

УДК 001.89; 001.83

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ ПРИ РАССЕЯНИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЕ

© 2013 г.

*Н.В. Ильин,^{1,2} Д.А. Смирнова,² А.И. Смирнов^{1,2}*¹Институт прикладной физики РАН, Н. Новгород²Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

ilyin@appl.sci-nnov.ru

Поступила в редакцию 01.02.2013

В рамках модели свободных электронов и феноменологического описания нелинейных электродинамических свойств поверхности металла проанализирован эффект генерации второй гармоники лазерного излучения, падающего на металлическую наночастицу сферической формы. Получены аналитические выражения для дипольного и квадрупольного моментов, которыми характеризуется поле рассеяния на второй гармонике. Исследованы зависимости интенсивности и направленности нелинейного рассеяния от частоты облучающего частицу электромагнитного поля.

Ключевые слова: плазменный резонанс, металлическая наночастица, генерация гармоник, нелинейная оптика, наноплазмоника.

Введение

История развития нелинейной оптики тесно связана с открытием и совершенствованием лазерной техники. В 1965 году было зарегистрировано излучение второй гармоники при отражении лазерного пучка от металлической (серебряной) поверхности [1]. Это открытие породило целую эпоху исследований нелинейно-оптических свойств металлов [2–4].

Наблюдающийся в последние десятилетия прогресс в технологии создания наноразмерных объектов и перспектива их использования для изготовления оптических метаматериалов [5] стимулировали повышенный интерес к изучению нелинейных эффектов, сопровождающих процесс рассеяния лазерного излучения на металлических наночастицах.

Эффект генерации второй гармоники (ГВГ) оптического излучения отдельной металлической наночастицей обсуждался в целом ряде работ [6–14]. Наиболее полно, на наш взгляд, важные аспекты ГВГ на наночастице раскрыты в статье [6]. Рассмотрев объемные и поверхностные тензоры восприимчивости второго порядка в общем виде, ее авторы показали, что основной вклад в поле излучения вносят дипольные и квадрупольные электрические моменты, возбуждаемые в частице на удвоенной частоте. Однако вопросы нахождения реальных значений элементов тензоров восприимчивости в [6] не затрагивались.

В данной работе для описания ГВГ при рассеянии лазерного излучения на металлической наночастице предложен подход, использующий

модель свободных электронов в металле и феноменологически учитывающий влияние поверхности частицы. Разработанные теоретические представления позволяют найти аналитические выражения для дипольного и квадрупольного моментов, характеризующих поле рассеяния на второй гармонике.

Кратко анонсируем содержание статьи. В разделе 1 описана постановка задачи и модель, в рамках которой она решается. Раздел 2 посвящен исследованию квазистатических полей вблизи наночастицы в линейном приближении. В разделе 3 изучаются квазистатические поля и поля излучения на второй гармонике.

1. Постановка задачи и основные уравнения

Рассматривается рассеяние плоской монохроматической линейно поляризованной электромагнитной волны $E_0 z_0 \exp(i(\omega_0 t - k_0 y))$ на расположенном в электродинамическом вакууме металлическом наночастице радиусом

$$a \ll \lambda_0 = 2\pi/k_0$$

(см. рис. 1).

Пренебрегая квантовым давлением, будем описывать поведение электронов в металле в присутствии статического положительно заряженного фона уравнениями для плотностей заряда $\rho = \bar{e}(N_e - N_0)$ и скорости электронного газа $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$ [15]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{j}) = 0, \quad (1)$$

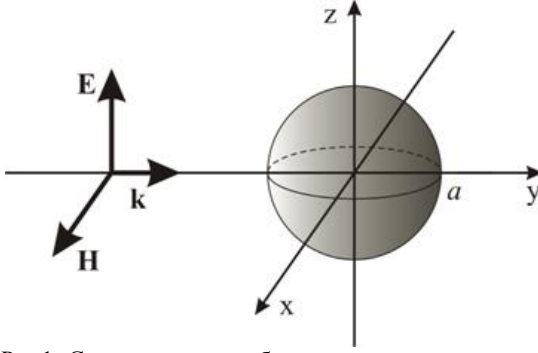


Рис.1. Схематическое изображение геометрии задачи о нелинейном рассеянии линейно поляризованного лазерного излучения на металлическом наночастице

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} = \frac{\bar{e}}{m} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{V} \times \mathbf{B} \right), \quad (2)$$

где $-\bar{e}N_0 = \text{const}$ – плотность положительного заряда (заряда ионов), N_e – концентрация электронного газа, \bar{e} и m – заряд и эффективная масса электрона, \mathbf{E} – напряженность электрического поля, \mathbf{B} – индукция магнитного поля. Из системы (1), (2) нетрудно получить уравнение для плотности тока в металле $\mathbf{j} = \bar{e}N_e \mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} &= \frac{\bar{e}^2 N_0}{m} \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{j}^{NL}}{\partial t}, \\ \frac{\partial \mathbf{j}^{NL}}{\partial t} &= -\mathbf{V}(\nabla \cdot \mathbf{j}) + (\bar{e}N_0 + \rho) \times \\ &\times \left(\frac{\bar{e}}{mc} \mathbf{V} \times \mathbf{B} - (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Из-за нелинейности падающая волна возбуждает гармоники основной частоты, электрическое поле которых описывается в металле уравнением

$$-\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}_\omega + \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega} \right) \mathbf{E}_\omega = \frac{4\pi i \omega}{c^2} \mathbf{j}_\omega^{NL}, \quad (4)$$

где \mathbf{j}_ω^{NL} – объемная плотность нелинейного тока \mathbf{j}^{NL} на частоте ω , $\omega_p^2 = 4\pi \bar{e}^2 N_0 / m$ – плазменная частота. При выводе (4) учтено, что

$$\mathbf{j}_\omega = \frac{\bar{e}^2 N_0}{m} \mathbf{E}_\omega + \mathbf{j}_\omega^{NL}.$$

Вне металла поле \mathbf{E}_ω удовлетворяет уравнению:

$$-\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}_\omega + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}_\omega = 0. \quad (5)$$

Описание электродинамических свойств поверхности металлической частицы – довольно сложная задача, требующая при строгом рассмотрении привлечения аппарата квантовой механики [15]. Здесь мы воспользуемся феноменологическими рассуждениями, позволяющими заменить переходную область на эквива-

лентные ей с точки зрения электродинамики плотность поверхностного заряда и плотность поверхностного дипольного момента (мощность дипольного слоя). Будем исходить из предположения, что переходная область, где нарушается квазинейтральность, накапливаются заряды и образуется дипольный слой, имеет толщину δ , малую по сравнению с другими характерными масштабами рассматриваемой задачи (в частности, с радиусом наночастицы a).

Введем координату η , отсчитываемую от центра переходной области вдоль нормали \mathbf{n} , направленной из металла в вакуум. Проинтегрируем закон сохранения заряда (1) от $(-\delta/2)$ до $\delta/2$ по η , считая, что при $\eta = -\delta/2$ уже можно пользоваться уравнением (4), а при $\eta > \delta/2$ – уравнением (5). Устремив формально $\delta \rightarrow 0$, в итоге получим соотношение:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + \text{Div}(\sigma \mathbf{V}_\tau) = j_n \Big|_{\eta=-\delta/2} = \left((\bar{e}N_0 + \rho) V_n \right) \Big|_{\eta=-\delta/2}, \quad (6)$$

где Div – «поверхностная» дивергенция, \mathbf{V}_τ и V_n – тангенциальная и нормальная составляющие скорости электронов в непосредственной близости от границы металла. При выводе (6) предполагалось, что \mathbf{V}_τ в переходной области $|\eta| < \delta/2$ не изменяется.

Чтобы оценить мощность дипольного слоя, возникающего на поверхности наночастицы, домножим (1) на η и проинтегрируем полученное уравнение по переменной η в пределах от $(-\delta/2)$ до $\delta/2$. Как и при выводе соотношения (6), будем считать на интервале $|\eta| < \delta/2$ тангенциальную составляющую \mathbf{V}_τ скорости электронов постоянной величиной. Возможные изменения нормальной проекции V_n на интервале $|\eta| < \delta/2$ учтем с помощью подгоночного коэффициента β , положив $\int_{-\delta/2}^{+\delta/2} \rho V_n d\eta = \beta \sigma V_n$ ($\eta = -\delta/2$). Вообще говоря, значение параметра β зависит от конкретного вида металла, частоты электромагнитного поля и т.д.

Сделав предельный переход $\delta \rightarrow 0$, приходим к следующему соотношению для поверхностной плотности дипольного момента p

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \text{Div}(p \mathbf{V}_\tau) = \beta \sigma V_n \Big|_{\eta=-\delta/2}. \quad (7)$$

В отсутствие внешних полей будем пренебрегать размыванием границы раздела, то есть положим, что $p \rightarrow 0$ при $E_0 = 0$.

2. Линейное приближение

В линейном по полю E_ω приближении уравнения (4) и (5) можно записать в следующем виде:

$$-\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}_\omega + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}_\omega = 0. \quad (8)$$

Здесь введена функция

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = \begin{cases} \varepsilon_p(\omega) = 1 - \frac{\omega^2}{\omega_p^2}, & |\mathbf{r}| < a, \\ 1, & |\mathbf{r}| > a, \end{cases} \quad (9)$$

описывающая распределение диэлектрической проницаемости в пространстве. Из (9) вытекает, что

$$(\nabla \cdot \mathbf{D}_\omega) = 0, \quad (10)$$

где $\mathbf{D}_\omega = \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}_\omega$ – вектор электрической индукции. В случае когда радиус частицы a достаточно мал и выполняются неравенства $ka \ll 1$ и $k\sqrt{|\varepsilon_p(\omega)|} \ll 1$ ($k = \omega/c$), решение уравнения (9) можно искать в виде разложения по малому параметру $\mathfrak{M}(\omega) = ka \equiv a\omega/c \ll 1$. Первый член этого разложения соответствует квазистатическому приближению.

В поле \mathbf{E}_{ω_0} на частоте ω_0 удобно выделить падающую волну $\mathbf{z}_0 E_0 e^{-ik_0 y}$ ($k_0 = \omega_0/c$) и поле рассеяния на наночастице $\mathbf{E}_{\omega_0}^{(s)}$

$$\mathbf{E}_{\omega_0} = \mathbf{z}_0 E_0 e^{-ik_0 y} + \mathbf{E}_{\omega_0}^{(s)}. \quad (11)$$

Тогда разложение поля \mathbf{E}_{ω_0} в асимптотический ряд по параметру $\mathfrak{M}_0 = \mathfrak{M}(\omega_0)$ примет вид

$$\mathbf{E}_{\omega_0} = E_0 \mathbf{z}_0 + \mathbf{E}_{\omega_0}^{(0)} + \mathfrak{M}_0 \left(\mathbf{E}_{\omega_0}^{(1)} - i \frac{y}{a} E_0 \mathbf{z}_0 \right) + \dots \quad (12)$$

В нулевом и первом порядках малости по \mathfrak{M}_0 поля рассеяния $\mathbf{E}_{\omega_0}^{(0)}$ и $\mathbf{E}_{\omega_0}^{(1)}$ являются потенциальными

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\omega_0}^{(0)} &= -\nabla \Phi_{\omega_0}^{(0)}, \\ \mathbf{E}_{\omega_0}^{(1)} &= -\nabla \Phi_{\omega_0}^{(1)}. \end{aligned} \quad (13)$$

Согласно соотношению (10) потенциальные функции $\Phi_{\omega_0}^{(0)}$ и $\Phi_{\omega_0}^{(1)}$ как вне, так и внутри шарика удовлетворяют уравнению Лапласа

$$\Delta \Phi_{\omega_0}^{(0,1)} = 0 \quad (r < a, r > a). \quad (14)$$

Причем на границе металла $r = a$ нормальные составляющие векторов

$$\mathbf{D}_{\omega_0}^{(0)} = \varepsilon(\mathbf{r}, \omega_0) \left(-\nabla \Phi_{\omega_0}^{(0)} + E_0 \mathbf{z}_0 \right)$$

и

$$\mathbf{D}_{\omega_0}^{(1)} = \varepsilon(\mathbf{r}, \omega_0) \left(-\nabla \Phi_{\omega_0}^{(1)} - i \frac{y}{a} E_0 \mathbf{z}_0 \right),$$

а также тангенциальные проекции векторов

$$\left(E_0 \mathbf{z}_0 - \nabla \Phi_{\omega_0}^{(0)} \right)$$

и

$$\left(-i \frac{y}{a} E_0 \mathbf{z}_0 - \nabla \Phi_{\omega_0}^{(1)} \right)$$

непрерывны. Удовлетворяющие таким граничным условиям и спадающие при удалении от частицы потенциалы $\Phi_{\omega_0}^{(0)}$ и $\Phi_{\omega_0}^{(1)}$ равны:

$$\begin{aligned} \Phi_{\omega_0}^{(0)} &= a^3 E_0 \cos \theta \frac{\varepsilon_p(\omega_0) - 1}{\varepsilon_p(\omega_0) + 2} \begin{cases} r/a^3, & |\mathbf{r}| < a \\ 1/r^2, & |\mathbf{r}| > a \end{cases} \\ \Phi_{\omega_0}^{(1)} &= a^4 E_0 \sin 2\theta \sin \varphi \frac{i(1 - \varepsilon_p(\omega_0))}{4\left(\varepsilon_p(\omega_0) + \frac{3}{2}\right)} \times \\ &\quad \times \begin{cases} r^2/a^5, & |\mathbf{r}| < a \\ 1/r^3, & |\mathbf{r}| > a \end{cases} \end{aligned} \quad (15)$$

где θ – отсчитываемый от оси z полярный (зенитный) угол, φ – отсчитываемый от оси x азимутальный угол сферической системы координат, связанной с центром металлической наночастицы.

Как видно из (15), поле рассеяния $\mathbf{E}_{\omega_0}^{(s)}$ в нулевом и первом порядках теории возмущений по параметру \mathfrak{M}_0 при $r > a$ является суперпозицией поля точечного диполя с дипольным моментом

$$\vec{\mathcal{P}}_{\omega_0} = \mathbf{z}_0 E_0 a^3 \frac{\varepsilon_p - 1}{\varepsilon_p(\omega_0) + 2} \quad (16)$$

и поля квадрупольного момента с тензором квадрупольного момента (в системе координат, связанной с центром металлического шарика)

$$\hat{Q} = Q_{\omega_0} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (17)$$

с двумя ненулевыми компонентами

$$Q_{yz} = Q_{zy} = Q_{\omega_0} = \frac{ik_0(1 - \varepsilon_p(\omega_0))}{(2\varepsilon_p(\omega_0) + 3)} E_0 a^4. \quad (18)$$

3. Генерация второй гармоники

Из-за нелинейности уравнений (1)–(3), (6), (7) поле \mathbf{E}_{ω_0} возбуждает вторую гармонику $\mathbf{E}_{2\omega_0}$. Действительно, ограничиваясь учетом квадратичных по \mathbf{E}_{ω_0} членов, получаем следующее выражение для плотности нелинейного объемного тока в металле:

$$\mathbf{j}_{2\omega_0}^{NL} = \alpha \nabla (\mathbf{E}_{\omega_0})^2 + \gamma \mathbf{E}_{\omega_0} (\nabla \cdot \mathbf{E}_{\omega_0}), \quad (19)$$

где $\alpha = -i \frac{\bar{e} \omega_p^2}{16\pi m \omega_0^3}$, $\gamma = -i \frac{\bar{e}}{4\pi m \omega_0}$. Этому току

соответствует объемный заряд с плотностью $\rho_{2\omega_0}^{NL}$:

$$\rho_{2\omega_0}^{NL} = \frac{i}{2\omega_0} (\nabla \cdot \mathbf{j}_{2\omega_0}^{NL}) = \frac{i}{2\omega_0} [\alpha \Delta (\mathbf{E}_{\omega_0})^2 + \gamma ((\nabla \cdot \mathbf{E}_{\omega_0})^2 + \mathbf{E}_{\omega_0} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}_{\omega_0}))]. \quad (20)$$

Кроме того, на поверхности металла, согласно (6) и (7), появляются поверхностный заряд с плотностью

$$\sigma_{2\omega_0} = \frac{i}{2\omega_0} (\text{Div}(\sigma_{\omega_0} \mathbf{V}_{\omega_0\tau}) - j_{2\omega_0n} |_{r=a-0}) \quad (21)$$

и дипольный слой с мощностью

$$p_{2\omega_0} = \frac{i}{2\omega_0} \beta (\sigma_{\omega_0} V_{\omega_0n} |_{r=a-0}). \quad (22)$$

Воспользовавшись разложением для поля \mathbf{E}_{ω_0} по параметру \mathfrak{M}_0 , после несложных, но достаточно громоздких математических выкладок получим следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{2\omega_0}^{NL} (r < a) &= \mathfrak{M}_0 A E_0^2 \mathbf{y}_0 \times \\ &\times \frac{3\omega_0 (4 + \varepsilon_p(\omega_0))}{2a(\varepsilon_p(\omega_0) + 2)(2\varepsilon_p(\omega_0) + 3)} + O(\mathfrak{M}_0^2), \\ \rho_{2\omega_0}^{NL} (r < a) &= O(\mathfrak{M}_0^2), \\ \sigma_{2\omega_0} &= -\frac{\bar{e}^2 N_0}{4m\omega_0^4} \left(\mathbf{E}_{2\omega_0} |_{r=a-0} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \right) + \\ &+ \sigma_{2\omega_0}^{(0)} + \mathfrak{M}_0 \sigma_{2\omega_0}^{(1)} + O(\mathfrak{M}_0^2), \\ p_{2\omega_0} &= p_{2\omega_0}^{(0)} + \mathfrak{M}_0 p_{2\omega_0}^{(1)} + O(\mathfrak{M}_0^2), \\ \sigma_{2\omega_0}^{(0)} &= A E_0^2 \frac{9(3\cos^2\theta - 1)}{2a(\varepsilon_p(\omega_0) + 2)^2}, \\ p_{2\omega_0}^{(0)} &= \beta A E_0^2 \frac{9\cos^2\theta}{2(\varepsilon_p(\omega_0) + 2)^2} = \\ &= \beta A E_0^2 \frac{3[(3\cos^2\theta - 1) + 1]}{2(\varepsilon_p(\omega_0) + 2)^2}, \end{aligned} \quad (23)$$

где $A = \frac{\bar{e}^3 N_0}{m^2 \omega_0^4}$, $O(\mathfrak{M}_0^2)$ – члены разложения порядка \mathfrak{M}_0^2 .

Не будем приводить полных выражений для $\sigma_{2\omega_0}^{(1)}$ и $p_{2\omega_0}^{(1)}$, а отметим лишь, что в них есть пропорциональные $\cos\tilde{\theta} = \sin\theta\sin\varphi$ ($\tilde{\theta}$ – угол между направлением на точку наблюдения из центра частицы и осью y) слагаемые $\bar{\sigma}_{2\omega_0}^{(1)} \cos\tilde{\theta}$ и $\bar{p}_{2\omega_0}^{(1)} \cos\tilde{\theta}$, где

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{2\omega_0}^{(1)} &= i A E_0^2 \frac{3(3\varepsilon_p(\omega_0) + 2)}{4a(\varepsilon_p(\omega_0) + 2)(2\varepsilon_p(\omega_0) + 3)}, \\ \bar{p}_{2\omega_0}^{(1)} &= i \beta A E_0^2 \frac{5}{2(\varepsilon_p(\omega_0) + 2)(2\varepsilon_p(\omega_0) + 3)}. \end{aligned} \quad (24)$$

Аналогично тому, как это было сделано в разделе 2, представим поле $\mathbf{E}_{2\omega_0}$ в окрестности наночастицы и внутри нее асимптотическим рядом по параметру $\mathfrak{M}(2\omega_0) = 2\mathfrak{M}_0$:

$$\mathbf{E}_{2\omega_0} = \mathbf{E}_{2\omega_0}^{(0)} + \mathfrak{M}_0 \mathbf{E}_{2\omega_0}^{(1)} + \dots, \quad (25)$$

в котором два первых слагаемых соответственно равны

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{2\omega_0}^{(0)} &= -\nabla \Phi_{2\omega_0}^{(0)}, \\ \mathbf{E}_{2\omega_0}^{(1)} &= -\nabla \Phi_{2\omega_0}^{(1)}, \end{aligned} \quad (26)$$

а потенциальные функции $\Phi_{2\omega_0}^{(0,1)}$, с учетом того, что $\rho_{2\omega_0}^{NL} (r < a) = O(\mathfrak{M}_0^2)$, являются решениями уравнения Лапласа

$$\Delta \Phi_{2\omega_0}^{(0,1)} = 0 \quad (r < a, r > a). \quad (27)$$

На границе $r = a$ нормальные составляющие векторов $\varepsilon(\mathbf{r}, 2\omega_0) \nabla \Phi_{2\omega_0}^{(0,1)}$ и потенциалы $\Phi_{2\omega_0}^{(0,1)}$ терпят скачки, обусловленные поверхностным зарядом с плотностью $\sigma_{2\omega_0}^{(0,1)}$ и дипольным слоем с мощностью $p_{2\omega_0}^{(0,1)}$.

Удовлетворяя этим граничным условиям и раскладывая $\Phi_{2\omega_0}^{(0,1)}(\mathbf{r})$ по сферическим гармоникам, получаем следующие выражения

$$\begin{aligned} \Phi_{2\omega_0}^{(0)} &= (3\cos^2\theta - 1) Q_{2\omega_0}^{(0)} \times \\ &\times \begin{cases} 1/r^3, & r > a \\ \frac{3(1+\beta)r^2}{(2\beta\varepsilon_p(2\omega_0) - 3)a^5}, & r < a \end{cases} \\ \bar{\Phi}_{2\omega_0}^{(1)} &= \cos\tilde{\theta} \mathcal{P}_{2\omega_0}^{(1)} \times \\ &\times \begin{cases} 1/r^2, & r > a \\ \frac{(9\varepsilon_p(\omega_0) + 6 - 20\beta)r}{(10\beta\varepsilon_p(2\omega_0) + 6 + 9\varepsilon_p(\omega_0))a^3}, & r < a \end{cases} \end{aligned} \quad (28)$$

где

$$\begin{aligned} Q_{2\omega_0}^{(0)} &= i\pi A a^3 E_0^2 \times \\ &\times \frac{(2\beta\varepsilon_p(2\omega_0) - 3)}{(\varepsilon_p(\omega_0) + 2)^2 (2\varepsilon_p(2\omega_0) + 3)}, \\ \mathcal{P}_{2\omega_0}^{(1)} &= 3\pi A a^2 E_0^2 \times \\ &\times \frac{(10\beta\varepsilon_p(2\omega_0) + 6 + 9\varepsilon_p(\omega_0))}{(2\varepsilon_p(\omega_0) + 3)(\varepsilon_p(\omega_0) + 2)(\varepsilon_p(2\omega_0) + 2)}, \\ \bar{\Phi}_{2\omega_0}^{(1)} &\text{ – низшая сферическая гармоника в разложении } \Phi_{2\omega_0}^{(1)}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (29)$$

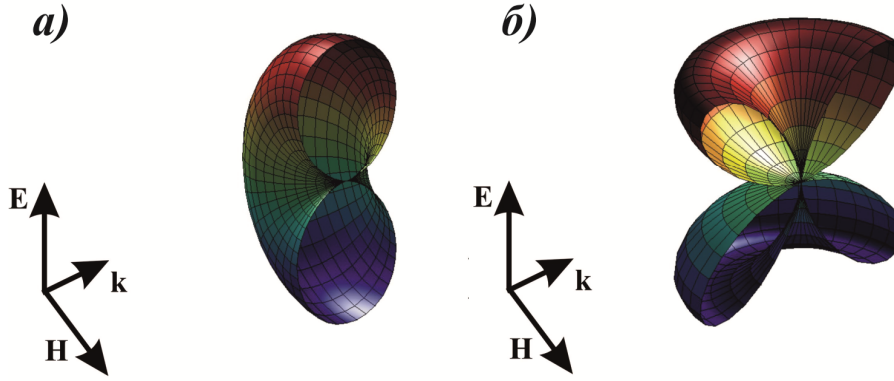


Рис. 2. Диаграммы направленности дипольного (а) и квадрупольного (б) источников излучения второй гармоники при рассеянии линейно поляризованной электромагнитной волны на металлическом наночастице

Согласно (28), потенциальные функции $\Phi_{2\omega_0}^{(0)}$ и $\bar{\Phi}_{2\omega_0}^{(1)}$ при $r > a$ совпадают с потенциалами симметричного относительно оси z квадрупольного с диагональным тензором квадрупольного момента

$$\hat{Q}_{2\omega_0} = Q_{2\omega_0} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (30)$$

и диполя с направленным вдоль волнового вектора падающей волны дипольным моментом

$$\vec{P}_{2\omega_0} = P_{2\omega_0} \mathbf{y}_0, \quad \mathcal{P}_{2\omega_0} = \mathfrak{M}_0 \mathcal{P}_{2\omega_0}^{(1)}. \quad (31)$$

Интенсивности (мощности) излучения квадрупольного $\hat{Q}_{2\omega_0}$ и диполя $\vec{P}_{2\omega_0}$ имеют одинаковый по малому параметру \mathfrak{M}_0 порядок малости и соответственно равны [16]

$$\begin{aligned} I_{quad} &= \frac{ck^6}{60} |Q_{2\omega_0}|^2, \\ I_{dip} &= \frac{ck^4}{3} |P_{2\omega_0}|^2 = \frac{ck^6}{3} a^2 |\mathcal{P}_{2\omega_0}^{(1)}|^2. \end{aligned} \quad (32)$$

Диаграмма направленности квадрупольного (см. рис. 2б) симметрична относительно оси z , вдоль которой ориентировано электрическое поле в падающей волне, и имеет максимумы при $\theta = \pi/4, 3\pi/4$. Дипольное же излучение (см. рис. 2а) симметрично относительно волнового вектора падающей волны, то есть оси y , и максимумально в плоскости $y = 0$.

Введем величину ξ , равную отношению I_{dip} к I_{quad} :

$$\xi = \frac{I_{dip}}{I_{quad}} = B \frac{(\epsilon_p(\omega_0) + 2)^2 (2\epsilon_p(2\omega_0) + 3)^2}{(\epsilon_p(2\omega_0) + 2)(2\epsilon_p(\omega_0) + 3)^2}, \quad (33)$$

где

$$B = \frac{5}{81} \frac{(10\beta\epsilon_p(2\omega_0) + 6 + 9\epsilon_p(\omega_0))^2}{(2\beta\epsilon_p(2\omega_0) - 3)^2}. \quad (34)$$

Если $\xi \gg 1$, то диаграмма направленности волнового поля, рассеянного наночастицей на второй гармонике падающего на нее лазерного пучка, близка к дипольной, а при $\xi \ll 1$, наоборот, – к квадрупольной.

При выводе формул (30)–(34), описывающих излучение наночастицы на второй гармонике, для металла использовалась модель свободных электронов. Однако она имеет ограниченную область применимости. Когда на частоте ω несущественны межзонные переходы (это условие выполняется для золота при $\hbar\omega \lesssim 2$ эВ, а для серебра при $\hbar\omega \lesssim 3$ эВ), диэлектрическая проницаемость металла в линейном приближении хорошо описывается аппроксимационной формулой [17]:

$$\epsilon_p(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\nu)}, \quad (35)$$

где постоянная ϵ_∞ учитывает вклад связанных электронов, ν – частота соударений электронов проводимости (для золота $\epsilon_\infty = 9.84$, $\omega_p = 1.36 \times 10^{16} \text{ c}^{-1}$, $\nu = 10^{14} \text{ c}^{-1}$ [16, 17]).

Если в полученных выше соотношениях заменить $\epsilon_p(\omega)$ на выражение (35), то это позволит учесть диссипативные потери в металлической наночастице и точнее описать ее электродинамические свойства. Поэтому в дальнейшем при проведении численных расчетов будем использовать для $\epsilon_p(\omega)$ представление (35), а частотный диапазон, попадающий в область межзонных переходов, будем описывать результатами экспериментальных измерений реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости металлов ($\text{Re}\epsilon_p$ и $\text{Im}\epsilon_p$) при различных частотах ω (см., например, [17, 19]).

На рис. 3 с использованием аппроксимации (35) построены графики функций $I_{dip}(\lambda_0 =$

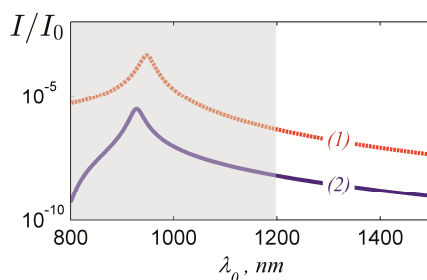


Рис. 3. Рассчитанные с применением формулы (35) зависимости нормированных интенсивностей дипольного (I_{dip}/I_0 , кривая (1)) и квадрупольного (I_{quad}/I_0 , кривая (2)) источников излучения на второй гармонике от длины волны $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$ при значениях $a = 25$ нм и $\beta = 1$. Параметр нормировки $I_0 = \frac{c}{8\pi} |E_0|^2 \cdot \pi a^2$ совпадает с потоком энергии лазерного излучения через площадку $\sigma = \pi a^2$. В затемненной области аппроксимация (35) не работает. По оси ординат используется логарифмическая шкала

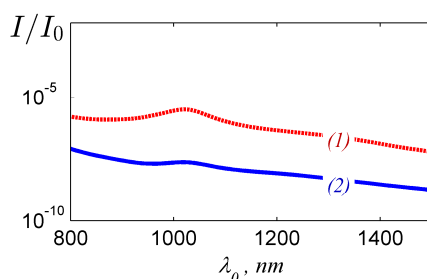


Рис. 4. То же, что и на рис. 3, но при использовании экспериментально полученных значений реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости золота

$= 2\pi c/\omega_0$) и $I_{quad}(\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0)$ для случая наночастицы золота радиусом $a = 25$ нм. На них в заштрихованной области есть высокодобротные резонансы на частотах ω_0 , когда $\text{Re } \epsilon_p(2\omega_0) = -2$ и $\text{Re } \epsilon_p(2\omega_0) = -3/2$. Однако в этой полосе частот $\hbar\omega \geq 2$ эВ, а значит, как отмечалось выше, формула (35) неприменима. С учетом приведенных в [19] экспериментальных данных для $\text{Re } \epsilon_p(\omega)$ и $\text{Im } \epsilon_p(\omega)$ в области межзонных переходов ($\hbar\omega \geq 2$ эВ), как видно из рис. 4, при ГВГ на золотой наночастице сферической формы реально наблюдается всего лишь один и причем достаточно низкодобротный резонанс.

Следует отметить, что у наночастиц вытянутой (в направлении волнового вектора падающей волны) формы резонанс ГВГ можно, в принципе, сместить в инфракрасный диапазон, где аппроксимация (35) как на первой, так и на второй гармонике хорошо работает, что позволяет существенно повысить его добротность и тем самым увеличить интенсивность нелинейного рассеяния.

Заключение

В данной работе исследованы особенности ГВГ лазерного излучения, падающего на ме-

таллическую наночастицу сферической формы. При этом объемные электродинамические свойства металла описывались с помощью модели свободных электронов, а влияние поверхности частицы учитывалось посредством ее замены на поверхностный заряд и дипольный слой, для которых получены самосогласованные с электромагнитным полем уравнения. Развитые теоретические представления позволили установить связь дипольного и квадрупольного моментов, формирующих поле рассеяния на второй гармонике, с частотой падающей на частицу волны и параметрами, характеризующими динамику электронов проводимости в металле (их концентрацией, массой и эффективной частотой столкновений).

Авторы благодарны РФФИ (№13-02-00881 и №13-02-97115 p_поволжье_a) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» за финансовую поддержку.

Список литературы

1. Brown F., Parks R.E., and Sleeper A.M. Nonlinear optical reflection from a metallic boundary // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 14. P. 1029.
2. Sipe J.E. and Stegeman G.I. Surface Polaritons: Electromagnetic waves at surfaces and interfaces / V.M. Agronovich and D. Mills, eds. North-Holland, Amsterdam, 1982.

3. Sipe J.E., So V.C.Y., Fukui M., and Stegeman G.I. Analysis of second-harmonic generation at metal surfaces // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 2. P. 4389.
4. Guyot-Sionnest P., Chen W. and Shen Y.R. General condition on optical second-harmonic generation from surfaces and interfaces // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. P. 8254.
5. Boltassaeva A., Shalaev V.M. Fabrication of optical negative-index metamaterials: Recent advances and outlook // *Metamaterials*. 2008. V. 2. P. 1.
6. Dadap J.I., Shan J., Eisenthal K.B., and Heinz T.F. Second-harmonic Rayleigh scattering from a sphere of centrosymmetric material // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 83. P. 4045.
7. Makeev E.V., Skipetrov S.E. Second harmonic generation in suspensions of spherical particles // *Opt. Comm.* 2003. V. 224. P. 139.
8. Mochan W.L., Maytorena J.A., Mendoza B.S., Brudny V.L. Second-harmonic generation in arrays of spherical particles // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. P. 085318.
9. Valencia C.I., Mendez E.R., Mendoza B.S. Second-harmonic generation in the scattering of light by two-dimensional particles // *J.Opt.Soc.Am.B*. 2003. V. 20. P. 2150.
10. Dadap J.I., Shan J., Heinz T.F. Theory of optical second-harmonic generation from a sphere of centrosymmetric material: small-particle limit // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2004. V. 21. P. 1328.
11. Bachelier G., Russier-Antoine I., Benichou E., et al. Multipolar second-harmonic generation in noble metal nanoparticles // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2008. V. 25. P. 955.
12. Zeng Y., Hoyer W., Liu J. et al. Classical theory for second-harmonic generation from metallic nanoparticles // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. P. 235109.
13. de Beer A.G.F., Roke S. Nonlinear Mie theory for second-harmonic and sum-frequency scattering // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. P. 155420.
14. Ginzburg P., Krasavin A., Sonnefraud Y. et al. Nonlinearly coupled localized plasmon resonances: Resonant second-harmonic generation // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. № 8. P. 085422.
15. Агранович В.М., Миллс Д.Л. Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела. М.: Наука, 1985.
16. Джексон Дж. Классическая электродинамика. М.: Мир, 1965.
17. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2010.
18. Von Sonnichsen C. Plasmons in metal nanostructures, Ph.D. thesis. Munchen, 2001.
19. Rayford C.E., Schatz G., Shuford K. Optical properties of gold nanospheres // *Nanoscape*. 2005. V. 2. № 1. P. 27–33.

SECOND HARMONIC GENERATION BY LASER RADIATION SCATTERING ON A METALLIC NANOPARTICLE

N.V. Ilin, D.A. Smirnova, A.I. Smirnov

The effect of second harmonic generation by laser radiation scattering on a spheroidal metallic nanoparticle is analyzed in the framework of the free electron model and a phenomenological description of nonlinear electrodynamic properties of the metal surface. Analytical expressions are obtained for the dipole and quadrupole moments that characterize the second-harmonic scattered field. The dependences of the scattered field intensity and radiation pattern on the incident field frequency are studied.

Keywords: surface plasmon resonance, metallic nanoparticle, harmonic generation, nonlinear optics, nanoplasmonics.