_{-144}, M_{-101}, iM_{-112}, M_{-103}, M_{-123}, iM_{-114}, iM_{-134}$
TE_2, TE_3  Γ : E_u $N_{111}, M_{112}, N_{113}, N_{133}, M_{114}, M_{134}, N_{-111}, M_{-112}, N_{-113}, N_{-133}, M_{-114}, M_{-134}$	$\overline{\Gamma X}$: $B_2 + A_1$ $\overline{\Gamma M}$: $B_2 + A_1$	spherical harmonics for A_1 ($\overline{\Gamma X}$): $iN_{111}, N_{102}, N_{122}, iN_{113}, iN_{133}, N_{104}, N_{124}, N_{144}, iM_{112}, M_{123}, iM_{114}, iM_{134}$
TE_4 (BIC)  Γ : B_{2g} $N_{-122}, M_{-123}, N_{-124}, M_{-125}, N_{-126}, N_{-166}$	$\overline{\Gamma X}$: B_2 $\overline{\Gamma M}$: A_1	

FIG. 3. Multipolar content and irreducible representations of TE modes at the Γ point and at $\overline{\Gamma X}$ and $\overline{\Gamma M}$ valleys. Spherical harmonics for B_2 and A_1 representations at $\overline{\Gamma X}$ are provided in the right column of the figure. The multipoles for the same representations at $\overline{\Gamma M}$ can be obtained by rotation by $\pi/4$. The imaginary unit means that coefficients D before these harmonics must be imaginary. The z component of the magnetic field H_z is shown in the insets.

A. Γ point

For example, we consider the TE_1 mode of the square array, which is transformed by A_{2g} at the Γ point. Under the transformations of the D_{4h} group the only low-order multipoles transformed by A_{2g} are magnetic dipole M_{-101} , magnetic octupole M_{-103} , and electric hexadecapole N_{-144} . All of them are invariant under C_4 rotations, even under inversion and $z = 0$ -plane reflection, and odd under other D_{4h} transformations. Higher-order multipoles which behave in the same way are also presented in the multipolar content of this mode.

Analogously, we classify all possible multipoles at the Γ point in accordance with their symmetry and provide the multipolar content of the modes (Figs. 3 and 4). Note that TE_2 and TE_3 modes degenerate, and they transform through each other as two basis functions of the representation E_u .

B. $\overline{\Gamma X}$ valley

After the symmetry reduction, when we step out the Γ point to the $\overline{\Gamma X}$ valley, some symmetry operations remain, e.g., mirror reflections in $z = 0$ and $y = 0$ planes and rotation by π around the x axis. Eigenmodes must behave in the same way under these symmetry operations, as at the Γ point.

As an example, we consider the TE_1 mode, which transforms by A_{2g} at the Γ point, and the TM_3 mode (A_{1u}) at the $\overline{\Gamma X}$ valley. Using the compatibility relations [80], we obtain that the mode which transforms by A_{2g} at the Γ point





Γ -point: E_z -field profile, representations, spherical harmonics, representations in $\overline{\Gamma X}$ and $\overline{\Gamma M}$			
			$\begin{matrix} \text{max} \\ \text{min} \end{matrix}$
$TM_3(\text{BIC})$	$\Gamma: A_{1u}$	$TM_4(\text{BIC})$	$\Gamma: B_{1u}$
	$N_{101}, N_{103},$ $M_{144}, N_{105},$ N_{145}, M_{146}		$M_{122}, N_{123},$ $M_{124}, N_{125},$ M_{126}, M_{166}
$\overline{\Gamma X}: B_1$	$\overline{\Gamma M}: B_1$	$\overline{\Gamma X}: B_1$	$\overline{\Gamma M}: A_2$
TM_1	TM_2		$\Gamma: E_g$
		$M_{111}, N_{112},$ $M_{113}, M_{133},$ N_{114}, N_{134}	$\overline{\Gamma X}: B_1 + A_2$
$M_{-111}, N_{-112},$ $M_{-113}, M_{-133},$ N_{-114}, N_{-134}			$\overline{\Gamma M}: B_1 + A_2$

FIG. 4. Multipolar content and irreducible representations of TM modes. The z component of the electric field E_z is shown in the insets. Note that representations can be obtained by replacing for TE modes $A_2 \leftrightarrow A_1, B_2 \leftrightarrow B_1$, and $u \leftrightarrow g$, and multipolar content can be obtained by replacing $p_r \leftrightarrow -p_r$, and $\mathbf{M} \leftrightarrow \mathbf{N}$.

is transformed under B_2 representation of the group C_{2v} in the $\overline{\Gamma X}$ valley. The TM_3 mode, which is A_{1u} at the Γ , is transformed under B_1 in $\overline{\Gamma X}$. For the A_{2g} mode at the Γ point, which is odd under reflection in the $y = 0$ plane and π rotation around x and even under reflection in the $z = 0$ plane, the only possible multipoles in the $\overline{\Gamma X}$ valley should have the same symmetry properties. For the A_{1u} mode the possible multipoles in the $\overline{\Gamma X}$ valley must be odd under reflection in the $z = 0$ plane and π rotation and even under reflection in the $x = 0$ plane. Low-order possible multipoles in the $\overline{\Gamma X}$ valley are listed in the right column of Fig. 3 for TE modes, and for TM modes are easily derived by replacing $A_2 \leftrightarrow A_1, B_2 \leftrightarrow B_1, u \leftrightarrow g, p_r \leftrightarrow -p_r$, and $\mathbf{M} \leftrightarrow \mathbf{N}$. Analogously, for the $\overline{\Gamma M}$ valley we have specific symmetry in the $x = y$ or $x = -y$ direction and possible multipoles are the same as those which are transformed by the same representation in the $\overline{\Gamma X}$ valley, but rotated by $\pi/4$ with the help of Wigner D matrices [87,88].

IV. MULTIPOLAR COMPOSITION OF THE EIGENMODES IN PERIODIC STRUCTURES

A. Multipole analysis of metasurfaces and photonic crystal slabs

Before applying the developed approach to certain structures, we would like to emphasize that the power of the group-theoretic approach and multipole decomposition method is that these methods can be applied equally for metasurfaces (arrays of meta-atoms) and photonics crystal slabs (slabs with holes). For example, a square array of dielectric spheres and a dielectric slab with circular holes arranged in a square lattice are identical from the point of view of group theory. Therefore, these structures have the same classification of eigenmodes and, more importantly, the same multipole content (Mie resonances). The difference will be only in amplitudes of the multipole coefficients.

At first glance it may seem unphysical to characterize the unit cell with a hole by Mie resonances. This contradiction can be eliminated by means of the proper choice of the unit

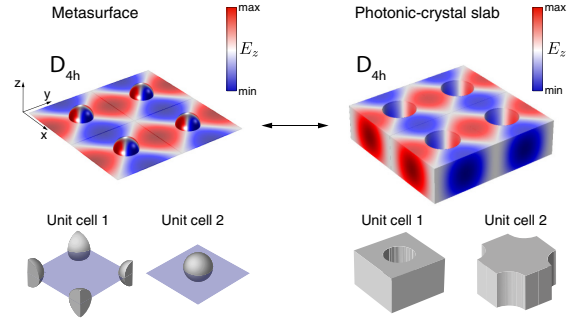


FIG. 5. Distribution of the E_z component of the electric field of the modes corresponding to the same irreducible representation B_{1u} (see Fig. 4) in the photonic crystal slab and metasurface.

cell. Indeed, Fig. 5 shows the modes of the photonic crystal slab and metasurface corresponding to the same irreducible representation B_{1u} (see Fig. 4). One can see that the mode structures are completely identical. However, it is more physical to assign Mie resonances not to the unit cell with a hole but to the cross-shaped unit cell (see the lower panel in Fig. 5). In particular, it was shown in Ref. [89] that the optical response of both photonic crystal slab and metasurface is dominated by the electric and magnetic Mie-type dipole resonances, and both structures provide 2π phase control of light.

B. Periodic arrays of dielectric spheres

In order to understand how the interference of the multipole moments forms the BICs, we applied a method of multipole decomposition by expanding the eigenmode fields inside the nanoparticles in terms of spherical harmonics [59,60]. Figure 6 shows the numerical results for the multipole decomposition for TE_1, TE_4 , and TM_4 modes at the Γ point and in a point of the $\overline{\Gamma X}$ valley. At the high-symmetry Γ point only a small fraction of all possible multipoles is presented, while after lowering the symmetry extra multipoles appear out of the Γ point. Figure 7 shows the numerical results for the multipole decomposition for TM_3 modes at the Γ point, in a point of the $\overline{\Gamma X}$ valley, and at the off- Γ BIC.

1. At- Γ BIC

One can see that for the at- Γ $TE_1(A_{2g})$ BIC mode the magnetic dipole along the z axis (\mathbf{M}_{-101}) is mainly contributed [Fig. 6(a)]. Its directivity pattern restricts radiation along the z axis, and the radiation patterns of all remaining multipoles at the Γ point are also zero along the z axis. Other directions of radiation are forbidden due to the subdiffraction regime. Similarly, the at- Γ $TM_3(A_{1u})$ BIC is formed by the electric dipole along the z axis (\mathbf{N}_{101}) mostly, prohibiting the radiation in the vertical direction itself [Fig. 7(a)]. Reducing the unit-cell symmetry to D_{1h} results in the appearance of the in-plane dipole moment and higher multipoles radiating in the vertical direction. Therefore, the BIC turns into a resonant state with a finite Q factor, which could be precisely controlled by the asymmetry degree of the unit cell [90]. The $TE_4(B_{2g})$ and $TM_4(B_{1u})$ modes' lowest multipoles are the

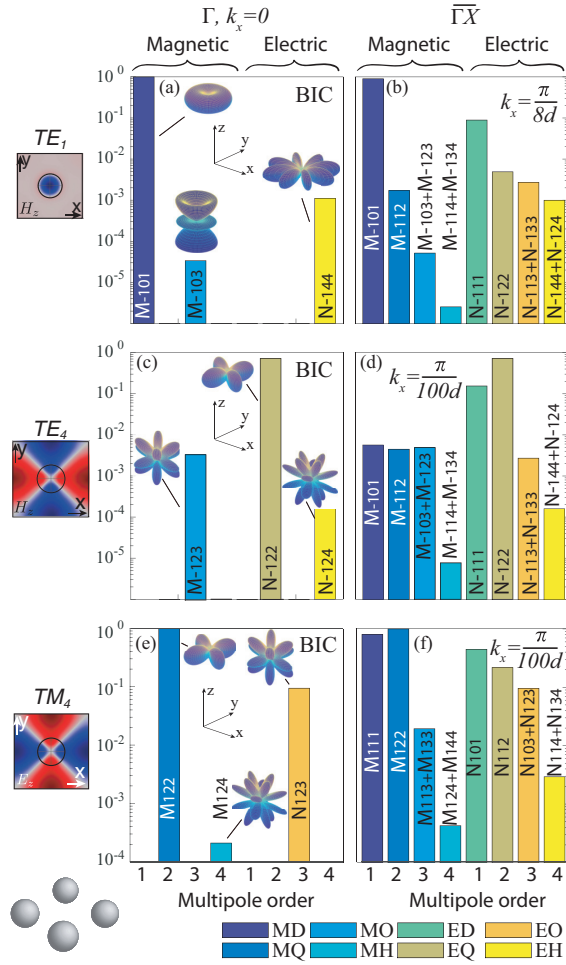


FIG. 6. Multipolar content of TE_1 (a, b), TE_4 (c, d), and TM_4 (e, f) modes of the metasurface. The vertical axis shows values of normalized coefficients \tilde{D} . The horizontal axis shows multipolar order n . The letters in the legend encode the multipoles as follows: ED (MD), electric (magnetic) dipole ($n = 1$); EQ (MQ), electric (magnetic) quadrupole ($n = 2$); EO (MO), electric (magnetic) octupole ($n = 3$); EH (MH), electric (magnetic) hexadecapole ($n = 4$).

electric quadrupole N_{-122} and the magnetic quadrupole M_{122} , respectively. They have $m = 2$, which also prohibits the radiation [Figs. 6(c) and 6(e)]. In contrast to BICs, the radiative modes (E_g, E_u) are degenerate at the Γ point since they are transformed by the two-dimensional representations. From the symmetry-group approach, we know that $TE_{2,3}$ and $TM_{1,2}$ modes contain electric $N_{\pm 111}$ and magnetic $M_{\pm 111}$ spherical harmonics. The numerical multipole expansion shows that degenerated modes contain in-plane electric or magnetic dipole moments as the main contribution. These numerical results validate the symmetry-group approach for the system with square lattice, confirming that any symmetry protected BIC is characterized by multipole moments with $m \neq 1$.

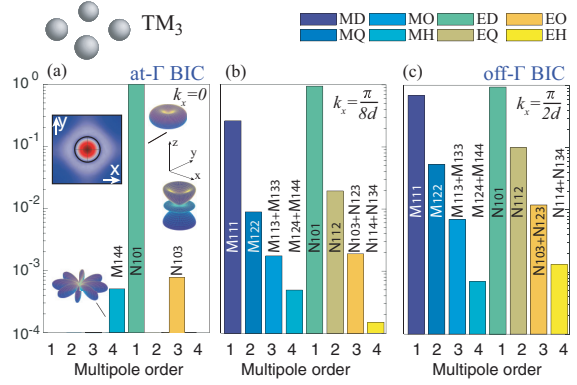


FIG. 7. Multipolar content of the TM_3 mode of the metasurface for three k_x . Bloch vectors corresponding to the symmetry protected BIC (a), leaky mode (b), and accidental BIC (c). The vertical axis shows values of normalized \tilde{D} coefficients; the horizontal axis shows multipolar order n . The letters in the legend encode the multipoles as follows: ED (MD), electric (magnetic) dipole ($n = 1$); EQ (MQ), electric (magnetic) quadrupole ($n = 2$); EO (MO), electric (magnetic) octupole ($n = 3$); EH (MH), electric (magnetic) hexadecapole ($n = 4$).

2. Off- Γ BIC

Away from the Γ point other multipoles appear in decomposition [Figs. 6(b), 6(d), 6(f), and 7(b)] and the BIC is destroyed, turning into a resonance state. As mentioned earlier in Sec. II, the accidental off- Γ BIC is formed due to either in-phase or antiphase contributions of different multipoles. We obtain the same result for the TM_3 mode with off- Γ BIC in the ΓX valley [Fig. 7(c)]. This mode is transformed by B_1 representation and consists of the multipoles, which are odd under reflection in the $z = 0$ plane and π rotation around the x axis and even under $y = 0$ reflection, e.g., iN_{101} , N_{112} , iN_{103} , iN_{123} , M_{111} , iM_{122} , M_{113} , and M_{133} . They sum to a TM -polarized wave in the direction given by vector \mathbf{k}_1 and cancel each other in the off- Γ point, forming the accidental BIC, shown in Fig. 2(b). In addition, it is well known that the $z = 0$ plane reflection symmetry of the structure is required to obtain the off- Γ BIC [30]. Indeed, lacking such symmetry, each mode would contain both odd and even multipoles under reflection in the $z = 0$ plane. To restrict the radiation both in the upper and lower half spaces, odd and even multipoles should be summed to zero independently, while for the symmetric structure only one type of multipoles is presented for each mode, which makes it possible to achieve the BIC by tuning the structure parameters.

C. Photonic crystal slab

We extend our approach beyond the 2D array of spheres and apply it to the photonic crystal slab of the same symmetry. We consider a dielectric slab with a square array of cylindrical holes studied in Ref. [30]. Both at- Γ (symmetry protected) and off- Γ (accidental) BICs appear in the lowest TM band, referred to as TM_h . This mode has the field profile of the same

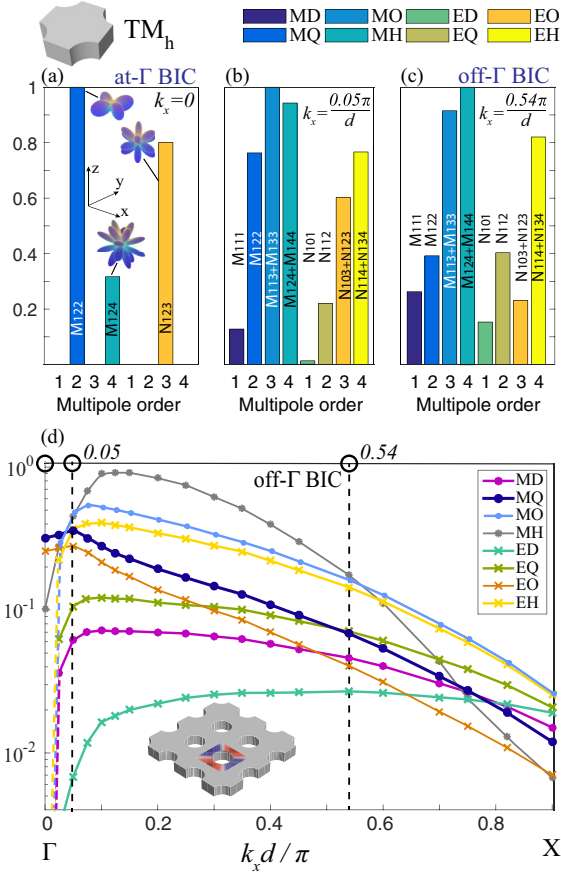


FIG. 8. Multipolar content of the TM_h mode of the PhC slab for three k_x Bloch vectors corresponding to the symmetry protected BIC (a), leaky mode (b), and accidental BIC (c). The vertical axis shows values of normalized \tilde{D} coefficients; the horizontal axis shows multipolar order n . Panel (d) depicts how the multipolar contributions change along the $\bar{\Gamma X}$ valley. The letters in the legend encode the multipoles as follows: ED (MD), electric (magnetic) dipole ($n = 1$); EQ (MQ), electric (magnetic) quadrupole ($n = 2$); EO (MO), electric (magnetic) octupole ($n = 3$); EH (MH), electric (magnetic) hexadecapole ($n = 4$).

symmetry as the TM_4 mode of the array of the spheres and is transformed by B_{1u} representation.

The description of the far field defined by Eq. (3) is still valid, but the coefficients $\tilde{D}_{p,p,mn}$ in general cannot be expressed analytically through $D_{p,p,mn}$ (see Appendix C). However, only the multipoles which are presented in the field inside the slab contribute to the far field, $\tilde{D}_{p,p,mn} = 0$ if $D_{p,p,mn} = 0$. The multipolar content for the considered slab is the same as in the periodic array of spheres because the modes of the slab have the same symmetry as the modes of the array. The multipole decomposition of the TM_h mode [Fig. 8(a)] reveals that a magnetic quadrupole M_{122} and electric octupole N_{123} make the major contribution to the at- Γ BIC, as well as to the TM_4 mode of the array of the spheres. However, the

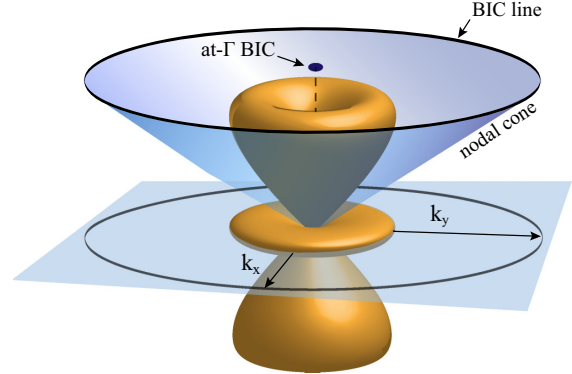


FIG. 9. BIC line formed by the metasurface composed of point octupoles with radiation pattern N_{103} .

B_{1u} mode of the photonic crystal slab is the lowest-energy TM mode while for the array of spheres it has the highest energy among modes under the diffraction limit. Due to the variational principle [91], for the mode of such symmetry, the electric field is more concentrated inside the high-index material in the case of a photonic crystal slab, minimizing the energy of the mode. Although dispersion curves $\omega(k)$ of the modes TM_4 and TM_h behave completely differently, multipole decomposition proves a common origin of them. At the Γ point, we obtain contributions of multipoles only with $m = 2, 6, 10$, etc., for both modes, and none of these multipoles contribute in the far field. At the $\bar{\Gamma X}$ valley, the multipolar content of the TM_4 and TM_h modes is similar [Figs. 6(e), 6(f), 8(a), and 8(b)]. However, for the TM_h mode it is possible to obtain an accidental off- Γ BIC in the $\bar{\Gamma X}$ valley [Fig. 8(c)]. Away from the Γ point, multipole contributions change smoothly, keeping the multipolar content invariable, and at a particular wave vector k_x multipoles interfere destructively, forming the accidental BIC.

V. SUMMARY AND OUTLOOK

Importantly, our approach based on the multipole decomposition analysis of individual meta-atoms not only explains clearly and in simple physical terms the origin of both symmetry protected and accidental bound states in the continuum but also has a prediction power and may be employed for both prediction and engineering of different types of BICs. As an example, we consider a metasurface consisting of meta-atoms packed in a subwavelength 2D lattice, which are polarized purely as octupoles, for example, M_{-103} (see Fig. 9). Each octupole of this type has a nodal cone and, therefore, we can expect that in a periodic subwavelength array of such meta-atoms BICs form a line in the reciprocal space. However, to observe this phenomenon, the effective polarizability of the unit cell accounting for the interaction between all meta-atoms should not depend on the Bloch wave number or have very weak dependence. In other words, observation of BICs in metasurfaces with suppressed spatial dispersion is still a challenging problem. Interestingly, this kind of BIC will be

observed for the same directions independently of the lattice symmetry of the metasurface.

We can expand this discussion even further, by considering the \mathbf{M}_{-101} dipole. To obtain the Q factor of the at- Γ BIC, we should find the dependence of energy-loss rate on the \mathbf{k} vector in Eq. (3), assuming stored energy is almost constant when $\theta_k \rightarrow 0$. The asymptotic behavior for $\theta_k \rightarrow 0$ of $\mathbf{Y}_{p,p,mn}(\frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|})$ functions is defined by $\frac{dP_n^m(\cos\theta_k)}{d\theta_k}$. So, $Y_{1-103}(\frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|}) \propto (-6k_x + 17k_x^3/2)\mathbf{e}_\varphi$, and $Y_{1-101}(\frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|}) \propto (k_x - k_x^3/6)\mathbf{e}_\varphi$. We can manage their relative contribution, and at a particular point when the coefficient before the dipole is six times larger we obtain that linear terms cancel each other and the field asymptotic is proportional to k_x^2 , so the quality-factor growth is proportional to k_x^{-6} . A similar effect was observed in Ref. [22] for the photonic crystal slab. However, considering realistic situations, we should take into account all possible multipolar contributions, including terms with $m = 1$, where the multipole contribution growth rate plays a role but not the asymptotic behavior. Thus, the multipole origin of the BIC is a query for metasurfaces with a suppressed spatial dispersion.

In summary, we have demonstrated that symmetry protected bound states in the continuum in dielectric metasurfaces and photonic crystal slabs at the frequencies below the diffraction limit are associated with the multipole moments of the elementary meta-atoms which do not radiate in the transverse direction. For any type of metasurfaces, the symmetry protected bound states in the continuum can be observed only if there exist no multipoles with the azimuthal index $m = 1$ in the multipole decomposition. The symmetry approach allows us to determine what multipolar content the lattice eigenmodes have, and it can be analogously applied to structures with different symmetries, for example, hexagonal lattices or arrays of nanoparticles of an arbitrary shape and in-plane broken symmetry. Similarly, we have revealed that the accidental bound state in the continuum corresponding to an off- Γ point in the reciprocal space is formed due to destructive interference of the multipole fields in the far zone. We have provided general tools for the analysis of bound states in the continuum based on the irreducible representation of the appropriate photonic band. We believe that our results will provide a method for designing high-quality resonant photonic systems based on the physics of bound states in the continuum.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge useful discussions with I. D. Avdeev and K. L. Koshelev. This work is supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 19-02-00419), the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Grants No. 3.1668.2017/4.6 and No. 3.8891.2017/8.9), and the Grant of the President of the Russian Federation (Grant No. MK-403.2018.2), Russian Foundation for Basic Research 18-02-01206. Y.K. acknowledges support from the Strategic Fund of the Australian National University. Z.S., K.F., M.P., and A.B. acknowledge support from the Foundation for the Advancement of Theoretical Physics and Mathematics "BASIS" (Russia).

Z.S. and K.F. contributed equally to this work.

APPENDIX A: BASIC DEFINITIONS

Vector spherical harmonics are defined as [73]

$$\mathbf{M}_{-1mn} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{-1mn}), \quad (\text{A1})$$

$$\mathbf{N}_{-1mn} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{-1mn}}{k}, \quad (\text{A2})$$

where

$$\psi_{1mn} = \cos m\varphi P_n^m(\cos\theta)z_n(kr), \quad (\text{A3})$$

$$\psi_{-1mn} = \sin m\varphi P_n^m(\cos\theta)z_n(kr). \quad (\text{A4})$$

Here $z_n(kr)$ can be replaced by a spherical Bessel function of any kind, and $P_n^m(\cos\theta)$ are the Legendre polynomials. The expansion of the vacuum dyadic Green's function in terms of vector spherical harmonics reads as [92,93]

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = & \frac{ik_1}{4\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p_r=\pm 1} \sum_{m=0}^n (2-\delta_0) \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \\ & \times \{ [\mathbf{M}_{p_r,mn}^{(3)}(k_1, \mathbf{r}) \otimes \mathbf{M}_{p_r,mn}^{(1)}(k_1, \mathbf{r}')] \\ & + [\mathbf{N}_{p_r,mn}^{(3)}(k_1, \mathbf{r}) \otimes \mathbf{N}_{p_r,mn}^{(1)}(k_1, \mathbf{r}')] \}, \quad \text{for } r > r'. \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

Here superscripts (1) and (3) appear, when we replace $z_n(\rho)$ by spherical Bessel functions, and the spherical Hankel functions of the first kind are $\delta_0 = 1$ when $m = 0$ and $\delta_0 = 0$ when $m \neq 0$.

Spherical vectors $\mathbf{Y}_{p,p,mn}$ denote two types of functions, $\mathbf{X}_{p,mn}$ and $\mathbf{Z}_{p,mn}$, defined as [94]

$$\mathbf{X}_{-p,mn}\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right) = \nabla \times \left[\mathbf{k} Y_{p,mn}\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right) \right], \quad (\text{A6})$$

$$\mathbf{Z}_{p,mn}\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right) = i \frac{\mathbf{k}}{k} \times \mathbf{X}_{-p,mn}\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right), \quad (\text{A7})$$

where

$$Y_{1mn}(\theta, \varphi) = \cos m\varphi P_n^m(\cos\theta), \quad (\text{A8})$$

$$Y_{-1mn}(\theta, \varphi) = \sin m\varphi P_n^m(\cos\theta). \quad (\text{A9})$$

Here $p_r = (-1)^{n+1}$ for \mathbf{X} , and $p_r = (-1)^n$ for \mathbf{Z} . Note that the transformation behavior is similar for \mathbf{W} and \mathbf{Y} , \mathbf{X} and \mathbf{M} , \mathbf{Z} and \mathbf{N} , and ψ and Y .

APPENDIX B: LATTICE SUMS OF THE SPHERICAL HARMONICS

We assume that the multipolar content of the mode is already known, and coefficients in the formula (1) are given. With the help of vacuum dyadic Green's function $\hat{\mathbf{G}}_0$, we express the field outside the array:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = & \frac{k_1^2}{4\pi} \int d^3\mathbf{r}'' \Delta\varepsilon(\mathbf{r}'') \hat{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \mathbf{E}^{\text{in}}(\mathbf{r}'') \\ = & \frac{k_1^2}{4\pi} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \sum_j \int_V d^3\mathbf{r}' \hat{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j + \mathbf{r}') \mathbf{E}^{\text{in}}(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (\text{B1})$$

where $k_1 = \sqrt{\varepsilon_1} \frac{\omega}{c}$ is the vacuum wave vector, and V is the single nanoparticle's volume.

The Green's function can be also expressed in terms of vector spherical harmonics (see Appendix A). Using the property $\hat{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j + \mathbf{r}', \omega) = \hat{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{r}', \omega)$, and substituting (1) into (B1), we obtain

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = & E_0 \sum_j \frac{ik_1^3(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(4\pi)^2} \sum_{p_i, p_r, n, m} \sum_{p'_i, p'_r, n', m'} (2 - \delta_0) \\ & \times \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} D_{p_i, p'_i, n', m'} \\ & \times \mathbf{W}_{p_i, p_r, mn}^{(3)}(k_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \cdot e^{i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_j)} \\ & \times \int_V d^3\mathbf{r}' [\mathbf{W}_{p_i, p_r, mn}^{(1)}(k_1, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{W}_{p'_i, p'_r, n', m'}^{(1)}(k_2, \mathbf{r}')]. \end{aligned} \quad (\text{B2})$$

Here superscript (3) stands for the outgoing spherical Hankel wave. Now we dwell on the case when the array is composed of spherical nanoparticles. Exploiting the VSH orthogonality properties, the integral over the sphere can be taken analytically [75]. It is proportional to Kronecker delta $\delta_{p_i p'_i} \delta_{p_r p'_r} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$ which removes one summation. Combining all coefficients including the integral into \tilde{D} we obtain that the field outside the array is expressed with the formula

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = E_0 \sum_{p_i, p_r, n, m} \tilde{D}_{p_i, p_r, mn} \mathbf{W}_{p_i, p_r, mn}^{(3)}(k_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \cdot e^{i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_j)}. \quad (\text{B3})$$

Note that coefficient $\tilde{D}_{p_i, p_r, mn}$ is nonzero only if the harmonic with such numbers is presented in the field expansion inside the sphere. If the fields created by each unit cell are already known, we can also start the considerations from this formula.

To obtain formula (2) we exploit the Weyl identity for VSH expansion through the plane waves in the case when $z_n(kr)$ is replaced by spherical Hankel functions [95,96]:

$$\mathbf{M}_{p_r, mn}^{(3)}(k, \mathbf{r}) = \frac{i^{-n}}{2\pi k} \iint_{-\infty}^{\infty} dk_{\parallel} \frac{e^{i(k_x x + k_y y \pm k_z z)}}{k_z} \left[\mathbf{X}_{p_r, mn} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \right], \quad (\text{B4})$$

$$\mathbf{N}_{p_r, mn}^{(3)}(k, \mathbf{r}) = \frac{i^{-n}}{2\pi k} \iint_{-\infty}^{\infty} dk_{\parallel} \frac{e^{i(k_x x + k_y y \pm k_z z)}}{k_z} \left[\mathbf{Z}_{p_r, mn} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \right]. \quad (\text{B5})$$

The sign before k_z depends on the sign of z . Redefining the harmonics, we have

$$\mathbf{W}_{p_i, p_r, mn}^{(3)}(k, \mathbf{r}) = \frac{i^{-n}}{2\pi k} \iint_{-\infty}^{\infty} dk_{\parallel} \frac{e^{i(k_x x + k_y y \pm k_z z)}}{k_z} \left[\mathbf{Y}_{p_i, p_r, mn} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \right], \quad (\text{B6})$$

where $k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}$. Substituting this expansion into (B3), we get

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = & E_0 \sum_{j, p_i, p_r, n, m} \tilde{D}_{p_i, p_r, mn} \cdot e^{i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_j)} \cdot \frac{i^{-n}}{2\pi k_1} \\ & \times \iint_{-\infty}^{\infty} dk_x dk_y \frac{e^{i(\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j))}}{k_z} \left[\mathbf{Y}_{p_i, p_r, mn} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{B7})$$

This expansion helps us to apply the summation formula

$$\sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_j} = V_b \sum_{\mathbf{K}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{K}) \quad (\text{B8})$$

where \mathbf{K} is the reciprocal-lattice vector and V_b is the volume of the Brillouin zone ($4\pi^2/d^2$ for the square lattice), and substituting (B8) into (B7) we obtain Eq. (2).

APPENDIX C: RELATION BETWEEN THE COEFFICIENTS D AND \tilde{D}

The coefficients D in (B2) and \tilde{D} in (B3) are connected by the formula

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{p_i, p_r, mn} = & \frac{ik_1^3}{(4\pi)^2} (2 - \delta_0) \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} D_{p_i, p_r, mn} \\ & \times \sum_{p'_i, p'_r, n', m'} \int_V d^3\mathbf{r}' (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \\ & \times [\mathbf{W}_{p_i, p_r, mn}^{(1)}(k_1, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{W}_{p'_i, p'_r, n', m'}^{(1)}(k_2, \mathbf{r}')]. \end{aligned} \quad (\text{C1})$$

This formula describes both the array of nanoparticles and any photonic crystal slab, but in the case of the array of spheres the integral can be easily taken analytically.

Remark. Here we give the dyadic Green's function $\hat{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ only for the case when $r > r'$. In the case of a photonic crystal slab or nonspherical particles, we also need the part of the Green's function at which $r' < r$ [93] to obtain the near field. This will alter the intermediate calculations, since we have to compute the lattice sum for VSH with spherical Bessel functions. Nevertheless, the answer will have the same form.

We apply the orthogonality properties of vector spherical harmonics (see Ref. [75], p. 418), and consider integrals of magnetic and electric harmonics separately. Implementing the angular integration, we reduce the integral to the integral of r -dependent Bessel function products, which also can be computed analytically. For magnetic harmonics we have

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{p_i, p_r, mn}^M = & i D_{p_i, p_r, mn}^M a^2 \varepsilon_1 [k_1^2 j_{n-1}(k_1 a) j_n(k_2 a) \\ & - k_1 k_2 j_{n-1}(k_2 a) j_n(k_1 a)] \end{aligned} \quad (\text{C2})$$

where a is the nanoparticle radius, and for electric harmonics we have

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{p_i, p_r, mn}^N = & i D_{p_i, p_r, mn}^N a^2 \varepsilon_1 \left\{ \frac{n+1}{2n+1} [k_1^2 j_{n-2}(k_1 a) j_{n-1}(k_2 a) \right. \\ & - k_1 k_2 j_{n-2}(k_2 a) j_{n-1}(k_1 a)] \\ & + \frac{n}{2n+1} [k_1^2 j_n(k_1 a) j_{n+1}(k_2 a) \\ & \left. - k_1 k_2 j_n(k_2 a) j_{n+1}(k_1 a)] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{C3})$$

Note that this expression turns to zero at some frequencies, so we can have zero \tilde{D} when D is nonzero. This refers to the anapoles of the spherical nanoparticles. The frequency where the anapole appears is the same as for the single isolated nanoparticle.

If we have another type of surface, for example, a photonic crystal slab with holes or an array of cylinders, the orthogonality property cannot be applied and the integral $\int_V d^3\mathbf{r}' \Delta \varepsilon [\mathbf{W}_{p_i, p_r, m m'}^{(1)}(k_1, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{W}_{p_i', p_r', m' m''}^{(1)}(k_2, \mathbf{r}')]$ will mix some

harmonics. However, all the harmonics, which admix, are already presented in the expansion of the field inside the cell. This will just alter the coefficients before the outgoing multipoles, but not the multipolar content.

-
- [1] C. W. Hsu, B. Zhen, A. D. Stone, J. D. Joannopoulos, and M. Soljačić, Bound states in the continuum, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16048 (2016).
- [2] K. Koshelev, A. Bogdanov, and Y. Kivshar, Meta-optics and bound states in the continuum, *Sci. Bull.* **64**, 836 (2018).
- [3] K. Koshelev, G. Favraud, A. Bogdanov, Y. Kivshar, and A. Fratalocchi, Nonradiating photonics with resonant dielectric nanostructures, *Nanophotonics* **8**, 725 (2019).
- [4] J. V. Neumann and E. P. Wigner, Über merkwürdige diskrete Eigenwerte, *Phys. Z.* **30**, 465 (1929).
- [5] P. Paddon and J. F. Young, Two-dimensional vector-coupled-mode theory for textured planar waveguides, *Phys. Rev. B* **61**, 2090 (2000).
- [6] E. N. Bulgakov and A. F. Sadreev, Bound states in the continuum in photonic waveguides inspired by defects, *Phys. Rev. B* **78**, 075105 (2008).
- [7] D. C. Marinica, A. G. Borisov, and S. V. Shabanov, Bound States in the Continuum in Photonics, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 183902 (2008).
- [8] F. Dreisow, A. Szameit, M. Heinrich, R. Keil, S. Nolte, A. Tünnermann, and S. Longhi, Adiabatic transfer of light via a continuum in optical waveguides, *Opt. Lett.* **34**, 2405 (2009).
- [9] C. M. Gentry and M. A. Popović, Dark state lasers, *Opt. Lett.* **39**, 4136 (2014).
- [10] S. T. Ha, Y. H. Fu, N. K. Emani, Z. Pan, R. M. Bakker, R. Paniagua-Dominguez, and A. I. Kuznetsov, Directional lasing in resonant semiconductor nanoantenna arrays, *Nat. Nanotechnol.* **13**, 1042 (2018).
- [11] A. Kodigala, T. Lepetit, Q. Gu, B. Bahari, Y. Fainman, and B. Kanté, Lasing action from photonic bound states in continuum, *Nature (London)* **541**, 196 (2017).
- [12] E. Penzo, S. Romano, Y. Wang, S. Dhuey, L. Dal Negro, V. Mocella, and S. Cabrini, Patterning of electrically tunable light-emitting photonic structures demonstrating bound states in the continuum, *J. Vac. Sci. Technol. B* **35**, 06G401 (2017).
- [13] M. Rybin and Y. Kivshar, Optical physics: Supercavity lasing, *Nature (London)* **541**, 164 (2017).
- [14] J. M. Foley and J. D. Phillips, Normal incidence narrowband transmission filtering capabilities using symmetry protected modes of a subwavelength, dielectric grating, *Opt. Lett.* **40**, 2637 (2015).
- [15] J. M. Foley, S. M. Young, and J. D. Phillips, Symmetry-protected mode coupling near normal incidence for narrowband transmission filtering in a dielectric grating, *Phys. Rev. B* **89**, 165111 (2014).
- [16] S. Romano, A. Lamberti, M. Masullo, E. Penzo, S. Cabrini, I. Rendina, and V. Mocella, Optical biosensors based on photonic crystals supporting bound states in the continuum, *Materials* **11**, 526 (2018).
- [17] S. Romano, G. Zito, S. Torino, G. Calafiore, E. Penzo, G. Coppola, S. Cabrini, I. Rendina, and V. Mocella, Label-free sensing of ultralow-weight molecules with all-dielectric metasurfaces supporting bound states in the continuum, *Photon. Res.* **6**, 726 (2018).
- [18] L. Carletti, K. Koshelev, C. De Angelis, and Y. Kivshar, Giant Nonlinear Response at the Nanoscale Driven by Bound States in the Continuum, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 033903 (2018).
- [19] X. Gao, C. W. Hsu, B. Zhen, X. Lin, J. D. Joannopoulos, M. Soljačić, and H. Chen, Formation mechanism of guided resonances and bound states in the continuum in photonic crystal slabs, *Sci. Rep.* **6**, 31908 (2016).
- [20] E. N. Bulgakov and A. F. Sadreev, Robust bound state in the continuum in a nonlinear microcavity embedded in a photonic crystal waveguide, *Opt. Lett.* **39**, 5212 (2014).
- [21] S. I. Azzam, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, and A. V. Kildishev, Formation of Bound States in the Continuum in Hybrid Plasmonic-Photonic Systems, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 253901 (2018).
- [22] J. Jin, X. Yin, L. Ni, M. Soljačić, B. Zhen, and C. Peng, Topologically enabled ultra-high-q guided resonances robust to out-of-plane scattering, [arXiv:1812.00892](https://arxiv.org/abs/1812.00892).
- [23] W. Chen, Y. Chen, and W. Liu, Singularities and Poincaré Indices of Electromagnetic Multipoles, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 153907 (2019).
- [24] D. R. Abujetas, A. Barreda, F. Moreno, J. J. Saenz, A. Litman, J.-M. Geffrin, and J. A. Sanchez-Gil, Brewster quasi bound states in the continuum in all-dielectric metasurfaces from single magnetic-dipole resonance meta-atoms, [arXiv:1902.07148](https://arxiv.org/abs/1902.07148).
- [25] Y. V. Kartashov, C. Milián, V. V. Konotop, and L. Torner, Bound states in the continuum in a two-dimensional PT-symmetric system, *Opt. Lett.* **43**, 575 (2018).
- [26] S. Romano, G. Zito, S. Managò, G. Calafiore, E. Penzo, S. Cabrini, A. C. De Luca, and V. Mocella, Surface-enhanced raman and fluorescence spectroscopy with an all-dielectric metasurface, *J. Phys. Chem. C* **122**, 19738 (2018).
- [27] E. Bulgakov and A. Sadreev, Trapping of light with angular orbital momentum above the light cone, *Advanced Electromagnetics* **6**, 1 (2017).
- [28] C. Wei Hsu, B. Zhen, S.-L. Chua, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, and M. Soljačić, Bloch surface eigenstates within the radiation continuum, *Light Sci. Appl.* **2**, e84 (2013).
- [29] B. Zhen, C. W. Hsu, L. Lu, A. D. Stone, and M. Soljačić, Topological Nature of Optical Bound States in the Continuum, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 257401 (2014).
- [30] C. W. Hsu, B. Zhen, J. Lee, S.-L. Chua, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, and M. Soljačić, Observation of trapped light within the radiation continuum, *Nature (London)* **499**, 188 (2013).
- [31] P. Yu, A. S. Kupriyanov, V. Dmitriev, and V. R. Tuz, All-dielectric metasurfaces with trapped modes: Group-theoretical description, *J. Appl. Phys.* **125**, 143101 (2019).
- [32] L. Ni, Z. Wang, C. Peng, and Z. Li, Tunable optical bound states in the continuum beyond in-plane symmetry protection, *Phys. Rev. B* **94**, 245148 (2016).

- [33] H. Friedrich and D. Wintgen, Interfering resonances and bound states in the continuum, *Phys. Rev. A* **32**, 3231 (1985).
- [34] L. C. Andreani and D. Gerace, Photonic-crystal slabs with a triangular lattice of triangular holes investigated using a guided-mode expansion method, *Phys. Rev. B* **73**, 235114 (2006).
- [35] E. A. Muljarov, W. Langbein, and R. Zimmermann, Brillouin-Wigner perturbation theory in open electromagnetic systems, *Europhys. Lett.* **92**, 50010 (2010).
- [36] T. Weiss and E. A. Muljarov, How to calculate the pole expansion of the optical scattering matrix from the resonant states, *Phys. Rev. B* **98**, 085433 (2018).
- [37] C. Blanchard, P. Viktorovitch, and X. Letartre, Perturbation approach for the control of the quality factor in photonic crystal membranes: Application to selective absorbers, *Phys. Rev. A* **90**, 033824 (2014).
- [38] A.-L. Fehrembach and A. Sentenac, Study of waveguide grating eigenmodes for unpolarized filtering applications, *JOSA A* **20**, 481 (2003).
- [39] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction, *JOSA* **71**, 811 (1981).
- [40] S. G. Tikhodeev, A. L. Yablonskii, E. A. Muljarov, N. A. Gippius, and T. Ishihara, Quasiguidded modes and optical properties of photonic crystal slabs, *Phys. Rev. B* **66**, 045102 (2002).
- [41] V. Liu and S. Fan, S4: A free electromagnetic solver for layered periodic structures, *Comput. Phys. Commun.* **183**, 2233 (2012).
- [42] B. Vial, F. Zolla, A. Nicolet, and M. Commandré, Quasimodal expansion of electromagnetic fields in open two-dimensional structures, *Phys. Rev. A* **89**, 023829 (2014).
- [43] P. Lalanne, W. Yan, K. Vynck, C. Sauvan, and J.-P. Hugonin, Light interaction with photonic and plasmonic resonances, *Laser Photonics Rev.* **12**, 1700113 (2018).
- [44] P. Lalanne, J. P. Hugonin, and P. Chavel, Optical properties of deep lamellar gratings: A coupled bloch-mode insight, *J. Lightwave Technol.* **24**, 2442 (2006).
- [45] J. M. Pottage, E. Silvestre, and P. S. J. Russell, Vertical-cavity surface-emitting resonances in photonic crystal films, *JOSA A* **18**, 442 (2001).
- [46] A. Modinos, N. Stefanou, and V. Yannopapas, Applications of the layer-kr method to photonic crystals, *Opt. Express* **8**, 197 (2001).
- [47] A. F. Sadreev, Feshbach projection formalism for transmission through a time-periodic potential, *Phys. Rev. E* **86**, 056211 (2012).
- [48] J. S. T. Gongora, G. Favraud, and A. Fratolocchi, Fundamental and high-order anapoles in all-dielectric metamaterials via Fano-Feshbach modes competition, *Nanotechnology* **28**, 104001 (2017).
- [49] D. Felbacq and E. Rousseau, All-optical photonic band control in a quantum metamaterial, *Ann. Phys. (NY)* **529**, 1600371 (2017).
- [50] R. F. Ndangali and S. V. Shabanov, Electromagnetic bound states in the radiation continuum for periodic double arrays of subwavelength dielectric cylinders, *J. Math. Phys.* **51**(10), 102901 (2010).
- [51] Y. Yang, C. Peng, Y. Liang, Z. Li, and S. Noda, Analytical Perspective for Bound States in the Continuum in Photonic Crystal Slabs, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 037401 (2014).
- [52] E. N. Bulgakov and A. F. Sadreev, Bloch bound states in the radiation continuum in a periodic array of dielectric rods, *Phys. Rev. A* **90**, 053801 (2014).
- [53] C. Blanchard, J.-P. Hugonin, and C. Sauvan, Fano resonances in photonic crystal slabs near optical bound states in the continuum, *Phys. Rev. B* **94**, 155303 (2016).
- [54] L. Yuan and Y. Y. Lu, Bound states in the continuum on periodic structures: Perturbation theory and robustness, *Opt. Lett.* **42**, 4490 (2017).
- [55] E. N. Bulgakov, A. F. Sadreev, and D. N. Maksimov, Light trapping above the light cone in one-dimensional arrays of dielectric spheres, *Applied Sciences* **7**, 147 (2017).
- [56] K. L. Koshelev, S. K. Sychev, Z. F. Sadrieva, A. A. Bogdanov, and I. V. Iorsh, Strong coupling between excitons in transition metal dichalcogenides and optical bound states in the continuum, *Phys. Rev. B* **98**, 161113(R) (2018).
- [57] A. I. Ovcharenko, C. Blanchard, J.-P. Hugonin, and C. Sauvan, Bound states in the continuum in symmetric and asymmetric photonic crystal slabs, [arXiv:1907.09330](https://arxiv.org/abs/1907.09330).
- [58] Z. F. Sadrieva, M. A. Belyakov, M. A. Balezin, P. V. Kapitanova, E. A. Nenasheva, A. F. Sadreev, and A. A. Bogdanov, Experimental observation of a symmetry-protected bound state in the continuum in a chain of dielectric disks, *Phys. Rev. A* **99**, 053804 (2019).
- [59] J. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 1999).
- [60] P. Grahm, A. Shevchenko, and M. Kaivola, Electromagnetic multipole theory for optical nanomaterials, *New J. Phys.* **14**, 093033 (2012).
- [61] S. S. Kruk, R. Camacho-Morales, L. Xu, M. Rahmani, D. Smirnova, L. Wang, H. H. Tan, C. Jagadish, D. N. Neshev, and Y. S. Kivshar, Nonlinear optical magnetism revealed by second-harmonic generation in nanoantennas, *Nano Lett.* **17**, 3914 (2017).
- [62] A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, A. Seidel, B. S. Luk'yanchuk, and B. N. Chichkov, Optical response features of Silicon nanoparticle arrays, *Phys. Rev. B* **82**, 045404 (2010).
- [63] R. Paniagua-Domínguez, Y. F. Yu, A. E. Miroshnichenko, L. A. Krivitsky, Y. H. Fu, V. Valuckas, L. Gonzaga, Y. T. Toh, A. Y. S. Kay, B. Luk'yanchuk, and A. I. Kuznetsov, Generalized Brewster effect in dielectric metasurfaces, *Nat. Commun.* **7**, 10362 (2016).
- [64] T. Lepetit and B. Kanté, Controlling multipolar radiation with symmetries for electromagnetic bound states in the continuum, *Phys. Rev. B* **90**, 241103(R) (2014).
- [65] A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, M. L. Brongersma, Y. S. Kivshar, and B. Luk'yanchuk, Optically resonant dielectric nanostructures, *Science* **354**, aag2472 (2016).
- [66] M. Panmai, J. Xiang, Z. Sun, Y. Peng, H. Liu, H. Liu, Q. Dai, S. Tie, and S. Lan, All-silicon-based nano-antennas for wavelength and polarization demultiplexing, *Opt. Express* **26**, 12344 (2018).
- [67] K. Baryshnikova, D. Filonov, C. Simovski, A. Evlyukhin, A. Kadochkin, E. Nenasheva, P. Ginzburg, and A. S. Shalin, Giant magnetoelectric field separation via anapole-type states in high-index dielectric structures, *Phys. Rev. B* **98**, 165419 (2018).
- [68] P. C. Wu, C. Y. Liao, V. Savinov, T. L. Chung, W. Chen, Y.-W. Huang, P. R. Wu, Y.-H. Chen, A.-Q. Liu, N. Zheludev, and D. P. Tsai, Optical anapole metamaterial, *ACS Nano* **12**, 1920 (2018).
- [69] W. Hsu, Novel trapping and scattering of light in resonant nanophotonic structures, Doctoral dissertation, Harvard University, Graduate School of Arts & Sciences, Ph.D. thesis, 2015.

- [70] A. V. Poshakinskiy and A. N. Poddubny, Optomechanical Kerker Effect, *Phys. Rev. X* **9**, 011008 (2019).
- [71] H. K. Shamkhi, K. V. Baryshnikova, A. Sayanskiy, P. Kapitanova, P. D. Terekhov, P. Belov, A. Karabchevsky, A. B. Evlyukhin, Y. Kivshar, and A. S. Shalin, Transverse Scattering and Generalized Kerker Effects in All-Dielectric Mie-Resonant Metaoptics, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 193905 (2019).
- [72] W. Liu and Y. S. Kivshar, Generalized kerker effects in nanophotonics and meta-optics (invited), *Opt. Express* **26**, 13085 (2018).
- [73] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983), pp. 83–84.
- [74] K. Frizyuk, I. Volkovskaya, D. Smirnova, A. Poddubny, and M. Petrov, Second-harmonic generation in mie-resonant dielectric nanoparticles made of noncentrosymmetric materials, *Phys. Rev. B* **99**, 075425 (2019).
- [75] J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory* (Wiley - Interscience, A John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007), pp. 392–423.
- [76] H. M. Doleman, F. Monticone, W. den Hollander, A. Alù, and A. F. Koenderink, Experimental observation of a polarization vortex at an optical bound state in the continuum, *Nat. Photon.* **12**, 397 (2018).
- [77] W. Hergert and M. Dane, Group theoretical investigations of photonic band structures, *Phys. Status Solidi A* **197**, 620 (2003).
- [78] K. Ohtaka and Y. Tanabe, Photonic band using vector spherical waves. I. Various properties of Bloch electric fields and heavy photons, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2265 (1996).
- [79] K. Ohtaka and Y. Tanabe, Photonic bands using vector spherical waves. III. Group-theoretical treatment, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2670 (1996).
- [80] K. Sakoda, *Optical Properties of Photonic Crystals*, Springer Series in Optical Sciences Vol. 80 (Springer, New York, 2001).
- [81] S. Hayami, M. Yatsushiro, Y. Yanagi, and H. Kusunose, Classification of atomic-scale multipoles under crystallographic point groups and application to linear response tensors, *Phys. Rev. B* **98**, 165110 (2018).
- [82] A. Gelessus, W. Thiel, and W. Weber, Multipoles and symmetry, *J. Chem. Educ.* **72**, 505 (1995).
- [83] V. M. Agranovich and V. Ginzburg, *Crystal Optics with Spatial Dispersion, and Excitons*, Springer Series in Solid-State Science, Vol. 42 (Springer, New York, 2013).
- [84] E. Ivchenko and G. Pikus, Crystal symmetry, in *Superlattices and Other Heterostructures*, Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 110 (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [85] Point group symmetry, <https://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/index.html>.
- [86] Character tables for point groups used in chemistry, http://gernot-katzers-spice-pages.com/character_tables/index.html.
- [87] Z. Huayong and H. Yiping, Addition theorem for the spherical vector wave functions and its application to the beam shape coefficients, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 255 (2008).
- [88] G. Aubert, An alternative to Wigner d-matrices for rotating real spherical harmonics, *AIP Advances* **3**, 062121 (2013).
- [89] Q. Yang, S. Kruk, Y. K. Srivastava, K. Koshelev, R. Singh, J. Han, Y. Kivshar, and I. Shadrivov, Dielectric membrane Mie-resonant metasurfaces, in Conference on Lasers and Electro-Optics, *OSA Technical Digest* (Optical Society of America, 2019), paper SW3F.5.
- [90] K. Koshelev, S. Lepeshov, M. Liu, A. Bogdanov, and Y. Kivshar, Asymmetric Metasurfaces with High- q Resonances Governed by Bound States in the Continuum, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 193903 (2018).
- [91] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, 2nd ed. (Princeton University, Princeton, NJ, 2008).
- [92] C. T. Tai and C. Yeh, *Dyadic Green's Functions in Electromagnetic Theory*, *IEEE Antennas and Propagation Group Newsletter*, 2nd ed. (IEEE, New York, 1994).
- [93] L.-W. Li, P.-S. Kooi, M.-S. Leong, and T.-S. Yee, Electromagnetic dyadic Green's function in spherically multilayered media, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **42**, 2302 (1994).
- [94] R. Alaei, C. Rockstuhl, and I. Fernandez-Corbaton, Exact multipolar decompositions with applications in nanophotonics, *Adv. Opt. Mater.* **7**, 1800783 (2019).
- [95] R. C. Wittmann, Spherical wave operators and the translation formulas, *IEEE Trans. Antennas Propag.* **36**, 1078 (1988).
- [96] B. Stout, Spherical harmonic lattice sums for gratings, in *Gratings: Theory and Numeric Applications*, edited by E. Popov (Universite d'Aix-Marseille, Marseille, France, 2012), Vol. 6.

Second-harmonic generation in Mie-resonant dielectric nanoparticles made of noncentrosymmetric materials

Kristina Frizyuk,¹ Irina Volkovskaya,² Daria Smirnova,² Alexander Poddubny,^{1,3} and Mihail Petrov¹

¹*ITMO University, St. Petersburg 197101, Russia*

²*Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod 603950, Russia*

³*Ioffe Institute, St. Petersburg 194021, Russia*



(Received 5 October 2018; revised manuscript received 30 January 2019; published 19 February 2019)

We develop a multipolar theory of second-harmonic generation (SHG) by dielectric nanoparticles made of noncentrosymmetric materials with bulk quadratic nonlinearity. We specifically analyze two regimes of optical excitation: illumination by a plane wave and single-mode excitation, when the laser pump drives the magnetic dipole mode only. Considering two classes of nonlinear crystalline solids (dielectric perovskite material and III-V semiconductor), we apply a symmetry approach to derive selection rules for the multipolar composition of the nonlinear radiation. The developed description can be used for design of efficient nonlinear optical nanoantennas with reconfigurable radiation characteristics.

DOI: [10.1103/PhysRevB.99.075425](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.075425)

I. INTRODUCTION

The resonant response is one of the main routes to increase the efficiency of nonlinear signal generation at the subwavelength scales in the absence of phase matching effects. That is why optical nonlinearity at the nanoscale is usually associated with the enhancement of electric fields in plasmonic nanostructures due to geometric plasmon resonances [1,2]. Despite the significant progress in this area [3], there exist fundamental drawbacks that limit the efficiency of nonlinear generation with metallic structures. Besides the evident problem of high ohmic losses, typical metals have cubic lattice with inversion symmetry which restricts second-order nonlinear effects, such as the second-harmonic generation (SHG) [4]. It can be observed only due to the surface effects or the field gradients in the bulk of nanoparticles [3,5], which are relatively weak. Recently, a novel nanophotonic platform based on high-index dielectric nanoparticles has emerged [6]. All-dielectric nanostructures are free from high ohmic losses and offer a wide variety of dielectric and semiconductor materials including those with nonzero bulk second order susceptibility tensor. Excitation of Mie resonances in such nanoparticles provides novel opportunities for nonlinear optics [7,8] and allows one to achieve record-high nonlinear conversion efficiencies at the nanoscale [9–15].

Despite the intense experimental studies of the SHG effects in Mie-resonant nanostructures, a comprehensive theory of the SHG emission from nanoparticles with nonzero bulk nonlinearity tensor $\hat{\chi}^{(2)}$ has not been proposed yet. The important works related to the SHG generation were focused on the surface and bulk effects in nanoparticles with centrosymmetric crystalline lattice: in noble metal nanoparticles [16–18] including the shape effects [19], and in Mie-resonant silicon nanoparticles [20,21]. In this work, we theoretically study the SHG by individual spherical high-index dielectric nanoparticles made of noncentrosymmetric materials (aluminum gallium arsenide AlGaAs and barium titanate BaTiO₃), which

possess a large bulk quadratic susceptibility. These materials are actively employed for nonlinear all-dielectric nanophotonics [9,11,22–24]. We systematically describe the SHG in nanoparticles and mechanisms of its resonant enhancement, depending on the symmetry of the crystalline structure and polarization of the incident light. We employ methods of multipolar electrodynamics providing a transparent interpretation for the measurable far-field characteristics, such as radiation efficiency and radiation patterns [7,21,25].

Using analytical techniques, we demonstrate the ability to manipulate the nonlinear radiation of a spherical nanoparticle by varying illumination properties. By means of symmetry analysis of the SHG process we obtain the selection rules for the nonlinear generation, and identify which channels of multipole composition are active in SHG. These rules previously were known only for nanoparticles of a spherical [16] and arbitrary shape [19] made of centrosymmetric materials. The knowledge of these basic mechanisms of nonlinear generation in a single spherical nanoparticle can be extended in application to complex nonlinear structures, such as nanoparticle oligomers [26,27] or nanoparticle arrays in metasurfaces [8].

The paper is organized as follows: In Sec. II we discuss the problem of nonlinear light scattering of a plane wave by a dielectric nanoparticle made of BaTiO₃ or AlGaAs materials. Applying Green's function approach, we calculate the efficiency of SHG and multipolar content of the second-harmonic (SH) field. We also consider the particular case of SHG through excitation of a single magnetic dipole mode. We discuss how the intensity and the far-field properties of the SH field vary while direction of the excited dipole moment changes relatively to the crystalline structure of material. By explicit calculations we show how the mode content of SH field varies. In Sec. III we derive selection rules which govern the channels of mode coupling at fundamental and SH wavelengths based on the symmetry of vector spherical harmonics and the crystalline structure. In Sec. IV we apply the formulated selection rules to explain the results obtained

in Sec. II and build the complete table of possible generated multipoles for SHG process driven by dipole modes.

II. SECOND-HARMONIC GENERATION FORMALISM

A. Green's function approach. Plane-wave excitation

We consider a spherical dielectric particle of the radius a characterized by a frequency-dependent dielectric permittivity $\varepsilon_2(\omega)$, embedded in a homogeneous host medium with $\varepsilon_1 = 1$. The nanoparticle is made of the material with a noncentrosymmetric crystalline structure, and its nonlinear electromagnetic properties are captured by the quadratic susceptibility tensor $\hat{\chi}^{(2)}$. While for AlGaAs the linear susceptibility tensor $\varepsilon_2(\omega)$ is isotropic, for BaTiO₃ this tensor inherits the uniaxial crystal structure of the material. In this case, the anisotropy of the SHG tensor and of the linear permittivity tensor are not two independent phenomena and have a common microscopic origin [28]. However the anisotropy is rather weak in the case of BaTiO₃; it dramatically increases the complexity of the problem comparing to isotropic linear scattering. Hence, from now on we use the approximation of isotropic linear susceptibility tensor. The effect of anisotropy on the selection rules will be discussed in more details at the end of the paper in Sec. IV.

The problem of linear light scattering by a sphere is solved using the multipolar expansion following the Mie theory [29,30]. In our work we consider time dependence of the fields in the form $e^{-i\omega t}$. For the illumination by the x -polarized plane wave $E_0 e_x e^{ik_1 z}$ incident along the z direction, the field inside the spherical nanoparticle ($r < a$) is expanded in vector spherical harmonics as follows:

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [c_n \mathbf{M}_{on}^{(1)}(k_2(\omega), \mathbf{r}) - id_n \mathbf{N}_{en}^{(1)}(k_2(\omega), \mathbf{r})], \quad (1)$$

where the wave numbers $k_1(\omega) = \omega\sqrt{\varepsilon_1}/c$, $k_2(\omega) = \omega\sqrt{\varepsilon_2(\omega)}/c$. Magnetic \mathbf{M}_{on} and electric \mathbf{N}_{en} spherical harmonics with the total angular momentum n and the momentum projection ± 1 , the indexes e, o describing their parity with respect to the reflection along y axis (or $\varphi \rightarrow -\varphi$ transformation), and the coefficients c_n, d_n are given in Appendix A; the superscript (1) is used to define spherical Bessel functions.

The induced nonlinear polarization at the second-harmonic frequency is defined by the second-order polarizability tensor:

$$P_\alpha^{2\omega}(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} E_\beta^\omega(\mathbf{r}) E_\gamma^\omega(\mathbf{r}), \quad (2)$$

where E_α^ω are the Cartesian components of the fundamental field inside the nanoparticle. We take into account only the bulk nonlinear response leaving outside the consideration potential surface sources of SHG. The SH field outside the particle at $r > a$ can be found using dyadic Green's function $\hat{\mathbf{G}}$ of a sphere:

$$\mathbf{E}^{2\omega}(\mathbf{r}) = (2\omega)^2 \mu_0 \int_V dV' \hat{\mathbf{G}}(2\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{P}^{2\omega}(\mathbf{r}'), \quad (3)$$

satisfying the following equation $\text{rot rot } \hat{\mathbf{G}}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = (\frac{\omega}{c})^2 \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \hat{\mathbf{G}}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') + \hat{\mathbf{1}}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, where $\hat{\mathbf{1}}$ is the unit dyadic, $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_2(\omega)$ for $r < a$, and $\varepsilon(\mathbf{r}) = 1$ for $r > a$.

The explicit multipole decomposition of the Green function is given in Ref. [31] and also in Appendix A. Substituting the expansion of the Green function in the form of the spherical waves into Eqs. (2) and (3) we obtain the multipolar decomposition of the second harmonic field

$$\mathbf{E}^{2\omega}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n \sum_{W=M,N} E_0 (D_{Wemn} \mathbf{W}_{emn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}] + D_{Womn} \mathbf{W}_{omn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}]). \quad (4)$$

Here, the denotation $W = M, N$ distinguishes between electric and magnetic harmonics; the superscript (3) is used to define spherical Hankel functions of the first kind. The expansion coefficients D_{Wemn} are readily evaluated as a sum of overlap integrals between the two vector spherical harmonics at the ω frequency and one harmonic at the 2ω frequency, weighted by the $\hat{\chi}^{(2)}$ tensor:

$$D_{Wemn} \sim \int_V \mathbf{W}_{emn}^{(1)}[k_2(2\omega), \mathbf{r}] \hat{\chi}^{(2)} \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) dV. \quad (5)$$

The explicit form of these coefficients is given in Appendix A.

Finally, the second-harmonic conversion efficiency σ_{SH} , defined as the ratio of the total SH radiated power \mathcal{P}_{SH} to the energy flux of the fundamental wave I_0 through the geometrical cross section πa^2 of the particle, can be expressed through the coefficients D_{Wemn} as follows [32]:

$$\begin{aligned} \sigma_{SH} &= \frac{\mathcal{P}_{SH}}{\pi a^2 I_0} \\ &= \frac{2\pi}{\pi a^2 [k_1(2\omega)]^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{W=M,N} \frac{n(n+1)}{(2n+1)} \\ &\quad \times \left[\sum_{m=1}^n \frac{(n+m)!}{(n-m)!} (|D_{Wemn}|^2 + |D_{Womn}|^2) + 2|D_{Woen}|^2 \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Using Eq. (6), we calculate the conversion efficiency σ_{SH} for BaTiO₃ and AlGaAs particles of subwavelength sizes under the plane-wave excitation. In this section, we assume that the main axes of crystalline lattice are oriented along the coordinate system: $[100] \parallel \mathbf{e}_x$, $[010] \parallel \mathbf{e}_y$, $[001] \parallel \mathbf{e}_z$ (see Fig. 1). In Sec. IV we will discuss other crystalline orientations. In the chosen coordinate system the second-order polarization of the BaTiO₃ crystal has the following form:

$$\begin{pmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_x^\omega E_x^\omega \\ E_y^\omega E_y^\omega \\ E_z^\omega E_z^\omega \\ 2E_y^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_y^\omega \end{pmatrix}, \quad (7)$$

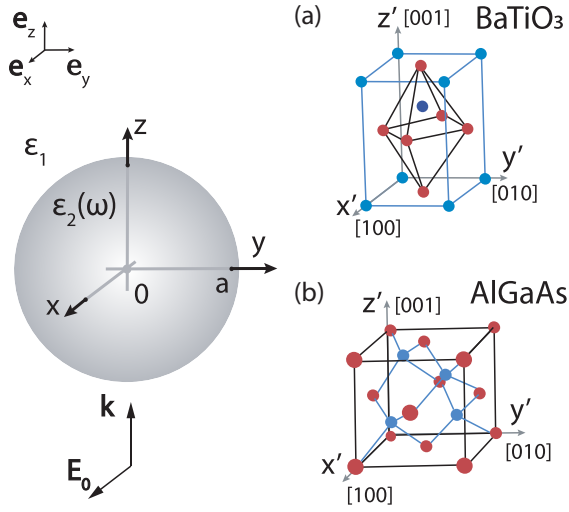


FIG. 1. Geometry of the considered problem. The crystalline lattice structure of materials under the consideration, BaTiO₃ (a) and AlGaAs (b), is also shown in figure. The orientation of crystalline lattice is with respect to the coordinate system fixed throughout the paper if else is not specified.

where $\chi_{zzz} = d_{33} = 6.8$ pm/V, $\chi_{zxx} = \chi_{zyy} = d_{31} = 15.7$ pm/V, $\chi_{xxz} = \chi_{yyz} = d_{15} = 17$ pm/V [33]. In the principal axis system of the AlGaAs crystal, the tensor of the second-order nonlinear susceptibility contains only off-diagonal elements $\chi_{ijk}^{(2)} \equiv \chi^{(2)} = 100$ pm/V being nonzero if any of two indices i, j, k do not coincide:

$$\begin{pmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{pmatrix} = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} \begin{pmatrix} E_y^\omega E_z^\omega \\ E_x^\omega E_z^\omega \\ E_x^\omega E_y^\omega \end{pmatrix}. \quad (8)$$

The fundamental wavelengths are fixed for BaTiO₃ and AlGaAs to 1050 nm and 1550 nm, respectively. These values were chosen in accordance with the typical experimental frequencies used for observation of SHG from these materials and correspond to the Yb⁺³ laser (1050 nm) [23] or the Er⁺³ doped fiber laser (1550 nm) [9]. Since AlGaAs has a higher refractive index (~ 3.5) compared to BaTiO₃ (~ 2.4), the particle sizes are within the same range.

The calculated dependences of SHG on the nanoparticle radius are shown in Figs. 2(a) and 3(a) demonstrating pronounced resonant structure. In order to distinguish between different multipolar resonances, we have separately calculated the contribution from each multipolar channel in Eq. (6) [see the colored curves in Fig. 2(a) and Fig. 3(a)]. The contributions of the harmonics with the same total angular momentum n and different momentum projections m are combined together. Identification of the harmonics with particular momentum projection contributing to the SH emission will be discussed in detail in Sec. IV (see Tables III, IV, V). We also support the SH spectra with the plot of the linear scattering spectra of a plane wave at the fundamental and SH wavelengths in Figs. 2 and 3(b), clearly showing individual Mie resonances.

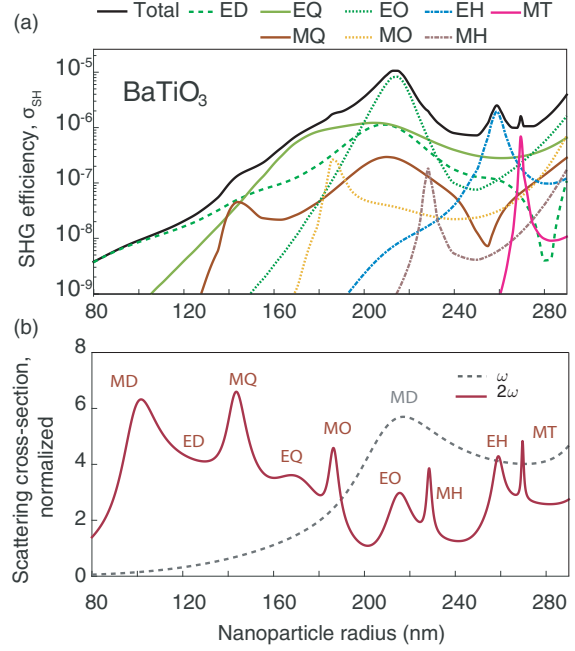


FIG. 2. Second harmonic generation spectra for BaTiO₃ calculated at the normal incidence, according to Fig. 1. Incident wave wavelength is 1050 nm. (a) Solid black line shows the total SH intensity, normalized to the incident power $I_0 = 10^{13}$ W/m² and the geometric cross section πa^2 . Colored lines show different multipole contributions to the second harmonic field. (b) Scattering cross section, normalized to the geometric cross section for the two wavelengths: 1050 nm (dashed line) and 525 nm (solid line), to show the positions of the multipole resonances. E/MD—electric/magnetic dipole, Q—quadrupole, O—octupole, H—hexadecapole, T—triacontadipole.

One can see that the peaks at the SH wavelength are modulated with the broad resonance at the fundamental wavelength, which is clearly seen by comparing the panels (a) and (b) in Fig. 2 and Fig. 3. As a result, the SHG efficiency increases by several orders of magnitude when approaching the magnetic dipole (MD) resonance at the fundamental wavelength [34,35]. The dramatic enhancement is observed when the double-resonance condition is fulfilled [36–38] for instance at electrical octupole (EO) resonance [see Figs. 2 and 3(a)]. Results of our analytical calculations are confirmed by full-wave numerical modeling performed with the finite-element solver COMSOL Multiphysics, following the procedure applied in Refs. [9,21,22,25]. The multipolar amplitude coefficients are then numerically retrieved and reproduce Figs. 2 and 3.

The magnitude of the SH conversion efficiency is intensity-dependent $\sigma_{SH} \sim I_0$, as it describes the two-photon process. Specifically, for a given intensity of the incident wave of $I_0 = 1$ GW/cm² the conversion efficiency reaches the value of 10^{-5} for BaTiO₃ nanoparticle and 5×10^{-4} for AlGaAs nanoparticles in the same radius range of around 200 nm. These values are about one order of magnitude higher than the experimental values measured for nanodisks in similar experimental conditions [9,12]. This discrepancy can be related to

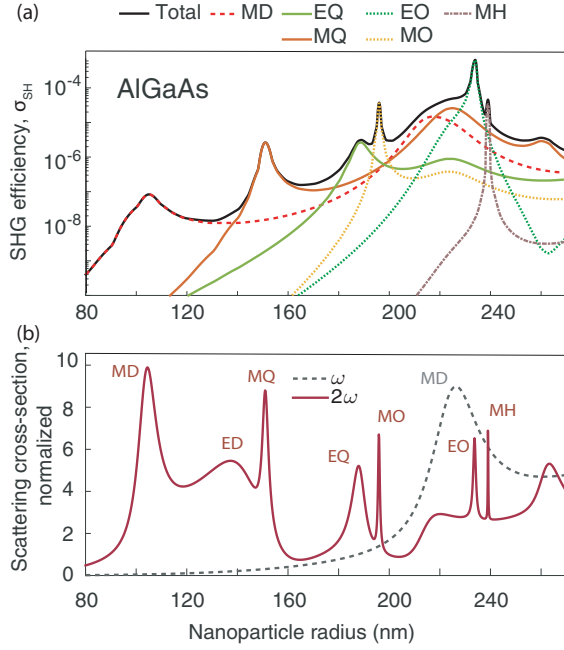


FIG. 3. Second harmonic generation spectra for AlGaAs at the normal incidence, according to Fig. 1. Incident wavelength is 1550 nm. (a) Solid black line shows the total SH intensity, normalized to the incident power $I_0 = 10^{13}$ W/m² and the geometric cross section πa^2 . Colored lines are multipoles contributions into the SH intensity. (b) Scattering cross section, normalized to the geometric cross section for the two wavelengths: 1550 nm (dashed line) and 775 nm (solid line), to show the positions of multipole resonances. E/MD—electric/magnetic dipole, Q—quadrupole, O—octupole, H—hexadecapole, T—triacontadipole.

the lower SHG efficiency from disk resonators studied in the experiments due to the substrate effects and the uncertainty of retrieving of the efficiency value from experimental data.

Another important feature is the particular multipolar content of the SH field. For instance one can notice that the MD is absent in the SH field generated in the BaTiO₃ nanoparticle, and no electric dipole (ED) field is generated in the AlGaAs nanoparticle. This cancellation is dictated by the symmetry of the $\hat{\chi}^{(2)}$ tensor and direction and polarization of the fundamental wave. It will be further illustrated in Sec. II B, studied in detail from the symmetry point of view in Sec. III, and discussed in Sec. IV.

B. Single-mode approximation

Here, we specifically focus on the SHG driven by the MD mode only. In the vicinity of pronounced resonances, the field distribution inside the particle excited by the fundamental wave can be approximated by the corresponding eigenmode [21,25]. Selective and enhanced coupling to specific multipole modes can be facilitated by the beam engineering [39,40]. If the refractive index is high enough, $k_1(\omega)a\sqrt{\varepsilon_2(\omega)} \sim \pi$, the fundamental MD resonance dominates in the fundamental

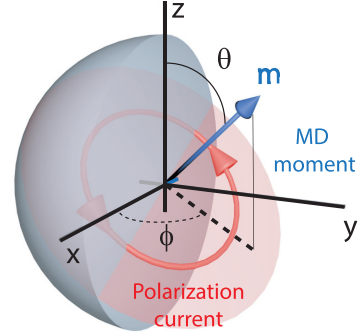


FIG. 4. The geometry of the magnetic dipole mode excitation in the nanoparticle and corresponding angles of dipole moment rotation.

field in a particular spectral region (around 220 nm radius for the fundamental wavelengths in Fig. 2 and Fig. 3). The case of SHG driven by MD excitation represents an instructive example for understanding the multipolar nature of the generated electromagnetic fields in Mie-resonant dielectric nanoparticles.

We employ a single-mode approximation and assume that the field inside the AlGaAs nanoparticle at $r < a$ is given by a MD mode profile with the y -aligned magnetic moment:

$$\mathbf{E}_M^\omega(\mathbf{r}) = E_0 \frac{3ic_1}{2} \mathbf{M}_{o11}^{(1)}(k_2(\omega), \mathbf{r}). \quad (9)$$

This geometry corresponds to $\mathbf{m} \parallel \mathbf{e}_y$ or $\theta = \pi/2$, $\varphi = \pi/2$ in Fig. 4. Integration of the trigonometric functions in Eq. (5) over the angles shows that within the framework of single-mode MD approximation (9) and crystalline axes of material oriented according to Fig. 1, the multipolar composition features electric octupole and magnetic quadrupole for the AlGaAs nanoparticle, allowing us to write down the expression for the field:

$$\mathbf{E}^{2\omega}(r > a) = E_0 [D_{N_{o23}} \mathbf{N}_{o23}^{(3)}(k_1(2\omega), \mathbf{r}) + D_{M_{e02}} \mathbf{M}_{e02}^{(3)}(k_1(2\omega), \mathbf{r}) + D_{M_{e22}} \mathbf{M}_{e22}^{(3)}(k_1(2\omega), \mathbf{r})]. \quad (10)$$

The multipolar amplitudes $D_{N_{o23}}$, $D_{M_{e02}}$, and $D_{M_{e22}}$ can be also conveniently found using the *Lorentz lemma* following the procedure described in Ref. [21], being alternative to the Green's function integration in Sec. II A. This allows us to write the expression for D amplitudes through transmission coefficient $t_n^{E,M}(a)$ (see Ref. [21]) of the incident spherical wave irradiating the particle. After some algebra, we obtain compact analytical expressions for the multipolar coefficients:

$$\begin{aligned} D_{M_{e02}} &= \frac{-36i\sqrt{30}\pi\chi^{(2)}t_2^M(k_2a)}{5\varepsilon_2(\omega)^{3/2}} I_2 E_0 c_1 (k_2 a)^2 O_{02}, \\ D_{M_{e22}} &= \frac{18i\sqrt{20}\pi\chi^{(2)}t_2^M(k_2a)}{5\varepsilon_2(\omega)^{3/2}} I_2 E_0 c_1 (k_2 a)^2 O_{22}, \\ D_{N_{o23}} &= \frac{72\sqrt{70}\pi\chi^{(2)}t_5^E(k_2a)}{35\varepsilon_2(\omega)\varepsilon_2(2\omega)} \sqrt{\frac{\varepsilon_2(2\omega)}{\varepsilon_2(\omega)}} I_2 E_0 c_1 (k_2 a)^2 O_{23}, \end{aligned} \quad (11)$$

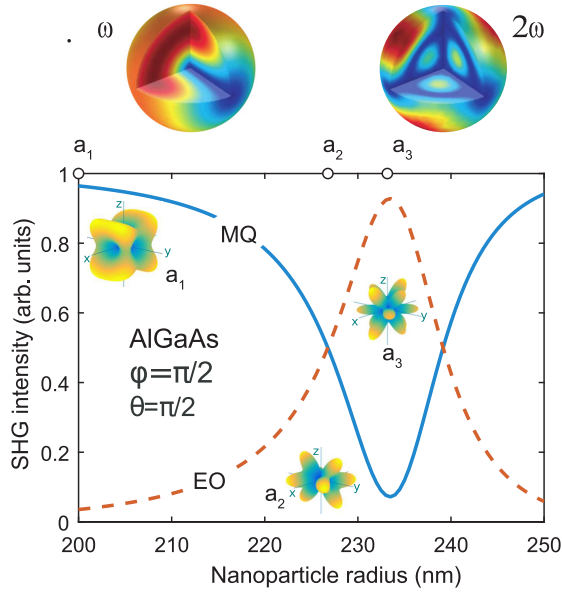


FIG. 5. SHG conversion efficiency decomposed into relative magnetic quadrupolar (blue solid line) and electric octupolar (red dashed line) contributions in the AlGaAs nanoparticles at the pump wavelength of 1550 nm. Insets show the far-field SH radiation patterns at $a_1 = 200$ nm, $a_2 = 227$ nm, $a_3 = 234$ nm. The top figure shows the field distribution inside the nanoparticle of radius $a_2 = 227$ nm at the fundamental and SH frequencies.

where

$$I_2(k_2 a) = \int_0^{k_2 a} j_1^2(x) j_2 \left(2 \sqrt{\frac{\varepsilon_2(2\omega)}{\varepsilon_2(\omega)}} x \right) x^2 dx,$$

$$O_{mn} = \frac{1}{\sqrt{n(n+1)}} \sqrt{\frac{(2n+1)(n-m)!}{4\pi(n+m)!}}.$$

The relative contribution of different multipoles varies when the SH wavelength is tuned to corresponding Mie resonances. This immediately follows from the expressions for multipolar amplitudes Eq. (11). In Fig. 5 we trace this behavior by plotting the dependence of the SH intensity on nanoparticle size. When the radius is increased, the contribution of EO mode starts to dominate over the magnetic quadrupole (MQ) changing the far-field radiation pattern from axially symmetric for smaller particles to the multilobed pattern near the EO resonance at $a = 234$ nm. The field distribution inside the nanoparticle (see insets in Figs. 5–7) was obtained with the help of COMSOL Multiphysics package. The radiation patterns (see insets in Figs. 5–8), showing the distribution of the generated SH intensity in the far field, were plotted with the use of the formula Eq. (4) and were verified numerically by full-wave calculations in COMSOL.

Rotation of the pump magnetic dipole in the xy plane ($\theta = \pi/2$ in Fig. 4) enables the generation of the ED mode in AlGaAs nanoparticle, which is also illustrated in Table I. The presence of the specific modes in the SH spectrum will

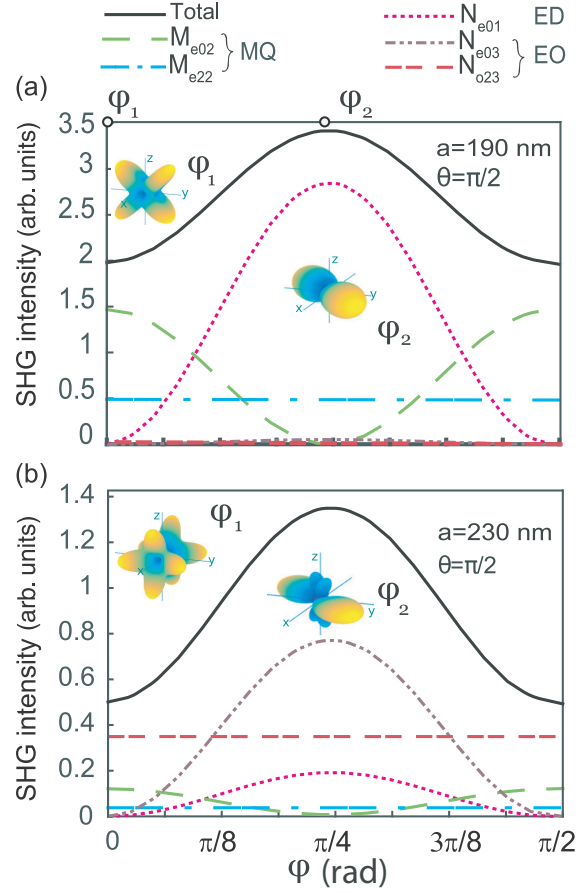


FIG. 6. Dependence of the SH intensity and generated multipoles on the pump magnetic dipole rotation by angle φ in the xy plane ($\theta = \pi/2$) in AlGaAs particles of two radii $a = 190$ nm (a), 230 nm (b) at the pump wavelength 1550 nm. Insets show the SH radiation patterns at $\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 = \pi/4$.

be discussed in detail in Sec. IV based on symmetry reasons. For the smaller nanoparticle of $a = 190$ nm [Fig. 6(a)], being remote from the EO-resonant size, the EO contribution in the SH field is negligible. At $\varphi = 0$ or $\pi/2$, the SH radiation is dominated by the magnetic quadrupole. If the pump magnetic dipole is rotated by $\varphi = \pi/4$, the ED relative contribution exceeds MQ and the radiation pattern significantly changes. For the larger nanoparticle of $a = 230$ nm [Fig. 6(b)], the EO term dominates in the SH emission.

The results of analogous calculations for BaTiO₃ particle are summarized in Fig. 7. Here, two different orientations of the magnetic dipole ($\varphi = \pi/2$, $\theta = 0$ and $\varphi = \pi/2$, $\theta = \pi/2$) are shown and the resonant switching between dipolar, quadrupolar, and octupolar modes is observed.

In Fig. 8 we illustrate the effect of the MD rotation in the yz plane ($\varphi = \pi/2$) for the BaTiO₃ particle of radius $a = 140$ nm, corresponding to the MQ peak in Fig. 3(b). Rotation of MD in the xy plane will not give any changes due to symmetry

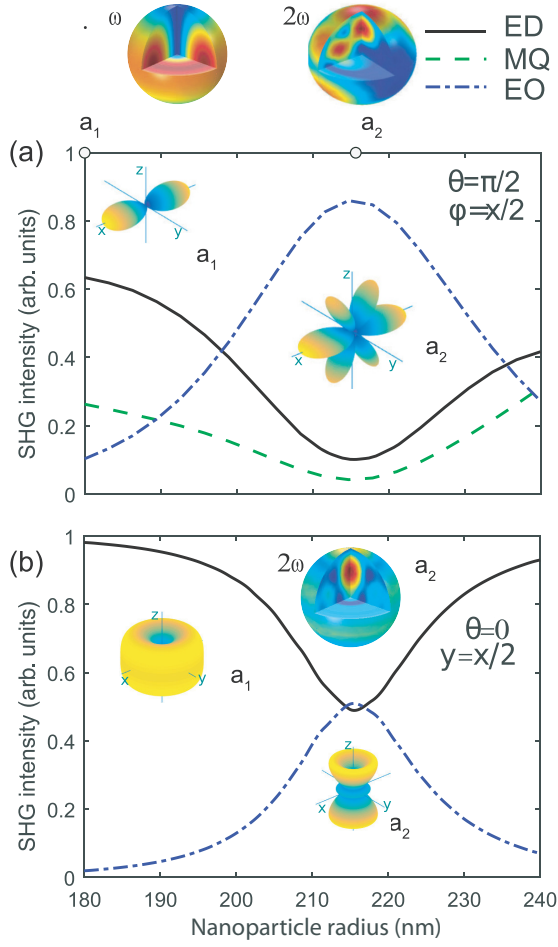


FIG. 7. Dependence of the SH intensity in BaTiO₃ particles on the nanoparticle radius decomposed into relative electric dipolar (ED), magnetic quadrupolar (MQ), electric octupolar (EO) contributions at the pump magnetic dipole wavelength of 1050 nm for $\varphi = \pi/2$, $\theta = \pi/2$ (a), and $\theta = 0$ (b). The insets show far field patterns of SH radiation for nanoparticle sizes $a_1 = 180$ nm and $a_2 = 214$ nm. The field distributions inside a nanoparticle are shown for the fundamental and SH wavelengths for nanoparticle radius a_2 .

of BaTiO₃ lattice with respect to this rotation. At $\theta = 0$ the induced nonlinear source does not contain a MQ component, and, thus, weak SHG is determined by the nonresonant ED. When the angle θ is increased, the total SHG intensity grows and the leading contribution to the SH radiation originates from the resonant MQ.

III. SYMMETRY ANALYSIS FOR THE SECOND-HARMONIC GENERATION

In this section, we analyze the possibility of SHG through different multipole channels which is determined by the particular symmetry of modes at the fundamental and SH

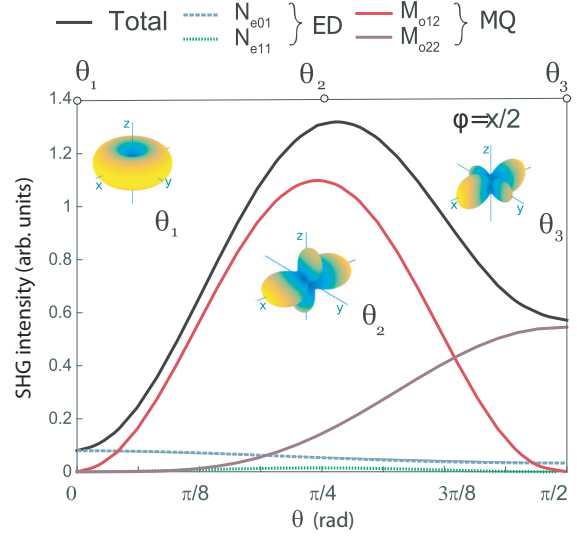


FIG. 8. Dependence of the SH intensity and generated multipoles on the pump magnetic dipole rotation by angle θ in the yz plane ($\varphi = \pi/2$) in BaTiO₃ particle of radius $a = 140$ nm. Insets show SH radiation patterns at $\theta_1 = 0$, $\theta_2 = \pi/4$, $\theta_3 = \pi/2$.

frequencies. The integrals over the nanoparticle volume

$$I_{\mu n, \mu' n' \rightarrow \mu'' n''} = \int_{r < a} dV \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} W_{\alpha, \mu n}^{(1)}(\mathbf{r}) W_{\beta, \mu' n'}^{(1)}(\mathbf{r}) W_{\gamma, \mu'' n''}^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (12)$$

determine the contributions of the multipoles $\mu' n'$, μn to the SHG expansion coefficients $D_{W_i^{(2)mn}}$ in Eq. (5). Here, the indices μ, μ', μ'' stand for the parity e, o and the projection m of vector spherical harmonics $\mathbf{W}_{\mu mn}^{(1)}(\mathbf{r})$. For each particular value of indices such integrals can be readily calculated analytically, and a large number of them turn out to be zero. Our goal is to reveal the general origin of these cancellations. All our considerations are based on the following general theorem [41,42]. Let $\psi_i^{(\alpha)}$ be one of the basis functions of an irreducible (nonunit) representation α of a system's symmetry group. Then the integral of this function over the configuration space of the physical system vanishes identically: $\int \psi_i^{(\alpha)} dq = 0$. In order for the integral to be nonzero, the integrand must contain a term that is invariant when any of the symmetry operations of the group are applied, otherwise the integral vanishes.

TABLE I. Single-mode excitation. Generated nonlinear multipoles in AlGaAs nanoparticle for two orientations of the pump MD moment under the rotation in the xy plane ($\theta = \pi/2$). The shaded region coincides with the shaded region in Table V.

pump MD	SHG
$\varphi = \pi/2$ (m_y)	MQ, EO $M_{e02}, M_{e22}, N_{o23}$
$\varphi = \pi/4$ ($m_x = m_y$)	ED, MQ, EO $N_{e01}, M_{e22}, N_{e03}, N_{o23}$

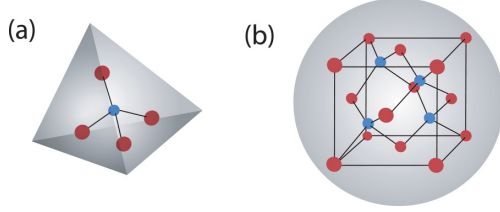


FIG. 9. Schematic illustration of (a) an atomic cluster with T_d symmetry and (b) a spherical nanoparticle made of material with T_d crystalline symmetry. Cation and anion atoms are shown by blue and red color, respectively.

In the considered case, the cancellations stem from both (i) the microscopic crystalline symmetry of the material and (ii) from the macroscopic spherical symmetry of the nanoparticle as a whole. In order to illustrate this distinction, we show in Fig. 9(a) a tetrahedral nanoparticle cut from a material with T_d point group symmetry, e.g., AlGaAs, and in Fig. 9(b) the spherical nanoparticle made of the crystal with T_d point group symmetry. Then, since a tetrahedron has the same T_d symmetry, all the allowed transitions will be defined by the crystalline symmetry only. However, spherical symmetry of the nanoparticle in Fig. 9(b) imposes additional restrictions on the second harmonic generation, absent in a tetrahedron. The restrictions are provided by a certain parity of sphere eigenmodes with respect to the symmetry transformations of a sphere. Hence, we can make use of selection rules based on spatial parity of eigenmodes. As such, most of the cancellations of the integrals Eq. (12) stem from simple spherical symmetry considerations, discussed in the following Sec. III A. The rest of the relevant cancellations can be explained as inherited from the crystal point group symmetry and will be considered in Sec. III B.

We note that in our consideration we neglect the roughness of the spherical particle surface imposed by the crystalline structure as we assume nanoparticle containing large enough number of atoms. The possible nonlocal corrections to the linear dielectric response of the nanoparticle, arising from the spatial dispersion of the permittivity, and sensitive to the difference between tetrahedral and spherical symmetry [43], are also neglected here, and the particle is described by the local isotropic permittivity tensor.

A. Restrictions imposed by the spherical symmetry

The symmetry analysis of the integrals Eq. (12) becomes more straightforward when the spherical harmonics \mathbf{W} are presented in a vector form. To this end we use the following relationship between the Cartesian basis vectors and the electric dipole harmonics in the limit $k \rightarrow 0$: $N_{e11}^{(1)}(0, \mathbf{r}) \equiv N_x \propto e_x$, $N_{o11}^{(1)}(0, \mathbf{r}) \equiv N_y \propto e_y$, $N_{e01}^{(1)}(0, \mathbf{r}) \equiv N_z \propto e_z$. This allows us to rewrite the integral Eq. (12) as

$$I_{\mu n, \mu' n' \rightarrow \mu'' n''} \propto \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} \int_{r < a} dV [N_\alpha \cdot \mathbf{W}_{\mu n}(\mathbf{r})] \times [N_\beta \cdot \mathbf{W}_{\mu' n'}(\mathbf{r})][N_\gamma \cdot \mathbf{W}_{\mu'' n''}(\mathbf{r})]. \quad (13)$$

Let us consider the integral (13) in more detail. First of all, it contains a sum of several integrals of three scalar products of vector spherical harmonics, where each term corresponds to one of $\chi^{(2)}$ -tensor components. We are seeking for the cases when the integrand is invariant under the transformations of the $O(3)$ symmetry group. We expect the integral to be nonzero, if at least one of the integrand terms contains a function invariant under all rotations and inversion transformation. The scalar products entering Eq. (13) can be readily expanded over the scalar spherical harmonics, see Refs. [44,45] and Appendix B. Afterwards, the resulting integrals can be analyzed for different $\chi^{(2)}$ -tensor components and three general rules A, B, and C, governing whether the integrals are zero or not, can be formulated for each component separately.

Rule A: Parity under inversion and reflection in the $y = 0$ plane. The vector spherical harmonics (Appendix A) are transformed in the same way as the real scalar spherical harmonics $\psi_{\ell m}$ [46–49] under the coordinate rotations, while under inversion $\psi_{\ell m}$ and $N_{\ell m}$ acquire a sign $(-1)^\ell$ and $M_{\ell m}$ acquires a sign $(-1)^{\ell+1}$, so the parity of magnetic vector harmonics is inverse to the parity of electric and scalar harmonics. We introduce the parity indices $p_i = (-1)^\ell$ for $N_{\ell m}$, and $p_i = (-1)^{\ell+1}$ for $M_{\ell m}$ describing the behavior of spherical harmonics under the spatial inversion. Another parity index p_r describes the behavior of the harmonics under the reflection in the $y = 0$ plane, equivalent to the change of the azimuthal angle $\varphi \rightarrow -\varphi$. The functions $\psi_{\ell m}$, $N_{\ell m}$, and $M_{\ell m}$ are even with respect to such reflection, $p_r = 1$, while the functions $\psi_{\ell m}$, $N_{\ell m}$, and $M_{\ell m}$ are odd, $p_r = -1$. Thus, the inversion and reflection parity selection rules can be summarized as

$$p_i p_r p_{r'} = -1 \text{ (inversion)}, \quad (14)$$

$$p_r^{\alpha\beta\gamma} p_r p_{r'} p_{r''} = 1 \text{ (reflection)}. \quad (15)$$

The rule Eq. (14) is applied to the right-hand side of Eq. (13) as a whole. The rule Eq. (15) is applied to the individual products of different Cartesian components corresponding to each nonzero element $\chi_{\alpha\beta\gamma}$ of the nonlinear susceptibility tensor in Eq. (13). The factor $p_r^{\alpha\beta\gamma}$ in Eq. (15) is the parity of the product $x_\alpha x_\beta x_\gamma$ under the reflection, which is illustrated in Fig. 10. In the following, we will also use notation of $p_{i(r)}^0$ or $p_{i(r)}^{2\omega}$ for the parity indices corresponding to the fundamental or the SH modes.

Rule B: Conservation of the angular momentum projection. Once the scalar products in Eq. (13) are calculated, the matrix element is reduced to the overlap integral of scalar spherical harmonics. The angular momentum projection rule for the tesseral harmonics can be written as

$$\pm m^\alpha \pm m^{2\omega} \pm m^\beta \pm m'^\omega \pm m^\gamma \pm m''^\omega = 0. \quad (16)$$

The matrix element (13) can be nonzero only if there exists a combination of signs when Eq. (16) is satisfied.

Rule C: Triangle inequality for the total angular momentum. This rule can be formulated as

$$-h + |n'^\omega - n''^\omega| \leq n^{2\omega} \leq |n'^\omega + n''^\omega| + h, \quad (17)$$

where the index $h \in [0, 3]$ denotes the number of electric harmonics under the integral (12). The presence of the index h stems from the fact that the Cartesian components of vector

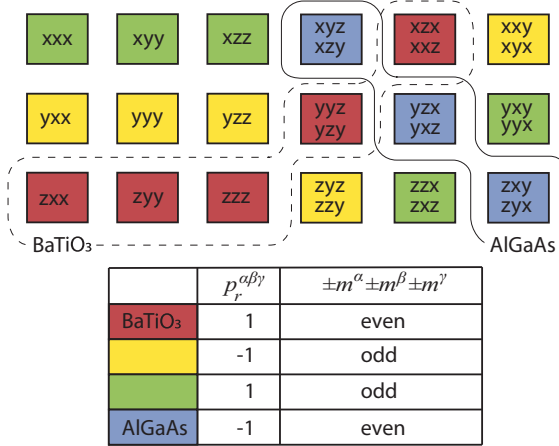


FIG. 10. Parity indices of the $\chi^{(2)}$ -tensor components. The solid and dashed lines show the nonzero tensor components for AlGaAs and BaTiO₃ correspondingly for the crystal lattice oriented according to Fig. 1.

electric harmonics with the total angular momentum n include only the scalar harmonics with the momentum $n \pm 1$, while the projections of magnetic harmonics include only the states with the same angular momentum n .

Now, let us illustrate the rules obtained above with some specific examples. We start with examining the possibility of the generation of z -polarized electric dipolar mode ($\mathbf{N}_z = \mathbf{N}_{e01}$) in a AlGaAs nanoparticle by combining the y -polarized magnetic dipolar mode ($\mathbf{M}_y = \mathbf{M}_{o11}$) and the x -polarized electric dipolar mode ($\mathbf{N}_x = \mathbf{N}_{e11}$). Here $p_i p_j p_{i'} p_{j'} = 1$, so such generation is prohibited by the first selection rule. Next, we try to replace \mathbf{N}_z by some electric quadrupolar mode, for example, \mathbf{N}_{o12} . For this mode we have $p_i p_j p_{i'} p_{j'} = -1$, $p_r^{\alpha\beta\gamma} = -1$ according to Fig. 10, and $p_r^{\alpha\beta\gamma} p_i p_j p_{i'} p_{j'} = (-1) \cdot (-1) \cdot 1 \cdot 1 = 1$. Hence, such a process is not prohibited by the first two rules. But the sum of angular momentum projections (16) for considered three multipoles is always odd, while for the tensor component it is even (Fig. 10). This means that the total sum is never zero, and such a generation process is prohibited by the second rule.

These rules above provide a large number of possible cancellations, however, some exceptions are possible due to the properties of scalar products. To get all cancellations for the specific tensor component, we either should use the rules of how three scalar products are coupled, following the algorithm given in Appendix B, or apply additional symmetry reasons, discussed below.

B. Restrictions imposed by the crystal point group symmetry

In the previous Sec. III A, we have separately considered the cancellations of the terms in Eq. (12) corresponding to the individual components of the $\chi^{(2)}$ tensor. However, some of the components $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$ are equal due to the crystal point group symmetry that can result in additional cancellations after the summation over tensor components is performed.

Such mutual cancellations are taken care of by the theory of representations of symmetry groups in a universal automatic fashion. The detailed analysis is given below.

a. Transformation of the matrix elements under symmetry operations. In order to determine the behavior of the matrix elements Eq. (12) under the application of the point symmetry group operation, we consider how vector spherical harmonics are transformed. Here, one has to take into account that the transformed harmonic is in general expressed via a sum of the harmonics with different angular momentum projections m and parity e/o , but the same polarization (M or N) and the same total angular momentum n [46–49]. The scalar products, entering the integral Eq. (13) are transformed under the symmetry operation $\mathbf{r} \rightarrow D^{(1)}\mathbf{r}$ as

$$\mathbf{N}_\alpha(D^{(1)}\mathbf{r}) \cdot \mathbf{W}_{\mu\nu}(D^{(1)}\mathbf{r}) = D_{\alpha\alpha}^{(1)} D_{\mu\mu}^{(n)} \mathbf{N}_\alpha(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{W}_{\tilde{\mu}\tilde{\nu}}(\mathbf{r}). \quad (18)$$

Here $D_{\mu\mu}^{(n)}(g)$ are the representation matrices of the symmetry operation g with momentum n for tesseral harmonics [50], in case of rotations they reduce to the combinations of the Wigner matrices. As an example we consider the case when the \mathbf{W} harmonics are the electric dipole harmonics, $\mathbf{W}_{\mu\nu} \rightarrow \mathbf{N}_\beta$, $\beta = x, y, z$ and $D^{(1)}$ is a rotation around the z axis, e.g., $D_{xx}^{(1)} = D_{yy}^{(1)} = \cos \varphi$, $D_{xy}^{(1)} = -D_{yx}^{(1)} = -\sin \varphi$, $D_{zz}^{(1)} = 1$. In this case Eq. (18) simplifies to

$$[\mathbf{N}_\alpha \cdot \mathbf{N}_\beta](D^{(1)}\mathbf{r}) = D_{\alpha\alpha}^{(1)} D_{\beta\beta}^{(1)} \mathbf{N}_\alpha(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{N}_\beta(\mathbf{r}), \quad (19)$$

i.e., a scalar product of two electric dipole modes is transformed as a second-rank cartesian tensor.

The condition that the integral Eq. (13) remains invariant under the symmetry transformation Eq. (18) is written as

$$I_{\mu\nu, \mu' \nu' \rightarrow \mu'' \nu''} = D_{\mu\mu}^{(n)} D_{\nu\nu}^{(n')} D_{\mu''\mu''}^{(n'')} \tilde{I}_{\mu\nu, \mu' \nu' \rightarrow \mu'' \nu''}, \quad (20)$$

where the matrix elements \tilde{I} are given by Eq. (12) with $\chi_{\alpha\beta\gamma}$ being replaced by

$$\tilde{\chi}_{\alpha'\beta'\gamma'}^{(2)} = D_{\alpha\alpha'}^{(1)} D_{\beta\beta'}^{(1)} D_{\gamma\gamma'}^{(1)} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}. \quad (21)$$

b. Application to harmonic generation. The most general consideration would require an expansion of the $\chi^{(2)}$ tensors Eq. (7), Eq. (8) of BaTiO₃ and AlGaAs, transforming under the spherical symmetry operations according to Eq. (21), over the irreducible representations of the $O(3)$ symmetry group. However, in practice it turns out that the relevant cancellations of the matrix elements Eq. (13), not captured in the previous Sec. III A, can be explained in a simpler way. Instead of the whole $O(3)$ group it suffices to apply a crystal point subgroup of the $O(3)$ group, i.e., to use a smaller set of symmetry operations. When the crystal point group operation is applied, the tensor $\chi^{(2)}$ stays invariant, which means that $\tilde{\chi} = \chi$, and $\tilde{I} = I$. Hence, the matrix elements I in Eq. (20) are transformed as a direct product of the three representations governing the transformation of the corresponding vector spherical harmonics. In order to stay nonzero, the integrals Eq. (20) should contain a combination, invariant to the symmetry operation of the crystal. More formally, the reducible representation governing the transformation Eq. (13) should contain an identity representation.

The symmetry analysis of the second harmonic generation is then reduced to (i) expanding the vector spherical

harmonics over the basis functions of the irreducible representation of the crystal point symmetry group and (ii) using the Clebsch-Gordan coefficients available for all point groups [42,51]. The classification of the dipole, quadrupole, and octupole spherical harmonics for T_d and C_{4v} point groups of AlGaAs and BaTiO₃, respectively, is given in Appendix C and Table VI. The examples of basis functions of irreducible representations, which behave in the same way under symmetry transformations as the spherical harmonics, are also given. The expansion has been done using the transformation properties of vector spherical harmonics.

For example, we see from Table VI that the electric dipole modes are transformed in the T_d group according to the F_2 irreducible representation, i.e., as components of the radius vector \mathbf{r} . Conversely, the magnetic dipole modes behave as pseudovector components, i.e., according to the F_1 representation.

Such an approach allows us to find all the selection rules of the nanoparticle with the same or higher symmetry as the material [Fig. 9(a)]. It can be a tetrahedral nanoparticle for T_d or a quadrangular pyramid nanoparticle for C_{4v} . This is possible due to the fact that we consider the integrand behavior under such transformations only. The further cancellations can appear due to the scalar product properties, for example, the z component of \mathbf{M}_{e01} harmonic is zero, so it can provide some extra restrictions (see Appendix B).

IV. DISCUSSIONS

Let us apply the developed selection rules to the cases studied in Sec. II, where we already discussed the absence of particular harmonics in the generated field.

Plane-wave excitation. Under the excitation of BaTiO₃ (AlGaAs) nanoparticle with a plane wave, we observed the absence MD (ED) modes in the SH field. It is illustrative to start with the restrictions imposed by the spherical symmetry of modes that account for most of the selection rules.

Here, we will consider only the dipole terms in the excitation, and higher modes can be treated analogously. Applying Rule A to the BaTiO₃ nanoparticle in the case of dipole modes ($n = 1$) we do not obtain any restrictions due to the inversion parity, because both terms $ED \otimes ED$ and $MD \otimes ED$ are contained in the fundamental field. One can find that the reflection parity of the SH mode should be $p_r^{2\omega} = 1$. Indeed, according to the Mie theory generated dipole modes at the fundamental frequency can be only \mathbf{N}_{e11} and \mathbf{M}_{o11} , and for both of them $p_r^\omega = 1$, while for BaTiO₃ $\hat{\chi}^{(2)}$ tensor $p_r^{\alpha\beta\gamma} = 1$ (see Fig. 10). From the angular momentum conservation Rule B, we find the limits for angular momentum of SH modes. For the tensor components the sum $\pm m^\alpha \pm m^\beta \pm m^\gamma$ is even according to Fig. 10. Thus, $\pm m^{2\omega} \pm m'^\omega \pm m''^\omega$ should also be even, and from the Mie theory it follows that $m'^\omega = m''^\omega = 1$, which makes $m^{2\omega}$ even. This immediately rules out all magnetic dipole modes as the only dipole mode with even m and $p_r^{2\omega} = 1$ is \mathbf{M}_{o01} , which is identical to zero. Electric dipole mode \mathbf{N}_{e01} has the same reflection parity and, thus, is allowed in the SHG process (see Table III). These reasons also show that the higher order magnetic and electric modes can also exist. According to Rule C the highest possible harmonic generated from the dipole modes is the electric mode with $n = 5$ as shown in Table III: $ED \otimes ED \rightarrow ET$.

TABLE II. Single-mode excitation. Generated nonlinear multipoles in BaTiO₃ nanoparticle for two orientations of the pump MD moment under the rotation in the yz plane ($\varphi = \pi/2$). The shaded region coincides with the shaded region in Table III.

pump MD	SHG
$\theta = \pi/2$ (m_y)	ED, MQ, EO $N_{e01}, M_{o22}, N_{e03}, N_{e23}$
$\theta = 0$ (m_z)	ED, EO N_{e01}, N_{e03}

The selection rules for AlGaAs are shown in Table V. The same arguments as in the case of BaTiO₃ can be applied, while considering dipole channels of SHG. The only difference is that the parity of tensor components for AlGaAs $p_r^{\alpha\beta\gamma} = -1$ (see Fig. 10). Rule A will be fulfilled if the parity p_r of one of the modes will be changed in sign, allowing $MD \otimes ED \rightarrow MD$ transition. Other possible channels $ED \otimes ED \not\rightarrow ED$ or $MD \otimes MD \not\rightarrow ED$ are forbidden, as it would require generation of \mathbf{N}_{o01} mode, which is identical to zero. Moreover, the dipole modes generation in SH field will be still prohibited even if the higher order modes will be excited at fundamental wavelength.

Single magnetic mode excitation. In Sec. IIB, we have discussed the excitation of the SH mode with a single magnetic mode at the fundamental frequency. Let us first study in more detail the case of y -oriented dipole \mathbf{M}_{o11} . Applying derived selection rules, one can get from Rule C that the highest possible generated mode is the octupole mode $n \leq 3$. For BaTiO₃ nanoparticle from Rule B, we have already established that $m^{2\omega}$ should be even. The inversion and reflection parities from Rule A gives us that $p_r^{2\omega} = -1$ and $p_r^{\omega} = 1$. For total angular momentum value of $n = 3$ this means that only electric modes should be generated (inversion rule), and they should be even (reflection rule), which gives us for even m only two possible modes: \mathbf{N}_{e03} and \mathbf{N}_{e23} . For $n = 2$ only odd magnetic quadrupole mode possesses required reflection and inversion parity, which gives us only \mathbf{M}_{o22} contribution as $\mathbf{M}_{o02} \equiv 0$. These selection rules are summarized in the highlighted row of Table II, which also corresponds to the highlighted region of the extended Table III.

Until now we have considered only one orientation of the crystalline lattice, shown in Fig. 1. However, the different orientation of the BaTiO₃ lattice provides other selection

TABLE III. Possible multipoles generated in second harmonic by the dipolar terms products in the incident field. BaTiO₃ lattice orientation is $[100] \parallel \mathbf{e}_x$, $[010] \parallel \mathbf{e}_y$, $[001] \parallel \mathbf{e}_z$.

Incident field	SH								
	Magnetic				Electric				
	D	Q	O	H	D	Q	O	H	T
$N_{e11} \otimes N_{e11}$					N_{e01}		N_{e03}		N_{e05}
$p_x \otimes p_x$				M_{o24}	(p_z)		N_{e23}		N_{e25}
$M_{o11} \otimes M_{o11}$					N_{e01}		N_{e03}		
$m_y \otimes m_y$		M_{o22}			(p_z)		N_{e23}		
$M_{o11} \otimes N_{e11}$						N_{e02}		N_{e04}	
$m_y \otimes p_x$			M_{o23}			N_{e22}		N_{e24}	

TABLE IV. Possible multipoles generated in second harmonic by the dipolar terms products in the incident field. BaTiO₃ lattice orientation is [100]||**e**_y, [010]||**e**_z, [001]||**e**_x

Incident field	SH								
	Magnetic				Electric				
	D	Q	O	H	D	Q	O	H	T
$N_{e11} \otimes N_{e11}$ $p_x \otimes p_x$					N_{e11} (p_x)		N_{e13} N_{e33}		N_{e15} N_{e35}
$M_{o11} \otimes M_{o11}$ $m_y \otimes m_y$		M_{o12}			N_{e11} (p_x)		N_{e13} N_{e33}		
$M_{o11} \otimes N_{e11}$ $m_y \otimes p_x$	M_{o11} (m_y)		M_{o13} M_{o33}			N_{e12}		N_{e14} N_{e34}	

rules. For instance, one can rotate the BaTiO₃ lattice by 90° obtaining [100]||**e**_y, [010]||**e**_z, [001]||**e**_x, which changes the parity indices $p_r^{\alpha\beta\gamma} = 1$, and $\pm m^\alpha \pm m^\beta \pm m^\gamma$ should be odd. The resulting selection rules are summarized in Table IV. One can see that harmonics with different projection m can be generated, allowing both MD and ED channels. This provides us an opportunity to control the SH signal by changing the relative orientation between the field polarization and the crystalline lattice.

The same approach allows us to analyze the modes generated at SH by pumping at single MD mode in the AlGaAs nanoparticle, as shown in Table I. The shaded region describes excitation of the MD mode corresponding to y -oriented magnetic dipole (m_y). The same argument as in the case of BaTiO₃ allows up to octupole mode generation. We have already discussed in this section that the generation of ED mode is possible in AlGaAs due to the $p_r^{\alpha\beta\gamma} = -1$ parity. Because of that, the inversion and reflection parity values should be equal to $p_i^{2\omega} = -1$ and $p_r^{2\omega} = -1$. Thus, for $n = 3$ N_{o23} is the only nonzero mode satisfying the parity conditions, while for $n = 2$ the even magnetic modes have proper parity, thus, M_{e02} and M_{e22} are present (shaded rows in Tables I and V).

The selection rules provided by the crystalline lattice symmetry. So far we have discussed the selection rules which were governed by the symmetry of the vector spherical harmonics and related conditions A , B , and C . However, there are SHG channels, which are allowed by the mode symmetry but become restricted due to crystalline symmetry only.

For the SHG by rotated MD in AlGaAs nanoparticle for $\varphi = \pi/4$ (see Table I) modes M_{o11} and M_{e11} are present in the fundamental field, while the channels of generation

TABLE V. Possible multipoles generated in the second harmonic by the dipolar terms products in the incident field. AlGaAs lattice rotation angle is $\beta = 0^\circ$.

Incident field	SH								
	Magnetic				Electric				
	D	Q	O	H	D	Q	O	H	T
$N_{e11} \otimes N_{e11}$ $p_x \otimes p_x$		M_{e02} M_{e22}			M_{e04} M_{e24} M_{e44}		N_{o23}		N_{o25} N_{o45}
$M_{o11} \otimes M_{o11}$ $m_y \otimes m_y$		M_{e02} M_{e22}					N_{o23}		
$M_{o11} \otimes N_{e11}$ $m_y \otimes p_x$	M_{e01} (m_z)		M_{e03} M_{e23}			N_{o22}		N_{o24} N_{o44}	

TABLE VI. Symmetry classification of vector spherical harmonics.

Spherical Harmonic	AlGaAs (T_d)	BaTiO ₃ (C_{4v})
ED N_{o11} N_{e11} N_{e01}	F_2 y x z	E y x A_1 z
MD M_{o11} M_{e11} M_{e01}	F_1 L_y L_x L_z	E x or L_y y or L_x A_2 L_z
EQ N_{o12} N_{e12} N_{o22} N_{e22} N_{e02}	F_2 x y $2z$ E $6(x^2 - y^2)$ $2z^2 - x^2 - y^2$	E y x B_2 xy B_1 $x^2 - y^2$ A_1 z
MQ M_{o12} M_{e12} M_{o22} M_{e22} M_{e02}	F_1 L_x L_y L_z E $2z^2 - x^2 - y^2$ $6(x^2 - y^2)$	E x or L_y y or L_x B_1 $x^2 - y^2$ B_2 xy A_2 L_z
EO N_{o13} N_{e13} N_{o23} N_{e23} N_{o33} N_{e33} N_{e03}	$F_2 + F_1$ $-6y + L_y$ $-6x - L_x$ A_1 1 or xyz F_1 $4L_z$ $F_1 + F_2$ $-60y - 6L_y$ $60x - 6L_x$ F_2 $4z$	E y x B_2 xy B_1 $x^2 - y^2$ E y x A_1 z
MO M_{o13} M_{e13} M_{o23} M_{e23} M_{o33} M_{e33} M_{e03}	$F_2 + F_1$ $-6L_y + y$ $-6L_x - x$ A_2 1^* or $L_x L_y L_z$ F_2 $4z$ $F_1 + F_2$ $-60L_y - 6y$ $60L_x - 6x$ F_1 $4L_z$	E L_y L_x B_1 $x^2 - y^2$ B_2 xy E L_y L_x A_2 L_z

of higher quadrupole modes are forbidden $M_{o11} \otimes M_{e11} \not\rightarrow M_{o12}, M_{e12}, M_{o22}$, however some of them satisfy the mode symmetry rules. These processes are restricted by the crystalline symmetry rules discussed in Sec. III B: In the T_d symmetry group the magnetic dipole modes are transformed as components of the pseudovector L (F_1 representation). The modes $M_{o12}, M_{e12}, M_{o22}$ also behave under the symmetry operations as components of a pseudovector L (F_1 representation), see Table VI. Now, the physical question, of whether the SHG process is possible, is reduced to the mathematical question of whether the direct product $F_1 \otimes F_1$ contains F_1 . The nine-dimensional reducible representation $F_1 \otimes F_1$ is equal to a direct sum of irreducible representations $A_1 \oplus E \oplus F_2 \oplus F_1$ [42,51]. If we label the 3-pseudovectors, forming the basis of the representation F_1 as M and M' , the nine linear combinations transforming to A_1, E, F_1, F_2 are $M \cdot M'$ (A_1), $\sqrt{3}(M_x M'_x - M_y M'_y)$ and $2M_z M'_z - M_x M'_x - M_y M'_y$ (E), $M_x M'_y + M_y M'_x$ and two cyclic permutations (F_2) and $M \times M'$ (F_1). The latter must be understood componentwise. We are interested only in the magnetic dipole

contribution, i.e., in the pseudovector $\mathbf{M} \times \mathbf{M}'$ transforming according to F_1 . However, in our case \mathbf{M} and \mathbf{M}' are equal, since both modes at the first harmonic frequency belong to the same electric field. As such, the vector product $\mathbf{M} \times \mathbf{M}'$ is zero and the conversion from the magnetic dipole modes to the $\mathbf{M}_{o12}, \mathbf{M}_{e12}, \mathbf{M}_{o22}$ quadrupolar modes is forbidden by the T_d crystal symmetry. For similar reasons, such a process is prohibited for the conversion from the electric dipole modes \mathbf{N}_{o11} and \mathbf{N}_{e11} . On the other hand, a sum frequency generation process, when the incident modes have different frequency, can be possible, since $\mathbf{M} \times \mathbf{M}'$ in general is not zero.

Anisotropy of the linear response of the nanoparticle. Finally, let us briefly discuss the effect of the uniaxial symmetry of the linear response of the dielectric tensor, present for BaTiO₃ on the obtained selection rules for the second harmonic generation. The impact of anisotropy on linear scattering has been studied in details in Refs. [52,53]. However, for the considered range of parameters the anisotropy is not very strong, namely $\sqrt{\varepsilon_{xx}} = \sqrt{\varepsilon_{yy}} = 2.33$ and $\sqrt{\varepsilon_{zz}} = 2.29$ at the fundamental wavelength of 1050 nm [54] and $\sqrt{\varepsilon_{xx}} = \sqrt{\varepsilon_{yy}} = 2.48$ and $\sqrt{\varepsilon_{zz}} = 2.42$ at the SH wavelength of 525 nm [55], a rigorous extension of the approach presented in this paper to the anisotropic case manifests itself a complicated problem. Thus, we have applied numerical simulation method in order to check the effects of the present material anisotropy on the SH field multipole content. The spectral dependence of the SHG cross section is shown in Fig. 11 similarly to Fig. 2 but with account for anisotropic permittivity tensor. Simulations results have shown that the difference in the nonlinear response is rather weak, and the multipole contents are generally preserved for the given set of the parameters.

The further speculations on the influence of the anisotropy will bring us to the conclusion on the selection rules modification. In general, the linear scattering of a plane wave on an isotropic particle preserves both the multipole order (n, m), and the electric or magnetic parity, namely each spherical harmonic contained in a plane wave generates a scattered harmonic with the same numbers (n, m), and the same electric/magnetic parity. In the process of anisotropic particle scattering the mode numbers are not conserved [53,56] and multipole orders n , their projections m (in case of arbitrary orientation of the optic axis of the crystal), and electric and magnetic degrees of freedom are getting mixed. The SHG process will also entangle the multipole orders due to the structure of the anisotropic Green's function. These two processes change the selection rules A–C. However, the formulation of the exact selection rules in this case is a matter of future work; there will be a particular resemblance to the case of the SHG from a cylindrical nanoparticle with isotropic linear permittivity tensor [57].

V. CONCLUSION

In conclusion, we have theoretically analyzed the second harmonic generation by spherical dielectric nanoparticles made of materials with nonzero bulk second order nonlinear susceptibility tensor $\hat{\chi}^{(2)}$. Considering two typical crystalline solids, BaTiO₃ and AlGaAs, we have studied the intensity of SHG under a plane wave illumination and analyzed the

contribution of different multipole components into the total SH intensity. We have shown that under the resonant excitation of a single magnetic dipole mode one can achieve control of the directionality of SH emission by rotating the dipole moment with respect to the material's crystalline lattice. Finally, we have developed a symmetry approach which provides an explanation why only particular modes can be observed in the SH field and defined general selection rules for SHG. Our symmetry analysis fully agrees with numerical and analytical results and also demonstrates promising predictive power, which can be used for design of efficient nonlinear light sources based on nanoparticle ensembles.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge useful discussions with S. E. Derkachev, A. A. Nikolaeva, M. O. Nestoklon, E. L. Ivchenko, and A. I. Smirnov. The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grants No. 18-02-00381, No. 18-02-01206, No. 18-32-20065, and No. 16-02-00684). Numerical modeling, performed by D.S., was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 17-12-01574). A.P. and M.P. have been supported by the Foundation for the Advancement of Theoretical Physics and Mathematics "Basis."

APPENDIX A: VECTOR SPHERICAL HARMONICS

Vector spherical harmonics used above are defined as

$$\mathbf{M}_{\varepsilon mn} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{\varepsilon mn}), \quad (\text{A1})$$

$$\mathbf{N}_{\sigma mn} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{\sigma mn}}{k}, \quad (\text{A2})$$

where

$$\psi_{\varepsilon mn} = \cos m\varphi P_n^m(\cos\theta)z_n(\rho), \quad (\text{A3})$$

$$\psi_{\sigma mn} = \sin m\varphi P_n^m(\cos\theta)z_n(\rho) \quad (\text{A4})$$

are the scalar spherical functions, proportional to the tesseral spherical functions. Functions $z_n(\rho)$ can be replaced by spherical Bessel functions of any type, ρ is $k(\omega)r = \omega\sqrt{\varepsilon}r/c$.

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{\varepsilon mn}(k, \mathbf{r}) = & \frac{-m}{\sin(\theta)} \sin(m\varphi) P_n^m(\cos(\theta)) z_n(\rho) \mathbf{e}_\theta \\ & - \cos(m\varphi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} z_n(\rho) \mathbf{e}_\varphi, \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{\sigma mn}(k, \mathbf{r}) = & \frac{m}{\sin(\theta)} \cos(m\varphi) P_n^m(\cos(\theta)) z_n(\rho) \mathbf{e}_\theta \\ & - \sin(m\varphi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} z_n(\rho) \mathbf{e}_\varphi, \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{\varepsilon mn}(k, \mathbf{r}) = & \frac{z_n(\rho)}{\rho} \cos(m\varphi) n(n+1) P_n^m(\cos(\theta)) \mathbf{e}_r \\ & + \cos(m\varphi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\theta \\ & - m \sin(m\varphi) \frac{P_n^m(\cos(\theta))}{\sin(\theta)} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\varphi, \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{omn}(k, \mathbf{r}) &= \frac{z_n(\rho)}{\rho} \sin(m\varphi) n(n+1) P_n^m(\cos(\theta)) \mathbf{e}_r \\ &+ \sin(m\varphi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\theta \\ &+ m \cos(m\varphi) \frac{P_n^m(\cos(\theta))}{\sin(\theta)} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\varphi. \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

The Mie coefficients for the field inside the nanoparticle can be expressed as follows:

$$c_n(\omega) = \frac{[\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_1) - [\rho_1 j_n(\rho_1)]' h_n(\rho_1)}{[\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2) - [\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1)} \quad (\text{A9})$$

$$d_n(\omega) = \frac{\sqrt{\varepsilon_2} [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_1) - \sqrt{\varepsilon_2} [\rho_1 j_n(\rho_1)]' h_n(\rho_1)}{\varepsilon_2 [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2) - [\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1)}, \quad (\text{A10})$$

here ρ_1 is $k_1(\omega)a = \omega\sqrt{\varepsilon_1}a/c$, ρ_2 is $k_2(\omega)a = \omega\sqrt{\varepsilon_2}a/c$.

The Green function for a dielectric sphere of radius a for $r > a > r'$ at frequency 2ω is given by

$$\begin{aligned} \widehat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 2\omega) &= \frac{ik_2(2\omega)}{4\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n (2 - \delta_0) \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \\ &\cdot (a_n^{(2)}(2\omega) (\mathbf{M}_{emn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}] \otimes \mathbf{M}_{emn}^{(1)}[k_2(2\omega), \mathbf{r}'] + \mathbf{M}_{omn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}] \otimes \mathbf{M}_{omn}^{(1)}[k_2(2\omega), \mathbf{r}']) \\ &+ b_n^{(2)}(2\omega) (\mathbf{N}_{emn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}] \otimes \mathbf{N}_{emn}^{(1)}[k_2(2\omega), \mathbf{r}'] + \mathbf{N}_{omn}^{(3)}[k_1(2\omega), \mathbf{r}] \otimes \mathbf{N}_{omn}^{(1)}[k_2(2\omega), \mathbf{r}'])), \end{aligned} \quad (\text{A11})$$

where superscripts (1) and (3) appear, when we replace $z_n(\rho)$ by spherical Bessel functions, and the spherical Hankel functions of the first kind, respectively, $\delta_0 = 1$ when $m = 0$, and $\delta_0 = 0$ when $m \neq 0$. Coefficients in the Green function have a similar denominator as the Mie coefficients:

$$\begin{aligned} a_n^{(2)}(\omega) &= \frac{[\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_2) - [\rho_2 h_n(\rho_2)]' j_n(\rho_2)}{[\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1) - \mu_2/\mu_1 [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2)}, \\ b_n^{(2)}(\omega) &= \frac{[\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_2) - [\rho_2 h_n(\rho_2)]' j_n(\rho_2)}{\mu_2/(\sqrt{\varepsilon_2}\mu_1) [\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1) - \sqrt{\varepsilon_2} [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2)}. \end{aligned}$$

The rigorous expression for the D -coefficients is as follows:

$$D_{W_{omn}} = \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \frac{ik_2(2\omega)}{4\pi} (2 - \delta_0) \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \left(\frac{a_n^{(2)}(2\omega)}{b_n^{(2)}(2\omega)}\right) \int_V \mathbf{W}_{omn}^{(1)}(k_2(2\omega), \mathbf{r}) \widehat{\chi} \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) dV.$$

Here, $\mathbf{W}_{omn}^{(1)}(k_2(2\omega), \mathbf{r})$ is a vector spherical harmonic $\mathbf{M}_{omn}^{(1)}(k_2(2\omega), \mathbf{r})$ or $\mathbf{N}_{omn}^{(1)}(k_2(2\omega), \mathbf{r})$.

APPENDIX B: RIGOROUS APPROACH FOR THE SELECTION RULES IMPOSED BY THE SPHERICAL SYMMETRY

Considering three scalar products of vector spherical harmonics in Eq. (13), we find that each of them can be expanded in a finite sum of several specific scalar functions ψ_{omn} with the coefficients independent on angle [44,45]. In turn, the product of three scalar functions can be again represented in the form of a sum over spherical scalar harmonics. We are looking for the cases when the coefficient before the invariant term ψ_{e00} is nonzero, which also provides integral (13) is nonzero.

Here, we are only interested in the scalar products with Cartesian harmonics \mathbf{N}_α , which have angular momentum $n = 1$. As a result, we have two different types of scalar products:

(1) If $\mathbf{W}_{\mu n}$ is replaced by $\mathbf{N}_{p,mm}$, and \mathbf{N}_α is replaced by $\mathbf{N}_{p',m'1}$, where p_r is the parity index, introduced in Sec. III A, obtaining [58]:

$$[\mathbf{N}_{p'm'1} \mathbf{N}_{pmn}] \propto \sum_{\substack{m''=m \pm m', \\ n''=n \pm 1, \\ n'' \neq n}} c(r) \psi_{p-p'm'n''}. \quad (\text{B1})$$

For instance:

$$[\mathbf{N}_{e01}(0, \mathbf{r}) \cdot \mathbf{N}_{e01}(k, \mathbf{r})] = [\mathbf{N}_{e01}]_z \quad (\text{B2})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2}{3} \left(\frac{z_1(\rho)}{\rho} \left(\frac{\psi_{e00}}{z_0(\rho)} + \frac{\psi_{e02}}{z_2(\rho)} \right) \right. \\ &\left. + \frac{z_0(\rho) - z_2(\rho)}{3} \left(\frac{\psi_{e00}}{z_0(\rho)} - \frac{\psi_{e02}}{z_2(\rho)} \right) \right). \end{aligned} \quad (\text{B3})$$

(2) If $\mathbf{W}_{\mu n}$ is replaced by $\mathbf{M}_{p,mm}$, and \mathbf{N}_α is replaced by $\mathbf{N}_{p',m'1}$, we obtain a similar expression. Since for Cartesian projections of magnetic harmonics $n'' = n$, the summation over full angular momentum is simplified:

$$[\mathbf{N}_{p'm'1} \mathbf{M}_{pmn}] \propto \sum_{\substack{m''=m \pm m', \\ n''=n}} c(r) \psi_{p-p'm'n''}. \quad (\text{B4})$$

For instance:

$$[\mathbf{N}_{o11}(0, \mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}_{o11}(k, \mathbf{r})] = [\mathbf{M}_{o11}]_y \sim \psi_{o01} = 0 \quad (\text{B5})$$

$$[\mathbf{N}_{e01}(0, \mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}_{e13}(k, \mathbf{r})] = [\mathbf{M}_{e13}]_z = \frac{2}{3} z_3(\rho) \psi_{o13} \quad (\text{B6})$$

In our considerations, we are not interested in the exact form of the coefficients $c(r)$, because they have no angular dependence, so they are invariant under all transformations of the sphere and can't alter the selection rules. If radial

integration turns into zero, this is not due to the symmetry and can't be considered in this simple way. Finally, we obtain the integrand consisting of the sum of products of *scalar* spherical harmonics $\psi_{\ell m}$, which can be easily expressed via the Clebsch-Gordan coefficients [49,59]. This means that the product of two of three scalar harmonics must contain a third one:

$$\psi_{p'm'n'}\psi_{p'mn} \propto \sum_{m''=m\pm n',n''} \psi_{p-p'm''n''} C_{n0n''}^{n''0}. \quad (\text{B7})$$

The Clebsch-Gordan coefficient $C_{n0n''}^{n''0}$ is nonzero only when n'' has the same parity as sum of n and n' . The usual triangle inequality for n must be satisfied as well. It appears in accordance with the fact that the product of two functions should have the same inversion behavior as the third.

Below we present several examples of computation of the integrals, obtaining selection rules for particular mode channels:

$$\int_V \chi_{xxz} [\mathbf{N}_x \mathbf{M}_{o11}(2\omega)] [\mathbf{N}_x \mathbf{M}_{o11}(\omega)] [\mathbf{N}_z \mathbf{N}_{e01}(\omega)] dV \quad (\text{B8})$$

$$= \int_V \chi_{xxz} [\mathbf{N}_{e11}(0) \mathbf{M}_{o11}(2\omega)] [\mathbf{N}_{e11}(0) \mathbf{M}_{o11}(\omega)] \times [\mathbf{N}_{e01}(0) \mathbf{N}_{e01}(\omega)] dV \quad (\text{B9})$$

$$\rightarrow \chi_{xxz} \int_V \psi_{e01} \psi_{e01} (c_1 \psi_{e02} + c_2 \psi_{e00}) dV \neq 0, \quad (\text{B10})$$

here c_1 and c_2 depend on the radius only and are angular independent. Thus, the coupling is possible with the tensor component χ_{xxz} .

$$\int_V \chi_{xxz} [\mathbf{N}_x(0) \mathbf{N}_{e11}(2\omega)] [\mathbf{N}_x(0) \mathbf{M}_{o11}(\omega)] [\mathbf{N}_z(0) \mathbf{N}_{e01}(\omega)] dV \quad (\text{B11})$$

$$= \int_V \chi_{xxz} [\mathbf{N}_{e11}(0) \mathbf{N}_{e11}(2\omega)] [\mathbf{N}_{e11}(0) \mathbf{M}_{o11}(\omega)] \times [\mathbf{N}_{e01}(0) \mathbf{N}_{e01}(\omega)] dV \quad (\text{B12})$$

$$\rightarrow \chi_{xxz} \int_V (c_1 \psi_{e22} + c_2 \psi_{e00} + c_3 \psi_{e02}) \psi_{e01} \psi_{e02} dV = 0, \quad (\text{B13})$$

so this coupling is prohibited because C_{1020}^{20} is zero. We see that actually, it is prohibited due to Rule A because the integrand is odd with respect to spatial inversion. The three selection Rules A–C, given in the main text, follow from this procedure, but mix all the harmonics, neglecting properties of specific scalar products.

APPENDIX C: SYMMETRY CLASSIFICATION OF VECTOR SPHERICAL HARMONICS

In order to reveal how the crystalline symmetry affects the possibility of multipolar generation, we need to know

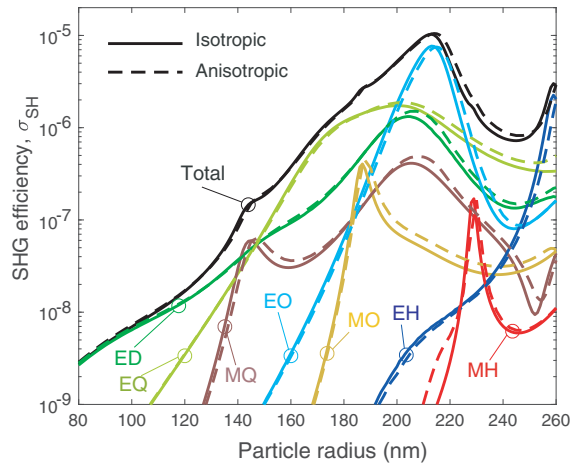


FIG. 11. The SHG cross section for BaTiO₃ nanoparticle without (solid lines) and with (dashed lines) account for the anisotropy of material parameters. All the parameters of simulations are the same as in Fig. 2(a), but the anisotropic tensor of the dielectric permittivity is defined by components $\sqrt{\epsilon_{xx}} = \sqrt{\epsilon_{yy}} = 2.48$ and $\sqrt{\epsilon_{zz}} = 2.42$ at the SH wavelength of 525 nm.

the behavior of the vector spherical functions under the transformations from the crystal symmetry group. Here we give the table for two types of crystalline symmetries where we indicate the corresponding irreducible representations and express the spherical functions via the basis functions of these representations, that are transformed via each other in the same way. The numerical coefficients are obtained properly, but their explicit values are not required to derive the selection rules. While the selection rules in spherical BaTiO₃ nanoparticles can be determined just from the conservation of the angular momentum projection quantum number m , the table can be also useful for the nanoparticles of the pyramidal shape. Similar classifications for other symmetries can be found in Ref. [60].

APPENDIX D: ANISOTROPY OF THE LINEAR MATERIAL PARAMETERS

Here we provide the comparison between the SHG from a nanoparticle with isotropic and anisotropic tensor of dielectric permittivities as discussed in Sec. IV. The results of the numerical simulations of the SHG efficiency are presented in Fig. 11 for the case of a BaTiO₃ nanoparticle. The contributions coming from different multipole moments are shown with different colors and are marked. One can see that there is weak dependence of the obtained spectra for the given parameters of anisotropy.

[1] M. Kauranen and A. V. Zayats, Nonlinear plasmonics, *Nat. Photonics* **6**, 737 (2012).

[2] N. C. Panou, W. E. I. Sha, D. Y. Lei, and G.-C. Li, Nonlinear optics in plasmonic nanostructures, *J. Opt.* **20**, 083001 (2018).

- [3] J. Butet, P.-F. Brevet, and O. J. F. Martin, Optical second harmonic generation in plasmonic nanostructures: From fundamental principles to advanced applications, *ACS Nano* **9**, 10545 (2015).
- [4] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd ed. (Academic Press, Burlington, 2003), pp. 69–133.
- [5] A. Capretti, C. Forestiere, L. Dal Negro, and G. Miano, Full-wave analytical solution of second-harmonic generation in metal nanospheres, *Plasmonics* **9**, 151 (2014).
- [6] A. I. Kuznetsov, A. E. Miroschnichenko, M. L. Brongersma, Y. S. Kivshar, and B. Luk'yanchuk, Optically resonant dielectric nanostructures, *Science* **354**, aag2472 (2016).
- [7] D. A. Smirnova and Y. S. Kivshar, Multipolar nonlinear nanophotonics, *Optica* **3**, 1241 (2016).
- [8] S. Kruk and Y. Kivshar, Functional meta-optics and nanophotonics governed by Mie resonances, *ACS Photonics* **4**, 2638 (2017).
- [9] R. Camacho-Morales, M. Rahmani, S. Kruk, L. Wang, L. Xu, D. A. Smirnova, A. S. Solntsev, A. Miroschnichenko, H. H. Tan, F. Karouta, S. Naureen, K. Vora, L. Carletti, C. De Angelis, C. Jagadish, Y. S. Kivshar, and D. N. Neshev, Nonlinear generation of vector beams from AlGaAs nanoantennas, *Nano Lett.* **16**, 7191 (2016).
- [10] J. Cambiasso, G. Grinblat, Y. Li, A. Rakovich, E. Cortés, and S. A. Maier, Bridging the gap between dielectric nanophotonics and the visible regime with effectively lossless GaP antennas, *Nano Lett.* **17**, 1219 (2017).
- [11] P. P. Vabishchevich, S. Liu, M. B. Sinclair, G. A. Keeler, G. M. Peake, and I. Brener, Enhanced second-harmonic generation using broken symmetry III-V semiconductor fano metasurfaces, *ACS Photonics* **5**, 1685 (2018).
- [12] V. F. Gili, L. Ghirardini, D. Rocco, G. Marino, I. Favero, I. Roland, G. Pellegrini, L. Duò, M. Finazzi, L. Carletti, A. Locatelli, A. Lemaître, D. Neshev, C. De Angelis, G. Leo, and M. Celebrano, Metal–dielectric hybrid nanoantennas for efficient frequency conversion at the anapole mode, *Beilstein J. Nanotechnology* **9**, 2306 (2018).
- [13] D. Rocco, V. F. Gili, L. Ghirardini, L. Carletti, I. Favero, A. Locatelli, G. Marino, D. N. Neshev, M. Celebrano, M. Finazzi, G. Leo, and C. De Angelis, Tuning the second-harmonic generation in AlGaAs nanodimers via nonradiative state optimization [Invited], *Photonics Research* **6**, B6 (2018).
- [14] L. Carletti, A. Locatelli, O. Stepanenko, G. Leo, and C. De Angelis, Enhanced second-harmonic generation from magnetic resonance in AlGaAs nanoantennas., *Opt. Exp.* **23**, 26544 (2015).
- [15] A. N. Poddubny and D. A. Smirnova, Nonlinear generation of quantum-entangled photons from high-Q states in dielectric nanoparticles, [arXiv:1808.04811](https://arxiv.org/abs/1808.04811).
- [16] J. I. Dadap, J. Shan, and T. F. Heinz, Theory of optical second-harmonic generation from a sphere of centrosymmetric material: small-particle limit, *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 1328 (2004).
- [17] Y. Pavlyukh and W. Hübner, Nonlinear mie scattering from spherical particles, *Phys. Rev. B* **70**, 245434 (2004).
- [18] R. Singla and W. L. Mochan, [arXiv:1901.00918](https://arxiv.org/abs/1901.00918).
- [19] M. Finazzi, P. Biagioni, M. Celebrano, and L. Duò, Selection rules for second-harmonic generation in nanoparticles, *Phys. Rev. B* **76**, 125414 (2007).
- [20] S. V. Makarov, M. I. Petrov, U. Zywiets, V. A. Milichko, D. A. Zuev, N. Y. Lopanitsyna, A. Y. Kuksin, I. S. Mukhin, G. P. Zograf, E. V. Ubyivovk, D. A. Smirnova, S. V. Starikov, B. N. Chichkov, and Y. S. Kivshar, Efficient second-harmonic generation in nanocrystalline silicon nanoparticles, *Nano Lett.* **17**, 3047 (2017).
- [21] D. A. Smirnova, A. I. Smirnov, and Y. S. Kivshar, Multipolar second-harmonic generation by Mie-resonant dielectric nanoparticles, *Phys. Rev. A* **97**, 013807 (2018).
- [22] S. S. Kruk, R. Camacho-Morales, L. Xu, M. Rahmani, D. Smirnova, L. Wang, H. H. Tan, C. Jagadish, D. N. Neshev, and Y. S. Kivshar, Nonlinear optical magnetism revealed by second-harmonic generation in nanoantennas, *Nano Lett.* **17**, 3914 (2017).
- [23] F. Timpu, A. Sergeev, N. R. Hendricks, and R. Grange, Second-harmonic enhancement with Mie resonances in perovskite nanoparticles, *ACS Photonics* **4**, 76 (2017).
- [24] C. Ma, J. Yan, Y. Wei, P. Liu, and G. Yang, Enhanced second harmonic generation in individual barium titanate nanoparticles driven by Mie resonances, *J. Mater. Chem. C* **5**, 4810 (2017).
- [25] D. A. Smirnova, A. B. Khanikaev, L. A. Smirnov, and Y. S. Kivshar, Multipolar third-harmonic generation driven by optically induced magnetic resonances, *ACS Photonics* **3**, 1468 (2016).
- [26] K. Thyagarajan, J. Butet, and O. J. F. Martin, Augmenting second harmonic generation using fano resonances in plasmonic systems, *Nano Lett.* **13**, 1847 (2013).
- [27] F. Timpu, N. R. Hendricks, M. Petrov, S. Ni, C. Renaut, H. Wolf, L. Isa, Y. Kivshar, and R. Grange, Enhanced second-harmonic generation from sequential capillarity-assisted particle assembly of hybrid nanodimers, *Nano Lett.* **17**, 5381 (2017).
- [28] Y. Pavlyukh, J. Berakdar, and W. Hübner, Semi-classical approximation for second-harmonic generation in nanoparticles, *New J. Phys.* **14**, 093044 (2012).
- [29] C. F. Bohren and D. R. Huffman, Absorption and scattering by a sphere, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (John Wiley and Sons, Ltd., 2007), Chap. 4, pp. 82–129.
- [30] G. Mie, Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions, *Ann. Phys.* **330**, 377 (1908).
- [31] L.-W. Li, P.-S. Kooi, M.-S. Leong, and T.-S. Yee, Electromagnetic dyadic green's function in spherically multilayered media, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **42**, 2302 (1994).
- [32] K. A. Fuller, Scattering and absorption cross sections of compounded spheres. I. Theory for external aggregation, *J. Opt. Soc. Am. A* **11**, 3251 (1994).
- [33] S. Cabuk, The nonlinear optical susceptibility and electro-optic tensor of ferroelectrics: First-principle study, *Central Eur. J. Phys.* **10**, 239 (2012).
- [34] S. Chervinskii, K. Koskinen, S. Scherbak, M. Kauranen, and A. Lipovskii, Nonresonant Local Fields Enhance Second-Harmonic Generation from Metal Nanoislands with Dielectric Cover, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 113902 (2018).
- [35] S. A. Scherbak and A. A. Lipovskii, Understanding the second-harmonic generation enhancement and behavior in metal core-dielectric shell nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* **122**, 15635 (2018).
- [36] M. Celebrano, X. Wu, M. Baselli, S. Großmann, P. Biagioni, A. Locatelli, C. D. Angelis, G. Cerullo, R. Osellame, B. Hecht, L. Duò, F. Ciccacci, and M. Finazzi, Mode matching in

- multiresonant plasmonic nanoantennas for enhanced second harmonic generation, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 412 (2015).
- [37] K. Thyagarajan, S. Rivier, A. Lovera, and O. J. F. Martin, Enhanced second-harmonic generation from double resonant plasmonic antennae, *Opt. Exp.* **20**, 12860 (2012).
- [38] K. Yang, J. Butet, C. Yan, G. D. Bernasconi, and O. J. Martin, Enhancement mechanisms of the second harmonic generation from double resonant aluminum nanostructures, *ACS Photonics* **4**, 1522 (2017).
- [39] T. Das, P. P. Iyer, R. A. DeCrescent, and J. A. Schuller, Beam engineering for selective and enhanced coupling to multipolar resonances, *Phys. Rev. B* **92**, 241110 (2015).
- [40] E. V. Melik-Gaykazyan, S. S. Kruk, R. Camacho-Morales, L. Xu, M. Rahmani, K. Zangeneh K., A. Lamprianidis, A. E. Miroschnichenko, A. A. Fedyanin, D. N. Neshev, and Y. S. Kivshar, Selective third-harmonic generation by structured light in mie-resonant nanoparticles, *ACS Photonics* **5**, 728 (2018).
- [41] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Chapter XII - the theory of symmetry, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (Pergamon, 1977), pp. 354–395.
- [42] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, *Group Theory. Application to the Physics of Condensed Matter* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2008).
- [43] V. M. Agranovich and V. Ginzburg, *Crystal optics with spatial dispersion, and excitons*, Vol. 42 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2013).
- [44] A. G. F. de Beer and S. Roke, Nonlinear Mie theory for second-harmonic and sum-frequency scattering, *Phys. Rev. B* **79**, 155420 (2009).
- [45] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonsky, *Quantum Theory of Angular Momentum: Irreducible Tensors, Spherical Harmonics, Vector Coupling Coefficients, 3nj Symbols* (World Scientific, Singapore, 1988).
- [46] Z. Huayong, H. Yiping, and H. Guoxia, Expansion of the electromagnetic fields of a shaped beam in terms of cylindrical vector wave functions, *J. Opt. Soc. Am. B* **24**, 1383 (2007).
- [47] S. Stein, Addition theorems for spherical wave functions, *Q. Appl. Math.* **19**, 15 (1961).
- [48] Z. Huayong and H. Yiping, Addition theorem for the spherical vector wave functions and its application to the beam shape coefficients, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 255 (2008).
- [49] R. W. James, New tensor spherical harmonics, for application to the partial differential equations of mathematical physics, *Philos. Trans. R. Soc., A* **281**, 195 (1976).
- [50] G. Aubert, An alternative to Wigner d-matrices for rotating real spherical harmonics, *AIP Advances* **3**, 062121 (2013).
- [51] E. Ivchenko and G. Pikus, *Crystal Symmetry. In: Superlattices and Other Heterostructures.*, Vol. 110 (Springer Series in Solid-State Sciences, Springer, Berlin, Heidelberg, 1995).
- [52] Y.-L. Geng, X.-B. Wu, L.-W. Li, and B.-R. Guan, Mie scattering by a uniaxial anisotropic sphere, *Phys. Rev. E* **70**, 056609 (2004).
- [53] B. Stout, M. Nevière, and E. Popov, Mie scattering by an anisotropic object. part i. homogeneous sphere, *J. Opt. Soc. Am. A* **23**, 1111 (2006).
- [54] C. Wong, Y. Y. Teng, J. Ashok, and P. Varapasad, Barium titanate (batio3), in *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E. D. Palik (Academic Press, Boston, 1998), pp. 789–803.
- [55] S. Wemple, M. Didomenico, and I. Camlibel, Dielectric and optical properties of melt-grown batio3, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1797 (1968).
- [56] H. Chen, W. Zhang, Z. Wang, and N. Ming, The scattering properties of anisotropic dielectric spheres on electromagnetic waves, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 165 (2003).
- [57] K. Frizyuk, Second harmonic generation in dielectric nanoparticles with different symmetries, [arXiv:1812.02988](https://arxiv.org/abs/1812.02988).
- [58] B. Stout, M. Nevière, and E. Popov, Mie scattering by an anisotropic object. Part II. Arbitrary-shaped object: differential theory, *J. Opt. Soc. Am. A* **23**, 1124 (2006).
- [59] S. H. Dong and R. Lemus, The overlap integral of three associated Legendre polynomials, *Appl. Math. Lett.* **15**, 541 (2002).
- [60] S. Hayami, M. Yatsushiro, Y. Yanagi, and H. Kusunose, Classification of atomic-scale multipoles under crystallographic point groups and application to linear response tensors, *Phys. Rev. B* **98**, 165110 (2018).



Second-harmonic generation in dielectric nanoparticles with different symmetries

KRISTINA FRIZYUK

ITMO University, 197101 Saint Petersburg, Russia (k.frizyuk@metalab.ifmo.ru)

Received 25 January 2019; revised 22 February 2019; accepted 25 March 2019; posted 25 March 2019 (Doc. ID 358751); published 25 April 2019

In this work we study second-harmonic generation of a monocrystalline nanoparticle with a noncentrosymmetric crystalline lattice. It was shown that breaking the symmetry of the nanoparticle's shape can significantly affect the second-harmonic radiation pattern. We propose a method for explaining and predicting the generated field for arbitrary nanoparticles and provide selection rules for nanoparticles with several different symmetries. © 2019 Optical Society of America

<https://doi.org/10.1364/JOSAB.36.000F32>

1. INTRODUCTION

Second-harmonic generation (SHG) by resonant nanoparticles has recently been actively studied both theoretically [1–5] and experimentally [6–11] in order to develop nanosized light sources. The absence of phase-matching conditions at the sub-wavelength scales results in a significant drop of the generation efficiency, making the exploitation of resonances in such nano-scale structures the only way to enhance SHG. During the last few decades, metallic nanostructures supporting localized surface plasmon resonances have been actively studied—while the lattice of typical plasmonic materials has a center of inversion, second harmonic (SH) generation is still possible by surface and nonlocal volume effects [12–16]. In more recent developments, nanoparticles from dielectrics and semiconductors with a non-centrosymmetric crystalline lattice and bulk second-order non-linearity [17–20] have been extensively studied. Mie resonances supported by these dielectric nanoparticles [21] can lead to several orders of magnitude increase in SHG efficiency compared to metal structures [22]. Despite the large number of studies in this area, the full physical picture explaining SHG enhancement in all-dielectric nanostructures has yet to be identified. Selection rules, i.e., rules that determine the correspondence between the modes excited at the fundamental frequency and the modes at the second harmonic, play one of the most important roles. Selection rules for SHG in nanoparticles from materials that do not have bulk nonlinearity, such as gold, silicon, etc., were studied in detail in [23] for spherical particles, and in [24] for particles of other shapes. Despite the many studies devoted to the investigation of SHG from nanoparticles with bulk nonlinearity, the nature of the multipole composition of the generated fields, as well as the effect of nanoparticle symmetry on it, has not been studied in detail. In most of the works, the results of the SH fields' multipole expansion

numerical calculations are presented without an explanation of the physical nature of the appearance of certain modes in the spectrum. The goal of this work is to determine the selection rules for SHG by dielectric nanoparticles with arbitrary symmetries and with a nonlinear susceptibility tensor $\chi^{(2)}$. In particular, we will show that a violation of the symmetry can strongly affect the mode composition and, as a result, the radiation pattern of the SH.

2. DERIVATION OF SELECTION RULES

According to [21,25–28], the field \mathbf{E} , which satisfies the Helmholtz equation $\nabla^2 \mathbf{E} + \varepsilon(\omega)^2 \mathbf{E} = 0$ with frequency ω in a medium with dielectric susceptibility ε , can be expanded into a series of vector spherical harmonics $\mathbf{N}_{p,mn}(\sqrt{\varepsilon} \frac{\omega}{c}, \mathbf{r})$ (electric) and $\mathbf{M}_{p,mn}(\sqrt{\varepsilon} \frac{\omega}{c}, \mathbf{r})$ (magnetic), introduced in [21,29]. They correspond to the electric field of electric and magnetic multipoles of the n th order.

To make further derivations more compact, the vector spherical harmonics \mathbf{M} and \mathbf{N} will be denoted by the same letter $\mathbf{W}_{p,p',mn}(\omega)$, with magnetic harmonics $\mathbf{M}_{p,mn}$ denoted by index $p_i = (-1)^{n+1}$, and electric harmonics $\mathbf{N}_{p,mn}$ by $p_i = (-1)^n$. Index n corresponds to the order of the multipole, m takes values from 0 to n , and $p_r = 1$ if the function $\mathbf{W}_{p,p',mn}(\omega)$ is even with respect to reflection in the $y = 0$ -plane ($\varphi \rightarrow -\varphi$ in spherical coordinates), and $p_r = -1$ if it is odd. The decomposition of the SH field has the form

$$\mathbf{E}^{2\omega}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n \sum_{p_i, p_r} E_0 [D_{p_i, p_r, mn} \mathbf{W}_{p_i, p_r, mn}^{(3)}(2\omega)]. \quad (1)$$

The superscript (3) means that the harmonic corresponds to a diverging wave [21]. In [29], using the multipole expansion of the Green's function [28,30–33] it was shown that

the coefficients $D_{p_i p_r m n}$ are proportional to the integral of the scalar product of the induced SH polarization $\mathbf{P}^{2\omega}(\mathbf{r}) = \hat{\chi}^{(2)} \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$ and the vector harmonic with indices p_i, p_r, m, n over the nanoparticle volume:

$$D_{p_i p_r m n} \propto \int_V [\mathbf{W}_{p_i p_r m n}(2\omega) \cdot \hat{\chi}^{(2)} \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})] dV. \quad (2)$$

The incident field inside the particle can also be decomposed into vector spherical harmonics [21,29], where multipolar content depends on the illumination conditions and the nanostructure's symmetry (see, for example, [8]). The contribution of certain multipoles is usually dominant, and due to the possibility of selective excitation, we will separately consider the "overlap integrals" of three multipoles, two of which relate to the incident field. Rewriting the integrand (2) by components and expressing the scalar projections of vector spherical harmonics as scalar products with Cartesian basis vectors we show that the generation of the multipole $\mathbf{W}_{p_i p_r m n}$ in the SH from the multipoles $\mathbf{W}_{p'_i p'_r m'_i n'_i}$ and $\mathbf{W}_{p''_i p''_r m''_i n''_i}$ in the fundamental mode depends on whether the integrals of the following form vanish:

$$I_{W', W'' \rightarrow W} \propto \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} \int_V dV [\mathbf{N}_\alpha \cdot \mathbf{W}_{p_i p_r m n}(2\omega)] \times [\mathbf{N}_\beta \cdot \mathbf{W}_{p'_i p'_r m'_i n'_i}(\omega)] [\mathbf{N}_\gamma \cdot \mathbf{W}_{p''_i p''_r m''_i n''_i}(\omega)]. \quad (3)$$

Here \mathbf{N}_α are basis vectors of the Cartesian coordinate system which are proportional to electric vector harmonics with $n = 1$, taken at zero frequency [29], $\mathbf{N}_x \propto \mathbf{W}_{-1111}(0)$, $\mathbf{N}_y \propto \mathbf{W}_{-1-111}(0)$, $\mathbf{N}_z \propto \mathbf{W}_{-1101}(0)$. Note that summation is performed over repeated indices, and the integral (3) is the sum of the integrals of three scalar products of vector spherical harmonics over all nonzero $\hat{\chi}^{(2)}$ -tensor components.

First, we consider the integrals for the nonzero components of the $\hat{\chi}^{(2)}$ -tensor. According to the selection rule theorem for matrix elements [34], such an integral over the symmetric nanoparticle's volume will be nonzero only if the integrand contains an invariant with respect to all transformations of the particle's symmetry. Since the integrand is a scalar value, it is convenient to expand it in a series in terms of scalar functions $\psi_{p_r m n}(\mathbf{r}, \omega)$: $\psi_{p_r m n}(\mathbf{r}, \omega) = j_n(\sqrt{\epsilon} \frac{\omega}{c} r) \frac{\cos m\phi}{\sin m\phi} P_n^m(\cos \theta)$. Their radial part is invariant with respect to any point transformations, and the angular part is transformed in a known way [35,36]. Examples of scalar functions that contain invariants with respect to transformations of different particle symmetry groups are shown in Table 1 (first column). These functions contain invariants only if the particle is located in a certain way relative to the coordinate axes. For a particle rotated in an arbitrary fashion, they must be transformed with Wigner D-matrices. In order to understand whether any of the terms of the integral (3) contain functions invariant with respect to particle symmetry transformations, we first decompose each of the scalar products in functions $\psi_{p_r m n}(\mathbf{r}, \omega)$ (with $|\mathbf{r}|$ -dependent coefficients). Clebsch–Gordan expansions for scalar products of spherical vectors are known from the literature [37] (7.3.10). Based on them, we obtain the rules that determine the numbers p_r, m, n ([29], Appendix B). These rules are based on the fact that the vector spherical harmonics with the numbers m, n behave in the same way as scalar harmonics under rotations, though, when reflected, the behavior of the magnetic



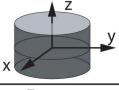
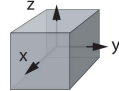
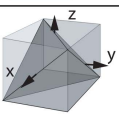
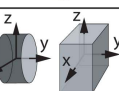
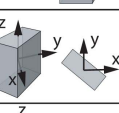
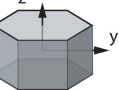
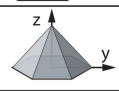
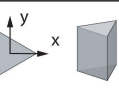
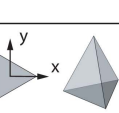
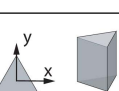
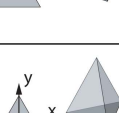
harmonics is opposite. It is also necessary to take into account the orthogonality properties of vector functions, such as $[\mathbf{N}_{-10n'} \cdot \mathbf{M}_{10n}] = 0$, $[\mathbf{N}_{p_r m n} \cdot \mathbf{M}_{-p_r m n}] = 0$. After this procedure, only the sums of the products of three scalar functions remain in the integral $I_{W', W'' \rightarrow W} \propto \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} \int_V dV [\sum_{p_r, m, n} c(r) \psi_{p_r m n}] \times [\sum_{p'_r, m', n'} c'(r) \psi_{p'_r m' n'}] \cdot [\sum_{p''_r, m'', n''} c''(r) \psi_{p''_r m'' n''}]$, and they in turn can be decomposed again into scalar functions with known coefficients [29,38]: $I_{W', W'' \rightarrow W} \propto \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} \int_V dV [\sum_{p_r, m, n} d(r) \psi_{p_r m n}]$.

In the case of a spherical particle, the integral $I_{W', W'' \rightarrow W}$ can be nonzero only if the coefficient before the ψ_{100} is nonzero. For particles of other symmetries, the presence of the spherically symmetric function ψ_{100} is not necessary; the integral may be nonzero if the decomposition includes at least one of the functions $\psi_{p_r m n}$ which are invariant with respect to the symmetry transformations of the given particle. This changes the selection rules, for example, the "triangle rule" disappears for all particles except spherical ones.

Table 1 provides simplified selection rules that do not take into account the possible orthogonality of vector functions. The product of the parities p_i and p_r as well as the sum of the projections m (the signs \pm can be chosen arbitrarily) of all harmonics under the integral, should give the parities and projections of some functions which are invariant with respect to the particle's group transformations. Due to the form of the integral (3), the unit vectors of the Cartesian coordinate system have indices of vector spherical harmonics with $n = 1$. The corresponding indices in the table are denoted as m^α , $p_r^\alpha p_r^\beta p_r^\gamma = p_r^{\alpha\beta\gamma}$, $p_i^\alpha p_i^\beta p_i^\gamma = -1$. The table shows that the lower the symmetry of a particle, the weaker the selection rules for SHG. However, it can be seen that for a cylinder lying on its side, the rules look "weaker" than for a cylinder oriented along the z -axis. This is due to the fact that selection rules do not provide the exact form of the coefficients before each multipole. For example, the function ψ_{102} , which is invariant for the z -oriented cylinder, is presented as a sum of the functions $\psi_{p_r m 2}$ when rotated [35,39], so, for the arbitrarily oriented cylinder the specific combination of $\psi_{p_r m 2}$ is invariant, while the selection rules cannot specify it (see Fig. 1). Because of this, it is advisable to choose the most natural location of the coordinate system, which will reveal a greater number of forbidden transitions. When we choose an arbitrary coordinate system, the multipoles with all possible m and p_r appear in a generated field, but they are still the multipoles with specific m and p_r , but rotated with help of Wigner D-matrices. For a similar reason, selection rules at the bottom of Table 1 look different for different orientations of the prism or pyramid, but these are the same rules in different coordinate systems.

The SHG from structures with Td lattice ($\chi_{\alpha\beta\gamma} = \chi |\epsilon_{\alpha\beta\gamma}|$, ϵ – Levi-Chivita tensor), especially AlGaAs or GaAs nanostructures, is extensively studied [6,40,41], and interesting properties of the SH signal revealed [42,43]. On the right side of Table 1 we illustrate the selection rules with the example of such structures. We depict the radiation patterns of allowed multipoles generated by the x -polarized plane wave, whose \mathbf{E} -field is even under $y = 0$ -plane reflection ($p'_r = p''_r = 1$), and $m'^\omega = m''^\omega = 1$ [21]. Crystalline axes [001], [010], [100] are oriented along the coordinate system axes, so in such material $p_r^{\alpha\beta\gamma} = -1$, $\pm m^\alpha \pm m^\beta \pm m^\gamma = 0, \pm 2$. Applying

Table 1. Selection Rules for Second-Harmonic Generation in Nanoparticles with Different Shapes (Left Columns), and Examples of Allowed Multipoles on 2ω in GaAs Nanostructures under the x-Polarized Plane-Wave Excitation (Right Column)

Particle symmetry, and functions, which contain invariant. $z \in \mathbb{Z}, k \in \mathbb{Z}$	Selection rules			Plane wave:  $p_r = p_r' = 1, m^{2\omega} = m^{\omega} = 1, p_r = p_r' = \forall$	T_d structure:  $p_r^{4\beta\gamma} = -1, m^{\alpha} \pm m^{\beta} \pm m^{\gamma} = 0, \pm 2$
	1.	2.	3.		
Vertical cylinder $\psi_{10(2z)}$	0	1	-1		$m^{2\omega} = 0, 2, 4, p_r = -1$
Cube (O_h) $\psi_{e00}, \psi_{e(4z)(2k)}, k \geq 2$ [36]	$\div 4$	1	-1		$m^{2\omega} = 0, 2z, p_r = -1$
Tetrahedron (T_d) $\psi_{e00}, \psi_{e(4z)(2k)}, k \geq 2, \psi_{-123}$, [36]	$\div 4$	1	-1		$m^{2\omega} = 0, 2z, p_r = \forall$
Rotated cylinder, rectangular prism $\psi_{1(2k)(2z)}$	$\div 2$	1	-1		$m^{2\omega} = 0, 2z, p_r = -1$
Rotated rectangular prism (or cylinder) $\psi_{1(4k)(2z)}, \psi_{-1(4k-2)(2z)}$	$\div 4$	1	-1		$m^{2\omega} = 0, 2z, p_r = \forall$
s-gonal prism, even s $\psi_{10(2z)}, \psi_{1(s-z)(2k)}$	$\div s$	1	-1		$s=6:$ $m^{2\omega} = 0, 2z, p_r = -1$
s-gonal pyramid, even s $\psi_{10n}, \psi_{1(s-z)n}$	$\div s$	1	\forall		$s=12:$ $m^{2\omega} = 0, 12z, 12z \pm 2, 2z \pm 4, p_r = -1$
s-gonal prism, odd s, symmetry under $y \rightarrow -y$ $\psi_{10(2z)}, \psi_{1(s-2z)(2k)}, \psi_{-1(s-(2z-1))(2k-1)}$	$\div s, \div 2$	1	-1		$s=3:$ $m^{2\omega} = \forall, p_r = -1$
s-gonal pyramid, odd s, symmetry under $y \rightarrow -y$ $\psi_{10n}, \psi_{1(s-z)n}$	$\div s$	1	\forall		
s-gonal prism, odd s, symmetry under $x \rightarrow -x$ $\psi_{10(2z)}, \psi_{1(s-2z)(2k)}, \psi_{-1(s-(2z-1))(2k-1)}$	$\div s, \div 2$	1	-1		$s=3:$ $m^{2\omega} = 0, 2z, p_r = -1, m^{2\omega} = 2z-1, p_r = 1$
s-gonal pyramid, odd s, symmetry under $x \rightarrow -x$ $\psi_{10n}, \psi_{1(s-2z)n}, \psi_{-1(s-(2z-1)n)}$	$\div s, \div 2$	1	\forall		

the rules for a z-oriented cylinder, we should take $p_r = -1$ and $m^{2\omega} = 0, 2, 4$ to get the invariant functions $\psi_{10(2z)}$ under the integral (3). Radiation patterns of some multipoles with these numbers are provided in the table. When we reduce the symmetry of a structure, additional multipoles become

allowed, and examples of their appearance are shown in comparison with a higher-symmetry cylindrical structure. The plane wave has low symmetry itself, so the differences between different structures are not very strong, sometimes appearing only for high multipolar orders. However, the contributions

3. SINGLE-MODE EXCITATION

According to [44,45], selective excitation of individual multipoles at the fundamental frequency is possible. Therefore, for simplicity, we consider SHG by a magnetic dipole \mathbf{M}_{-101} (parallel to the z -axis) in a monocrystalline nanocylinder (Fig. 2) from gallium arsenide (T_d lattice, $\varepsilon = 12.96$, with the crystal axes directed along the coordinate axes). A similar geometry was studied experimentally in [46]. To study the effect of symmetry breaking, a cylinder truncated along the $x = y$ plane was also considered. The wavelength corresponding to the fundamental frequency ω is 1480 nm, the cylinder's radius is 140 nm, and its height is 280 nm. The smallest width of the truncated cylinder is 230 nm. We computed the SH radiation patterns with COMSOL Multiphysics for both nanoparticles. The calculations show that for the whole cylinder the main share of the radiation is accounted for the magnetic quadrupole (\mathbf{M}_{-122}), and negligibly small for higher-order multipoles, since the frequency is far from their resonances. In the case of symmetry breaking (truncated cylinder), the generation of the electric dipole along the z -axis (\mathbf{N}_{101}) is allowed, and the main part of the radiation energy falls on this mode, which interferes with the magnetic quadrupole, which is reflected in the radiation pattern.

Applying the selection rules to SHG from a magnetic dipole in the cylinder with T_d lattice we obtain that the only nonzero integrals (here we recall the orthogonality properties of vector functions) are $\chi_{zxy}^{(2)} \int_V dV [W_{-1-12n}(2\omega)]_z [M_{-101}(\omega)]_x [M_{-101}(\omega)]_y \propto \chi_{zxy}^{(2)} \int_V dV [\psi_{-12(2z)}] [\psi_{-111}] [\psi_{111}]$, and for large wavelengths, the main contribution is from $\mathbf{W}_{-1-122} = \mathbf{M}_{-122}$ ($[\mathbf{M}_{-122}]_z = \psi_{-122}$). This integral is illustrated on the right side of Fig. 2. In order to allow generation of the electric dipole along z , the integral $\int_V dV [N_{101}(2\omega)]_z [M_{-101}(\omega)]_x [M_{-101}(\omega)]_y \propto \int_V dV (c(r)\psi_{-122} + c'(r)\psi_{-124})$, which is also illustrated on the right side of Fig. 2, should contain an invariant. To achieve this, we break the symmetry of the particle by making small cuts along the $x = y$ direction. Since the effect of the appearance of an electric dipole is in violation of symmetry, and it is not associated with resonances, it manifests itself in a range of wavelengths. Moreover, by changing the width of the truncated cylinder, it is possible to control the value of the contribution of the electric dipole. By breaking symmetry along other directions, it is also possible to allow the generation of other dipole (and higher) modes. Note that such cuts also affect the fundamental mode by adding other multipoles to it, but this effect is insignificant and does not affect the selection rules due to the fact that the admixed multipoles have a certain symmetry.

4. CONCLUSION

The paper explains the effect of the nanoparticle shape on the second-harmonic signal and presents a method for finding the selection rules for particles of arbitrary shapes from any non-centrosymmetric material. A table of selection rules for particles of the most common forms is given. The obtained selection rules are also suitable for other nonlinear processes, such as spontaneous parametric scattering, generation of higher harmonics, sum-frequency, etc., with minor changes. Due to the fact that even a slightly imperfect particle shape can significantly

affect the generated fields, the results of this work can be used to explain the possible discrepancies between theoretical predictions and experimental observations.

Funding. Russian Science Foundation (RSF) (18-79-00338).

Acknowledgment. The authors thank M. I. Petrov, A. N. Poddubny, I. D. Toftul, K. L. Koshelev, and A. A. Nikolaeva for the fruitful discussions.

REFERENCES

1. L. Carletti, A. Locatelli, D. Neshev, and C. De Angelis, "Shaping the radiation pattern of second-harmonic generation from AlGaAs dielectric nanoantennas," *ACS Photonics* **3**, 1500–1507 (2016).
2. D. Timbrell, J. W. You, Y. S. Kivshar, and N. C. Panou, "A comparative analysis of surface and bulk contributions to second-harmonic generation in centrosymmetric nanoparticles," *Sci. Rep.* **8**, 3586 (2018).
3. S. Wunderlich and U. Peschel, "Plasmonic enhancement of second harmonic generation on metal coated nanoparticles," *Opt. Express* **21**, 18611–18623 (2013).
4. G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P.-F. Brevet, "Multipolar second-harmonic generation in noble metal nanoparticles," *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 955–960 (2008).
5. G. D. Bernasconi, J. Butet, and O. J. F. Martin, "Mode analysis of second-harmonic generation in plasmonic nanostructures," *J. Opt. Soc. Am. B* **33**, 768–779 (2016).
6. V. F. Gili, L. Carletti, A. Locatelli, D. Rocco, M. Finazzi, L. Ghirardini, I. Favero, C. Gomez, A. Lemaître, M. Celebrano, C. D. Angelis, and G. Leo, "Monolithic AlGaAs second-harmonic nanoantennas," *Opt. Express* **24**, 15965–15971 (2016).
7. V. N. Kapshai and A. A. Shamyra, "Sum-frequency generation from a thin spherical layer: I. analytical solution," *Opt. Spectrosc.* **124**, 826–833 (2018).
8. L. Carletti, G. Marino, L. Ghirardini, V. F. Gili, D. Rocco, I. Favero, A. Locatelli, A. V. Zayats, M. Celebrano, M. Finazzi, G. Leo, C. De Angelis, and D. N. Neshev, "Nonlinear goniometry by second-harmonic generation in AlGaAs nanoantennas," *ACS Photonics* **5**, 4386–4392 (2018).
9. F. Timpu, A. Sergeev, N. R. Hendricks, and R. Grange, "Second-harmonic enhancement with Mie resonances in perovskite nanoparticles," *ACS Photonics* **4**, 76–84 (2017).
10. V. B. Novikov, A. A. Nasonov, A. I. Maydykovskiy, and T. V. Murzina, "Enhancement of optical second harmonic generation in hybrid plasmonic-photon microcavities," *JETP Lett.* **108**, 296–301 (2018).
11. R. Bäumner, L. Bonacina, J. Enderlein, J. Extermann, T. Fricke-Begemann, G. Marowsky, and J.-P. Wolf, "Evanescent-field-induced second harmonic generation by noncentrosymmetric nanoparticles," *Opt. Express* **18**, 23218–23225 (2010).
12. R. Singla and W. L. Mochan, "Analytical theory of second harmonic generation from a nanoparticle with a non-centrosymmetric geometry," arXiv:1901.00918 (2019).
13. R. Czaplicki, J. Mäkitalo, R. Siikanen, H. Husu, J. Lehtolahti, M. Kuittinen, and M. Kauranen, "Second-harmonic generation from metal nanoparticles: resonance enhancement versus particle geometry," *Nano Lett.* **15**, 530–534 (2015).
14. S. V. Makarov, M. I. Petrov, U. Zywiets, V. A. Milichko, D. A. Zuev, N. Y. Lopanitsyna, A. Y. Kuksin, I. S. Mukhin, G. P. Zograf, E. V. Ubyvovk, D. A. Smimova, S. V. Starikov, B. N. Chichkov, and Y. S. Kivshar, "Efficient second-harmonic generation in nanocrystalline silicon nanoparticles," *Nano Lett.* **17**, 3047–3053 (2017).
15. S. A. Scherbak and A. A. Lipovskii, "Understanding the second-harmonic generation enhancement and behavior in metal core-dielectric shell nanoparticles," *J. Phys. Chem. C* **122**, 15635–15645 (2018).
16. D. A. Smimova, A. I. Smirnov, and Y. S. Kivshar, "Multipolar second-harmonic generation by Mie-resonant dielectric nanoparticles," *Phys. Rev. A* **97**, 013807 (2018).

17. M. Timofeeva, A. Bouravlev, G. Cirlin, I. Shtrom, I. Soshnikov, M. Reig Escalé, A. Sergeyev, and R. Grange, "Polar second-harmonic imaging to resolve pure and mixed crystal phases along GaAs nanowires," *Nano Lett.* **16**, 6290–6297 (2016).
18. O. Wolf, S. Campione, Y. Yang, and I. Brener, "Multipolar second harmonic generation in a symmetric nonlinear metamaterial," *Sci. Rep.* **7**, 8101 (2017).
19. L. Carletti, K. Koshelev, C. De Angelis, and Y. Kivshar, "Giant nonlinear response at the nanoscale driven by bound states in the continuum," *Phys. Rev. Lett.* **121**, 33903 (2018).
20. M. Timofeeva, L. Lang, F. Timpu, C. Renaut, A. Bouravlev, I. Shtrom, G. Cirlin, and R. Grange, "Anapoles in free-standing iii-v nanodisks enhancing second-harmonic generation," *Nano Lett.* **18**, 3695–3702 (2018).
21. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering by a Sphere* (Wiley, 2007), Chap. 4, pp. 82–129.
22. F. Timpu, N. R. Hendricks, M. Petrov, S. Ni, C. Renaut, H. Wolf, L. Isa, Y. Kivshar, and R. Grange, "Enhanced second-harmonic generation from sequential capillarity-assisted particle assembly of hybrid nanodimers," *Nano Lett.* **17**, 5381–5388 (2017).
23. J. I. Dadap, J. Shan, and T. F. Heinz, "Theory of optical second-harmonic generation from a sphere of centrosymmetric material: small-particle limit," *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 1328–1347 (2004).
24. M. Finazzi, P. Biagioni, M. Celebrano, and L. Duò, "Selection rules for second-harmonic generation in nanoparticles," *Phys. Rev. B* **76**, 125414 (2007).
25. J. A. Stratton, *Spherical Waves* (Wiley, 2015), Chap. VII, pp. 392–423.
26. X. G. Santiago, M. Hammerschmidt, S. Burger, C. Rockstuhl, I. Fernandez-Corbaton, and L. Zschiedrich, "Decomposition of scattered electromagnetic fields into vector spherical wave functions on surfaces with general shapes," *Phys. Rev. B* **99**, 045406 (2019).
27. E. C. Le Ru, W. R. Somerville, and B. Auguie, "Radiative correction in approximate treatments of electromagnetic scattering by point and body scatterers," *Phys. Rev. A* **87**, 012504 (2013).
28. K. G. Kulikov, "Light scattering by dielectric bodies of irregular shape in a layered medium in problems of biomedical optics: I. theory and computational model," *Tech. Phys.* **57**, 1623–1631 (2012).
29. K. Frizyuk, I. Volkovskaya, D. Smirnova, A. Poddubny, and M. Petrov, "Second-harmonic generation in Mie-resonant dielectric nanoparticles made of noncentrosymmetric materials," *Phys. Rev. B* **99**, 075425 (2019).
30. L.-W. Li, P.-S. Kooi, M.-S. Leong, and T.-S. Yee, "Electromagnetic dyadic Green's function in spherically multilayered media," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **42**, 2302–2310 (1994).
31. C. T. Tai, *Dyadic Green's Functions in Electromagnetic Theory* (IEEE, 1972).
32. M. B. Doost, W. Langbein, and E. A. Muljarov, "Resonant-state expansion applied to three-dimensional open optical systems," *Phys. Rev. A* **98**, 013834 (2014).
33. N. A. Loiko, A. A. Miskevich, and V. A. Loiko, "Scattering of polarized and natural light by a monolayer of spherical homogeneous spatially ordered particles under normal illumination," *Opt. Spectrosc.* **125**, 655–666 (2018).
34. L. Landau and E. Lifshitz, "The theory of symmetry," in *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (Pergamon, 1977), pp. 354–395.
35. H. Zhang and Y. Han, "Addition theorem for the spherical vector wave functions and its application to the beam shape coefficients," *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 255–260 (2008).
36. S. Hayami, M. Yatsushiro, Y. Yanagi, and H. Kusunose, "Classification of atomic-scale multipoles under crystallographic point groups and application to linear response tensors," *Phys. Rev. B* **98**, 165110 (2018).
37. D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonsky, *Quantum Theory of Angular Momentum: Irreducible Tensors, Spherical Harmonics, Vector Coupling Coefficients, 3nj Symbols* (World Scientific, 1988).
38. S. H. Dong and R. Lemus, "The overlap integral of three associated Legendre polynomials," *Appl. Math. Lett.* **15**, 541–546 (2002).
39. S. Wunderlich, "Second harmonic light scattering from dielectric and metallic spherical nanoparticles," Ph.D. thesis (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), 2014).
40. S. S. Kruk, R. Camacho-Morales, L. Xu, M. Rahmani, D. A. Smirnova, L. Wang, H. H. Tan, C. Jagadish, D. N. Neshev, and Y. S. Kivshar, "Nonlinear optical magnetism revealed by second-harmonic generation in nanoantennas," *Nano Lett.* **17**, 3914–3918 (2017).
41. R. Camacho-Morales, M. Rahmani, S. Kruk, L. Wang, L. Xu, D. A. Smirnova, A. S. Sointsev, A. Miroshnichenko, H. H. Tan, F. Karouta, S. Naureen, K. Vora, L. Carletti, C. De Angelis, C. Jagadish, Y. S. Kivshar, and D. N. Neshev, "Nonlinear generation of vector beams from AlGaAs nanoantennas," *Nano Lett.* **16**, 7191–7197 (2016).
42. L. Ghirardini, L. Carletti, V. Gili, G. Pellegrini, L. Duò, M. Finazzi, D. Rocco, A. Locatelli, C. D. Angelis, I. Favero, M. Ravaro, G. Leo, A. Lemaitre, and M. Celebrano, "Polarization properties of second-harmonic generation in AlGaAs optical nanoantennas," *Opt. Lett.* **42**, 559–562 (2017).
43. M. Guasoni, L. Carletti, D. Neshev, and C. De Angelis, "Theoretical model for pattern engineering of harmonic generation in all-dielectric nanoantennas," *IEEE J. Quantum Electron.* **53**, 6100205 (2017).
44. T. Das, P. P. Iyer, R. A. DeCrescent, and J. A. Schuller, "Beam engineering for selective and enhanced coupling to multipolar resonances," *Phys. Rev. B* **92**, 241110 (2015).
45. E. V. Melik-Gaykazyan, S. S. Kruk, R. Camacho-Morales, L. Xu, M. Rahmani, K. Zangeneh, A. Lampranidis, A. E. Miroshnichenko, A. A. Fedyanin, D. N. Neshev, and Y. S. Kivshar, "Selective third-harmonic generation by structured light in Mie-resonant nanoparticles," *ACS Photonics* **5**, 728–733 (2018).
46. E. V. Melik-Gaykazyan, K. L. Koshelev, J.-H. Choi, S. S. Kruk, H.-G. Park, A. A. Fedyanin, and Y. S. Kivshar, "Enhanced second-harmonic generation with structured light in AlGaAs nanoparticles governed by magnetic response," *JETP Lett.* (to be published).

Nonlinear Circular Dichroism in Mie-Resonant Nanoparticle Dimers

Kristina Frizyuk,* Elizaveta Melik-Gaykazyan, Jae-Hyuck Choi, Mihail I. Petrov, Hong-Gyu Park, and Yuri Kivshar*

Cite This: *Nano Lett.* 2021, 21, 4381–4387

Read Online

ACCESS |

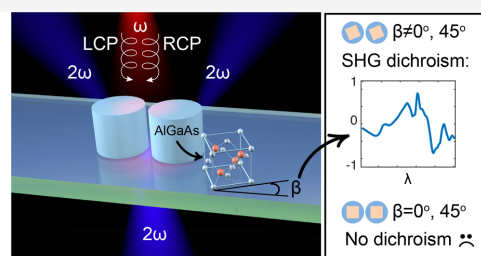
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: We studied the nonlinear response of a dimer composed of two identical Mie-resonant dielectric nanoparticles illuminated normally by a circularly polarized light. We developed a general theory describing hybridization of multipolar modes of the coupled nanoparticles and reveal nonvanishing nonlinear circular dichroism (CD) in the second-harmonic generation (SHG) signal enhanced by the multipolar resonances in the dimer, provided its axis is oriented under an angle to the crystalline lattice of the dielectric material. We supported our multipolar hybridization theory by experimental results obtained for the AlGaAs dimers placed on an engineered substrate.

KEYWORDS: circular dichroism, second-harmonic generation, nanoparticle, Mie resonance, hybridization



Many phenomena in nature, including multiple biochemical processes, are governed by the fundamental property of chirality. An object is called chiral when its mirror image cannot be superimposed with the original object, and many examples of chirality can be found at all scales in nature, from organisms to biomolecules and amino acids, which often occur only in one handedness. Circular dichroism spectroscopy was suggested as a powerful optical technique for the study of chiral materials and molecules. It gives access to an enantioselective signal based on the differential absorption of right and left circularly polarized light.^{1–4}

In natural media, chiral effects are generally weak, and chiral plasmonic structures^{5–8} and chiral metamaterials^{9–11} were suggested as a new tool for achieving strong chiroptical responses. Chiroptical activity is commonly quantified as a linear effect being characterized in terms of the so-called circular dichroism (CD). Most of the studies of CD effects in metamaterials have been focused on the scattering properties including reflection and transmission, and such effects have attracted considerable attention because of their potential applications for biological sensing,^{12–14} spin-sensitive resonant transmission,¹⁵ and chiral meta-holograms.¹⁶ Chiroptical effects have been studied in systems of a few reconfigurable chiral metamolecules using metallic and dielectric particles as artificial building blocks.^{17–20} Also, there have recently been many studies of the enhancement and control of various weak optical chiral effects, including the chiral photon–valley interaction in transition metal dichalcogenides, magneto-optical dichroism, and inverse Faraday effect.^{21–23}

Circularly polarized light interacting with resonances of nanostructures in the nonlinear regime and nonlinear chiral metasurfaces can become extremely sensitive to slight

asymmetries and thus give rise to a circular dichroic signal that is an order of magnitude higher with respect to the same signal obtained with the fundamental frequency.^{24–29} One of the first studies of nonlinear circular dichroism in the second-harmonic generation (SHG) signal was reported for chiral nanostructures consisting of G-shaped elements made of gold,^{30,31} and most recently for the third-harmonic generation in a planar system of shifted gold bars,³² where it was shown that in plasmonic structures the nonlinear signal originates from “hot spots” that are dependent on the handedness of the nanostructures.³³

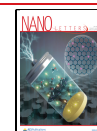
Although metal nanostructures were explored first for nonlinear chiral nanophotonics, high-index dielectric nanoparticles can sustain strong magnetic resonances and higher-order Mie-type modes in the visible and near-infrared frequency range,³⁴ and they are highly suitable for nonlinear nanophotonics^{35–39} and nonlinear chiral metasurfaces⁴⁰ underpinning a strong nonlinear multipolar response, in contrast to plasmonic structures, where the resonant fields are tightly confined to the surface.

Semiconductor compounds and alloys of the III–V group such as AlGaAs often exhibit a large second-order susceptibility because of a lack of inversion symmetry of their crystal lattice.^{41,42} Consequently, efficient SHG has been observed in

Received: March 13, 2021

Revised: May 8, 2021

Published: May 13, 2021



isolated semiconductor nanoantennas and is enhanced by Mie resonances, optical anapoles, or bound states in the continuum.^{43–47}

The main target of this Letter is to develop the general hybridization theory for multipolar Mie-resonant modes and then study nonlinear response of a nanoparticle dimer (as shown in Figure 1a) illuminated normally by a circularly polarized light.

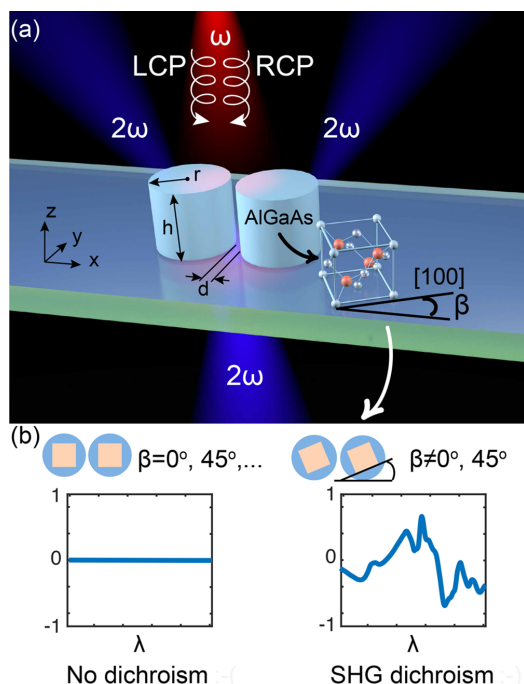


Figure 1. (a) Concept of nonlinear circular dichroism in Mie-resonant nanoparticle dimers. Dimer axis is parallel to the x -axis, β is the angle between the AlGaAs crystalline axis [100] and the x -axis. (b) Asymmetric SHG driven by a circularly polarized light is generated from a dimer with an arbitrarily oriented crystalline lattice. For other orientations such as [100]|| x and [110]|| x , nonlinear circular dichroism vanishes.

We observe for the first time, to the best of our knowledge, that nonvanishing circular dichroism of the second-harmonic (SH) signal may occur due to the interplay of multipolar magnetic and electric Mie resonances provided the dimer axes is oriented under an angle to the crystalline lattice of the dielectric material (see Figure 1b). We present a general formalism and multipolar modal theory to explain the origin of this unexpected phenomenon, and also verify our general multipolar hybridization theory in the experiment for the Mie-resonant SHG from the AlGaAs dimers placed on an engineered substrate.

RESULTS AND DISCUSSION

Being motivated by our experimental setup and samples described below, we consider a dimer structure, which consists of two AlGaAs cylinders with height $h = 635$ nm and radius $r = 475$ nm, placed on an engineered substrate, 300 nm ITO on glass with an added SiO₂ spacer 350 nm thick, similar to the structures studied earlier for the observation of quasi-bound states in the

continuum for isolated nanoantennas.⁴⁷ The distance between two cylinders is taken as $d = 30$ nm. The incident plane wave is circularly polarized propagating in the negative direction of the z -axis (see Figure 2b), whereas the SH power is collected in the upper media. We show that the difference between left and right circular polarized incident waves (LCP and RCP, respectively) appears in the pattern of second-harmonic radiation generated by a single particle, whereas the overall intensity of SHG stays the same. At the same time, for a dimer structure, one can achieve a difference in the integral SHG intensity as well, but only under proper orientation between the crystalline lattice of the dielectric material and dimer axis.

First, we develop a general theory that demonstrates the origin of nonlinear CD in nanoparticle dimers. We write the SH polarization as follows:⁴¹

$$\mathbf{P}^{2\omega}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \hat{\chi}^{(2)} \mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) \mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

where $\mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r})$ is the fundamental field inside the nanoparticle and $\hat{\chi}^{(2)}$ is the nonlinear susceptibility tensor. To obtain the SH field, we employ the dyadic Green function formalism^{36,48}

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{2\omega}(\mathbf{r}) &= (2\omega)^2 \mu_0 \int_V dV' \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', k) \mathbf{P}^{2\omega}(\mathbf{r}') \\ &= (2\omega)^2 \mu_0 \int_V dV' \sum_n \frac{\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) \otimes \mathbf{E}_n(\mathbf{r}')}{2k(k - k_n)} \mathbf{P}^{2\omega}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (2)$$

where we employ the resonant-state expansion of the Green function⁴⁹ and calculate the integral over the particle's volume, with $\mathbf{E}_n(\mathbf{r})$ being the system's eigenstate with corresponding frequency $\omega_n = ck_n$ and the fundamental frequency is $\omega = ck$. The key role in our results is played by the overlap integral⁵⁰ over the particle's volume that appears in eq 2 as follows

$$D_n = \int_V dV' \mathbf{E}_n(\mathbf{r}') \mathbf{P}^{2\omega}(\mathbf{r}') \quad (3)$$

To calculate the overlap integral, we need to know both polarization and mode content in two cases, a single nanoparticle and a dimer, and below we consider these two cases subsequently.

SHG for a Single Nanoparticle. We perform numerical modeling with COMSOL Multiphysics. The spectral dependence of the SH power flow emitted by a single dielectric resonator integrated over upper half space is shown in Figure 2a by the blue solid curve. The spectrum of electromagnetic energy of the fundamental field inside the nanoparticle is shown by a red dashed curve. The SH intensity is maximal when the particle has a resonance at both fundamental and SH wavelengths. The inset of Figure 2a shows the distribution of the SH field at the nanoparticle surface at the resonant wavelength corresponding to the excitation of a Mie mode, which properties will be discussed later. The energy flux of the linear scattered field in the upper half-space is depicted in Figure 2b along with the SH power flux. One can notice that the linear scattering pattern has a cylindrical symmetry, whereas the SH radiation pattern has C₄ symmetry characterized by four petals. The rotation angle and shape of the petals depend on the wavelength. If we change the incident polarization from LCP to RCP, this four-lobe radiation pattern will be reflected in a mirror plane coinciding with the (100) crystalline plane cut through the center of the nanoparticle.

The particular shape of the radiation patterns can be explained in terms of the multipolar decomposition of the eigenmodes.^{51,52} Multipoles \mathbf{W}_{pml} include both electric multipoles \mathbf{N}_{pml}

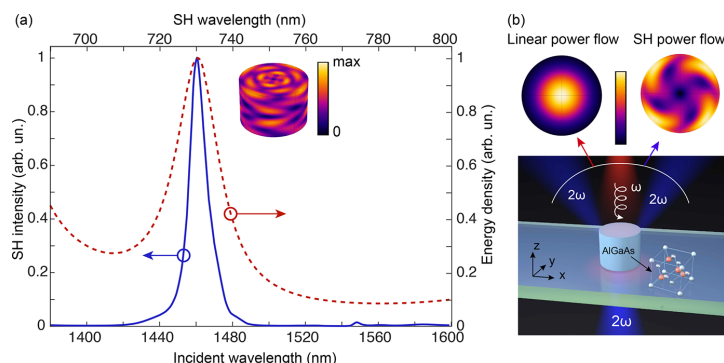


Figure 2. SHG from an isolated dielectric cylinder. (a) Energy density (red dashed curve) and SH intensity into upper half-space (blue solid curve). Field amplitude at the cylinder surface is shown at the resonance. (b) Linear scattered and nonlinear power flows into upper half-space shown for $\lambda = 1460$ nm. Linear power flow has rotational symmetry, whereas nonlinear has C_4 symmetry. The color-bar is presented in linear color scale.

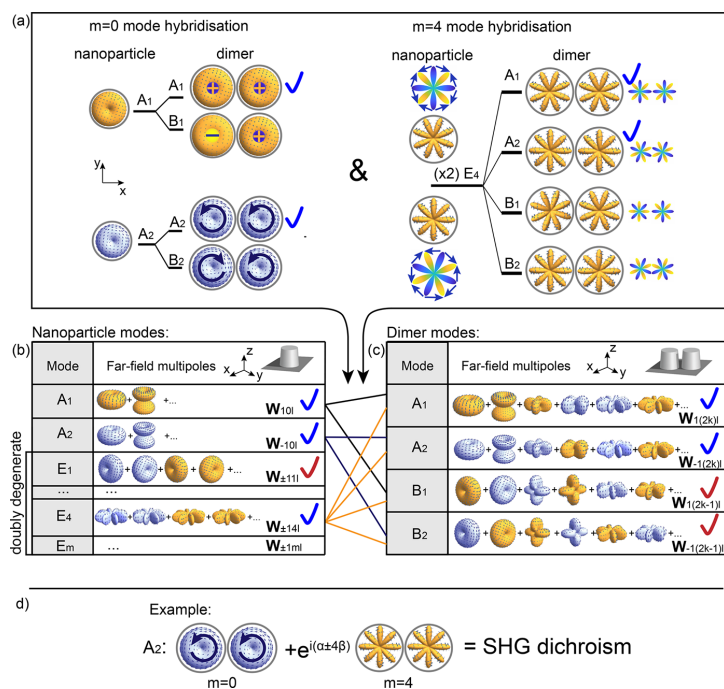


Figure 3. Hybridization of the multipolar dimer modes. Yellow color stands for the electric multipoles and blue for the magnetic dipoles. \mathbf{W}_{pm} refers to both electric and magnetic vector spherical harmonics. The direction of the electric field for both types of modes is shown with thin blue arrows. (a) Hybridization is shown for the modes with $m = 0$ (nondegenerate) and $m = 4$ (doubly degenerate) in terms of field inside the particles. Scalar yellow-blue functions have the same symmetry as vector spherical harmonics, and they are shown as a guide for an eye. Modes excited in SHG are shown by the blue ticks, and in linear scattering is shown by the red ticks. (b) Multipolar content of the single cylindrical nanoparticle's modes. (c) Multipolar content of the dimer modes far-field. (d) Both $m = 0$ and $m = 4$ contribute into the same radiation channel, resulting in SH dichroism.

and magnetic multipoles \mathbf{M}_{pm} , which are defined in the previous work by Gladyshev et al.⁵¹ The symmetry group of a single cylindrical nanoparticle is $C_{\infty v}$, and its eigenmodes correspond to irreducible representations of this group,^{51,53–55} whereas the mode refers to a particular azimuthal number m , see Figure 3b. In this paper, we are interested in the projection m and parity p of the multipoles only. Angular momentum l and the number of

radial nodes can be arbitrary, moreover, many of them are usually excited simultaneously.

To provide a simpler physical picture, we operate in terms of scalar spherical functions here rather than vector functions as they have the same symmetry, which is important for explaining the observed effects. However, the more strict analysis in terms of vector functions is provided in the Supporting Information.

We use the cylindrical coordinate system corresponding to the z -axis, and the incident circularly polarized wave has $e^{\pm i\varphi}$ dependence. Here and below, the upper sign “+” refers to the LCP fields and lower “-” to the RCP fields. Under the normal illumination, only modes with $lm = 1$ are excited (marked with the red tick in Figure 3b). Thus, the fundamental field inside the nanoparticle can be written in the form, $E^{\text{inc}}(r, z, \varphi) \propto E_0^{\text{inc}}(r, z) e^{\pm i\varphi}$.

Rewriting the tensor $\hat{\chi}^{(2)}$ in the cylindrical coordinates, one can make sure that it behaves as $\sin(2\varphi)$. Thus, after substituting the results into eq 1, we can write $P^{2\omega}(r, z, \varphi) \propto \sin(2\varphi) \exp(\pm 2i\varphi) \propto 1 - \exp(\pm 4i\varphi)$. If we rotate the crystalline lattice by the angle β as shown in Figure 1b, the polarization is transformed to the form $P^{2\omega}(r, z, \varphi) \propto \sin[2(\varphi - \beta)] \exp(\pm 2i(\varphi - \beta)) \propto 1 - \exp[\pm 4i(\varphi - \beta)]$. Similar result is obtained in the Supporting Information in the framework of more rigorous vectorial analysis. A nonvanishing overlap integral eq 3 involves only the modes for which $m = 0$ and $m = \pm 4$ (Figure 3b, blue ticks). With help of eq 2, the SH field then can be decomposed into two terms with according angular dependence:

$$E^{2\omega} = \sum_n g_n(\omega) E_{0n}^{2\omega}(r, z) + \sum_\nu q_\nu(\omega) E_{4\nu}^{2\omega}(r, z) e^{\pm 4i(\varphi - \beta)} \propto a(r, z, \omega) + b(r, z, \omega) e^{i\alpha(r, z, \omega) \pm 4i(\varphi - \beta)} \quad (4)$$

where n and ν are the mode indices and $E_{0n}^{2\omega}$ and $E_{4\nu}^{2\omega}$ are the fields of the corresponding eigenmodes and are proportional to the overlap integral. Although the coefficients $g_n(\omega)$ and $q_\nu(\omega)$ are complex, the coefficients $a(r, z, \omega)$ and $b(r, z, \omega)$ are real-valued, and the function $\alpha(r, z, \omega)$ describes the relative phase. The intensity depends on φ as $|E^{2\omega}|^2 \propto |a + b e^{i\alpha \pm 4i(\varphi - \beta)}|^2 = a^2 + b^2 + 2ab \cos[\pm 4(\varphi - \beta) + \alpha]$, which results in the appearance of four petals in Figure 2b. Note that both $m = 0$ and $m = 4$ modes play role in forming these petals; however, at the resonance Figure 2a mode, $m = 4$ appears to have dominant contribution. Under the flipping of the polarization from RCP to LCP (corresponding to sign change from + to -), the angular behavior of the field intensity changes. However, the overall integral intensity does not depend on the signs \pm , and two types of modes contribute independently and equally for RCP and LCP, $I^{2\omega, \text{total}} = I_0 + I_4$, somewhat resembling the mechanism of a hidden chirality discussed previously.^{56,57}

SHG for Nanoparticle Dimers. Now, we consider a dimer composed of two identical cylindrical nanoparticles. We assume that the polarization $P^{2\omega}(r, z, \varphi)$ remains the same in each single nanoparticle being similar to that of an isolated nanoparticle, and we study the effect of mode hybridization on the SH fields.

In our approximation, the difference between isolated nanoparticles and nanoparticle dimers appears at the level of the coupling integral. In the case of a single nanoparticle, the modes proportional to $\sin(4\varphi)$ and $\cos(4\varphi)$ are degenerate and refer to E_4 . For a dimer, the hybridization of these two degenerate modes leads to four modes with different symmetries and energies (see Figure 3a).^{58–64} According to the selection rules,⁶⁵ only the modes A_1 and A_2 are excited in the SH field, and comparing Figure 2a and Figure 4a, we see how one resonant peak (E_4) transformed into two (A_1 and A_2). On the basis of the mode symmetry, we can calculate the coupling integral over one nanoparticle, whereas the integral over the second nanoparticle will be the same. Let us consider the A_1 mode, where all multipoles are even ($\propto \cos(m\varphi)$). First, we use the approximation that only multipoles $\propto \cos(4\varphi)$ dominate in

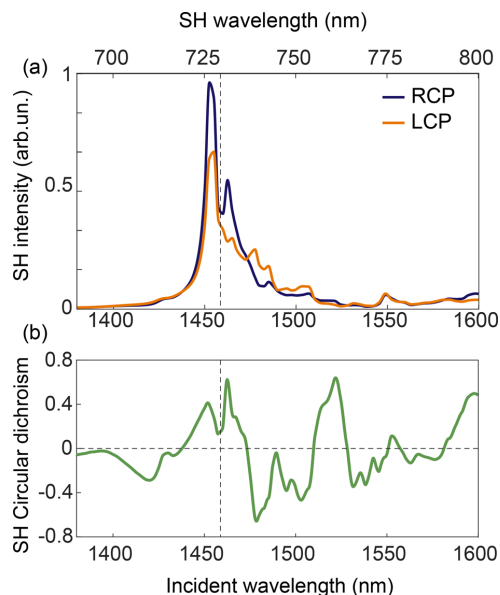


Figure 4. Numerically calculated (a) SH intensity for both RCP and LCP fundamental beams, and (b) resulting nonlinear circular dichroism^{26,29} defined as $\text{SH-CD} = 2(I_{\text{RCP}}^{2\omega} - I_{\text{LCP}}^{2\omega}) / (I_{\text{RCP}}^{2\omega} + I_{\text{LCP}}^{2\omega})^{-1}$ of the SH signal for the nanoparticle dimer.

each nanoparticle. However, the far-field radiation pattern has a more complex multipole composition that is a sum of fields generated by two nanoparticles as shown in the table of Figure 3c.

The coupling integral with this mode takes the form

$$D_4^{\text{dim}} \propto \int_0^{2\pi} d\varphi \cos(4\varphi) [1 - e^{\pm 4i(\varphi - \beta)}] \propto e^{\mp 4i\beta} \quad (5)$$

Now, we calculate the coupling integral for the mode with dominating $m = 0$ multipoles

$$D_0^{\text{dim}} \propto \int_0^{2\pi} d\varphi (1 - e^{\pm 4i(\varphi - \beta)}) \propto 2\pi \quad (6)$$

The most important result of this analysis is that these two modes can contribute to the overall intensity, whereas they are both transformed by the A_1 representation and radiate into the same radiation channel. Being excited with different relative phases, the mode overlap results in strong dichroism (see Figure 3d). Indeed, let us consider a very illustrative case when one of these two modes is resonant and the second is not, so the phase difference α between the mode coefficients equals $\pi/2$. Coefficient c_W before a particular multipole in the far-field (Figure 3c) has contribution from both these A_1 modes: $c_W = a + \exp(i\pi/2)b \exp(\mp 4i\beta) = a + ib \exp(\mp 4i\beta)$, where amplitudes a and b are in-phase. Now one can immediately see that this amplitude starts to have strong polarization dependence. When $\beta = Z\pi/4$, $Z = 0, 1, 2 \dots$, the difference between LCP and RCP beam excitations should not be observed in the SH signal, and that, indeed, was confirmed in our numerical simulations. Once $\beta = \pi/8$, for LCP we can write $a + ibe^{-i\pi/2} = a + b$, and for RCP the same coefficient will become $a - b$, and CD is maximal in this case. We believe, that by proper engineering modes' phases,

amplitudes, and β one can achieve even higher CD values. For this particular β , we obtain a local maximum close to the resonance (see Figure 4b); however, the exact resonance condition is not necessary for observing of CD. The maximal CD for a particular multipolar contribution will be obtained for the case, if amplitudes are equal, and phase difference between the modes is 4β . The required phases and amplitudes can appear between resonances, analogously to the Kerker conditions.⁶⁶ However, such a single-multipole and two-mode approximation can not be perfectly applicable, so the CD does not reach its maximal value 2. For $A_2 \propto \sin(m\varphi)$ modes all considerations are analogous.

To verify our general analysis and theoretical findings, we conduct nonlinear spectroscopy from the dimers composed of two (almost identical) AlGaAs nanoparticles fabricated by a consequent transfer of individual nanoparticles on a glass substrate as described earlier.⁶⁷ The dimers are formed (see the SEM image in the inset of Figure 5a) with the random relative orientation of crystalline lattices, which breaks the symmetry required for the observation of nonlinear CD. The dimer is illuminated normally by circularly polarized focused optical

pulses of 2 ps duration in the range 1400–1480 nm. The excitation occurs through an objective with 0.7 NA from above the substrate. The generated SH signal is collected by an objective lens with 0.9 NA. The details can be found in the Supporting Information.

We observe experimentally the effect of nonlinear CD in the dimer, as shown in Figure 5a, which differs significantly from the case of a single nanoparticle (see the Supporting Information). More specifically, the nonlinear CD is enhanced at the resonant fundamental frequency, and, at the same time, it takes place at nonresonant frequencies (see Figure 5b) in accordance with the general theoretical predictions. The difference between the numerically simulated spectra (Figure 4) and experimental results (Figure 5) can be attributed to a different geometry of the cylindrical nanoparticles being slightly conical and not absolutely identical in the experiment. We notice that the relative angle of the crystalline axis in two nanoparticles is arbitrary, because of the procedure of transferring nanoparticles to the substrate. Consequently, these experimental results support well the major predictions of our general multipolar hybridization theory, and also they confirm a dramatic enhancement of the effects in the vicinity of the Mie resonances.

In summary, we have systematically studied SHG from the dimer composed of two III–V semiconductor nanoparticles. We have considered the dimer illuminated by a circularly polarized light and observed, both theoretically and experimentally, that the nonlinear signal possesses circular dichroism. We have revealed that this effect can be attributed to the Mie-resonant multipolar response of the nanoparticles, and have demonstrated that the result does not vanish only when the dimer axes is oriented under an angle to the crystalline lattice of the dielectric material.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.1c01025>.

Details of the rigorous derivations of the underlying equations for the hybridization of multipolar modes based on vectorial fields, both for isolated cylindrical nanoparticle and for a dimer composed of two identical nanoparticles; details of the modeling; results for different NA and $\beta = 0$; computational results for different geometry of the structure and hybridized modes; schematic of an experimental setup, the nonlinear signal power dependence, and a control experiment with a single nanoparticle (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Kristina Frizyuk – Department of Physics and Engineering, ITMO University, St. Petersburg 197101, Russia; Email: k.frizyuk@metalab.ifmo.ru

Yuri Kivshar – Nonlinear Physics Centre, Research School of Physics, Australian National University, Canberra, Australian Capital Territory 2601, Australia; orcid.org/0000-0002-3410-812X; Email: yuri.kivshar@anu.edu.au

Authors

Elizaveta Melik-Gaykazyan – Nonlinear Physics Centre, Research School of Physics, Australian National University,

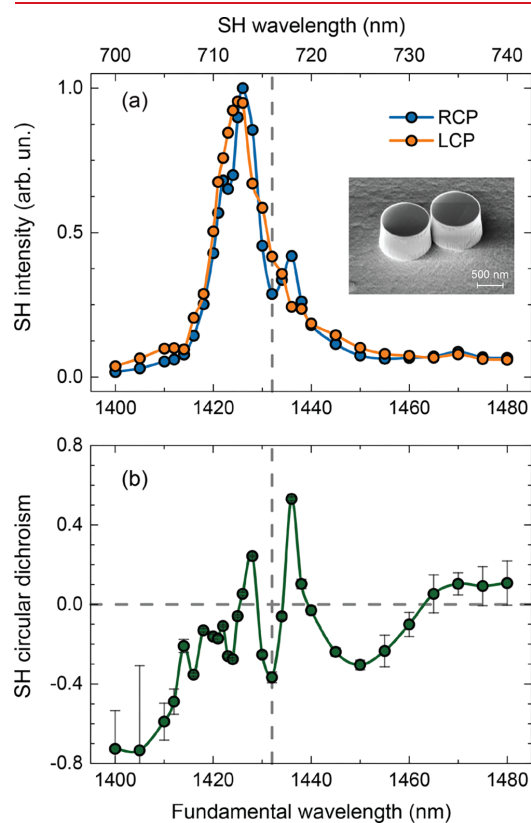


Figure 5. Experimental SHG for a nanoparticle dimer. (a) Measured SH spectra of the nanoparticle dimer pumped by circularly polarized laser beams: RCP (orange) and LCP (blue). Inset: Scanning electron micrograph of the nanoparticle dimer with diameters 945 ± 5 nm and height 635 nm. (b) Circular dichroism obtained from the SH signals of (a) generated by the nanoparticle dimer.

Canberra, Australian Capital Territory 2601, Australia;

orcid.org/0000-0001-7633-2376

Jae-Hyuck Choi – Department of Physics, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

Mihail I. Petrov – Department of Physics and Engineering, ITMO University, St. Petersburg 197101, Russia;

orcid.org/0000-0001-8155-9778

Hong-Gyu Park – Department of Physics and KU-KIST Graduate School of Converging Science and Technology, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea; orcid.org/0000-0002-6375-0314

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.nanolett.1c01025>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Y.K. thanks P. Banzer, A. Krasnok, and V. Valev for useful comments and suggestions. K.F. thanks A.A. Bogdanov, K. Koshelev, and A.A. Nikolaeva for fruitful discussions. This work was supported by the Australian Research Council (grant DP210101292), the National Research Foundation (NRF) of Korea (grant 2021R1A2C3006781 funded by the Korean Government, MSIT) and the Russian Science Foundation (grant 21-72-30018). E.M. thanks the ACT Node of the Australian National Fabrication Facility (scanning electron microscope). H.-G.P. acknowledges support from the Samsung Research Funding & Incubation Center of Samsung Electronics (SRFC-MA2001-01). K.F. acknowledges support from the Foundation for the Advancement of Theoretical Physics and Mathematics "BASIS" (Russia).

REFERENCES

- (1) Berova, N.; Nakanishi, K.; Woody, R. W. *Circular Dichroism: Principles and Applications*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Hoboken, NJ, 2000.
- (2) Greenfield, N. J. Using circular dichroism spectra to estimate protein secondary structure. *Nat. Protoc.* **2006**, *1*, 2876–2890.
- (3) Hopkins, B.; Poddubny, A. N.; Miroshnichenko, A. E.; Kivshar, Y. S. Circular dichroism induced by Fano resonances in planar chiral oligomers. *Laser Photonics Rev.* **2016**, *10*, 137–146.
- (4) De Silva, A. H. N. C.; Atri-Schuller, D.; Dubey, S.; Acharya, B. P.; Romans, K. L.; Foster, K.; Russ, O.; Compton, K.; Rischbieter, C.; Douguet, N.; Bartschat, K.; Fischer, D. Using Circular Dichroism to Control Energy Transfer in Multiphoton Ionization. *Phys. Rev. Lett.* **2021**, *126*, 023201.
- (5) Schäferling, M.; Dregely, D.; Hentschel, M.; Giessen, H. Tailoring enhanced optical chirality: Design principles for chiral plasmonic nanostructures. *Phys. Rev. X* **2012**, *2*, 031010.
- (6) Hentschel, M.; Schäferling, M.; Duan, X.; Giessen, H.; Liu, N. Chiral plasmonics. *Science Advances* **2017**, *3*, No. e1602735.
- (7) Collins, J.; Kuppe, C.; Hooper, D.; Sibilia, C.; Centini, M.; Valev, V. Chirality and chiroptical effects in metal nanostructures: fundamentals and current trends. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700182.
- (8) Li, J.; Wang, M.; Wu, Z.; Li, H.; Hu, G.; Jiang, T.; Guo, J.; Liu, Y.; Yao, K.; Chen, Z.; Fang, J.; Fan, D.; Korgel, B. A.; Alù, A.; Zheng, Y. Tunable Chiral Optics in All-Solid-Phase Reconfigurable Dielectric Nanostructures. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 973–979.
- (9) Decker, M.; Klein, M. W.; Wegener, M.; Linden, S. Circular dichroism of planar chiral magnetic metamaterials. *Opt. Lett.* **2007**, *32*, 856–858.
- (10) Wang, Z.; Cheng, F.; Winsor, T.; Liu, Y. Optical chiral metamaterials: a review of the fundamentals, fabrication methods and applications. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 412001.
- (11) Zhao, Y.; Belkin, M. A.; Alù, A. Twisted optical metamaterials for planarized ultrathin broadband circular polarizers. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1–7.
- (12) Hu, J.; Lawrence, M.; Dionne, J. A. High Quality Factor Dielectric Metasurfaces for Ultraviolet Circular Dichroism Spectroscopy. *ACS Photonics* **2020**, *7*, 36–42.
- (13) Fernandez-Corbaton, I.; Beutel, D.; Rockstuhl, C.; Pausch, A.; Klopper, W. Computation of Electromagnetic Properties of Molecular Ensembles. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 878–887.
- (14) Graf, F.; Feis, J.; Garcia-Santiago, X.; Wegener, M.; Rockstuhl, C.; Fernandez-Corbaton, I. Achiral, Helicity Preserving, and Resonant Structures for Enhanced Sensing of Chiral Molecules. *ACS Photonics* **2019**, *6*, 482–491.
- (15) Gorkunov, M. V.; Antonov, A. A.; Kivshar, Y. S. Metasurfaces with Maximum Chirality Empowered by Bound States in the Continuum. *Phys. Rev. Lett.* **2020**, *125*, 093903.
- (16) Chen, C.; Gao, S.; Song, W.; Li, H.; Zhu, S.-N.; Li, T. Metasurfaces with Planar Chiral Meta-Atoms for Spin Light Manipulation. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 1815–1821.
- (17) Lin, L.; Lepeshov, S.; Krasnok, A.; Jiang, T.; Peng, X.; Korgel, B. A.; Alù, A.; Zheng, Y. All-optical reconfigurable chiral meta-molecules. *Mater. Today* **2019**, *25*, 10–20.
- (18) Nechayev, S.; Barczyk, R.; Mick, U.; Banzer, P. Substrate-induced chirality in an individual nanostructure. *ACS Photonics* **2019**, *6*, 1876–1881.
- (19) Nechayev, S.; Woźniak, P.; Neugebauer, M.; Barczyk, R.; Banzer, P. Chirality of Symmetric Resonant Heterostructures. *Laser Photonics Rev.* **2018**, *12*, 1800109.
- (20) Bautista, G.; Huttunen, M. J.; Mäkitalo, J.; Kontio, J. M.; Simonen, J.; Kauranen, M. Second-Harmonic Generation Imaging of Metal Nano-Objects with Cylindrical Vector Beams. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3207–3212.
- (21) Kim, D.; Oh, Y.-W.; Kim, J. U.; Lee, S.; Baucour, A.; Shin, J.; Kim, K.-J.; Park, B.-G.; Seo, M.-K. Extreme anti-reflection enhanced magneto-optic Kerr effect microscopy. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1–8.
- (22) Gong, S.-H.; Komen, I.; Alpegiani, F.; Kuipers, L. Nanoscale Optical Addressing of Valley Pseudospins through Transverse Optical Spin. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 4410–4415.
- (23) Cheng, O. H.-C.; Son, D. H.; Sheldon, M. Light-induced magnetism in plasmonic gold nanoparticles. *Nat. Photonics* **2020**, *14*, 365–368.
- (24) Belardini, A.; Larciprete, M. C.; Centini, M.; Fazio, E.; Sibilia, C.; Chiappe, D.; Martella, C.; Toma, A.; Giordano, M.; Buttier de Mongeot, F. Circular Dichroism in the Optical Second-Harmonic Emission of Curved Gold Metal Nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 257401.
- (25) Hooper, D. C.; Mark, A. G.; Kuppe, C.; Collins, J. T.; Fischer, P.; Valev, V. K. Strong rotational anisotropies affect nonlinear chiral metamaterials. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605110.
- (26) Belardini, A.; Leahu, G.; Petronijevic, E.; Hakkarainen, T.; Koivusalo, E.; Rizzo Piton, M.; Talmila, S.; Guina, M.; Sibilia, C. Circular Dichroism in the Second Harmonic Field Evidenced by Asymmetric Au Coated GaAs Nanowires. *Micromachines* **2020**, *11*, 225.
- (27) Rodrigues, S. P.; Lan, S.; Kang, L.; Cui, Y.; Cai, W. Nonlinear Imaging and Spectroscopy of Chiral Metamaterials. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6157–6162.
- (28) Bertolotti, M.; Belardini, A.; Benedetti, A.; Sibilia, C. Second harmonic circular dichroism by self-assembled metasurfaces [Invited]. *J. Opt. Soc. Am. B* **2015**, *32*, 1287–1293.
- (29) Schmeltz, M.; Teulon, C.; Pinsard, M.; Hansen, U.; Alnawaiseh, M.; Ghoubay, D.; Borderie, V.; Mosser, G.; Aimé, C.; Aimé, C.; et al. Circular dichroism second-harmonic generation microscopy probes the polarity distribution of collagen fibrils. *Optica* **2020**, *7*, 1469–1476.
- (30) Valev, V.; Smisdom, N.; Silhanek, A.; De Clercq, B.; Gillijns, W.; Ameloot, M.; Moshchalkov, V.; Verbiest, T. Plasmonic ratchet wheels: Switching circular dichroism by arranging chiral nanostructures. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3945–3948.
- (31) Valev, V. K.; Silhanek, A. V.; Verellen, N.; Gillijns, W.; Van Dorpe, P.; Aktsipetrov, O. A.; Vandenbosch, G. A. E.; Moshchalkov, V.

- V.; Verbiest, T. Asymmetric Optical Second-Harmonic Generation from Chiral G-Shaped Gold Nanostructures. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 127401.
- (32) Wang, F.; Harutyunyan, H. Observation of a giant nonlinear chiro-optical response in planar plasmon-photonics metasurfaces. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1900744.
- (33) Tymchenko, M.; Gomez-Diaz, J. S.; Lee, J.; Nookala, N.; Belkin, M. A.; Alù, A. Gradient Nonlinear Pancharatnam-Berry Metasurfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 207403.
- (34) Koshelev, K.; Kivshar, Y. Dielectric resonant metaphotonics. *ACS Photonics* **2021**, *8*, 102–112.
- (35) Smirnova, D.; Kivshar, Y. S. Multipolar nonlinear nanophotonics. *Optica* **2016**, *3*, 1241–1255.
- (36) Frizyuk, K.; Volkovskaya, I.; Smirnova, D.; Poddubny, A.; Petrov, M. Second-harmonic generation in Mie-resonant dielectric nanoparticles made of noncentrosymmetric materials. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2019**, *99*, 075425.
- (37) Gigli, C.; Marino, G.; Borne, A.; Lalanne, P.; Leo, G. All-Dielectric Nanoresonators for $\chi(2)$ Nonlinear Optics. *Front. Phys.* **2019**, *7*, 221.
- (38) Renaud, C.; Lang, L.; Frizyuk, K.; Timofeeva, M.; Komissarenko, F. E.; Mukhin, I. S.; Smirnova, D.; Timpu, F.; Petrov, M.; Kivshar, Y.; Grange, R. Reshaping the Second-Order Polar Response of Hybrid Metal–Dielectric Nanodimers. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 877–884.
- (39) Saerens, G.; Tang, I.; Petrov, M. I.; Frizyuk, K.; Renaud, C.; Timpu, F.; Reig Escalé, M.; Shtrom, I.; Bouravleuv, A.; Cirlin, G.; Grange, R.; Timofeeva, M. Engineering of the Second-Harmonic Emission Directionality with III–V Semiconductor Rod Nanoantennas. *Laser Photonics Rev.* **2020**, *14*, 2000028.
- (40) Kang, L.; Wang, C.; Guo, X.; Ni, X.; Liu, Z.; Werner, D. Nonlinear chiral meta-mirrors: Enabling technology for ultrafast switching of light polarisation. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 2047–2055.
- (41) Boyd, R. *Nonlinear Optics*; Academic Press: Cambridge, MA, 2002.
- (42) Gili, V. F.; Carletti, L.; Locatelli, A.; Rocco, D.; Finazzi, M.; Ghirardini, L.; Favero, I.; Gomez, C.; Lemaitre, A.; Celebrano, M.; De Angelis, C.; Leo, G. Monolithic AlGaAs second-harmonic nanoantennas. *Opt. Express* **2016**, *24*, 15965–15971.
- (43) Liu, S.; Sinclair, M. B.; Saravi, S.; Keeler, G. A.; Yang, Y.; Reno, J.; Peake, G. M.; Setzpfandt, F.; Staude, I.; Pertsch, T.; Brener, I. Resonantly Enhanced Second-Harmonic Generation Using III–V Semiconductor All-Dielectric Metasurfaces. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 5426–5432.
- (44) Sanatinia, R.; Anand, S.; Swillo, M. Modal engineering of second-harmonic generation in single GaP nanopillars. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5376–5381.
- (45) Kruk, S. S.; Camacho-Morales, R.; Xu, L.; Rahmani, M.; Smirnova, D. A.; Wang, L.; Tan, H. H.; Jagadish, C.; Neshev, D. N.; Kivshar, Y. S. Nonlinear optical magnetism revealed by second-harmonic generation in nanoantennas. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 3914–3918.
- (46) Timofeeva, M.; Lang, L.; Timpu, F.; Renaud, C.; Bouravleuv, A.; Shtrom, I.; Cirlin, G.; Grange, R. Anapoles in free-standing III–V nanodisks enhancing second-harmonic generation. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 3695–3702.
- (47) Koshelev, K.; Kruk, S.; Melik-Gaykazyan, E.; Choi, J.-H.; Bogdanov, A.; Park, H.-G.; Kivshar, Y. Subwavelength dielectric resonators for nonlinear nanophotonics. *Science* **2020**, *367*, 288–292.
- (48) Novotny, L.; Hecht, B. *Principles of Nano-Optics*; Cambridge University Press: New York, 2006.
- (49) Doost, M. B.; Langbein, W.; Muljarov, E. A. Resonant-state expansion applied to three-dimensional open optical systems. *Phys. Rev. A: At, Mol, Opt. Phys.* **2014**, *90*, 013834.
- (50) Gigli, C.; Wu, T.; Marino, G.; Borne, A.; Leo, G.; Lalanne, P. Quasinormal-Mode Non-Hermitian Modeling and Design in Nonlinear Nano-Optics. *ACS Photonics* **2020**, *7*, 1197–1205.
- (51) Gladyshev, S.; Frizyuk, K.; Bogdanov, A. Symmetry analysis and multipole classification of eigenmodes in electromagnetic resonators for engineering their optical properties. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2020**, *102*, 075103.
- (52) Brandl, D. W.; Mirin, N. A.; Nordlander, P. Plasmon modes of nanosphere trimers and quadrumers. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12302–12310.
- (53) Zheng, X.; Verellen, N.; Vercruyse, D.; Volskiy, V.; Van Dorpe, P.; Vandenbosch, G. A. E.; Moshchalkov, V. On the Use of Group Theory in Understanding the Optical Response of a Nanoantenna. *IEEE Trans. Antennas Propag.* **2015**, *63*, 1589–1602.
- (54) Chikkaraddy, R.; Zheng, X.; Benz, F.; Brooks, L. J.; de Nijs, B.; Carnegie, C.; Kleemann, M.-E.; Mertens, J.; Bowman, R. W.; Vandenbosch, G. A. E.; Moshchalkov, V. V.; Baumberg, J. J. How Ultranarrow Gap Symmetries Control Plasmonic Nanocavity Modes: From Cubes to Spheres in the Nanoparticle-on-Mirror. *ACS Photonics* **2017**, *4*, 469–475.
- (55) Xiong, Z.; Yang, Q.; Chen, W.; Wang, Z.; Xu, J.; Liu, W.; Chen, Y.; et al. On the constraints of electromagnetic multipoles for symmetric scatterers: eigenmode analysis. *Opt. Express* **2020**, *28*, 3073–3085.
- (56) Horrer, A.; Zhang, Y.; Gérard, D.; Béal, J.; Kociak, M.; Plain, J.; Bachelot, R. Local optical chirality induced by near-field mode interference in achiral plasmonic metamolecules. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 509–516.
- (57) Zu, S.; Han, T.; Jiang, M.; Lin, F.; Zhu, X.; Fang, Z. Deep-subwavelength resolving and manipulating of hidden chirality in achiral nanostructures. *ACS Nano* **2018**, *12*, 3908–3916.
- (58) Nordlander, P.; Oubre, C.; Prodan, E.; Li, K.; Stockman, M. I. Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 899–903.
- (59) Gao, Z.; Gao, F.; Zhang, Y.; Xu, H.; Luo, Y.; Zhang, B. Forward/Backward Switching of Plasmonic Wave Propagation Using Sign-Reversal Coupling. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700018.
- (60) Deng, T.-S.; Parker, J.; Yifat, Y.; Shepherd, N.; Scherer, N. F. Dark Plasmon Modes in Symmetric Gold Nanoparticle Dimers Illuminated by Focused Cylindrical Vector Beams. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 27662–27672.
- (61) Pascale, M.; Miano, G.; Tricarico, R.; Forestiere, C. Full-wave electromagnetic modes and hybridization in nanoparticle dimers. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1–21.
- (62) Hopkins, B.; Filonov, D. S.; Glybovski, S. B.; Miroshnichenko, A. E. Hybridization and the origin of Fano resonances in symmetric nanoparticle trimers. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *92*, 045433.
- (63) Dmitriev, A. A.; Rybin, M. V. Optical coupling of overlapping nanopillars. *Opt. Lett.* **2021**, *46*, 1221–1224.
- (64) Song, J.-H.; Raza, S.; van de Groep, J.; Kang, J.-H.; Li, Q.; Kik, P. G.; Brongersma, M. L. Nanoelectromechanical modulation of a strongly-coupled plasmonic dimer. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1–7.
- (65) Frizyuk, K. Second-harmonic generation in dielectric nanoparticles with different symmetries. *J. Opt. Soc. Am. B* **2019**, *36*, F32–F37.
- (66) Fu, Y. H.; Kuznetsov, A. I.; Miroshnichenko, A. E.; Yu, Y. F.; Luk'yanchuk, B. Directional visible light scattering by silicon nanoparticles. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–6.
- (67) Melik-Gaykazyan, E.; Koshelev, K.; Choi, J.-H.; Kruk, S. S.; Bogdanov, A.; Park, H.-G.; Kivshar, Y. From Fano to quasi-BIC resonances in individual dielectric nanoantennas. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 1765–1771.