

Министерство образования и науки РФ
ФГБОУВПО Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет
российской академии наук

**Генерация второй гармоники наночастицей на основе
материала, обладающего объемной нелинейностью**

Диплом на соискание степени магистра

Выполнил:

студентка группы теорфизиков
Фризюк Кристина Сергеевна

Научный руководитель:

к.ф.-м.н.
Петров Михаил Игоревич

С.-Петербург 2018

Аннотация

Дипломная работа: 36 страниц, 11 рисунков, 4 таблицы, 42 источника, 3 приложения

Ключевые слова: резонансы Ми, диэлектрическая нанофотоника, наночастица, генерация второй гармоники, тензор нелинейной восприимчивости, резонансное усиление, правила отбора

Объект исследования: диэлектрические наночастицы, обладающие тензором объемной оптической нелинейностью второго порядка.

Предмет исследования: распределения полей второй гармоники, эффективность генерации, направленность излучения второй гармоники

Цель дипломной работы: фундаментальное теоретическое исследование резонансной генерации второй гармоники неметаллической наночастицей, обладающей объемной нелинейностью.

Задачи дипломной работы: - Разработка модели для описания генерации второй гармоники нелинейной наночастицей с ми-резонансами при облучении плоской волной
- Исследование эффективности генерации второй гармоники при произвольной ориентации кристаллической решетки, а также для ряда конкретных случаев
- Сравнение результатов теоретического расчета с численным моделированием

Методы исследования: аналитические расчеты с помощью функции Грина и численное моделирование в среде Comsol Multiphysics.

Полученные результаты и их новизна: разработаны методы для аналитического полей второй гармоники при их генерации резонансной диэлектрической наночастицей при произвольной ориентации кристаллической решетки. Результаты полученные с помощью аналитической модели были проверены с помощью метода численного расчета. Впервые получены правила отбора для частиц с объемной оптической нелинейностью второго порядка. Детально исследована генерация второй гармоники диэлектрическими наночастицами из титаната бария и арсенида алюминия-галлия при произвольной ориентации кристаллической решетки. Построены спектры интенсивности второй гармоники в зависимости от размера наночастиц. Показано, что усиление полей происходит, когда длины волн накачки и второй гармоники совпадают с резонансами частицы. Показано влияние геометрии системы на радиационный паттерн второй гармоники.

Содержание

1	Введение	4
2	Постановка задачи	7
3	Упругое рассеяние света. Теория Ми	7
4	Генерация второй гармоники в сферической наночастице	9
4.1	Генерация второй гармоники при произвольной ориентации решетки	11
4.2	Сечение генерации второй гармоники	12
5	Правила отбора для генерации второй гармоники	12
5.1	Интегрирование по объему наночастицы	13
5.2	Симметрия векторных сферических гармоник	13
5.3	Вывод правил отбора	15
6	Генерация второй гармоники в наночастице при падении плоской волны	18
6.1	Дипольное приближение	18
6.2	Учет квадрупольных слагаемых в падающей волне	20
6.3	Мультипольное разложение спектров	20
7	Одномодовая генерация	26
8	Выводы и заключение	29
A	Явный вид сферических гармоник	31
B	Комплексные сферические гармоники	31
C	Сечение рассеяния для произвольного вида поля	32
	Список литературы	36

1 Введение

Генерация высших гармоник является важным оптическим явлением, позволяющим конвертировать частоту излучения из одного оптического диапазона в другой. Наблюдение и использование нелинейных оптических эффектов стало возможным после появления мощных лазерных источников, поскольку сами эффекты нелинейности слабы и, как правило, связаны с анизотропностью колебаний решетки твердых тел [1]. Для описания нелинейных эффектов пользуются разложением поляризации вещества по степеням электрического поля, возбуждающего эту поляризацию:

$$P_i = \hat{\chi}_i^{(1)} E_j + \hat{\chi}_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \hat{\chi}_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots, \quad (1)$$

где P_i и E_i - это компоненты векторов поляризации и электрического поля с индексом i , $\hat{\chi}^{(1)}$, $\hat{\chi}^{(2)}$, $\hat{\chi}^{(3)}$ - это тензоры электрической восприимчивости второго, третьего и четвертого ранга. Первое слагаемое в этом разложении отвечает на линейные эффекты связанные с поляризацией вещества. Второе и третье слагаемые отвечают за нелинейные эффекты, ответственные в том числе за генерацию высших гармоник, среди которых наиболее сильным эффектом является *генерация второй гармоники* (ГВГ) на частоте равной удвоенной частоте падающего (накачивающего) излучения. За эффективность этого процесса отвечает тензор $\hat{\chi}^{(2)}$. Важным свойством является то, что этот тензор не равен нулю только в средах без центра инверсии. Среди кристаллов широко применимых для генерации второй гармоники (ВГ) стоит выделить материалы перовскитного типа такие как ниобат лития LiNbO_3 и титанат бария BaTiO_3 , а также борат бария BaB_2O_4 (β - фаза) и калий титанил фосфат KTiOPO_4 . Отметим также, что многие полупроводниковые материалы, такие как арсенид галлия GaAs и фосфат галлия GaP (и твердые растворы на их основе), также обладают высокими значениями тензора $\hat{\chi}^{(2)}$, однако их применение в оптических системах значительно ограничено благодаря высоким потерям в видимом диапазоне. С помощью подобных материалов сегодня удается добиться эффективности генерации второй гармоники в макрокристаллических образцах вплоть до величины в 80 % [2], в частности, за счет эффектов фазового синхронизма.

В то же время в последние годы идет активное развитие нанопотоники, что вызвано постоянной потребностью в компактизации оптических систем. Создание эффективных оптических элементов субволнового и даже нанометрового масштаба является одной из приоритетных задач нанопотоники. Среди прочего остро стоит проблема создания эффективных субволновых источников высших гармоник и второй гармоники в частности. Отсутствие эффектов фазового синхронизма на масштабах меньших, чем длина волны, значительно уменьшает эффективность нелинейно генерации. Поэтому одним из единственных возможных путей усиления эффективности генерации является использование резонансных эффектов в субволновых и наносистемах.

Генерация ВГ в плазмонных структурах. На сегодняшний день наиболее распространенными резонансными наносистемами являются металлические (плазмонные) наноструктуры [3]. Наличие свободных электронов в металлах позволяет наблюдать локализованные поверхностные плазмонные резонансы в наночастицах значительно меньших, чем длина волны. Многократное усиление локальных электрических полей приводит также к усилению и нелинейных эффектов в плазмоне [4]. С другой стороны, важным недостатком плазмонных систем является центральная симметрия кристаллической структуры металлов, а следовательно, отсутствие тензора $\hat{\chi}^{(2)}$ в объеме металлов. Тем не менее, металлические наночастицы, обладающие плазмонными резонансами демонстрируют генерацию второй гармоники [5]. Происходит это за счет двух эффектов: а) поверхностного - вблизи поверхности происходит локальное снятие инверсной симметрии, за счет чего может возникнуть ненулевой поверхностный тензор $\hat{\chi}^{(2)}$; б) объемного - наличие пространственной неоднородности полей внутри частицы объемной поляризации может также приводить к генерации второй гармоники за счет дополнительных членов содержащих градиенты полей, в разложении (1). Эти два механизма дают основной вклад в ГВГ от

наноструктур, изготовленных из материалов с центром инверсии.

Эти механизмы генерации достаточно слабы, что требует новых подходов к усилению генерации. Так, в частности, предлагаются подходы по использованию бирезонансных плазмонных структур, которые обладают резонансом как на фундаментальной частоте, так и на частоте второй гармоники [6,7]. Тем не менее, характерное экспериментально измеренное значение эффективности генерации для одиночных плазмонных структур составляет около $10^{-9} - 10^{-8}$. Столь малое значение этой величины связано прежде всего с малыми значениями тензора нелинейности второго порядка в металлах, а также невысокой добротностью плазмонных систем, обладающих высокими омическими потерями.

Генерация ВГ в неметаллические нанорезонаторы. Возможной альтернативой плазмонным наноструктурам, как субволновым резонаторам, могут служить диэлектрические резонансные наноструктуры, обладающие высоким коэффициентом преломления. Исследованию подобных нанорезонаторов уделено большое внимание в последнее время [8,9]. Это связано с тем, что у таких структур хорошо выражены резонансы как электрических, так и магнитных мод при размерах наноструктур значительно меньших, чем длина волны в вакууме. Это дает наряду с электрическим откликом системы также и искусственный магнитный отклик, позволяя независимо управлять электрической и магнитной компонентами электромагнитного поля на наномасштабе.

Важным преимуществом неметаллических наноструктур по сравнению с металлическими является широкий выбор материалов диэлектриков и полупроводников, обладающих с одной стороны достаточно высоким показателем преломления, а с другой демонстрирующим различные оптические свойства благодаря разнообразию кристаллических систем. Одним из основных материалов, которые предлагаются использовать для реализации подобных диэлектрических резонаторов является кремний, коэффициент преломления которого составляет около ~ 4 [10] в оптическом диапазоне. При этом кремний не обладает значительными оптическими потерями вплоть до длины волны 600 нм. Однако для ГВГ кремний не является оптимальным материалом, так как имеет центр инверсии и, аналогично плазмонным структурами, генерация происходит за счет поверхностных эффектов и за счет градиентов полей в объеме. Тем не менее, ГВГ из подобных структур наблюдалась экспериментально [11].

Однако наряду с кремнием существует большое количество других диэлектрических и полупроводниковых материалов, которые не обладают центром инверсии, что обеспечивает им высокую эффективность ГВГ. Результаты недавних исследований показали, что за счет ми-резонансов в субволновых структурах ГВГ может быть значительно усилена, например, в наночастицах BaTiO_3 [12], нанодисках на основе AlGaAs [13] и GaP [14]. В работах [15] продемонстрировано, что эффективность генерации в подобных системах может достигать значений в $10^{-5} - 10^{-4}$, что на много порядков превышает значения для металлических наноструктур. Дальнейшее развитие этого подхода позволяет создать нелинейные метаповерхности (периодические структуры с периодом меньшим, чем длина волны), позволяющие эффективно генерировать и управлять поляризацией ВГ [16]. Недавние теоретические расчеты показывают, что возможно достижение эффективности генерации вплоть до величины 0.1 % [17].

Несмотря на значительные успехи в увеличении эффективности ГВГ в диэлектрических наноструктурах, остается ряд фундаментальных вопросов, связанных с механизмом генерации из диэлектрических наночастиц, в частности, о влиянии вклада каждого отдельного ми-резонанса на эффективность ГВГ.

Правила отбора ГВГ в нанорезонаторах.

Как указывалось выше, основным механизмом, отвечающим за усиление в субволновых наноструктурах, является возбуждение локализованных резонансных мод: поверхностных плазмонных резонансов в случае металлических структур, и объемных ми-резонансов в случае диэлектрических и полупроводниковых структур. ГВГ, вообще говоря, является виртуальным процессом [1] и для ее существования не требуется наличие в материале каких-либо реальных квантовых состояний. С другой стороны, электродинамические резонансы в наночастицах могут усилить или подавить ГВГ. Так на-

ночастица, возбужденная на одной из низких по энергии мод может резонансно излучить ВГ на более высокоэнергетичной моде, или же такой переход в высшее резонансное состояние может быть запрещен, аналогично тому, как это происходит в квантовой механике. Так в простейшем примере одномерной квантовой ям под действием плоской волны переходы между соседними уровнями разрешены, а переходы через один уровень оказываются запрещенными по симметрии. Аналогично в случае ГВГ можно говорить о правилах отбора (запрета) в случае резонансного возбуждения тех или иных мод. Структура резонансных мод самих частиц накладывают дополнительные ограничения на возможность усиления или подавления ГВГ. В случае сферической наночастицы структура этих мод аналогична тем, что используются в теории упругого рассеяния света на сфере (теории Ми) и делятся они, соответственно, на дипольные, квадрупольные, октупольные и т.д. Важным вопросом при исследовании ГВГ является определение состава возбуждаемых мод как на фундаментальной частоте, так и на частоте второй гармоники.

Исследования правил отбора в процессе ГВГ из плазмонных наночастиц начались еще в 1990-х годах с работ Dadar с соавторами [18], в которой изучалась генерация из сферических металлических наночастиц. В работах было показано, что генерация дипольных мод как на фундаментальной, так и на частоте ВГ в сферической металлической наночастице оказывается запрещенной, и на частоте ВГ возможно возбуждение лишь квадрупольных мод. В то же время в работе [19] было подробно изучено влияние формы наноструктур и симметрии гармоник на правила отбора в процессе ГВГ из металлических наночастиц. В частности, использование наноструктур, форма которых не обладает инверсной симметрией разрешает диполь-дипольную генерацию [19], что обеспечивает более высокую эффективность генерации.

Построенные правила отбора справедливы, вообще говоря, и для диэлектрических и полупроводниковых наноструктур, где механизм генерации также определяется в основном поверхностными эффектами и объемными градиентными эффектами. Однако, в неметаллических наноструктурах есть два важных отличия от плазмонных систем: а) в них наряду с электрическими ми-модами генерируются также и магнитные моды, б) распределение поля этих мод внутри нанорезонатора сильно отличает их от случая плазмонных материалов, где моды локализованы вблизи поверхности. Исследование правил отбора ми-мод в сферических кремниевых наночастицах было проведено в работе [20, 21], в то время как сравнение поверхностных и объемных эффектов было подробно исследовано в работе [22]

Исследования ГВГ из неметаллических наночастиц с объемной нелинейностью начались всего несколько лет назад. Кроме больших значений эффективности генерации, было показано, что возможно переключить моду ВГ с моды электрического типа на моду магнитного типа [23]. Кроме того, было показано, что за счет ГВГ можно возбуждать моды с отличным от нуля угловым моментом [15]. Несмотря на ряд важных и интересных результатов в этой области, общие правила отбора при ГВГ в структурах с ненулевым объемным нелинейным тензором второго порядка и обладающих резонансами Ми, до сих пор не были установлены. Целью этой работы является установить подобные правила и проанализировать модовый состав ВГ, возбуждаемый кристаллическими сферическими наночастицами.

2 Постановка задачи

В работе исследуется генерация второй гармоники сферической наночастицей из диэлектрического нелинейного материала с высоким показателем преломления при облучении плоской волной в видимом и инфракрасном диапазонах. Рассматриваются частицы из титаната бария (BaTiO_3) со структурой перовскита, с симметрией C_{4v} при комнатной температуре, а также частицы из арсенида алюминия-галлия (AlGaAs) с решеткой цинковой обманки и симметрией T_d (рис. 1). Подобные материалы, не обладая центром инверсии, демонстрируют нелинейные эффекты второго порядка, в том числе, генерируя вторую гармонику. Частицы предполагаются монокристаллическими. При этом вводится лабораторная система координат с осями x , y , z и система координат, привязанная к осям кристаллической решетки с осями x_c , y_c , z_c .

Целью работы является: теоретическое исследование генерации второй гармоники неметаллической наночастицей, обладающей объемной нелинейностью второго порядка, и усиленное резонансами Ми.

Для достижения сформулированной цели были поставлены следующие задачи:

- разработка модели для описания генерации второй гармоники нелинейной наночастицей с микрорезонансами при облучении плоской волной и при одномодовом облучении;
- исследование эффективности второй гармоники в частных случаях при произвольной ориентации кристаллической решетки
- сравнение результатов теоретического расчета с численным моделированием.

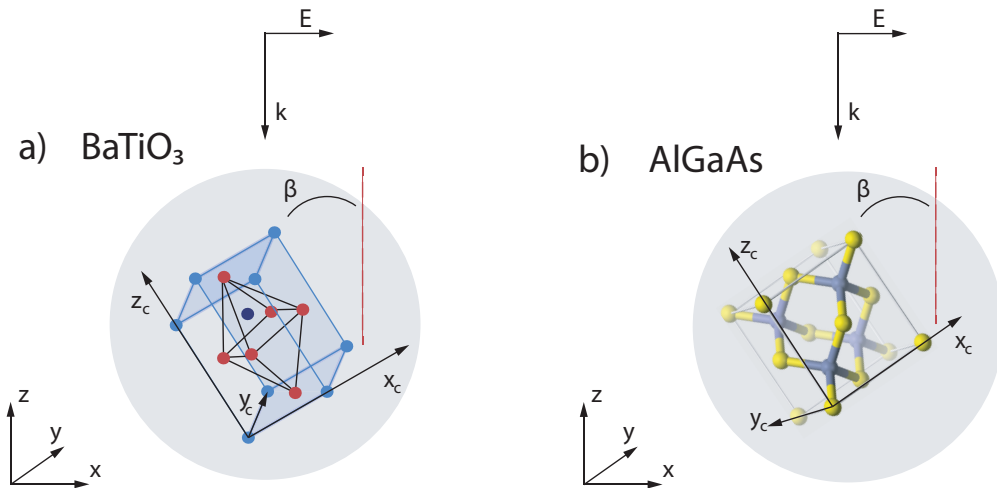


Рис. 1: Геометрия задачи. Исследуется генерация второй гармоники при облучении плоской волной наночастиц из титаната бария (а) и арсенида алюминия-галлия (б). Падение плоской волны выбрано вдоль отрицательного направления оси z . Вектор поляризации направлен вдоль x . Ориентация кристаллической решетки задается тремя углами Эйлера α , β , γ , на рисунке показан угол β поворота вокруг оси y при $\alpha = 0$ и $\gamma = 0$

3 Упругое рассеяние света. Теория Ми

Прежде всего, рассмотрим задачу упругого рассеяния света такими наночастицами и найдем поля внутри наносферы. Подобная задача решена в рамках теории Ми [24,25], в соответствии с которой поле внутри частицы при облучении плоской волной частоты ω , падающей вдоль оси z и поляризованной вдоль оси x представляется в виде разложения по нормальным электромагнитным модам сферической

частицы:

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

Здесь $k_2(\omega)$ - волновой вектор в среде из материала наночастицы, $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$, \mathbf{M}_{o1n} - магнитные векторные сферические гармоники и \mathbf{N}_{e1n} - электрические векторные сферические гармоники, с числом n , нумерующим мультипольность нормальной моды, и "проекцией" $m = 1$, определяемые следующим образом:

$$\mathbf{M}_{\varepsilon mn} = \nabla \times (\mathbf{r} \psi_{\varepsilon mn}) \quad (3)$$

$$\mathbf{N}_{\varepsilon mn} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{\varepsilon mn}}{k}, \quad (4)$$

где

$$\psi_{\varepsilon mn} = \cos m\phi P_n^m(\cos \theta) z_n(\rho) \quad (5)$$

$$\psi_{omn} = \sin m\phi P_n^m(\cos \theta) z_n(\rho) \quad (6)$$

$z_n(\rho)$ представляют собой сферические бесселевы функции. Для полей внутри частицы - это сферические бесселевы функции первого рода $j_n(\rho)$. Явный вид гармоник в сферических координатах приведен в приложении А. В таблице 1 приведено соответствие обозначений векторных сферических гармоник и электрических и магнитных мультиполей, которое будет использоваться в дальнейшем.

Таблица 1: Соответствие векторных сферических гармоник и мультипольных моментов

N_{em1}, N_{om1} - ED, электрические диполи	M_{em1}, M_{om1} - MD - магнитные диполи
N_{em2}, N_{om2} - EQ, электрические квадрупольные	M_{em2}, M_{om2} - MQ - магнитные квадрупольные
N_{em3}, N_{om3} - EO, электрические октупольные	M_{em3}, M_{om3} - MO - магнитные октупольные
N_{em4}, N_{om4} - EH, электрические гексадекапольные	M_{em4}, M_{om4} - MH - магнитные гексадекапольные
N_{em5}, N_{om5} - ET, электрические триаконтадипольные	M_{em5}, M_{om5} - MT - магнитные триаконтадипольные

Коэффициенты в формуле (2) имеют резонансный характер в зависимости от частоты, и определяют положение ми-резонансов:

$$c_n(\omega) = \frac{[\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_1) - [\rho_1 j_n(\rho_1)]' h_n(\rho_1)}{[\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2) - [\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1)} \quad (7)$$

$$d_n(\omega) = \frac{\sqrt{\varepsilon_2} [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_1) - \sqrt{\varepsilon_2} [\rho_1 j_n(\rho_1)]' h_n(\rho_1)}{\varepsilon_2 [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2) - [\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1)}, \quad (8)$$

Здесь $k_1 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_1}$ - волновой вектор снаружи частицы, $k_2 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_2}$ - волновой вектор в среде из материала частицы, $\rho_1 = k_1 a$, $\rho_2 = k_2 a$, где a - радиус наночастицы.

Вид коэффициентов для $n = 1$ (перед дипольными гармониками) и $n = 2$ (перед квадрупольными гармониками) в зависимости от длины волны приведен на рисунке 2, можно видеть, что при больших длинах волн абсолютные значения коэффициентов перед магнитными и электрическими гармониками равны друг другу, а коэффициенты перед квадрупольными гармониками примерно в три раза меньше, что будет иметь значение для дальнейшего рассмотрения.

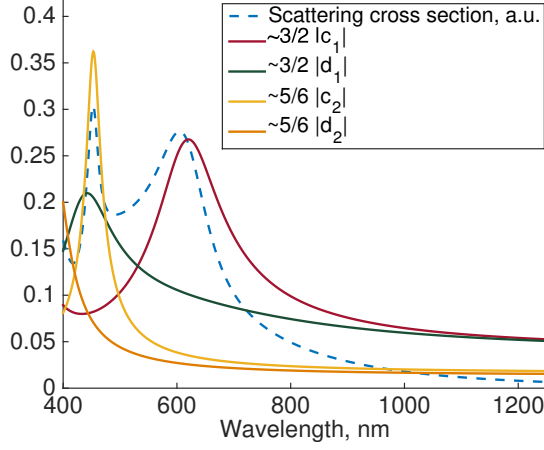


Рис. 2: Сплошными линиями показана спектральная зависимость коэффициентов перед магнитными дипольными (c_1), электрическими дипольными (d_1), магнитными квадрупольными (c_2) и электрическими квадрупольными (d_2), ми-гармониками для полей внутри титанат-бариевой сферы радиуса $a = 120$ нм при рассеянии плоской волны. Пунктирная линия - сечение рассеяния такой сферы (в произвольных единицах)

4 Генерация второй гармоники в сферической наночастице

Решение в рамках теории Ми позволяет определить электромагнитное поле внутри наночастицы на фундаментальной частоте, которое в свою очередь индуцирует нелинейную поляризацию среды внутри наночастицы. При этом i -ая компонента поляризации выражается через компоненты поля внутри частицы с помощью тензора нелинейности третьего ранга $\hat{\chi}^{(2)}$:

$$P_i(2\omega, \omega, \mathbf{r}) = \varepsilon_0 \chi_{ijk} E_j(\omega, \mathbf{r}) E_k(\omega, \mathbf{r}) \quad (9)$$

Для ВаТiО₃ наночастицы с учетом явного вида $\hat{\chi}$ эта связь выглядит так:

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (10)$$

значения $d_{15} = 17[\text{pm/V}]$, $d_{31} = 15.7[\text{pm/V}]$, $d_{33} = 6.8[\text{pm/V}]$ [26], для арсенида алюминия-галлия:

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{41} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{41} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{41} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (11)$$

и $d_{41} = 100[\text{pm/V}]$. Дисперсия тензора восприимчивости не учитывается.

Для нахождения поля второй гармоники используется метод диадной функции Грина [27]. В рамках приближения неистощающейся накачки, подобная задача может быть решена аналитически для

сферических наночастиц, так как известен вид функции Грина и индуцированной поляризации на удвоенной частоте:

$$\mathbf{E}^{\text{out}}(\mathbf{r}, 2\omega) = (2\omega)^2 \mu_0 \int_V dV' \widehat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 2\omega) \mathbf{P}(2\omega, \omega, \mathbf{r}'), \quad (12)$$

где интегрирование ведется по объему наночастицы.

Разложение функции Грина сферической наночастицы по векторным гармоникам известно из литературы [28], и имеет следующий вид:

$$\widehat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{ik_2}{4\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n (2 - \delta_0) \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \times \quad (13)$$

$$\times \left(a_n^{(2)}(\omega) \mathbf{M}_{\varepsilon mn}^{(1)}(k_1(\omega), \mathbf{r}) \otimes \mathbf{M}_{\varepsilon mn}(k_2(\omega), \mathbf{r}') + b_n^{(2)}(\omega) \mathbf{N}_{\varepsilon mn}^{(1)}(k_1(\omega), \mathbf{r}) \otimes \mathbf{N}_{\varepsilon mn}(k_2(\omega), \mathbf{r}') \right) \quad (14)$$

$$r > a > r'.$$

Сферические гармоники с верхним индексом (1) содержат сферические функции Ганкеля $h_n^{(1)}(\rho)$, соответствующие расходящейся сферической волне. Сферические гармоники без верхнего индекса в качестве сферических функций содержат сферические функции Бесселя, как и для полей внутри частицы. Здесь не приводится полный вид функции Грина при всех значениях r и r' , поскольку нас интересует только поле второй гармоники в точках \mathbf{r} снаружи частицы, а индуцированная поляризация не равна нулю только для \mathbf{r}' внутри частицы. Коэффициенты $a_n^{(2)}$ и $b_n^{(2)}$ даются следующими выражениями:

$$a_n^{(2)}(\omega) = \frac{[\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_2) - [\rho_2 h_n(\rho_2)]' j_n(\rho_2)}{[\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1) - \mu_2/\mu_1 [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2)}$$

$$b_n^{(2)}(\omega) = \frac{[\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_2) - [\rho_2 h_n(\rho_2)]' j_n(\rho_2)}{\mu_2/(\sqrt{\varepsilon_2} \mu_1) [\rho_2 j_n(\rho_2)]' h_n(\rho_1) - \sqrt{\varepsilon_2} [\rho_1 h_n(\rho_1)]' j_n(\rho_2)}$$

Поскольку их знаменатели совпадают со знаменателями коэффициентов n и d_n (формула (7)), они имеют резонансы при тех же значений частот.

Подставляя в формулу (12) выражение для функции Грина и поляризации, имеем для поля второй гармоники снаружи частицы:

$$\mathbf{E}^{\text{out}}(2\omega, \mathbf{r}) = \left(\frac{2\omega}{c} \right)^2 \frac{ik_2(2\omega)}{4\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n (2 - \delta_{m0}) \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \times$$

$$\times \left(a_n^{(2)}(2\omega) \mathbf{M}_{\varepsilon mn}^{(1)}(k_1(2\omega), \mathbf{r}) \cdot \int_V \mathbf{M}_{\varepsilon mn}(k_2(2\omega), \mathbf{r}') \widehat{\chi}^{(2)} \mathbf{E}^{\text{in}}(\omega, \mathbf{r}') \mathbf{E}^{\text{in}}(\omega, \mathbf{r}') dV' + \right.$$

$$\left. + b_n^{(2)}(2\omega) \mathbf{N}_{\varepsilon mn}^{(1)}(k_1(2\omega), \mathbf{r}) \int_V \mathbf{N}_{\varepsilon mn}(k_2(2\omega), \mathbf{r}') \widehat{\chi}^{(2)} \mathbf{E}^{\text{in}}(\omega, \mathbf{r}') \mathbf{E}^{\text{in}}(\omega, \mathbf{r}') dV' \right), \quad (15)$$

что может быть записано в виде

$$\mathbf{E}^{\text{out}}(2\omega, \mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n E_0 (D_{M\varepsilon mn} \mathbf{M}_{\varepsilon mn}^{(1)}(k_1(2\omega), \mathbf{r}) + D_{M\text{omn}} \mathbf{M}_{\text{omn}}^{(1)}(k_1(2\omega), \mathbf{r})$$

$$+ D_{N\varepsilon mn} \mathbf{N}_{\varepsilon mn}^{(1)}(k_1(2\omega), \mathbf{r}) + D_{N\text{omn}} \mathbf{N}_{\text{omn}}^{(1)}(k_1(2\omega), \mathbf{r})) \quad (16)$$

где

$$D_{W_{\varepsilon mn}} = \left(\frac{2\omega}{c} \right)^2 \frac{ik_2(2\omega)}{4\pi} (2 - \delta_{m0}) \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \left[a_n^{(2)}(2\omega) \text{ or } b_n^{(2)}(2\omega) \right] \cdot$$

$$\int_V \mathbf{W}_{\varepsilon mn}(k_2(2\omega), \mathbf{r}) \widehat{\chi} \mathbf{E}^{\text{in}}(\omega, \mathbf{r}') \mathbf{E}^{\text{in}}(\omega, \mathbf{r}') dV \quad (17)$$

Здесь $\mathbf{W}_{\varepsilon mn}$ обозначает векторную магнитную или электрическую гармоники. Заметим, что

$$D_{W_{\varepsilon mn}} \sim \int_V \mathbf{W}_{\varepsilon mn}(k_2(2\omega), \mathbf{r}) \widehat{\chi} \mathbf{E}^{in}(\omega, \mathbf{r}') \mathbf{E}^{in}(\omega, \mathbf{r}') dV \quad (18)$$

Падающее поле, в свою очередь, также раскладывается по векторным сферическим гармоникам (формула (2)). Таким образом, коэффициенты перед векторными сферическими функциями в поле второй гармоники пропорциональны сумме выражений следующего вида:

$$\int_V \mathbf{W}_{\varepsilon mn}(k_2(2\omega), \mathbf{r}) \widehat{\chi} \mathbf{W}_{\varepsilon m'n'}(\omega, \mathbf{r}) \mathbf{W}_{\varepsilon m''n''}(\omega, \mathbf{r}) dV = \int_V \chi_{ijk} W_{\nu i}(k_2(2\omega), \mathbf{r}) W_{\nu' j}(\omega, \mathbf{r}) W_{\nu'' k}(\omega, \mathbf{r}) dV \quad (19)$$

где ν представляет набор параметров e, o, m, n , а индексы i, j, k характеризуют компоненты векторов. В этом интеграле $\mathbf{W}_{\varepsilon mn}(k_2(2\omega), \mathbf{r})$ - это одна из сферическая гармоника на удвоенной частоте, набор параметров ν у которой тот же, что и у гармоники, стоящей вне интеграла и определяющей вид поля. Оставшиеся две гармоники берутся из падающего поля, и поэтому $m' = m'' = 1$ для плоской волны, рассматриваемой в теории Ми. Однако, если рассматривается другое возбуждающее поле, то условие $m' = m'' = 1$ не будет выполнено, и под интегралом в общем случае могут быть любые три векторные сферические гармоники.

При подстановке вида полей внутри частицы, получим, что коэффициент $D_{W_{\varepsilon mn}}$ содержит произведения и квадраты ми-коэффициентов $c_n(\omega)$ и $d_n(\omega)$, умноженные на коэффициенты $a_n^{(2)}(2\omega)$ или $b_n^{(2)}(2\omega)$ в первой степени. Это дает основание предполагать, что поле второй гармоники будет усиливаться, когда какие-то из этих коэффициентов будут резонансными, а наибольшее усиление ожидается, когда три коэффициента, которые перемножаются, будут резонансными одновременно.

4.1 Генерация второй гармоники при произвольной ориентации решетки

Поскольку для сферических частиц, исследуемых экспериментально, ориентация решетки обычно неизвестна [29–31], необходимо рассмотреть как она влияет на генерацию второй гармоники наночастицей. Для того, чтобы решить задачу для произвольной геометрии, необходимо найти, как будет выглядеть тензор восприимчивости, если система координат, связанная с решеткой (рис.1), повернута относительно лабораторной. Тензор ищется по формуле

$$\chi_{ijk} = R_{il} R_{jm} R_{kn} \chi_{lmn}, \quad (20)$$

где \widehat{R} - матрица перехода в новую систему координат, повернутую относительно старой. В частном случае вращения вокруг декартовой оси это просто матрица поворота. Запишем покомпонентно:

$$\widehat{\chi} = \chi_{ijk} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \mathbf{e}_k. \quad (21)$$

Для произвольной системы координат

$$\chi_{ijk} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \mathbf{e}_k \rightarrow \chi_{ijk} R_{il} R_{jm} R_{kn} \mathbf{e}_l \mathbf{e}_m \mathbf{e}_n. \quad (22)$$

Рассмотрим поворот решетки титаната бария вокруг оси y на угол β :

$$\widehat{R} = \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \quad (23)$$

тогда ненулевые компоненты тензора преобразуются следующим образом:

$$\chi_{zzz} \mathbf{e}_z \mathbf{e}_z \mathbf{e}_z \rightarrow \chi_{zzz} (-\sin \beta \mathbf{e}_x + \cos \beta \mathbf{e}_z) (-\sin \beta \mathbf{e}_x + \cos \beta \mathbf{e}_z) (-\sin \beta \mathbf{e}_x + \cos \beta \mathbf{e}_z) \quad (24)$$

$$\chi_{zyy}\mathbf{e}_z\mathbf{e}_y\mathbf{e}_y \rightarrow \chi_{zyy}(-\sin\beta\mathbf{e}_x + \cos\beta\mathbf{e}_z)\mathbf{e}_y\mathbf{e}_y \quad (25)$$

$$\chi_{zxx}\mathbf{e}_z\mathbf{e}_x\mathbf{e}_x \rightarrow \chi_{zxx}(-\sin\beta\mathbf{e}_x + \cos\beta\mathbf{e}_z)(\cos\beta\mathbf{e}_x + \sin\beta\mathbf{e}_z)(\cos\beta\mathbf{e}_x + \sin\beta\mathbf{e}_z) \quad (26)$$

$$\chi_{yyz}\mathbf{e}_y\mathbf{e}_y\mathbf{e}_z \rightarrow \chi_{yyz}\mathbf{e}_y\mathbf{e}_y(-\sin\beta\mathbf{e}_x + \cos\beta\mathbf{e}_z) \quad (27)$$

$$\chi_{xxz}\mathbf{e}_x\mathbf{e}_x\mathbf{e}_z \rightarrow \chi_{xxz}(\cos\beta\mathbf{e}_x + \sin\beta\mathbf{e}_z)(\cos\beta\mathbf{e}_x + \sin\beta\mathbf{e}_z)(-\sin\beta\mathbf{e}_x + \cos\beta\mathbf{e}_z) \quad (28)$$

Суммируя приведенные выражения, можно получить выражения для всех компонент "повернутого" тензора.

4.2 Сечение генерации второй гармоники

Поле второй гармоники снаружи частицы было найдено в разделе 4 в виде выражения (16). В общем случае, когда поле может быть выражено через комплексные ми-гармоники, приведенные в дополнении В

$$\mathbf{E}(k, \mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n E_0(b_{mn}\mathbf{M}_{mn}^{(1)}(k, \mathbf{r}) + a_{mn}\mathbf{N}_{mn}^{(1)}(k, \mathbf{r})), \quad (29)$$

сечение рассеяния имеет вид [32]

$$C_{sca} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{n(n+1)(n+m)!}{(2n+1)(n-m)!} (|a_{mn}|^2 + |b_{mn}|^2) \quad (30)$$

Поскольку в работе используются вещественные векторные гармоники, перепишем выражение (30) в этих терминах (см. приложение С).

Для дальнейшего рассмотрения введем безразмерную величину $\sigma_{total} = \frac{I_{sh}}{\pi a^2 S^{in}}$, которая равна полной интенсивности сигнала второй гармоники, деленной на плотность падающего потока S^{in} и на геометрическое сечение наночастицы πa^2 . В отличие от сечения упругого рассеяния, она зависит от интенсивности падающего поля. Поле второй гармоники может быть представлено в виде (16), поэтому по аналогии с сечением упругого рассеяния, σ_{total} может быть найдена по следующей формуле:

$$\sigma_{total} = \frac{2\pi}{\pi a^2 k^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n \left[\frac{n(n+1)(n+m)!}{(2n+1)(n-m)!} (|D_{Memn}|^2 + |D_{Nemn}|^2 + |D_{Momn}|^2 + |D_{Nomn}|^2) \right] + \quad (31)$$

$$+ \frac{4\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+1)}{(2n+1)} (|D_{Me0n}|^2 + |D_{Ne0n}|^2) \quad (32)$$

5 Правила отбора для генерации второй гармоники

Как уже обсуждалось в разделе 4, в соответствии с формулой (17), ожидается усиление поля второй гармоники в тех случаях, когда фундаментальная частота или частота второй гармоники являются резонансными. Тем не менее, возможны ситуации, когда генерация второй гармоники может подавляться, например, если какие-то из "интегралов перекрытия" трех векторных сферических гармоник, входящие в формулу для коэффициента $D_{W_{\epsilon}mn}$ равны нулю. Поскольку векторные сферические функции и сама наночастица обладают определенной симметрией, представляется возможным записать соотношения, позволяющие легко находить такие случаи. Похожая задача решалась для генерации второй гармоники металлическими наночастицами из центросимметричного материала [18, 19, 33], в которых эффекты генерации связаны с локальным снятием инверсной симметрии у поверхности наночастиц. В этом разделе будут приведены правила отбора для нелинейных диэлектрических наночастиц произвольного размера.

5.1 Интегрирование по объему наночастицы

Коэффициент перед гармоникой, нумеруемой квантовыми числами m и n будет ненулевым в том случае, если существуют ненулевые интегралы гармоники $\mathbf{W}_{\varepsilon mn}(2\omega, \mathbf{r})$ с какими-то из функций $\mathbf{W}_{\varepsilon m'n'}(\omega, \mathbf{r})$ и $\mathbf{W}_{\varepsilon m''n''}(\omega, \mathbf{r})$, входящими в поле накачки.

$$DW_{\varepsilon mn} \sim \sum_{m', n', m'' n''} \int_V \mathbf{W}_{\varepsilon mn}(2\omega, \mathbf{r}) \hat{\chi} \mathbf{W}_{\varepsilon m'n'}(\omega, \mathbf{r}) \mathbf{W}_{\varepsilon m''n''}(\omega, \mathbf{r}) dV \quad (33)$$

Каждый из интегралов, входящий в коэффициент $D_{\varepsilon mn}$ представляет из себя сумму произведений декартовых проекций трех векторных сферических гармоник.

Интегрирование ведется по объему сферической частицы, инвариантной относительно преобразований группы симметрии $O(3) = SO(3) \times C_i$, содержащей все возможные повороты и отражения сферы. Для того, чтобы интеграл по объему какой-либо фигуры был ненулевым, необходимо, чтобы подынтегральное выражение содержало инвариант относительно всех преобразований симметрии этой фигуры [34].

Действительно, пусть φ - базисная функция какого-либо неприводимого представления группы симметрии фигуры G , тогда при преобразовании системы координат, принадлежащем группе симметрии, интеграл остается инвариантным:

$$\int \varphi_i dV = \int \sum_j G_{ji}(g) \varphi_j dV = \quad (34)$$

$$= / / = |G| \int \varphi_i dV = \int \sum_g \sum_j G_{ji}(g) \varphi_j dV \quad (35)$$

И в соответствии с теоремой ортогональности матричных элементов группы

$$\frac{1}{|G|} \sum_g G_{ik}^\alpha(g) G_{ml}^\beta(g) = \frac{1}{\dim G} \delta_{\alpha\beta} \delta_{im} \delta_{kl} \quad (36)$$

где α и β - различные представления, G должно содержать тривиальное представление группы, так как $\sum_g G_{ji}(g)$ должно быть не равно нулю.

Таким образом, для выявления правил отбора в сферической наночастице необходимо определить, содержит ли интегранд функцию, инвариантную относительно всех преобразований сферы, то есть зависящую только от радиуса, но не от углов. Для этого рассмотрим подробнее свойства подынтегрального выражения, состоящего из произведения декартовых проекций векторных сферических гармоник.

5.2 Симметрия векторных сферических гармоник

Асимптотическое поведение и декартовы компоненты Обратимся к явному виду сферических гармоник (приложение А). Установим связь электрических дипольных гармоник \mathbf{N}_{e11} , \mathbf{N}_{e01} , \mathbf{N}_{o11} и единичных векторов декартовой системы координат. Все три гармоники под интегралом содержат сферические функции Бесселя. Рассмотрим их асимптотическое поведение при $\rho \rightarrow 0$ и введем обозначения $\mathbf{N}_i(\omega)$:

$$j_1(\rho) \rightarrow \frac{\rho}{3} - \frac{\rho^3}{30} + \dots \quad (37)$$

$$\frac{d}{d\rho} [\rho j_1(\rho)] = \frac{1}{2} (\rho j_0(\rho) + j_1(\rho) - \rho j_2(\rho)) \rightarrow \frac{\rho}{2} + \frac{\rho}{6} + \dots \quad (38)$$

$$\mathbf{N}_{e01}(k, \mathbf{r}) = 2 \frac{z_1(\rho)}{\rho} \cos(\theta) \mathbf{e}_r - \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_1(\rho)] \sin \theta \mathbf{e}_\theta \rightarrow \frac{2}{3} \cos \theta \mathbf{e}_r - \frac{2}{3} \sin \theta \mathbf{e}_\theta = \frac{2}{3} \mathbf{e}_z = \mathbf{N}_z(0) \quad (39)$$

$$\mathbf{N}_{e11}(k, \mathbf{r}) = 2 \frac{z_1(\rho)}{\rho} \cos(\phi) \sin(\theta) \mathbf{e}_r + \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_1(\rho)] \cos(\phi) \cos(\theta) \mathbf{e}_\theta - \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_1(\rho)] \sin(\phi) \mathbf{e}_\phi \rightarrow \quad (40)$$

$$\rightarrow \frac{2}{3} \cos \phi \sin \theta \mathbf{e}_r + \frac{2}{3} \cos \phi \cos \theta \mathbf{e}_\theta - \frac{2}{3} \sin \phi \mathbf{e}_\phi = \frac{2}{3} \mathbf{e}_x = \mathbf{N}_x(0, \mathbf{r}) \quad (41)$$

$$\mathbf{N}_{o11}(k, \mathbf{r}) = 2 \frac{z_n(\rho)}{\rho} \sin(\phi) \sin \theta \mathbf{e}_r + \sin(\phi) \cos \theta \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\theta + \cos(\phi) \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\phi \rightarrow \quad (42)$$

$$\rightarrow \frac{2}{3} \sin \phi \sin \theta \mathbf{e}_r + \frac{2}{3} \sin \phi \cos \theta \mathbf{e}_\theta + \frac{2}{3} \cos \phi \mathbf{e}_\phi = \frac{2}{3} \mathbf{e}_y = \mathbf{N}_y(0, \mathbf{r}) \quad (43)$$

Таким образом получаем важное соответствие, которое наделяет каждый декартов орт квантовыми числами, соответствующими сферическим гармоникам:

$$\mathbf{e}_z \sim \mathbf{N}_{e01}(0, \mathbf{r}), \quad \mathbf{e}_x \sim \mathbf{N}_{e11}(0, \mathbf{r}), \quad \mathbf{e}_y \sim \mathbf{N}_{o11}(0, \mathbf{r}) \quad (44)$$

Заметим, что декартовы проекции сферических гармоник могут быть записаны как скалярные произведения с электрическими гармониками при $\rho = 0$ и $n = 1$: $W_i(\omega) = \frac{3}{2} \mathbf{N}_i(0) \mathbf{W}_\nu(\omega)$, так что рассматриваемые интегралы приобретают вид

$$\left(\frac{3}{2}\right)^3 \int_V \chi_{ijk} (\mathbf{N}_i(0) \mathbf{W}_\nu(2\omega)) (\mathbf{N}_j(0) \mathbf{W}_{\nu'}(\omega)) (\mathbf{N}_k(0) \mathbf{W}_{\nu''}(\omega)) dV \quad (45)$$

Полученная форма записи удобна для дальнейшего определения правил отбора.

Поведение при поворотах и отражениях. При поворотах системы координат комплексные векторные гармоники \mathbf{W}_n^m (см. приложение В) ведут себя точно так же, как и скалярные сферические функции Y_n^m . Пусть θ', ϕ' – новые координаты после поворота. Мы снова будем использовать вместо \mathbf{M} и \mathbf{N} гармоник обозначение \mathbf{W} , так как они ведут себя одинаково при поворотах. В соответствии с [35–37] гармоники \mathbf{W}_{mn} преобразуются с помощью D-матриц Вигнера:

$$\mathbf{W}_{mn}(k, r, \theta, \phi) = \sum_{\mu=-n}^n \rho(m, \mu, n) \mathbf{W}_{\mu n}(k, r', \theta', \phi'), \quad (46)$$

где

$$\rho(m, \mu, n, \alpha, \beta, \gamma) = e^{i\mu\alpha} D(m, \mu, n, \beta) e^{im\gamma} \quad (47)$$

и

$$D(m, \mu, n, \beta) = \frac{(n-\mu)!}{(n-m)!} \sum_{\sigma} (-1)^{n+m-\sigma} \binom{n+m}{n-\mu-\sigma} \binom{n-m}{\sigma} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2\sigma+\mu+m} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2n-2\sigma-\mu-m} \quad (48)$$

Суммирование производится по всем σ , когда факториалы не отрицательные: от $\sigma = \max(0, -\mu - m)$ до $\sigma = n - \max(\mu, m)$.

При инверсии и отражениях поведение магнитных и электрических гармоник отличается. В связи с этим, введем индексы, отвечающие за четность при инверсии и при отражении в плоскости $y = 0$. Легко проверить, что при инверсии скалярные гармоники $\psi_{\varepsilon mn}$ и векторные электрические гармоники $\mathbf{N}_{\varepsilon mn}$ приобретают знак $(-1)^n$, а магнитные $\mathbf{M}_{\varepsilon mn}$ приобретают знак $(-1)^{n+1}$ [37]. При отражении

от плоскости $y = 0$ функции ψ_{emn} , \mathbf{N}_{emn} и \mathbf{M}_{omn} ведут себя четным образом и не меняют знак, а ψ_{omn} , \mathbf{N}_{omn} и \mathbf{M}_{emn} умножаются на (-1) . Таким образом, четность электрических и магнитных гармоник к инверсии и отражениям противоположна.

Введем *индексы четности*: $p_i = (-1)^n$ для $\mathbf{N}_{e mn}$, и $p_i = (-1)^{n+1}$ для $\mathbf{M}_{e mn}$, характеризующие четность при инверсии. Второй индекс $p_r = 1$ для \mathbf{N}_{emn} и \mathbf{M}_{omn} , $p_r = (-1)$ для \mathbf{N}_{omn} и \mathbf{M}_{emn} , характеризующий четность отражении от плоскости $y = 0$.

5.3 Вывод правил отбора

Рассмотрим интеграл (45) и разложим его угловую часть по базису функций ψ_{emn} с коэффициентами, зависящими от радиуса. Функция, инвариантная при всех поворотах - ψ_{e00} , поэтому нас будет интересовать коэффициент перед ней, интеграл будет ненулевым только если этот коэффициент не равен нулю. Сначала рассмотрим каждое из скалярных произведений по отдельности. Такие произведения могут быть разложены в сумму конечного числа скалярных функций ψ_{emn} , так как являются тригонометрическими функциями. Нас интересуют скалярные произведения с гармониками \mathbf{N}_i для которых $n = 1$. Выражения для скалярных произведений комплексных гармоник известны в литературе [37, 38], однако, поскольку декартовы орты пропорциональны вещественным гармоникам, оказывается удобным переписать все в этих терминах.

Под интегралом встречаются два типа скалярных произведений $(\mathbf{N}_i(0)\mathbf{W}_\nu(\omega))$ - декартовы проекции электрических и магнитных сферических гармоник:

1) Если вместо $\mathbf{W}_\nu(\omega)$ встречается электрическая гармоника $\mathbf{N}_{p_r, mn}$, где p_r индекс четности относительно отражения в плоскости (используется вместо e и o), то, снова переобозначив \mathbf{N}_i как $\mathbf{N}_{p', m'1}$ в соответствии с (44), выражение примет вид:

$$(\mathbf{N}_{p'm'1}\mathbf{N}_{pmn}) \sim \sum_{\substack{m''=m\pm m' \\ n''=n\pm 1, n''\neq n}} c(r)\psi_{p-p'm''n''} \quad (49)$$

Например:

$$\begin{aligned} (\mathbf{N}_{e01}(0, \mathbf{r}) \cdot \mathbf{N}_{e01}(k, \mathbf{r})) &= (\mathbf{N}_{e01})_z = & (50) \\ = \frac{2}{3} \left(\frac{z_1(\rho)}{\rho} \left(\frac{\psi_{e00}}{z_0(\rho)} - \frac{\psi_{e02}}{z_2(\rho)} \right) + \frac{z_0(\rho) - z_2(\rho)}{2} \left(\frac{1}{3} \frac{\psi_{e00}}{z_0(\rho)} - \frac{2}{3} \frac{\psi_{e02}}{z_2(\rho)} \right) \right) & (51) \end{aligned}$$

2) Если вместо $\mathbf{W}(\omega)$ магнитная гармоника $\mathbf{M}_{p_r, mn}$ то выражение получается схожим, но $n'' = n$, и суммирование по n'' не происходит:

$$(\mathbf{N}_{p'm'1}\mathbf{M}_{pmn}) \sim \sum_{\substack{m''=m\pm m' \\ n''=n}} c(r)\psi_{p-p'm''n''} \quad (52)$$

например,

$$(\mathbf{N}_{o11}(0, \mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}_{o11}(k, \mathbf{r})) = (\mathbf{M}_{o11})_y \sim \psi_{o01} = 0 \quad (53)$$

$$(\mathbf{N}_{e01}(0, \mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}_{e13}(k, \mathbf{r})) = (\mathbf{M}_{e13})_z = \frac{2}{3} z_3(\rho) \psi_{o13} \quad (54)$$

После этого, под интегралом остаются только произведения трех скалярных гармоник ψ_{emn} , угловые интегралы которых известны в литературе [39] и могут быть легко найдены с помощью коэффициентов Клебша-Гордана. Ненулевыми интегралы будут только в том случае, если разложение произведения двух из трех гармоник содержит третью:

$$\psi_{p'm'n'}\psi_{pmn} \sim \sum_{m'',n''} \psi_{p \cdot p'(m \pm m')n''} C_{n0n'0}^{m''0} \quad (55)$$

Коэффициент $C_{n0n'0}^{m''0}$ ненулевой, только если n'' такой же четности, как сумма n и n' (так как четность при инверсии должна сохраняться, но она разная для различных n), а также удовлетворяется правило треугольника для $|n - n'| \leq n'' \leq n + n'$ которое действует при сложении моментов. Можно заметить, что поиск разложений по скалярным функциям во многом повторяет обычные правила сложений моментов в квантовой механике, но, в связи с тем что мы рассматриваем вещественные гармоники, проекции m могут складываться и вычитаться, а векторная природа и различное поведение при отражениях магнитных и электрических гармоник вносит поправки к правилу треугольника для скалярных произведений.

В качестве примера рассмотрим вклад произведения гармоник N_{e01} (электрический диполь вдоль z) и M_{o11} (магнитный диполь вдоль y) в генерацию магнитного диполя вдоль y M_{o11} на частоте второй гармоники. Эффективность этого процесса определяется выражением:

$$\begin{aligned} & \int_V \chi_{xxz} (\mathbf{N}_x \mathbf{M}_{o11}(2\omega)) (\mathbf{N}_x \mathbf{M}_{o11}(\omega)) (\mathbf{N}_z \mathbf{N}_{e01}(\omega)) dV = \\ & = \int_V \chi_{xxz} (\mathbf{N}_{e11}(0) \mathbf{M}_{o11}(2\omega)) (\mathbf{N}_{e11}(0) \mathbf{M}_{o11}(\omega)) (\mathbf{N}_{e01}(0) \mathbf{N}_{e01}(\omega)) dV \rightarrow \\ & \rightarrow \chi_{xxz} \int_V \psi_{e01} \psi_{e01} (c_1 \psi_{e02} + c_2 \psi_{e00}) dV \neq 0, \end{aligned} \quad (56)$$

В этом случае интеграл не нулевой с компонентой тензора χ_{xxz} , так как произведение $\psi_{e01} \psi_{e01} (c_1 \psi_{e02} + c_2 \psi_{e00}) = c_3 \psi_{e00} + \dots$ содержит инвариант - функцию ψ_{e00} , которая не зависит от угла.

Генерация электрического диполя N_{e11} в такой же ситуации запрещена:

$$\begin{aligned} & \int_V \chi_{xxz} (\mathbf{N}_x(0) \mathbf{N}_{e11}(2\omega)) (\mathbf{N}_x(0) \mathbf{M}_{o11}(\omega_1)) (\mathbf{N}_z(0) \mathbf{N}_{e01}(\omega_2)) dV = \\ & = \int_V \chi_{xxz} (\mathbf{N}_{e11}(0) \mathbf{N}_{e11}(2\omega)) (\mathbf{N}_{e11}(0) \mathbf{M}_{o11}(\omega_1)) (\mathbf{N}_{e01}(0) \mathbf{N}_{e01}(\omega_2)) dV \rightarrow \\ & \rightarrow \chi_{xxz} \int_V (c_1 \psi_{e22} + c_2 \psi_{e00} + c_3 \psi_{e02}) \psi_{e01} \psi_{e02} dV = 0, \end{aligned} \quad (57)$$

Интеграл равен нулю, так как подынтегральное выражение меняет знак при инверсии.

Таким образом, необходимо проверить интегралы со всеми ненулевыми компонентами тензора, например, для титаната бария не равны нулю компоненты $\chi_{zzz}, \chi_{zyy} = \chi_{zxx}, \chi_{xxz} = \chi_{yyz}$ и интеграл выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} & \int_V \chi_{ijk} W_i(2\omega, \mathbf{r}) W'_j(\omega_1, \mathbf{r}) W''_k(\omega_2, \mathbf{r}) dV = \\ & = \int_V (\chi_{zzz} W_z(2\omega) W'_z(\omega_1) W''_z(\omega_2) + \chi_{zxx} [W_z(2\omega) W'_x(\omega_1) W''_x(\omega_2) + W_z(2\omega) W'_y(\omega_1) W''_y(\omega_2)] + \\ & \quad + \chi_{xxz} [W_x(2\omega) W'_x(\omega_1) W''_z(\omega_2) + W_y(2\omega) W'_y(\omega_1) W''_z(\omega_2)]) dV \end{aligned} \quad (58)$$

Рассмотрим, например, взаимодействие трех гармоник $\mathbf{M}_{e02}, \mathbf{M}_{e11}, \mathbf{M}_{o11}$ с равными друг другу компонентами тензора титаната бария:

$$\begin{aligned}
& \int (\chi_{xxz}(\mathbf{M}_{e02})_x(\mathbf{M}_{e11})_x(\mathbf{M}_{o11})_z + \chi_{yyz}(\mathbf{M}_{e02})_y(\mathbf{M}_{e11})_y(\mathbf{M}_{o11})_z + \\
& + \chi_{xzx}(\mathbf{M}_{e02})_x(\mathbf{M}_{e11})_z(\mathbf{M}_{o11})_x + \chi_{yzy}(\mathbf{M}_{e02})_y(\mathbf{M}_{e11})_z(\mathbf{M}_{o11})_y) dV = \\
& = \int (c_1 \chi_{xxz} \psi_{o12} \psi_{o01} \psi_{e11} + c_2 \chi_{yyz} \psi_{e12} \psi_{e01} \psi_{e11} + \\
& + c_3 \chi_{xzx} \psi_{o12} \psi_{o11} \psi_{e01} + c_4 \chi_{yzy} \psi_{e12} \psi_{o11} \psi_{o01}) dV
\end{aligned} \tag{59}$$

при этом коэффициенты c , зависящие только от r но независящие от углов, можно определить из явного вида разложения проекций сферических гармоник, но для выявления правил отбора в этом нет необходимости. Первое и последнее слагаемое равны нулю, поскольку функция ψ_{o11} равна нулю по определению.

В данном случае каждое слагаемое по отдельности не равно нулю, как например второе и третье. Однако весь интеграл в выражении 5.3 обнуляется, так как коэффициенты при втором и четвертом слагаемом взаимоуничтожаются. Такие же ситуации возможны и для других симметрий решетки, например для арсенида алюминия-галлия ненулевые компоненты тензора восприимчивости $\chi_{xyz} = \chi_{zyx} = \chi_{yxz}$. Рассмотрим, например взаимодействие трех гармоник \mathbf{M}_{o22} , \mathbf{M}_{e11} , \mathbf{M}_{o11} в AlGaAs:

$$\begin{aligned}
& \int (\chi_{xyz}(\mathbf{M}_{o22})_x(\mathbf{M}_{e11})_y(\mathbf{M}_{o11})_z + \chi_{yzx}(\mathbf{M}_{o22})_y(\mathbf{M}_{e11})_z(\mathbf{M}_{o11})_x + \\
& + \chi_{zyx}(\mathbf{M}_{o22})_z(\mathbf{M}_{e11})_y(\mathbf{M}_{o11})_x) dV = \\
& = \int (c_1 \chi_{xyz} \psi_{e12} \psi_{e01} \psi_{e11} + c_2 \chi_{yzx} \psi_{o12} \psi_{o11} \psi_{e01} + \\
& + c_3 \chi_{zyx} \psi_{e22} \psi_{e01} \psi_{e01}) dV,
\end{aligned} \tag{60}$$

здесь третье слагаемое равно нулю по правилам отбора, а первые два взаимоуничтожаются.

Упрощенные правила отбора В связи с тем, что векторная природа сферических гармоник видоизменяет правила сложения моментов, а объединение шести гармоник в три пары скалярных произведений не позволяет рассматривать одновременно все шесть, расчет правил отбора требует усилий. Кроме того, дальнейшее суммирование по компонентам тензора восприимчивости и отдельное рассмотрение всех независимых компонент не всегда дает правильный ответ. Тем не менее, большая часть запретов может быть найдена с помощью упрощенных правил отбора, которые сформулированы на основе рассмотрения описанного в предыдущих параграфах.

Для нахождения упрощенных правил отбора, необходимо переписать декартовы орты в виде сферических гармоник в соответствии с (44) и присвоить каждому орту e_j квантовые числа p_i^j , p_r^j , m^j , $n^j = 1$, отвечающие за четность при инверсии и отражении, а также поведение при поворотах.

Чтобы интеграл (45) мог быть ненулевым, необходимо, чтобы были выполнены три правила:

Правило 1:

Подынтегральное выражение должно быть четным относительно инверсии и отражения в плоскости $y = 0$, это приводит к соотношениям на введенные ранее индексы четности:

$$p_i^i \cdot p_i^{2\omega} \cdot p_i^j \cdot p_i'^{\omega} \cdot p_i^k \cdot p_i''^{\omega} = 1 \tag{61}$$

$$p_r^i \cdot p_r^{2\omega} \cdot p_r^j \cdot p_r'^{\omega} \cdot p_r^k \cdot p_r''^{\omega} = 1 \tag{62}$$

Правило 2:

Правило, аналогичное сложению проекций моментов в квантовой механике:

$$\pm m^i \pm m^{2\omega} \pm m^j \pm m'^{\omega} \pm m^k \pm m''^{\omega} = 0 \tag{63}$$

Должна существовать комбинация знаков перед t такая, что в сумме получается ноль.

Правило 3:

Видоизмененное неравенство треугольника для чисел n , модифицированное индексом $h \in [0..3]$, который равен числу электрических гармоник под интегралом (без учета декартовых ортов, которые тоже представляются электрическими гармониками).

$$-h + |n^{l\omega} - n^{l'\omega}| \leq n^{2\omega} \leq |n^{l\omega} + n^{l'\omega}| + h \quad (64)$$

Если хотя бы одно из трех правил не выполняется, то интеграл (45) равен нулю, и существует запрет на взаимодействие между соответствующими тремя гармониками. В силу того, что правила носят упрощенный характер, для некоторых компонент тензора восприимчивости они одинаковы [1], и нет необходимости суммирования по компонентам. Рисунок 3 иллюстрирует это обстоятельство. Он показывает тензор в том же виде, что и в выражениях (10) и (11), а одинаковым цветом показаны компоненты, для которых правила отбора одинаковы. Для компонент, показанных светлым и темным оттенками одного цвета отличается только правило 2, а правила 1 и 3 одинаковы.

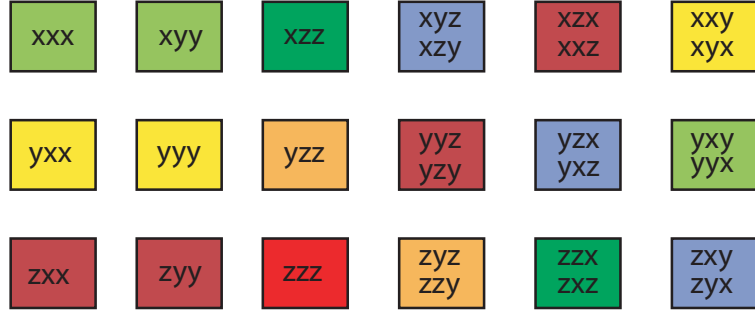


Рис. 3: Компоненты тензора нелинейной восприимчивости. Одинаковым цветом показаны те компоненты, для которых правила отбора одинаковы.

Однако стоит помнить, что таким образом невозможно найти все возможные запреты, но тем не менее, этот способ упрощает поиск большей части запретов в тех случаях, когда более тонкое рассмотрение не требуется.

6 Генерация второй гармоники в наночастице при падении плоской волны

6.1 Дипольное приближение

Рассмотрим случай, когда длина волны накачки велика по сравнению с размером частицы, и отстроена далеко от резонанса. Подбором размера наночастицы можно добиться того, что длина волны второй гармоники будет соответствовать младшему магнитному дипольному резонансу. Для примера будем рассматривать частицу из титаната бария радиусом $a = 120$ нм, возбуждаемую плоской волной $\lambda = 1200$ нм. В соответствии с рис. 2 в наночастице на фундаментальной длине волны будут генерироваться только дипольные моды. На длине волны второй гармоники их вклад также будет доминировать над остальными. Поэтому в этом разделе мы ограничимся лишь дипольными вкладами.

Поле внутри частицы на фундаментальной длине волны записывается в виде

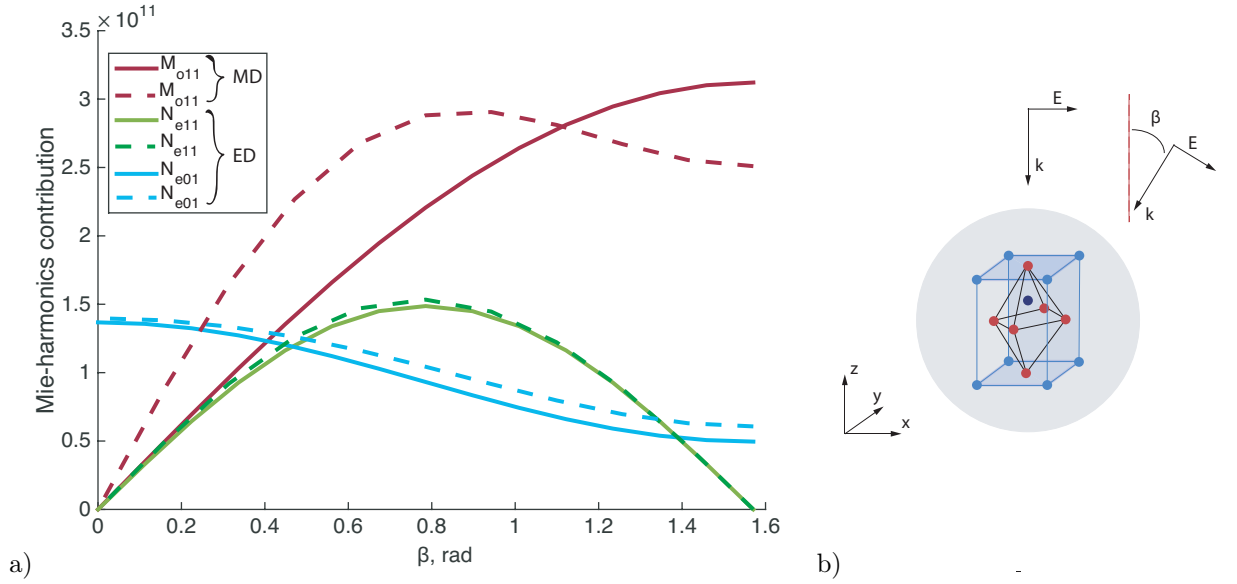


Рис. 4: а) Зависимость ненулевых коэффициентов перед дипольными векторными сферическими функциями в поле второй гармоники от угла падения плоской волны β . Рассматривается сфера из титаната бария радиуса $a = 120$ нм, длина падающей волны $\lambda = 1200$ нм. Сплошная линия - аналитические расчеты в дипольном приближении, пунктирная линия - результаты численного моделирования. б) В дипольном приближении рассматривается генерация второй гармоники монокристаллической сферической BaTiO₃ наночастицей, облучаемой плоской волной с переменным углом падения. Ориентация решетки фиксирована, система координат, связанная с решеткой, совпадает с лабораторной.

$$\mathbf{E}(k_2(\omega), \mathbf{r}) = \frac{3d_1}{2} E_0 \mathbf{N}_{e11}(k_2(\omega), \mathbf{r}) + i \frac{3c_1}{2} E_0 \mathbf{M}_{o11}(k_2(\omega), \mathbf{r}) = \quad (65)$$

$$= \frac{3d_1}{4} E_0 (\mathbf{N}_{11}(k_2(\omega), \mathbf{r}) - 2\mathbf{N}_{-11}(k_2(\omega), \mathbf{r})) + \frac{3c_1}{4} E_0 (\mathbf{M}_{11}(k_2(\omega), \mathbf{r}) + 2\mathbf{M}_{-11}(k_2(\omega), \mathbf{r})) \quad (66)$$

Чтобы понять, как будет выглядеть падающее поле при повороте наночастицы и ее кристаллической структуры вокруг оси y , используем D -матрицы Вигнера для преобразования комплексных гармоник. После поворота на угол β поле будет записываться в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(k, \mathbf{r}') &= \frac{3d_1}{4} E_0 (2 \sin \beta \mathbf{N}_{01}(k, \mathbf{r}') + \cos \beta \mathbf{N}_{11}(k, \mathbf{r}') - 2 \cos \beta \mathbf{N}_{-11}(k, \mathbf{r}')) + \\ &+ \frac{3c_1}{4} E_0 (\mathbf{M}_{11}(k_2(\omega), \mathbf{r}) + 2\mathbf{M}_{-11}(k_2(\omega), \mathbf{r})) \end{aligned} \quad (67)$$

Видим, что магнитная гармоника не преобразуется при таком повороте. Возвращаясь к вещественным функциям,

$$\mathbf{E}(k, \mathbf{r}') = \frac{3d_1}{2} E_0 (\sin \beta \mathbf{N}_{e01}(k, \mathbf{r}') + \cos \beta \mathbf{N}_{e11}(k, \mathbf{r}')) + i \frac{3c_1}{2} E_0 \mathbf{M}_{o11}(k, \mathbf{r}') \quad (68)$$

можно заметить, что дипольные гармоники преобразуются просто как компоненты вектора и псевдовектора, что так же можно понять исходя из вида асимптотик электрических гармоник при нулевой частоте.

Поле второй гармоники на удвоенной частоте вне частицы определяется выражением В функции Грина, также пренебрегаем всеми слагаемыми кроме дипольных, и тогда получаем (6.1):

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(2\omega, \mathbf{r}) &= D_{Me01} \mathbf{M}_{e01}^{(1)}(2\omega, \mathbf{r}) + D_{Me11} \mathbf{M}_{e11}^{(1)}(2\omega, \mathbf{r}) + D_{Mo11} \mathbf{M}_{o11}^{(1)}(2\omega, \mathbf{r}) + \\ &+ D_{Ne01} \mathbf{N}_{e01}^{(1)}(2\omega, \mathbf{r}) + D_{Ne11} \mathbf{N}_{e11}^{(1)}(2\omega, \mathbf{r}) + D_{No11} \mathbf{N}_{o11}^{(1)}(2\omega, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (69)$$

Численное моделирование. Для проверки построенной аналитической модели было проведено численное моделирование в среде COMSOL Multiphysics при тех же параметрах возбуждения и геометрии падающей плоской волны. Важно подчеркнуть, что точное численное решение учитывает фактически все гармоники возбуждающего поля и выделение лишь дипольных мод в поле накачки представляется сложной задачей. В то же время, определить коэффициенты $D_{W_e^{mn}}$ перед векторными сферическими гармониками на удвоенной частоте вплоть до квадрупольных компонент не представляет значительных трудностей. Для этого использовалось мультипольное разложение волны второй гармоники, основанное на свойстве ортогональности векторных сферических гармоник [24, 40]. Поле второй гармоники скалярно умножалось на гармонику с соответствующими индексами и интегрировалось по поверхности сферы, содержащей наночастицу.

На рисунке 4 представлены результаты сравнения двух методов расчета: аналитический и с помощью точного численного решения. Сплошными линиями показаны абсолютные значения коэффициентов $D_{W_e^{mn}}$ перед магнитными и электрическими векторными гармониками во внешнем поле, полученные при помощи аналитических расчетов, пунктирными - результаты моделирования в COMSOL. Можно видеть, что для электрических диполей линии хорошо совпадают, а для магнитного диполя есть существенное отличие. Это объясняется тем, что в генерацию магнитного диполя существенный вклад вносят квадрупольные гармоники, присутствующие в падающей плоской волне, и дипольное приближение в данном случае работает плохо.

На рисунке видны только гармоники M_{o11} , N_{e11} , N_{e01} . Для оставшихся M_{e11} , M_{e01} и N_{o11} правила отбора по четности относительно отражения в плоскости $y = 0$ запрещают генерацию.

Можно видеть, что вклад магнитного диполя изменяется при изменении угла падения от нулевого к максимальному. Это связано с наличием правила отбора, запрещающим генерацию этой гармоники при нормальном падении волны, и разрешающим ее при наклонном падении. То же самое происходит и для электрической гармоники N_{e11} .

6.2 Учет квадрупольных слагаемых в падающей волне

Поскольку D-матрицы Вигнера имеют громоздкий вид как для комплексных гармоник, так и в еще большей мере для вещественных [41], разложение плоской волны, падающей под углом, по векторным гармоникам представляет вычислительные трудности при учете старших мультиполей. В связи с этим, в дальнейшем направление и поляризация падающей волны будут фиксированы в том виде, в котором они даны в [24], $\mathbf{k}||z$, $\mathbf{E}||x$, а ориентация тензора будет меняться произвольным образом.

Поворачивая кристаллическую решетку вокруг оси y на угол β в соответствии с формулой (20), будем учитывать в падающем поле слагаемые с точностью до квадрупольных. Результат сравнения показан на рисунке 5. Пунктирные линии - моделирование в среде COMSOL при возбуждении плоской волной, сплошные - аналитические расчеты при учете дипольных и квадрупольных слагаемых в падающей волне. Изображение отличается от полученного на рис. 4 в силу того, что в первом случае система отсчета привязана к кристаллической решетке, а во втором - к падающей плоской волне, и сферические гармоники, соответствующие электрическим диполям, переходят друг в друга при преобразованиях от одной системы отсчета к другой.

На рисунке 5 можно видеть более точное совпадение аналитических расчетов и моделирования. Из чего следует, что учет лишь дипольных компонент в накачивающем поле не вполне применим даже для нерезонансного возбуждения, и необходимо учитывать вклады следующих порядков.

6.3 Мультипольное разложение спектров

Для иллюстрации полученных результатов в ходе работы были построены мультипольные разложения спектров генерации второй гармоники в соответствии с формулой (31). Были рассмотрены

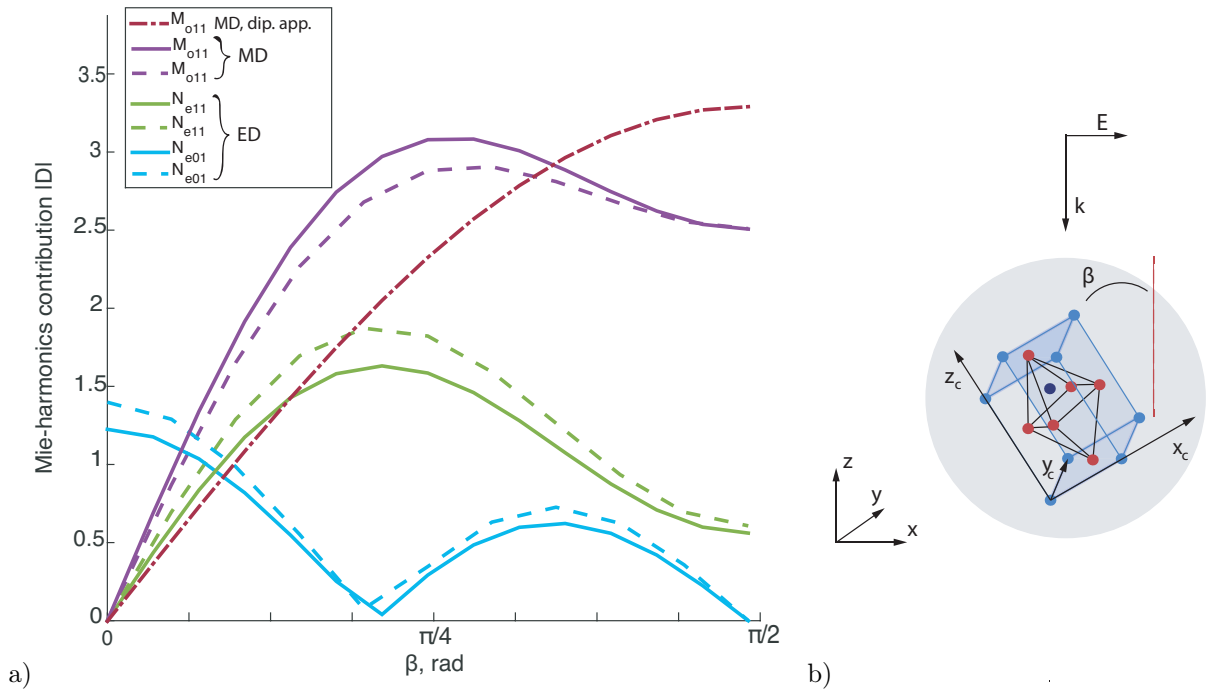


Рис. 5: а) Зависимость ненулевых коэффициентов перед дипольными векторными сферическими функциями в поле второй гармоники от угла поворота кристаллической решетки β . Рассматривается сфера из титаната бария радиуса $a = 120\text{нм}$, длина падающей волны $\lambda = 1200\text{нм}$. Сплошная линия - аналитические расчеты при учете квадрупольных слагаемых, пунктирная линия - результаты численного моделирования. Красная штрих-пунктирная линия - генерация магнитного диполя в дипольном приближении (та же, что и сплошная красная линия на рис. 4 а). б) В дипольном приближении и при учете старших мультиполей рассматривается генерация второй гармоники монокристаллической сферической BaTiO_3 наночастицей, облучаемой плоской волной с фиксированным направлением и поляризацией. Кристаллическая решетка наночастицы вращается вокруг оси y на угол β

частицы из титаната бария и арсенида алюминия-галлия различных размеров. Поскольку рассматривались частицы размеров, незначительно меньших чем длина волны, были учтены вклады в падающее поле вплоть до мультиполей шестого порядка, и вклады до пятого порядка в поля второй гармоники. Обозначения мультиполей приведены в таблице 1.

Титанат бария. Рассмотрим сначала генерацию второй гармоники титанатом бария, ось z_c системы координат кристаллической решетки совпадает с осью z (на рисунке 1 а) $\beta = 0$). На рисунке 6 а) изображена зависимость полной интенсивности второй гармоники σ_{total} , деленной на интенсивность падающего поля и на геометрическое сечение, от радиуса наночастицы. Такая величина зависит от интенсивности падающего поля, в расчетах используется значение $I_0 = 10^{13} \text{ V/m}^2$. Падающая длина волны фиксирована и равна 1050 нм . Цветными линиями показан вклад различных мультиполей в поля второй гармоники. Каждый вклад пропорционален квадрату модуля коэффициента $D_{M_{\epsilon}^{smn}}$ для магнитных мультиполей и $D_{N_{\epsilon}^{smn}}$ для электрических. Видно, что в поле второй гармоники вносят вклад не все возможные мультиполи с произвольными числами m , а только удовлетворяющие условиям (61), (62), (63), (64), где в качестве двух гармоник на фундаментальной частоте рассматриваются произвольные комбинации функций, четных относительно отражения от плоскости $y = 0$ и с $m = 1$ (M_{o1n} и N_{e1n}), входящих в плоскую волну. Все мультипольные вклады обладают резонансами на определенных длинах волн, и из рис. 6 б) можно видеть, что положение резонансов во второй гармонике соответствует положению Ми-резонансов для рассеяния на удвоенной частоте. Однако значительно усиливаются

Таблица 2: Правила отбора для титаната бария, когда $\beta = 0$. В левом столбце приведены некоторые произведения гармоник, входящих в падающее поле вплоть до квадрупольных. В правом столбце приведены все возможные гармоники, которые могут сгенерироваться такой парой.

Гармоники в возбуждающем поле	Генерируемая гармоника
$N_{e11} \times N_{e11}$	$N_{e01} M_{o22} N_{e03} N_{e23} M_{o24} N_{e05} N_{e25}$
$M_{o11} \times M_{o11}$	$N_{e01} M_{o22} N_{e03} N_{e23}$
$M_{o11} \times N_{e11}$	$N_{e02} N_{e22} M_{o23} N_{e04} N_{e24}$
$N_{e11} \times N_{e12}$	$N_{e02} N_{e22} M_{o23} N_{e04} N_{e24} M_{o25} N_{e06} N_{e26}$
$M_{o11} \times N_{e12}$	$N_{e01} M_{o22} N_{e03} N_{e23} M_{o24} N_{e05} N_{e25}$
$N_{e11} \times M_{o12}$	$N_{e01} M_{o22} N_{e03} N_{e23} M_{o24} N_{e05} N_{e25}$
$M_{o11} \times M_{o12}$	$N_{e02} N_{e22} M_{o23} N_{e04} N_{e24}$
$N_{e12} \times N_{e12}$	$N_{e01} M_{o22} N_{e03} N_{e23} M_{o24} N_{e05} N_{e25} M_{o26} N_{e07} N_{e27}$
$M_{o12} \times M_{o12}$	$N_{e01} M_{o22} N_{e03} N_{e23} M_{o24} N_{e05} N_{e25}$
$N_{e12} \times M_{o12}$	$N_{e02} N_{e22} M_{o23} N_{e04} N_{e24} M_{o25} N_{e06} N_{e26}$

только те гармоники, для которых фундаментальная длина волны также является резонансной. Это связано с тем, что в коэффициенты D (17) входят произведения двух ми-коэффициентов на фундаментальной частоте, стоящих перед соответствующими гармониками, а также ми-коэффициент, входящий в функцию Грина, стоящий перед генерируемой гармоникой.

Действительно, наибольшее усиление обнаруживается для частицы радиуса 300 нм, что соответствует магнитному квадрупольному резонансу на фундаментальной частоте и электрическому мультиполю 5го порядка (триаконтадиполь). Генерация такого мультиполя разрешена при возбуждении магнитным квадруполем, как следует из таблицы 2. Кроме того, он также может генерироваться и при взаимодействии других мод, в том числе дипольных. Разрешенные правила отбора и резонансное усиление на обеих частотах позволяет наблюдать значительное усиление генерации для частиц такого радиуса. Похожая ситуация наблюдается и для генерации электрического октуполя, для которого возбуждающая частота попадает на магнитный дипольный резонанс. В случае, когда фундаментальная частота соответствует электрическим резонансам, усиление наблюдается в меньшей степени, в связи с меньшим сосредоточением поля внутри наночастицы на фундаментальной частоте.

В таблице 2 приведены некоторые из разрешенных правил отбора для рассмотренной геометрии ($\beta = 0$). Можно видеть, что правила отбора несколько отличаются для аналогичных магнитных и электрических мультиполей, так как условие (64) для них отличается. Магнитные гармоники обладают более строгими правилами отбора (существует больше запретов), чем электрические с такими же квантовыми числами m и n . Заметим также, что для такой ориентации решетки магнитный диполь не генерируется во второй гармонике вообще, а значит усиления на частоте магнитного дипольного резонанса во второй гармонике не происходит.

Можно аналогично рассмотреть и другой случай, когда ось z_c системы координат, связанной с решеткой титаната (рис. 1) параллельна вектору электрического поля падающей волны и совпадает с осью x лабораторной системы координат (на рис. 1 а) $\beta = 90^\circ$). Так как при таком повороте тензора все его ненулевые компоненты изменятся, правила отбора будут запрещать гармоники с другими числами m . Для этого случая приведена таблица 3. Видно, что теперь во второй гармонике присутствуют функции с нечетными m , когда как в предыдущем случае были возможны только четные m . Это связано с тем, что компоненты тензора при таком повороте переходят от "красных" к "зеленым" в соответствии с рис. 3. При этом, генерация магнитного диполя уже возможна, в отличие от предыдущего случая.

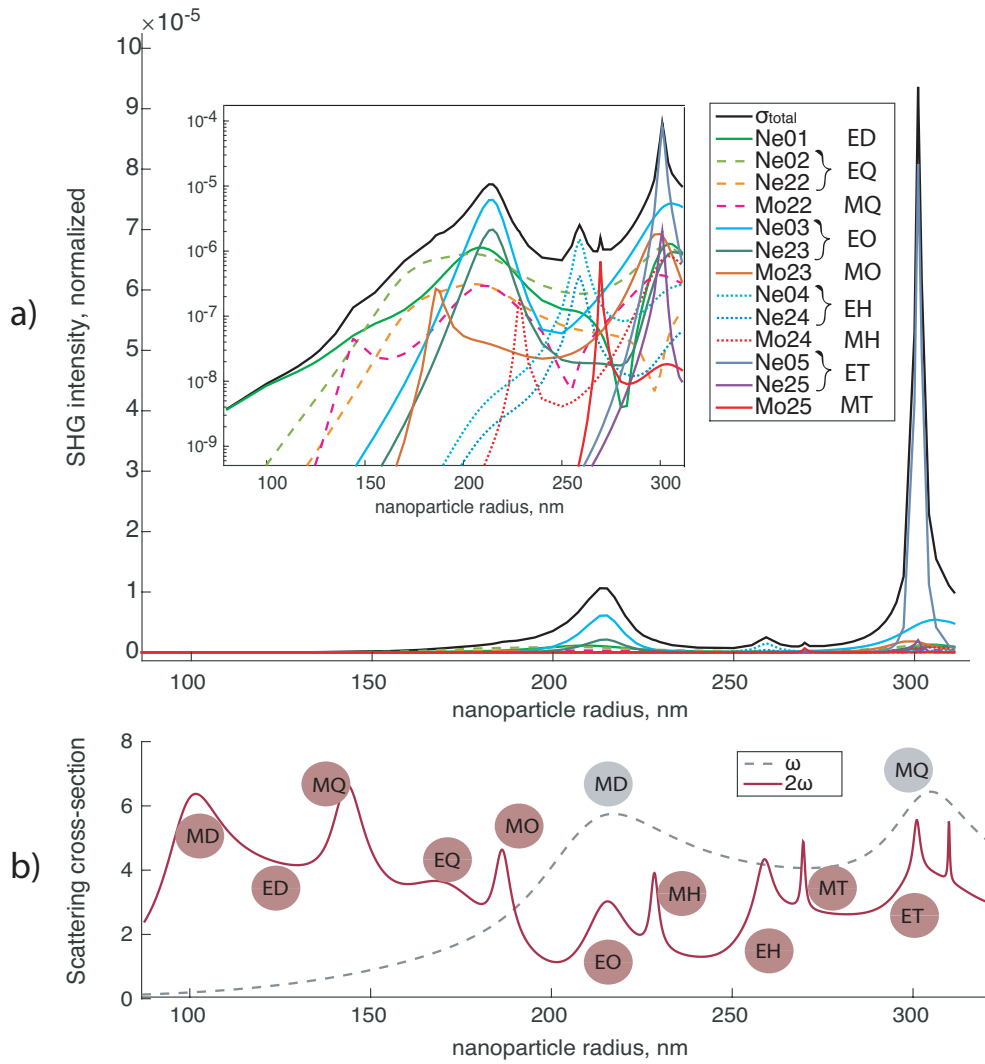


Рис. 6: Генерация второй гармоники титанат бариевой наночастицей, система координат, связанная с решеткой, совпадает с лабораторной. а) Сплошная черная линия, подписанная σ_{total} - зависимость полной интенсивности второй гармоники, деленной на интенсивность падающего поля $I_0 = 10^{13} \text{ V/m}^2$ и на геометрическое сечение πa^2 , от радиуса наночастицы a . Цветные линии - вклад различных мультиполей в интенсивность второй гармоники. Мультиполи нумеруются так же, как и соответствующими векторные сферические функции $W_{\epsilon, mn}$. Падающая длина волны фиксирована и равна 1050 нм. На вставке тот же график в логарифмическом масштабе. б) Зависимость сечения рассеяния на фундаментальной частоте (серая пунктирная линия) и на частоте второй гармоники (красная сплошная линия) от радиуса наночастицы. Сечение нормировано на геометрическое сечение. Эти графики отражают резонансы, существующие на фундаментальной частоте и на частоте второй гармоники, некоторые из которых подписаны. MD, ED - магнитный и электрический дипольные резонансы, MQ и EQ - квадрупольные, и далее в соответствии с табл. 1

Арсенид алюминия-галлия. В этом параграфе рассматривается генерация второй гармоники наночастицами из арсенида алюминия галлия с содержанием алюминия 20% при облучении плоской волной. Система координат, связанная с решеткой, совпадает с лабораторной. Рассматриваются частицы

Таблица 3: Правила отбора для титаната бария, когда $\beta = 90^\circ$. В левом столбце приведены некоторые произведения гармоник, входящих в падающее поле вплоть до квадрупольных. В правом столбце приведены все возможные гармоники, которые могут сгенерироваться такой парой.

Гармоники в возбуждающем поле	Генерируемая гармоника
$N_{e11} N_{e11}$	$N_{e11} M_{o12} N_{e13} N_{e33} M_{o14} M_{o34} N_{e15} N_{e35} N_{e55}$
$M_{o11} M_{o11}$	$N_{e11} M_{o12} N_{e13} N_{e33}$
$M_{o11} N_{e11}$	$M_{o11} N_{e12} M_{o13} M_{o33} N_{e14} N_{e34}$
$N_{e11} N_{e12}$	$M_{o11} N_{e12} M_{o13} M_{o33} N_{e14} N_{e34} M_{o15} M_{o35} M_{o55} N_{e16} N_{e36} N_{e56}$
$M_{o11} N_{e12}$	$N_{e11} M_{o12} N_{e13} N_{e33} M_{o14} M_{o34} N_{e15} N_{e35} N_{e55}$
$N_{e11} M_{o12}$	$N_{e11} M_{o12} N_{e13} N_{e33} M_{o14} M_{o34} N_{e15} N_{e35} N_{e55}$
$M_{o11} M_{o12}$	$M_{o11} N_{e12} M_{o13} M_{o33} N_{e14} N_{e34}$
$N_{e12} N_{e12}$	$N_{e11} M_{o12} N_{e13} N_{e33} M_{o14} M_{o34} N_{e15} N_{e35} N_{e55} M_{o16} M_{o36} M_{o56} N_{e17} N_{e37} N_{e57}$
$M_{o12} M_{o12}$	$N_{e11} M_{o12} N_{e13} N_{e33} M_{o14} M_{o34} N_{e15} N_{e35} N_{e55}$
$N_{e12} M_{o12}$	$M_{o11} N_{e12} M_{o13} M_{o33} N_{e14} N_{e34} M_{o15} M_{o35} M_{o55} N_{e16} N_{e36} N_{e56}$

различного размера при длине фундаментальной волны 1550 нм. При этом частицы предполагаются абсолютно непоглощающими как для длины волны второй гармоники, так и для фундаментальной. Показатель преломления арсенида алюминия-галлия выше, чем для титаната бария, и равен приблизительно 3.5, а также численные значения компонент тензора χ в несколько раз превосходят значения для титаната, поэтому для таких частиц ожидается более интенсивный сигнал второй гармоники, чем для частиц из титаната.

На рисунке 7 а) аналогично с рис. 6 изображена зависимость полной интенсивности второй гармоники σ_{total} , деленной на интенсивность падающего поля и на геометрическое сечение, от радиуса наночастицы. Интенсивность падающего света, как и в предыдущем случае: $I_0 = 10^{13} \text{ V/m}^2$. Падающая длина волны фиксирована и равна 1550 нм. Цветными линиями показан вклад различных мультиполей в поля второй гармоники. Каждый вклад пропорционален квадрату модуля коэффициента $D_{M_{\epsilon mn}^e}$ для магнитных и $D_{N_{\epsilon mn}^e}$ для электрических мультиполей. Видно, что и в этом случае в поле второй гармоники вносят вклад не все возможные мультипольные моды с произвольными числами m и четностью, а только удовлетворяющие условиям (61), (62), (63), (64), где в качестве двух гармоник на фундаментальной частоте все так же рассматриваются произвольные комбинации функций, четных относительно отражения от плоскости $y = 0$ и с $m = 1$ (M_{o1n} и N_{e1n}), входящих в плоскую волну. На рис. 7 б) построено сечение рассеяния для двух длин волн. Положение резонансов во второй гармонике соответствует положению Ми-резонансов для рассеяния на удвоенной частоте. Наиболее значительное усиление наблюдается для генерации поля, соответствующего электрическому октуполлю, для которого падающая волна попадает на магнитный диполь. Отметим, что частица радиуса порядка 234 нм при такой длине волны будет генерировать поле, практически полностью описываемое одной сферической гармоникой N_{o23} , что дает соответствующую октупольную диаграмму направленности излучения. Другие пики, попадающие в рассматриваемый диапазон длин волн, проявляются слабее, так как фундаментальная частота не резонансна.

В таблице 4 приведены некоторые из разрешенных правил отбора. Видно, что гармоники, генерируемые такими частицами запрещены для обеих рассмотренных ориентаций титаната бария, так как компоненты тензора AlGaAs с рис. 3 "синие", и правила отбора для них отличаются от рассмотренных ранее, а именно, в поле второй гармоники присутствуют функции, нечетные относительно отражения

Таблица 4: Правила отбора AlGaAs, система координат кристаллической решетки совпадает с лабораторной. В левом столбце приведены некоторые произведения гармоник, входящих в падающее поле вплоть до квадрупольных. В правом столбце приведены все возможные гармоники, которые могут сгенерироваться такой парой.

<i>AlGaAs</i> incident field	Second harmonic
$N_{e11} N_{e11}$	$M_{e02} M_{e22} N_{o23} M_{e04} M_{e24} M_{e44} N_{o25} N_{o45}$
$M_{o11} M_{o11}$	$M_{e02} M_{e22} N_{o23}$
$M_{o11} N_{e11}$	$M_{e01} N_{o22} M_{e03} M_{e23} N_{o24} N_{o44}$
$N_{e11} N_{e12}$	$M_{e01} N_{o22} M_{e03} M_{e23} N_{o24} N_{o44} M_{e05} M_{e25} M_{e45} N_{o26} N_{o46}$
$M_{o11} N_{e12}$	$M_{e02} M_{e22} N_{o23} M_{e04} M_{e24} M_{e44} N_{o25} N_{o45}$
$N_{e11} M_{o12}$	$M_{e02} M_{e22} N_{o23} M_{e04} M_{e24} M_{e44} N_{o25} N_{o45}$
$M_{o11} M_{o12}$	$M_{e01} N_{o22} M_{e03} M_{e23} N_{o24} N_{o44}$
$N_{e12} N_{e12}$	$M_{e02} M_{e22} N_{o23} M_{e04} M_{e24} M_{e44} N_{o25} N_{o45} M_{e26} M_{e46} N_{o27} N_{o47}$
$M_{o12} M_{o12}$	$M_{e02} M_{e22} N_{o23} M_{e04} M_{e24} M_{e44} N_{o25} N_{o45}$
$N_{e12} M_{o12}$	$M_{e01} N_{o22} M_{e03} M_{e23} N_{o24} N_{o44} M_{e05} M_{e25} M_{e45} N_{o26} N_{o46}$

от плоскости $y = 0$, но с четным азимутальным числом m .

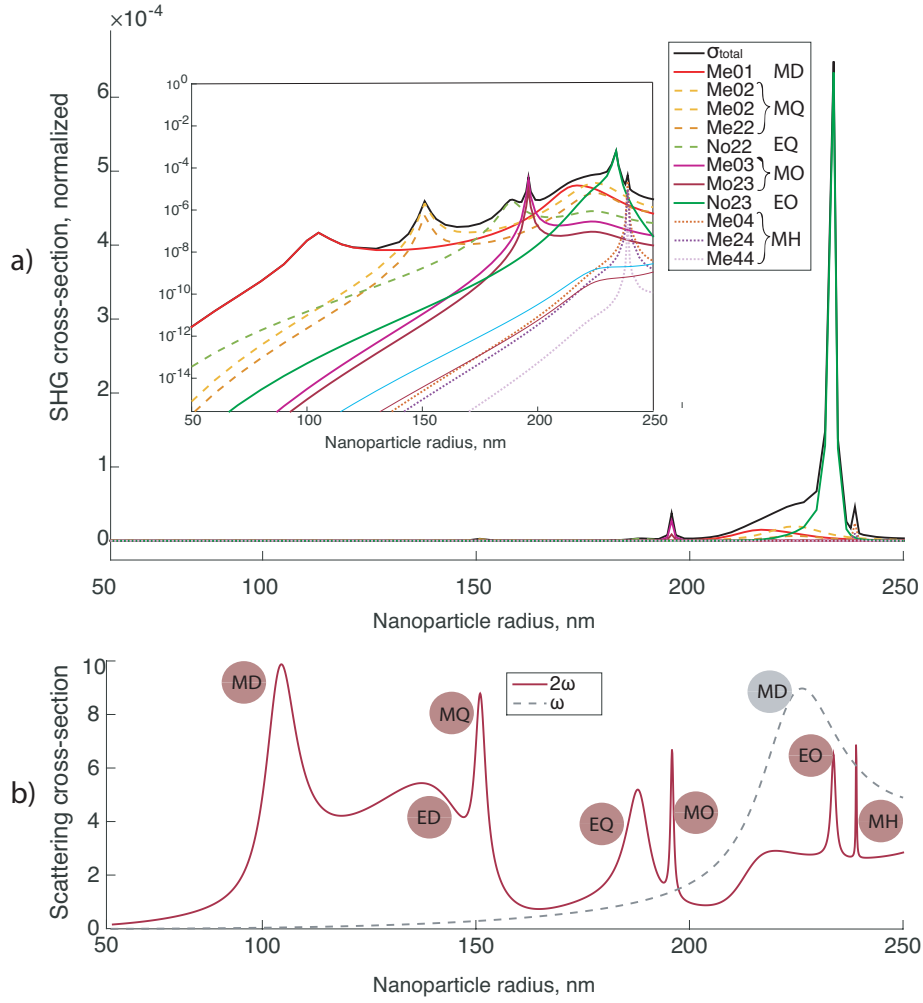


Рис. 7: Генерация второй гармоники AlGaAs наночастиц, оси системы координат решетки x_c, y_c, z_c совпадают с осями x, y, z . а) Сплошная черная линия, подписанная σ_{total} - зависимость полной интенсивности второй гармоники, деленной на интенсивность падающего поля $I_0 = 10^{13} \text{ V/m}^2$ и на геометрическое сечение πa^2 , от радиуса наночастицы a . Цветные линии - вклад различных мультиполей в интенсивность второй гармоники. Мультиполи нумеруются так же, как и соответствующими векторные сферические функции $W_{\epsilon mn}$. Падающая длина волны фиксирована и равна 1550 нм. На вставке тот же график в логарифмическом масштабе. б) Зависимость сечения рассеяния на фундаментальной частоте (серая пунктирная линия) и на частоте второй гармоники (красная сплошная линия) от радиуса наночастицы. Сечение нормировано на геометрическое сечение. Эти графики отражают резонансы, существующие на фундаментальной частоте и на частоте второй гармоники, некоторые из которых подписаны. MD, ED - магнитный и электрический дипольные резонансы, MQ и EQ - квадрупольные, и далее в соответствии с табл. 1

7 Одномодовая генерация

До этого момента рассматривалось возбуждение второй гармоники при облучении частицы плоской волной. В этой ситуации в частице возбуждается бесконечное количество мультипольных мод, вес которых зависит от длины волны падающего поля и размера частицы. Интересно рассмотреть случай, когда на фундаментальной частоте существует только лишь одна мода, например, магнитная дипольная. Случаи возбуждения отдельных мод в наночастицах были рассмотрены в [42], и реализуемы экспериментально.

Поскольку гармоники $\mathbf{M}_{e_{m1}}$, соответствующие магнитному диполю, преобразуются как компоненты вектора, а сам вектор магнитного дипольного момента \mathbf{M} не меняется при вращении вокруг оси, совпадающей с направлением диполя, рассмотрение всех возможных ориентаций диполя в пространстве не представляет сложности. Зафиксируем ориентацию кристаллической решетки наночастицы так, что система координат, связанная с решеткой, совпадает с лабораторной, а тензор задается в соответствии с (10), (11), и будем поворачивать магнитный диполь на фундаментальной частоте. При этом поворот диполя может быть задан двумя углами сферической системы координат, или же точкой на сфере (рис. 8). В связи с этим, были построены графики, полностью содержащие все правила от-

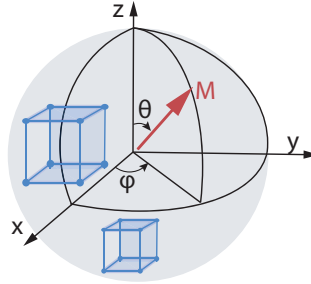


Рис. 8: Одномодовое возбуждение магнитным диполем. Ориентация решетки монокристаллической наночастицы фиксирована, оси совпадают с декартовыми осями, ориентация магнитного диполя меняется произвольным образом

бора для одномодовой генерации в наночастицах, в случае, когда возбуждение происходит магнитным диполем.

Титанат бария. На рис. 9 проиллюстрированы все возможные разрешенные правила отбора для BaTiO_3 наночастицы. Каждый из трехмерных графиков представляет из себя график на сфере (радиус сферы зависит от углов), где углы соответствуют ориентации дипольного момента, а радиус пропорционален вкладу соответствующей моды в поле второй гармоники. Таким образом, если провести линию из центра графика $\mathbf{W}_{e_{mn}}$, то длина отрезка от центра до точки пересечения с поверхностью фигуры будет пропорциональна вкладу гармоники $\mathbf{W}_{e_{mn}}$ в генерируемое поле, а направление совпадет с направлением магнитного диполя на фундаментальной частоте. Здесь не отражены абсолютные значения интенсивностей, меняющиеся в зависимости от длины волны, поскольку для всех длин волн подобные графики выглядят одинаково по форме. Здесь хорошо видны направления магнитного диполя, для которых генерация тех или иных мод запрещена. На рисунке присутствуют все возможные разрешенные правилами отбора гармоники. При этом существуют гармоники, разрешенные правилами отбора для компонент тензора по отдельности, но исчезающие после суммирования по компонентам, что было проверено прямым расчетом. И в результате продуктивных бесед). Они указаны на рисунке как canceled.

Арсенид алюминия-галлия. На рис. 10, аналогично, проиллюстрированы все возможные разрешенные правила отбора для AlGaAs наночастицы. Отличие симметрии решетки от BaTiO_3 приводит к иным правилам отбора, однако по-прежнему присутствуют только электрические дипольные, магнитные квадрупольные и электрические октупольные гармоники. Это связано с тем, что существует правило отбора (64), которое запрещает генерацию мультиполей более старших порядков, а также (61), которое запрещает появление в поле ВГ магнитных диполей, электрические квадрупольные и магнитные октупольные в связи с поведением при инверсии системы координат (квадрат магнитного дипольного момента "на входе" четный относительно инверсии, сам тензор восприимчивости нечетный, а значит гармоника "на выходе" должна быть нечетной относительно инверсии).

Так как приведенные трехмерные рисунки отражают только правила отбора, но не соотношения

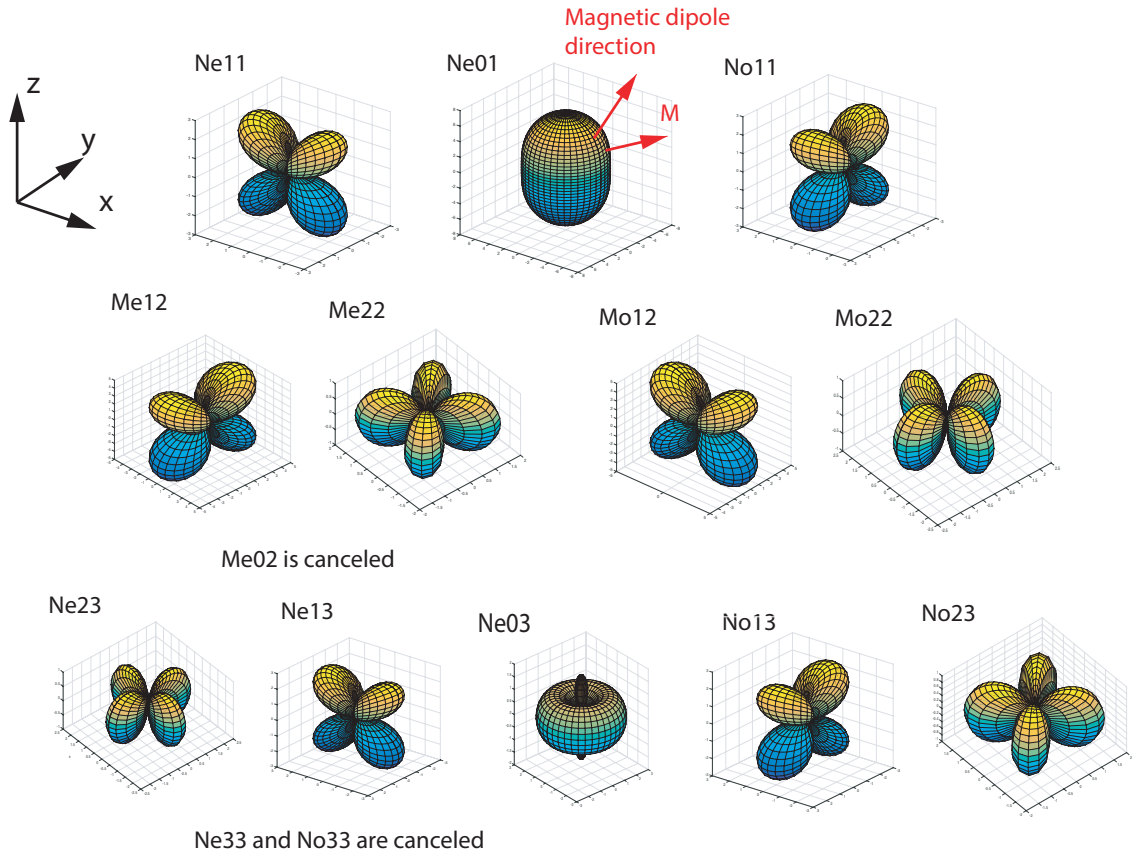


Рис. 9: Все возможные разрешенные правила отбора для BaTiO_3 наночастицы. Каждый из трехмерных графиков представляет из себя график на сфере (радиус сферы зависит от углов), где углы соответствуют ориентации магнитного дипольного момента \mathbf{M} на фундаментальной частоте (как показано на одном из графиков для \mathbf{N}_{e01}), а радиус пропорционален вкладу соответствующей моды в поле второй гармоники. Длина отрезка линии из центра каждого графика до точки пересечения с поверхностью фигуры будет пропорциональна вкладу гармоники $W_{\epsilon mn}$ в генерируемое поле, а направление совпадет с направлением магнитного диполя на фундаментальной частоте. Гармоники, обозначенные cancelled не запрещаются правилами отбора сразу, но равны нулю после суммирования по компонентам тензора.

между интенсивностями различных мультиполей, рассмотрим упрощенную ситуацию для наночастицы из арсенида алюминия-галлия для конкретной длины волны 1550 нм. Будем вращать магнитный диполь в плоскости xy , перпендикулярной "оси квантования" векторных сферических функций ($\theta = 0$, $\varphi \in 0..90^\circ$), . Тогда вклад соответствующих мультиполей будет показан сечением горизонтальной плоскостью приведенных трехмерных рисунков.

Зависимость мультипольного состава от угла поворота решетки. Построим зависимость интенсивности второй гармоники и вклада мультиполей от угла поворота магнитного диполя φ от 0 до 90° . Начальное положение совпадает с вектором x_c системы координат, связанной с решеткой, а конечное - с y_c . На рисунке 11 изображена такая зависимость для частиц двух различных радиусов. При этом длина волны для возбуждающего магнитного диполя 1550 нм, как и в предыдущем рассмотрении. На рис 11 а) - мультипольное разложение интенсивности для частицы радиуса 190 нм, б) - частица радиуса 230 нм. В первом случае, длина волны второй гармоники не является резонансной ни для какой из разрешенных мод, во втором случае электрический октуполь близок к резонансному. Видно, что соотношение между различными вкладами сильно меняется с размером, приближаясь к октупольному резонансу мы можем регулировать вклад октуполя, делая его как значительно большим, так и значительно меньшим, чем вклады электрического диполя и магнитного квадруполя. Если

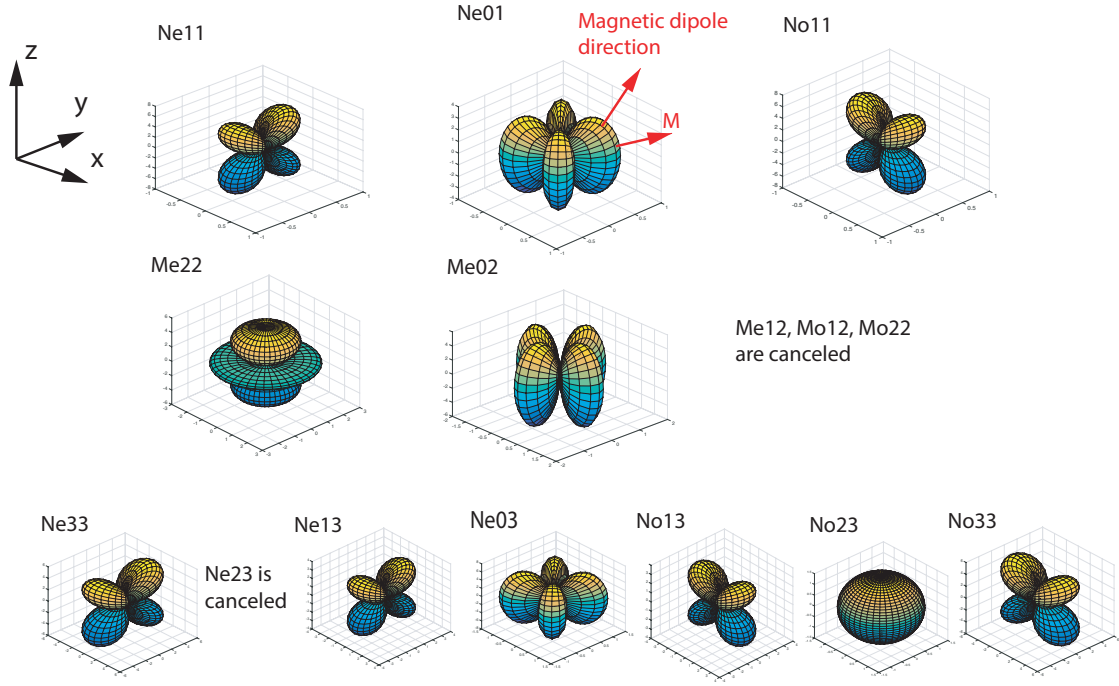


Рис. 10: Все возможные разрешенные правила отбора для AlGaAs наночастицы. Каждый из трехмерных графиков представляет из себя график на сфере (радиус сферы зависит от углов), где углы соответствуют ориентации магнитного дипольного момента \mathbf{M} на фундаментальной частоте (как показано на одном из графиков для \mathbf{N}_{e01}), а радиус пропорционален вкладу соответствующей моды в поле второй гармоники. Длина отрезка линии из центра каждого графика до точки пересечения с поверхностью фигуры будет пропорциональна вкладу гармоники W_{emn} в генерируемое поле, а направление совпадет с направлением магнитного диполя на фундаментальной частоте.

же посмотреть на угловую зависимость на рис. 11 а), то можно заметить, что при ориентации диполя, сонаправленной с вектором x_c или y_c , основной вклад в поле - это магнитный квадруполь, а под углом $\pi/4$ уже значительную долю вносит электрический дипольный вклад. Это говорит о том, что при повороте тензора относительно возбуждающего магнитного диполя возможно значительное переключение диаграммы направленности излучения от магнитной квадрупольной к электрической дипольной. Для частиц большего размера (рис. 11 б)) основной вклад будет электрический октупольный, видоизменяясь при повороте и переходя от N_{o23} к сумме N_{o23} и N_{e03} . Такое переключение очень хорошо иллюстрирует правила отбора, возникающие из-за сферической симметрии наночастицы, а также вида тензора кристаллической решетки.

8 Выводы и заключение

В работе исследована генерация второй гармоники из диэлектрических наночастиц на основе кристаллов, обладающих ненулевым тензором объемной нелинейности второго порядка. Основное внимание уделено влиянию ми-резонансов на эффективность генерации второй гармоники в видимом и инфракрасном спектральном диапазоне. Были получены следующие результаты:

1. Установлены правила отбора, запрещающие генерацию определенных гармоник.

Получены простые правило, позволяющий определять, не прибегая к прямому расчету, возможна ли генерация второй гармоники при определенной симметрии возбуждающего поля и кристаллической решетки в случае генерации их сферической наночастицы.

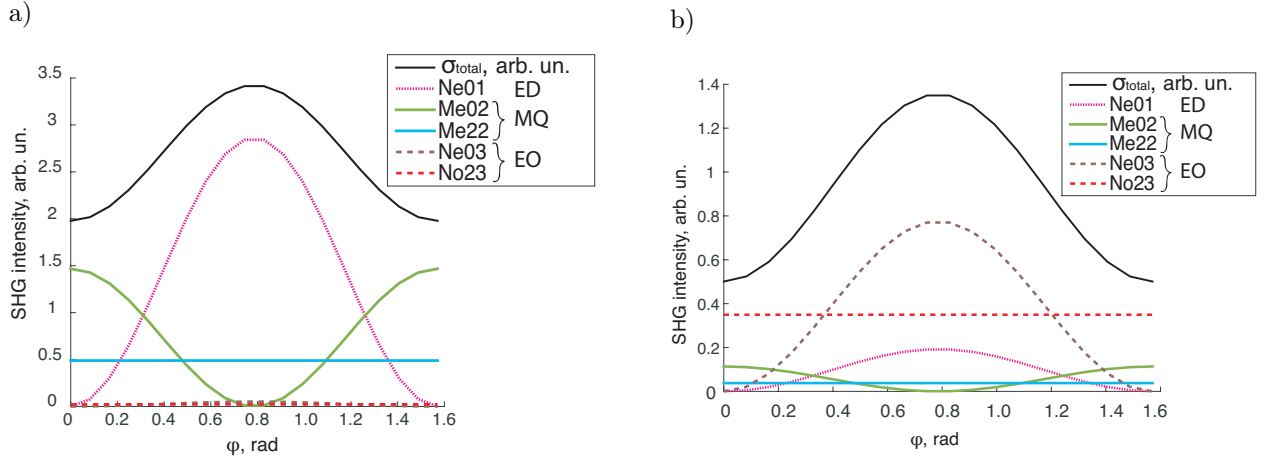


Рис. 11: Зависимость интенсивности второй гармоники и вклада мультиполей от угла поворота магнитного диполя φ от 0 до 90° . Начальное направление совпадает с вектором x_c , конечное - с y_c кристаллической решетки AlGaAs. Фундаментальная длина волны - 1550 нм. а) Мультипольное разложение интенсивности для частицы радиуса 190 нм, б) - для частицы радиуса 230 нм.

2. Проведены исследования генерации второй гармоники из наночастиц титаната бария и арсенида алюминия-галлия и установлено, что происходит значительное усиление генерации второй гармоники в случае, когда и падающая длина волны, и длина волны второй гармоники совпадают с резонансами наночастицы, а также генерация соответствующей моды не запрещена правилами отбора. При этом эффективность резонансной генерации ($\sim 10^{-4} - 10^{-5}$) на много порядков превышает эффективность нерезонансной генерации ($\sim 10^{-8}$).

3. Показана возможность резкого перестроения диаграммы направленности при изменении геометрии возбуждения при одномодовой генерации магнитным диполем. А именно, при повороте возбуждающего диполя с длиной волны 1550 нм на 45° относительно кристаллической решетки арсенида галлия, поля генерируемой второй гармоники меняют свой вид от электрического дипольного к магнитному квадрупольному при радиусе сферы 190 нм.

А Явный вид сферических гармоник

Явный вид гармоник в сферических координатах

$$\mathbf{M}_{emn}(k, \mathbf{r}) = \frac{-m}{\sin(\theta)} \sin(m\phi) P_n^m(\cos(\theta)) z_n(\rho) \mathbf{e}_\theta - \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} z_n(\rho) \mathbf{e}_\phi \quad (70)$$

$$\mathbf{M}_{omn}(k, \mathbf{r}) = \frac{m}{\sin(\theta)} \cos(m\phi) P_n^m(\cos(\theta)) z_n(\rho) \mathbf{e}_\theta - \sin(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} z_n(\rho) \mathbf{e}_\phi \quad (71)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{emn}(k, \mathbf{r}) &= \frac{z_n(\rho)}{\rho} \cos(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos(\theta)) \mathbf{e}_r + \\ &+ \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\theta - \\ &- m \sin(m\phi) \frac{P_n^m(\cos(\theta))}{\sin(\theta)} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\phi \end{aligned} \quad (72)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{omn}(k, \mathbf{r}) &= \frac{z_n(\rho)}{\rho} \sin(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos(\theta)) \mathbf{e}_r + \\ &+ \sin(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\theta + \\ &+ m \cos(m\phi) \frac{P_n^m(\cos(\theta))}{\sin(\theta)} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \mathbf{e}_\phi, \end{aligned} \quad (73)$$

Индексы e и o нумеруют независимые решения связанные с четностью по азимутальному углу для скалярных функций ψ . P_n^m - присоединенные полиномы Лежандра, $\rho = kr = \frac{2\pi r}{\lambda} \sqrt{\varepsilon}$, $\mathbf{r} - (r, \theta, \phi)$. $\mathbf{e}_\rho, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\phi$ - единичные векторы базиса в сферической системе координат.

В Комплексные сферические гармоники

Иногда вводятся комплексные векторные сферические гармоники, определяемые как

$$\mathbf{M}_{mn} = \nabla \times (\mathbf{r} \psi_{mn}) \quad (74)$$

$$\mathbf{N}_{mn} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{mn}}{k}, \quad (75)$$

где $\psi_{mn} = e^{im\phi} P_n^m(\cos \theta) z_n(kr)$ тогда вещественные четные и нечетные гармоники с ними связаны следующим образом

$$\mathbf{W}_{emn} = \frac{1}{2} \left(\mathbf{W}_{mn} + (-1)^m \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \mathbf{W}_{-mn} \right) \quad (76)$$

$$\mathbf{W}_{omn} = \frac{1}{2i} \left(\mathbf{W}_{mn} - (-1)^m \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \mathbf{W}_{-mn} \right) \quad (77)$$

где \mathbf{W} - любые магнитные или электрические гармоники. Множитель перед вторым слагаемым появляется в связи с определением присоединенных полиномов Лежандра с отрицательным m : $P_n^{-m} = (-1)^m \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m$

Также можно вводить комплексные гармоники немного по-другому, связывая их со скалярными сферическими функциями:

$$\mathbf{M}_n^m = \nabla \times (\mathbf{r} Y_n^m) \quad (78)$$

$$\mathbf{N}_n^m = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_n^m}{k}, \quad (79)$$

где $Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}} P_\ell^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$

и тогда

$$\mathbf{W}_{emn} = \frac{1}{2} (\mathbf{W}_n^m + (-1)^m \mathbf{W}_n^{-m}) \quad (80)$$

$$\mathbf{W}_{omn} = \frac{1}{2i} (\mathbf{W}_n^m - (-1)^m \mathbf{W}_n^{-m}) \quad (81)$$

С Сечение рассеяния для произвольного вида поля

Будем считать, что рассеянное поле снаружи наночастицы записано в виде:

$$\mathbf{E}(k, \mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n E_0 (b_{emn} \mathbf{M}_{emn}^{(1)}(k, \mathbf{r}) + b_{omn} \mathbf{M}_{omn}^{(1)}(k, \mathbf{r}) + a_{emn} \mathbf{N}_{emn}^{(1)}(k, \mathbf{r}) + a_{omn} \mathbf{N}_{omn}^{(1)}(k, \mathbf{r})) \quad (82)$$

тогда, подставляя (76) и (77), получим

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(k, \mathbf{r}) = & E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n b_{emn} \frac{1}{2} \left(\mathbf{M}_{mn}^{(1)} + (-1)^m \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \mathbf{M}_{-mn}^{(1)} \right) + \\ & + b_{omn} \frac{1}{2i} \left(\mathbf{M}_{mn}^{(1)} - (-1)^m \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \mathbf{M}_{-mn}^{(1)} \right) + \\ & + a_{emn} \frac{1}{2} \left(\mathbf{N}_{mn}^{(1)} + (-1)^m \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \mathbf{N}_{-mn}^{(1)} \right) + a_{omn} \frac{1}{2i} \left(\mathbf{N}_{mn}^{(1)} - (-1)^m \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \mathbf{N}_{-mn}^{(1)} \right) \end{aligned} \quad (83)$$

отсюда связь между коэффициентами

$$b_{0n} = b_{e0n}, \quad a_{0n} = a_{e0n} \quad (84)$$

$$b_{mn} = \frac{1}{2} b_{emn} + \frac{1}{2i} b_{omn}, \quad a_{mn} = \frac{1}{2} a_{emn} + \frac{1}{2i} a_{omn} \quad (85)$$

$$b_{-mn} = (-1)^m \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \left(\frac{1}{2} b_{emn} - \frac{1}{2i} b_{omn} \right) \quad (86)$$

$$a_{-mn} = (-1)^m \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \left(\frac{1}{2} a_{emn} - \frac{1}{2i} a_{omn} \right) \quad (87)$$

Распишем подробнее сумму в выражении для сечения рассеяния (30) :

$$C_{sca} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^n \left[\frac{n(n+1)(n+m)!}{(2n+1)(n-m)!} (|a_{mn}|^2 + |b_{mn}|^2) + \frac{n(n+1)(n-m)!}{(2n+1)(n+m)!} (|a_{-mn}|^2 + |b_{-mn}|^2) \right] + \quad (88)$$

$$+ \frac{4\pi}{k^2} \frac{n(n+1)}{(2n+1)} (|a_{0n}|^2 + |b_{0n}|^2) \quad (89)$$

найдем квадраты коэффициентов:

$$|b_{0n}|^2 = |b_{e0n}|^2 \quad (90)$$

$$\begin{aligned} |b_{mn}|^2 &= \frac{1}{4} |b_{emn} - ib_{omn}|^2 = \frac{1}{4} (b_{emn} - ib_{omn})(b_{emn}^* + ib_{omn}^*) = \\ &= \frac{1}{4} (|b_{emn}|^2 - ib_{omn} b_{emn}^* + ib_{omn}^* b_{emn} + |b_{omn}|^2) \end{aligned} \quad (91)$$

$$\begin{aligned} |b_{-mn}|^2 &= \frac{1}{4} \left(\frac{(n+m)!}{(n-m)!} \right)^2 |(b_{emn} + ib_{omn})|^2 = \frac{1}{4} (b_{emn} + ib_{omn})(b_{emn}^* - ib_{omn}^*) = \\ &= \frac{1}{4} \left(\frac{(n+m)!}{(n-m)!} \right)^2 (|b_{emn}|^2 + ib_{omn} b_{emn}^* - ib_{omn}^* b_{emn} + |b_{omn}|^2) \end{aligned}$$

В итоге, выражение для сечения рассеяния в терминах коэффициентов перед вещественными гармониками выглядит следующим образом:

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n \left[\frac{n(n+1)(n+m)!}{(2n+1)(n-m)!} (|a_{emn}|^2 + |b_{emn}|^2 + |a_{omn}|^2 + |b_{omn}|^2) \right] + \quad (92)$$

$$+ \frac{4\pi}{k^2} \frac{n(n+1)}{(2n+1)} (|a_{e0n}|^2 + |b_{e0n}|^2) \quad (93)$$

Список литературы

- [1] Robert W Boyd. Nonlinear Optics, volume 5. 2003.
- [2] R Paschotta, P Kürz, R Henking, S Schiller, and J Mlynek. 82% Efficient continuous-wave frequency doubling of 1.06 microm with a monolithic MgO:LiNbO(3) resonator. Optics letters, 19(17):1325–1327, 1994.
- [3] Stefan A. Maier. Plasmonics: Fundamentals and applications. 2007.
- [4] A. D. Boardman and A. V. Zayats. Nonlinear plasmonics. Handbook of Surface Science, 4:329–347, 2014.
- [5] Jeremy Butet, Pierre-Franchois Brevet, and Olivier J. F. Martin. Optical second harmonic generation in plasmonic nanostructures: From fundamental principles to advanced applications. ACS Nano, 9(11):10545–10562, 2015. PMID: 26474346.
- [6] Krishnan Thyagarajan, Simon Rivier, Andrea Lovera, and Olivier J F Martin. Enhanced second-harmonic generation from double resonant plasmonic antennae. Optics express, 20(12):12860–5, 2012.
- [7] Kuang Yu Yang, Jérémy Butet, Chen Yan, Gabriel D. Bernasconi, and Olivier J.F. Martin. Enhancement Mechanisms of the Second Harmonic Generation from Double Resonant Aluminum Nanostructures. ACS Photonics, 4(6):1522–1530, 2017.
- [8] Arseniy I. Kuznetsov, Andrey E. Miroschnichenko, Mark L. Brongersma, Yuri S. Kivshar, and B. Lukyanchuk. Optically resonant dielectric nanostructures. Science, 354(6314):aag2472, 2016.
- [9] V. Kuzmiak, A. Krasnok, S. Makarov, M. Petrov, R. Savelev, P. Belov, and Y. Kivshar. Towards all-dielectric metamaterials and nanophotonics. In Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, volume 9502, 2015.
- [10] D. E. Aspnes and A. A. Studna. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. Physical Review B, 27(2):985–1009, 1983.
- [11] Sergey V. Makarov, Mihail I. Petrov, Urs Zywiets, Valentin Milichko, Dmitry Zuev, Natalia Lopanitsyna, Alexey Kuksin, Ivan Mukhin, George Zograf, Evgeniy Ubyivovk, Daria A. Smirnova, Sergey Starikov, Boris N. Chichkov, and Yuri S. Kivshar. Efficient Second-Harmonic Generation in Nanocrystalline Silicon Nanoparticles. Nano Letters, 17(5):3047–3053, 2017.
- [12] Flavia Timpu, Anton Sergeev, Nicholas Hendricks, and Rachel Grange. Second-Harmonic Enhancement with Mie Resonances in Perovskite Nanoparticles. ACS Photonics, 4(76-84), 2017.
- [13] L Carletti, A Locatelli, O Stepanenko, G Leo, and C De Angelis. Enhanced second-harmonic generation from magnetic resonance in AlGaAs nanoantennas. Optics express, 23(20):26544–50, 2015.
- [14] Javier Cambiasso, Gustavo Grinblat, Yi Li, Aliaksandra Rakovich, Emiliano Cortés, and Stefan A. Maier. Bridging the gap between dielectric nanophotonics and the visible regime with effectively lossless GaP antennas. Nano Letters, 17(1219-1225):acs.nanolett.6b05026, 2017.
- [15] Rocio Camacho-Morales, Mohsen Rahmani, Sergey Kruk, Lei Wang, Lei Xu, Daria A. Smirnova, Alexander S. Solntsev, Andrey Miroschnichenko, Hark Hoe Tan, Fouad Karouta, Shagufta Naureen, Kaushal Vora, Luca Carletti, Costantino De Angelis, Chennupati Jagadish, Yuri S. Kivshar, and Dragomir N. Neshev. Nonlinear Generation of Vector Beams from AlGaAs Nanoantennas. Nano Letters, 16(11):7191–7197, 2016.

- [16] Franz Löchner, Anna N. Fedotova, Sheng Liu, Gordon A. Keeler, Gregory M Peake, Sina Saravi, Maxim R. Shcherbakov, Sven Burger, Andrey A. Fedyanin, Igal Brener, Thomas Pertsch, Frank Setzpfandt, and Isabelle Staude. Polarization-Dependent Second Harmonic Diffraction from Resonant GaAs Metasurfaces. *ACS Photonics*, page acsphotronics.7b01533, 2018.
- [17] Luca Carletti, Kirill Koshelev, Costantino De Angelis, and Yuri Kivshar. Giant nonlinear response at the nanoscale driven by bound states in the continuum. *2(1):1–7*, 2018.
- [18] J I Dadap, J Shan, and T F Heinz. Theory of optical second-harmonic generation from a sphere of centrosymmetric material: small-particle limit. *Journal of the Optical Society of America B*, 21(7):1328–1347, 2004.
- [19] M. Finazzi, P. Biagioni, M. Celebrano, and L. Duò. Selection rules for second-harmonic generation in nanoparticles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(12), 2007.
- [20] Daria Smirnova and Yuri S. Kivshar. Multipolar nonlinear nanophotonics. *Optica*, 3(11):1241, 2016.
- [21] Daria Smirnova, Alexander I. Smirnov, and Yuri S. Kivshar. Multipolar second-harmonic generation by Mie-resonant dielectric nanoparticles. *Physical Review A*, 97(1):1–11, 2018.
- [22] Daniel Timbrell, Jian Wei You, Yuri S. Kivshar, and Nicolae C. Panoiu. A comparative analysis of surface and bulk contributions to second-harmonic generation in centrosymmetric nanoparticles. *Scientific Reports*, 8(1):1–9, 2018.
- [23] Sergey S. Kruk, Rocio Camacho-Morales, Lei Xu, Mohsen Rahmani, Daria A. Smirnova, Lei Wang, Hark Hoe Tan, Chennupati Jagadish, Dragomir N. Neshev, and Yuri S. Kivshar. Nonlinear optical magnetism revealed by second-harmonic generation in nanoantennas. *Nano Letters*, 17(6):3914–3918, 2017.
- [24] C F Bohren and D R Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*, volume 1. 1983.
- [25] Gustav Mie. Beitrzur Optik trMedien, speziell kolloidaler Metall\ "osungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377–445, 1908.
- [26] Suleyman Cabuk. The nonlinear optical susceptibility and electro-optic tensor of ferroelectrics: First-principle study. *Central European Journal of Physics*, 10(1):239–252, 2012.
- [27] Lukas Novotny and Bert Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, USA, 2006.
- [28] V. Bradford Mason. The electromagnetic radiation from simple sources in the presence of a homogeneous dielectric sphere. PhD thesis.
- [29] Chia-Lung Hsieh, Ye Pu, Rachel Grange, and Demetri Psaltis. Second harmonic generation from nanocrystals under linearly and circularly polarized excitations. *Optics Express*, 18(11):11917, 2010.
- [30] Churong Ma, Jiahao Yan, Yuming Wei, Pu Liu, and Guowei Yang. Enhanced second harmonic generation in individual barium titanate nanoparticles driven by Mie resonances. *J. Mater. Chem. C*, 5(19):4810–4819, 2017.
- [31] Eugene Kim, Andrea Steinbrück, Maria Teresa Buscaglia, Vincenzo Buscaglia, Thomas Pertsch, and Rachel Grange. Second-harmonic generation of single BaTiO₃ nanoparticles down to 22 nm diameter. *ACS Nano*, 7(6):5343–5349, 2013.
- [32] K. a. Fuller. Scattering and absorption cross sections of compounded spheres. I. Theory for external aggregation. *Journal of the Optical Society of America A*, 11(12):3251, 1994.

- [33] Alex G. F. de Beer, Sylvie Roke, and Jerry I. Dadap. Theory of optical second-harmonic and sum-frequency scattering from arbitrarily shaped particles. Journal of the Optical Society of America B, 28(6):1374, 2011.
- [34] Лев Давидович Ландау и Евгений Михайлович Лифшиц. Теоретическая физика. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА (нерелятивистская теория). 4-е изд., испр. -М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.
- [35] Huayong Zhang and Yiping Han. Addition theorem for the spherical vector wave functions and its application to the beam shape coefficients. Journal of the Optical Society of America B, 25(2):255–260, 2008.
- [36] Seymour Stein. Addition Theorems for Spherical Wave Functions. Quarterly of Applied Mathematics, 19(1):15–24, 1961.
- [37] Москалев А.Н. Херсонс В.К. Варшалович, Д. А. Квантовая теория углового момента. Наука, Ленинград, 1975.
- [38] Brian Stout, Michel Nevière, and Evgeny Popov. Mie scattering by an anisotropic object. Part II. Arbitrary-shaped object: differential theory. J. Opt. Soc. Am. A, 23(5):1124–1134, 2006.
- [39] Shi Hai Dong and R. Lemus. The overlap integral of three associated legendre polynomials. Applied Mathematics Letters, 15(5):541–546, 2002.
- [40] Julius Adams Stratton. Electromagnetic Theory. 2007.
- [41] G. Aubert. An alternative to Wigner d-matrices for rotating real spherical harmonics. AIP Advances, 3(6), 2013.
- [42] Elizaveta V. Melik-Gaykazyan, Sergey S. Kruk, Rocio Camacho-Morales, Lei Xu, Mohsen Rahmani, Khosro Zangeneh Kamali, Aristeidis Lamprianidis, Andrey E. Miroshnichenko, Andrey A. Fedyanin, Dragomir N. Neshev, and Yuri S. Kivshar. Selective Third-Harmonic Generation by Structured Light in Mie-Resonant Nanoparticles. ACS Photonics, 5(3):728–733, 2018.