

УДК 535.016, 535.012.2, 535.518, 537.862, 537.872.32

## Генерация второй гармоники от поверхности конечного цилиндра и её зависимость от ориентации эллипса поляризации падающего излучения

В.Н. КАПШАЙ, А.А. ШАМЫНА

Приведены формулы, описывающие пространственное распределение поля второй гармоники, генерируемого от поверхности цилиндра. Рассмотрен случай наклонного падения на цилиндр конечных размеров. Построены диаграммы направленности излучения удвоенной частоты для различных параметров задачи. Проанализирована зависимость вида диаграмм направленности от ориентации эллипса поляризации относительно плоскости падения. Обнаружена асимметрия диаграмм направленности при приближении угла между большей полуосью эллипса поляризации и плоскостью падения к 45 градусам.

**Ключевые слова:** генерация второй гармоники, цилиндр, нелинейное приближение Рэлея-Ганса-Дебая, диаграмма направленности, эллипс поляризации.

The formulae describing spatial distribution of the second harmonic field by the cylinder's surface have been given. The case of inclined incidence on the finite cylinder has been considered. The directivity patterns of double frequency radiation have been plotted in case of various parameters of the problem. Dependence of the directivity patterns' forms on orientation of polarization ellipse relatively to the incidence plane has been analyzed. Asymmetry of the directivity patterns has been observed when the angle between main semiaxis of polarization ellipse and incidence plane approached 45 degrees.

**Keywords:** second-harmonic generation, cylinder, nonlinear Rayleigh-Gans-Debye approximation, directivity pattern, polarization ellipse.

**Введение.** С тех пор, как в экспериментах неоднократно было доказано существование такого явления, как генерация второй гармоники от поверхности [1]–[3], появилась необходимость в теоретическом описании этого явления. На данный момент предложено три модели. Первая из них нелинейная модель Рэлея-Ганса-Дебая (РГД) [4], [5], получившая в последующем обобщение на случай учёта дисперсии окружающей среды. Вторая модель – нелинейная модель Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна [6]. Она несколько сложнее обобщенной РГД-модели и не позволяет получить аналитического решения. Третья модель основана на решении задачи Ми [7] для сферических частиц или на точном решении задачи о рассеянии для цилиндрических частиц. Поскольку последние эксперименты позволили получить сигнал удвоенной частоты от наночастиц размером порядка 50 нм [8], то предпочтительнее всего использовать первую модель для количественного описания данного явления. Она позволяет получить аналитические выражения для распределения поля второй гармоники в дальней зоне, генерируемого от частиц, малых по сравнению с длиной волны падающего излучения.

Часто экспериментальное исследование генерации второй гармоники от поверхности диэлектрических частиц происходит следующим образом. Частицы помещают в раствор, где они адсорбируют краситель. В качестве красителя, обладающего нелинейными свойствами, используют малахитовый зелёный пиридин, поверхностно активные вещества. Генерация второй гармоники от полистироловых шариков, диэлектрических частиц в кристаллиновом слое, водяных капель уже были исследованы ранее и подтвердили применимость приближения Рэлея-Ганса-Дебая [9].

Преимуществом такого метода исследования поверхности можно считать то, что в эксперименте присутствует только сигнал от поверхности, поскольку именно на поверхности нарушается условие центросимметричности, и нелинейные эффекты чётного порядка стано-

вятся возможными [10]. Таким образом, удаётся избавиться от помех, создаваемых генерацией второй гармоники от объёма частиц. Этим методом уже была исследована кинетика транспорта веществ через мембраны липосом [11].

**1. Постановка задачи.** Для решения задачи о ГВГ от поверхности цилиндра введём декартову, цилиндрическую и сферическую системы координат. Схема задачи изображена на рисунке 1. Ось  $Ox$  направим вправо, а ось  $Oz$  вверх. Ось  $Oy$  направим перпендикулярно им обоим так, чтобы оси образовывали правую систему координат. Векторы  $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$  – это единичные орты декартовой системы координат,  $\mathbf{e}_\rho, \mathbf{e}_\phi, \mathbf{e}_z$  – единичные орты цилиндрической системы координат, а  $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\phi$  – единичные орты сферической системы координат. В центре системы координат расположим цилиндрическую частицу, ось которой проходит вдоль оси  $Oz$ , а центр частицы находится в начале координат. Обозначим высоту частицы  $h$ , а радиус её основания  $a$ . Пусть частица покрыта оптически нелинейным слоем толщины  $d_0 \ll a$  ( $d_0 \ll h$ ).

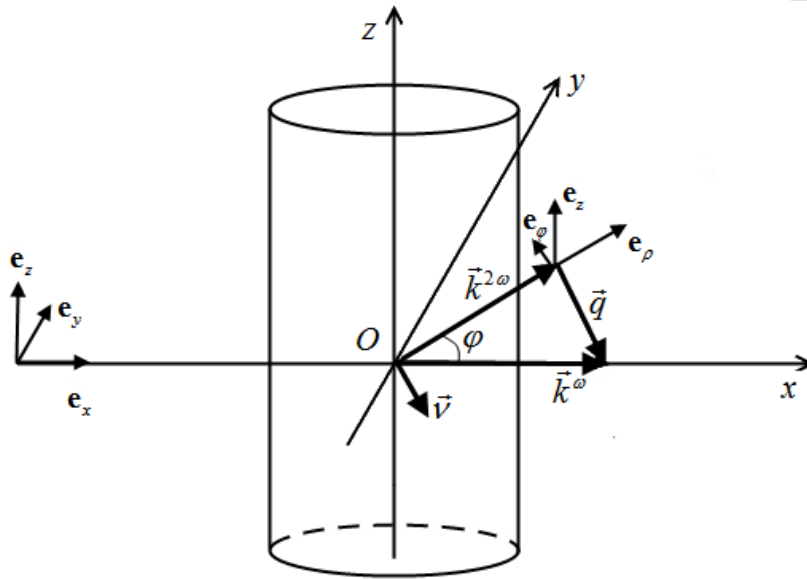


Рисунок 1 – Схема задачи

Зададим падающую в плоскости  $Oxz$  волну уравнением в системе СГС

$$\vec{E}^{in}(\vec{r}) = \vec{e}^{in} E_0 \exp(ik^\omega x \sin \theta_{in} + ik^\omega z \cos \theta_{in} - i\omega t), \quad (1)$$

где  $E_0$  – это амплитуда падающей волны,  $\vec{k}^\omega$  – её волновой вектор на циклической частоте  $\omega$ , а вектор  $\vec{e}^{in}$  характеризует поляризацию падающей волны и задаётся формулой

$$\vec{e}^{in} = \frac{(\sin \varphi_{in} \mathbf{e}_y + \cos \varphi_{in} (-\cos \theta_{in} \mathbf{e}_x + \sin \theta_{in} \mathbf{e}_z))}{\sqrt{1 + \sigma^2}} + \frac{i\sigma (-\cos \varphi_{in} \mathbf{e}_y + \sin \varphi_{in} (-\cos \theta_{in} \mathbf{e}_x + \sin \theta_{in} \mathbf{e}_z))}{\sqrt{1 + \sigma^2}}, \quad (2)$$

где  $\theta_{in}$  – это угол между направлением падающей волны и осью  $Oz$ , а  $\varphi_{in}$  – это угол между большей полуосью эллипса поляризации и плоскостью падения,  $-1 \leq \sigma \leq +1$  характеризует эллиптичность падающей волны и равен отношению меньшей полуоси эллипса поляризации к большей ( $\sigma > 0$  – правая поляризация,  $\sigma < 0$  – левая поляризация).

**2. Решение.** В приближении Рэлея-Ганса-Дебая рассеянной волной пренебрегают, поэтому поле в окрестности участка поверхности равно полю падающей волны. Тогда в дипольном приближении поляризация участка поверхности зависит от напряжённости электрического поля в этой точке следующим образом:

$$P_i^{2\omega}(\vec{x}) = \chi_{ijk}(\vec{x}) E_j^{in}(\vec{x}) E_k^{in}(\vec{x}), \quad (3)$$

где индексы  $i, j, k$  обозначают компоненты векторов  $\vec{P}^{2\omega}$  и  $\vec{E}^{in}$ , а тензор  $\chi_{ijk}(\vec{x})$  – это тензор нелинейной восприимчивости третьего ранга, имеющий для некирального слоя следующий общий вид:

$$\chi_{ijk}(\vec{x}) = \chi_1 n_i n_j n_k + \chi_2 n_i \delta_{jk} + \chi_3 (n_j \delta_{ki} + n_k \delta_{ij}), \quad (4)$$

где  $\chi_{1-3}$  – коэффициенты анизотропии,  $n_i, n_j, n_k$  – компоненты вектора нормали к поверхности,  $\delta_{ij}, \delta_{ki}, \delta_{jk}$  – дельта-символы Кронекера. В формуле (3) подразумевается суммирование по повторяющимся индексам.

Поле генерируемой волны можно вычислить, воспользовавшись методом функции Грина, как следующий интеграл по объёму тонкого слоя:

$$\vec{E}(\vec{x}) = (1 - \mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r) \mu^{2\omega} \frac{\exp(ik^{2\omega}|\vec{x}|)}{|\vec{x}|} \frac{(2\omega)^2}{c^2} \int_V \frac{\exp(ik^{2\omega}|\vec{x} - \vec{x}'|)}{|\vec{x} - \vec{x}'|} \vec{P}^{2\omega}(\vec{x}') d\vec{x}', \quad (5)$$

где  $\mu^{2\omega}$  – это магнитная проницаемость окружающей среды на частоте  $2\omega$ ,  $c$  – скорость света. После применения приближения для дальней зоны ( $|\vec{x}'| \ll |\vec{x}|$ ) и вычисления интеграла формула (5) для боковой поверхности цилиндрической частицы преобразуется к следующему виду:

$$\vec{E}(\vec{x}) = 2\pi i \mu^{2\omega} \frac{(2\omega)^2}{c^2} \frac{\exp(ik^{2\omega}|\vec{x}|)}{|\vec{x}|} d_0 a h E_0^2 (1 - \mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r) \frac{\sin(k^\omega h (\cos \theta_{in} - \xi \cos \theta))}{k^\omega h (\cos \theta_{in} - \xi \cos \theta)} \vec{f}_{lat}(\vec{x}), \quad (6)$$

где  $\xi = n^{2\omega} / n^\omega$  – это дисперсия окружающей среды, а  $\vec{f}_{lat}$  задаётся выражением

$$\vec{f}_{lat}(\vec{x}) = \vec{v} \left[ (\vec{e}_\perp^{in} \vec{v})^2 \chi_1 J_3(q_\perp a) - (\vec{e}^{in} \vec{e}^{in}) \chi_2 J_1(q_\perp a) - (\vec{e}_\perp^{in} \vec{e}_\perp^{in}) \chi_1 (J_1(q_\perp a) + J_3(q_\perp a)) / 4 \right] - 2\vec{e}^{in} (\vec{e}_\perp^{in} \vec{v}) \chi_3 J_1(q_\perp a) - 2\vec{e}_\perp^{in} (\vec{e}_\perp^{in} \vec{v}) \chi_1 (J_1(q_\perp a) + J_3(q_\perp a)) / 4, \quad (7)$$

записанным через функции Бесселя  $i$ -го порядка  $J_i(z)$ . Здесь

$$\vec{e}_\perp^{in} = \frac{(\sin \varphi_{in} \sin \varphi - \cos \varphi_{in} \cos \theta_{in} \cos \varphi - i\sigma (\cos \varphi_{in} \sin \varphi + \sin \varphi_{in} \cos \theta_{in} \cos \varphi)) \mathbf{e}_\rho + (\sin \varphi_{in} \cos \varphi + \cos \varphi_{in} \cos \theta_{in} \sin \varphi + i\sigma (-\cos \varphi_{in} \cos \varphi + \sin \varphi_{in} \cos \theta_{in} \sin \varphi)) \mathbf{e}_\varphi}{\sqrt{1 + \sigma^2}} + \frac{(\sin \varphi_{in} \cos \varphi + \cos \varphi_{in} \cos \theta_{in} \sin \varphi + i\sigma (-\cos \varphi_{in} \cos \varphi + \sin \varphi_{in} \cos \theta_{in} \sin \varphi)) \mathbf{e}_\varphi}{\sqrt{1 + \sigma^2}} \quad (8)$$

– это проекция вектора поляризации падающей волны на плоскость, перпендикулярную оси цилиндра;

$$q_\perp = |\vec{q}_\perp| = 2k^\omega \sqrt{\sin^2 \theta_{in} - 2\xi \sin \theta \sin \theta_{in} \cos \varphi + \xi^2 \sin^2 \theta} \quad (9)$$

– это модуль составляющей вектора рассеяния  $\vec{q} = 2\vec{k}^\omega - \vec{k}^{2\omega}$  в плоскости, перпендикулярной оси цилиндра;

$$\vec{v} = \vec{q}_\perp / |\vec{q}_\perp| = \frac{(\sin \theta_{in} \cos \varphi - \xi \sin \theta) \mathbf{e}_\rho - \sin \theta_{in} \sin \varphi \mathbf{e}_\varphi}{\sqrt{\sin^2 \theta_{in} - 2\xi \sin \theta \sin \theta_{in} \cos \varphi + \xi^2 \sin^2 \theta}} \quad (10)$$

– это единичный вектор в направлении  $\vec{q}_\perp$ .

Интеграл (5) после вычисления для торцов цилиндра, имеющих форму дисков, принимает вид

$$\vec{E}(\vec{x}) = 2\pi i \mu^{2\omega} \frac{(2\omega)^2}{c^2} \frac{\exp(ik^{2\omega}|\vec{x}|)}{|\vec{x}|} d_0 a^2 E_0^2 \sin(k^\omega (\cos \theta_{in} - \xi \cos \theta) h) \times (J_0(q_\perp a) + J_2(q_\perp a)) (1 - \mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r) \vec{f}_{but}(\vec{x}), \quad (11)$$

где векторная функция  $\vec{f}_{but}(\vec{x})$  записывается как

$$\vec{f}_{but}(\vec{x}) = \left\{ \begin{aligned} & \left[ (\chi_1 + 2\chi_3)(\vec{e}^{in} \mathbf{e}_z)^2 + \chi_2(\vec{e}^{in} \vec{e}^{in}) \right] \cos \theta + \\ & + 2\chi_3(\vec{e}^{in} \mathbf{e}_z)(e_x^{in} \sin \theta \cos \varphi + e_y^{in} \sin \theta \sin \varphi) \end{aligned} \right\} \mathbf{e}_r +$$

$$+ \left\{ \begin{aligned} & - \left[ (\chi_1 + 2\chi_3)(\vec{e}^{in} \mathbf{e}_z)^2 + \chi_2(\vec{e}^{in} \vec{e}^{in}) \right] \sin \theta + \\ & + 2\chi_3(\vec{e}^{in} \mathbf{e}_z)(e_x^{in} \cos \theta \cos \varphi + e_y^{in} \cos \theta \sin \varphi) \end{aligned} \right\} \mathbf{e}_\theta +$$

$$+ 2\chi_3(\vec{e}^{in} \mathbf{e}_z)(-e_x^{in} \sin \varphi + e_y^{in} \cos \varphi) \mathbf{e}_\varphi. \quad (12)$$

Поле второй гармоники от конечного цилиндра будет равно сумме полей от боковой его поверхности (6) и от торцов цилиндра (11).

Ввиду сложности полученных зависимостей, будем проводить анализ формул построением диаграмм направленности (ДН), характеризующих пространственное распределение излучения удвоенной частоты в дальней зоне.

**3. Численный анализ.** Исследуем зависимость вида ДН от угла между большей полуосью эллипса поляризации и плоскостью падения  $\varphi_{in}$ . Для этого построим несколько ДН при разных коэффициентах анизотропии. Пусть остальные параметры задачи будут следующими:

$$\xi = 1.1, a = 0.5, h = 0.24, \sigma = 0.5, \theta_{in} = \pi/4. \quad (13)$$

Диаграммы направленности для случая, когда большая полуось эллипса поляризации лежит в плоскости падения, изображены на рисунке 1.

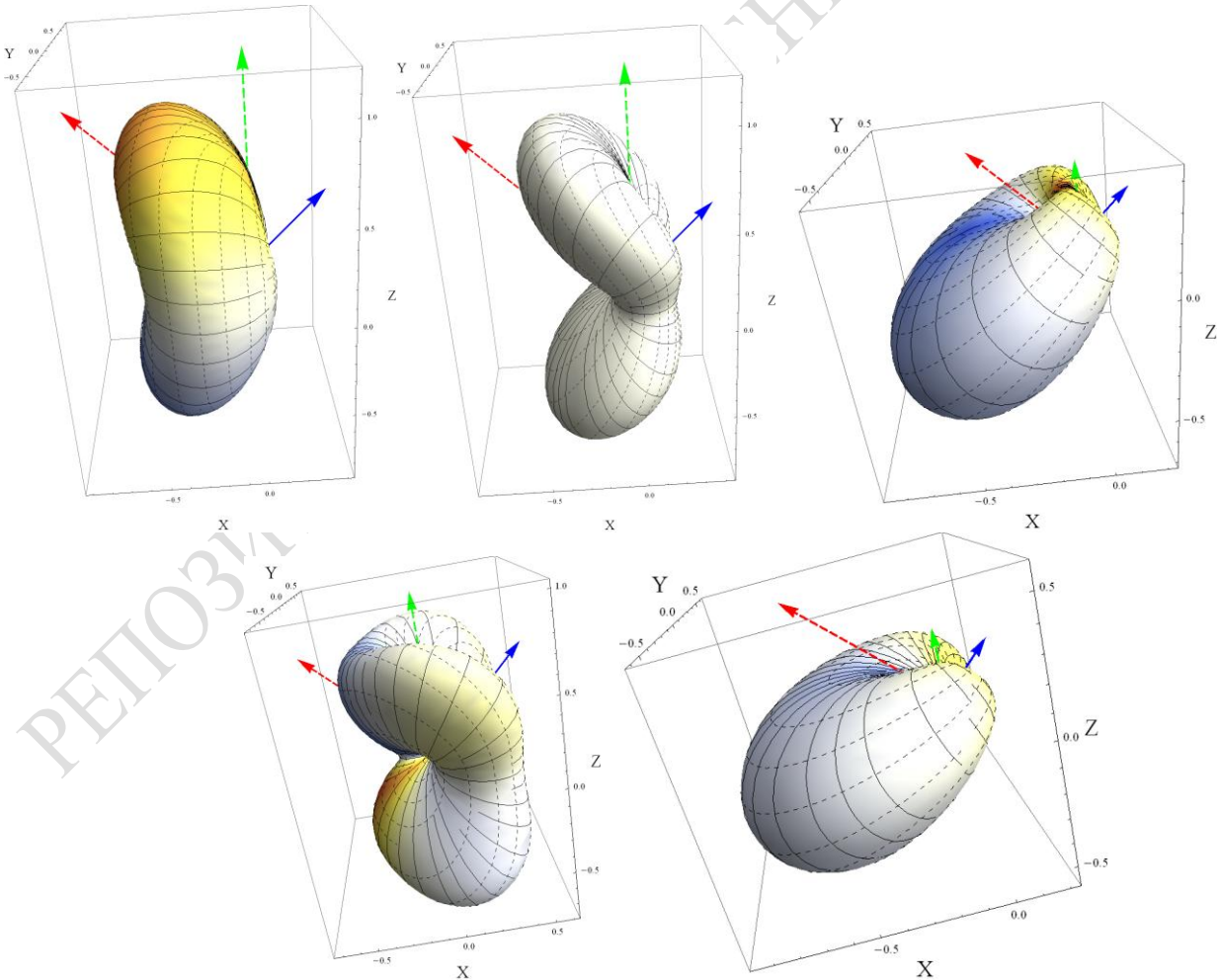


Рисунок 2 – ДН для различных коэффициентов анизотропии. Большая полуось эллипса поляризации излучения второй гармоники находится в плоскости падения

Верхние три графика слева направо построены для коэффициентов анизотропии  $(\chi_1 = 1, \chi_2 = 0, \chi_3 = 0)$ ,  $(\chi_1 = 0, \chi_2 = 1, \chi_3 = 0)$ ,  $(\chi_1 = 0, \chi_2 = 0, \chi_3 = 1)$  соответственно. Нижние два рисунка для коэффициентов анизотропии  $(\chi_1 = -1, \chi_2 = 1, \chi_3 = 0)$ ,  $(\chi_1 = -2, \chi_2 = 0, \chi_3 = 1)$ . Стрелка с длинными штрихами, указывающая вверх, – это ось цилиндра; сплошная стрелка, указывающая вправо вверх, – это направление падающей волны; стрелка с короткими штрихами, указывающая влево вверх, – это направление большей полуоси эллипса поляризации. Сплошные и штриховые линии на поверхности диаграммы направленности – это проекции больших и меньших полуосей эллипса поляризации излучения второй гармоники на поверхность диаграммы направленности. Лепестки диаграмм направленности указывают на направления преимущественного излучения.

Теперь приведём ДН для случая, когда большая полуось эллипса поляризации направлена перпендикулярно плоскости падения и направлена вдоль оси  $Oy$ . Параметры задачи и обозначения те же.

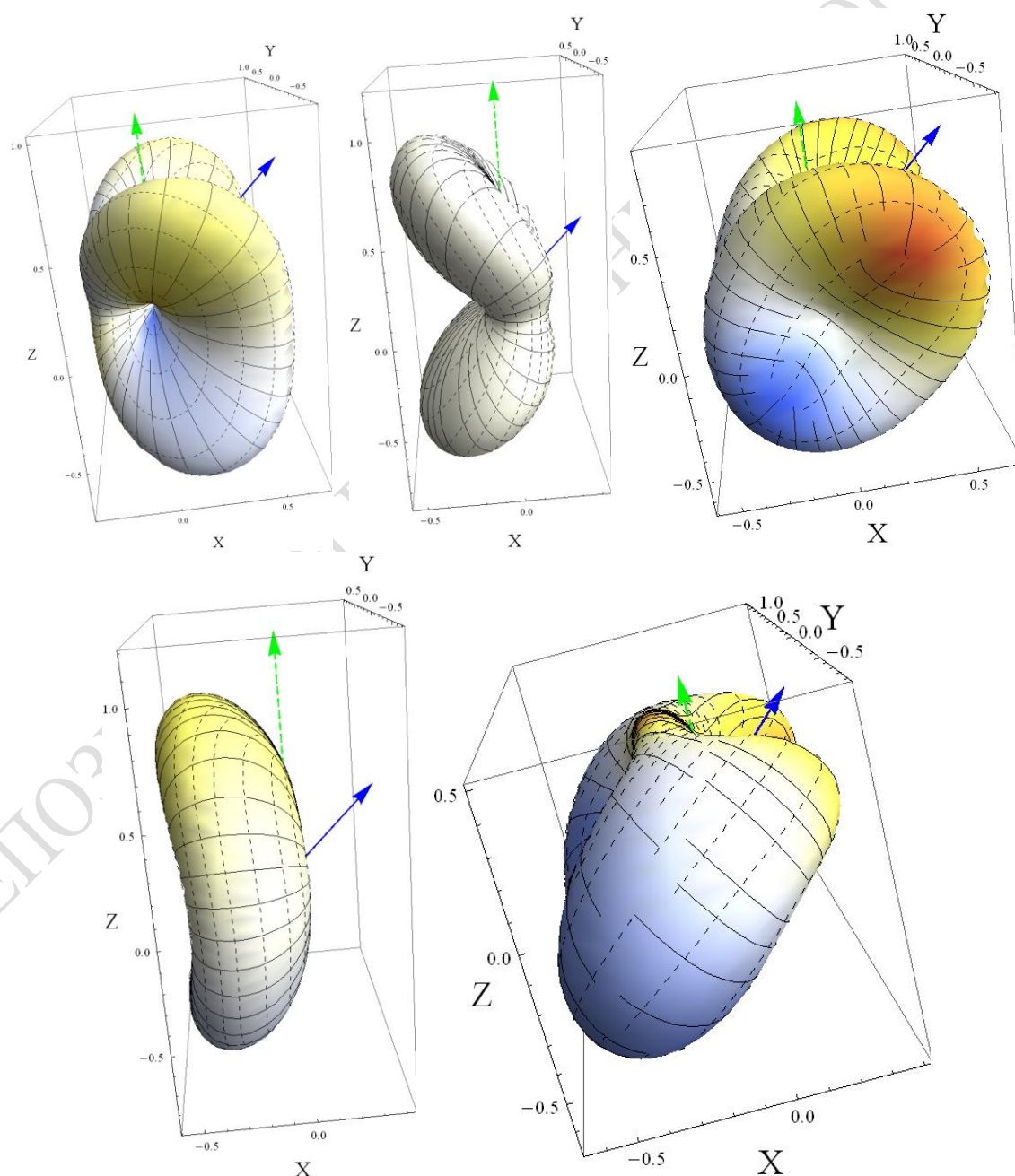


Рисунок 3 – ДН для различных коэффициентов анизотропии. Большая полуось эллипса поляризации излучения второй гармоники перпендикулярна плоскости падения

В обоих случаях можно наблюдать симметрию во всех ДН, представленных на рисунках 2–3. На трёх ДН рисунка 2 и на четырёх ДН рисунка 3 есть по две зеркальных плоскости симметрии. На остальных ДН присутствует только одна плоскость симметрии. Причём вид диаграммы направленности для случая  $(\chi_1 = 0, \chi_2 = 1, \chi_3 = 0)$  не поменялся на обоих рисунках. Дополнительный анализ показывает, что в направлении падающей волны генерируется излучение правой поляризации, совпадающей с поляризацией падающего излучения, а в обратном направлении генерируется излучение противоположной поляризации.

Исследуем теперь случай наклонного положения большей полуоси эллипса поляризации падающей волны по отношению к плоскости падения  $\varphi_{in} = \pi/4$ . Диаграммы направленности для этого случая представлены ниже

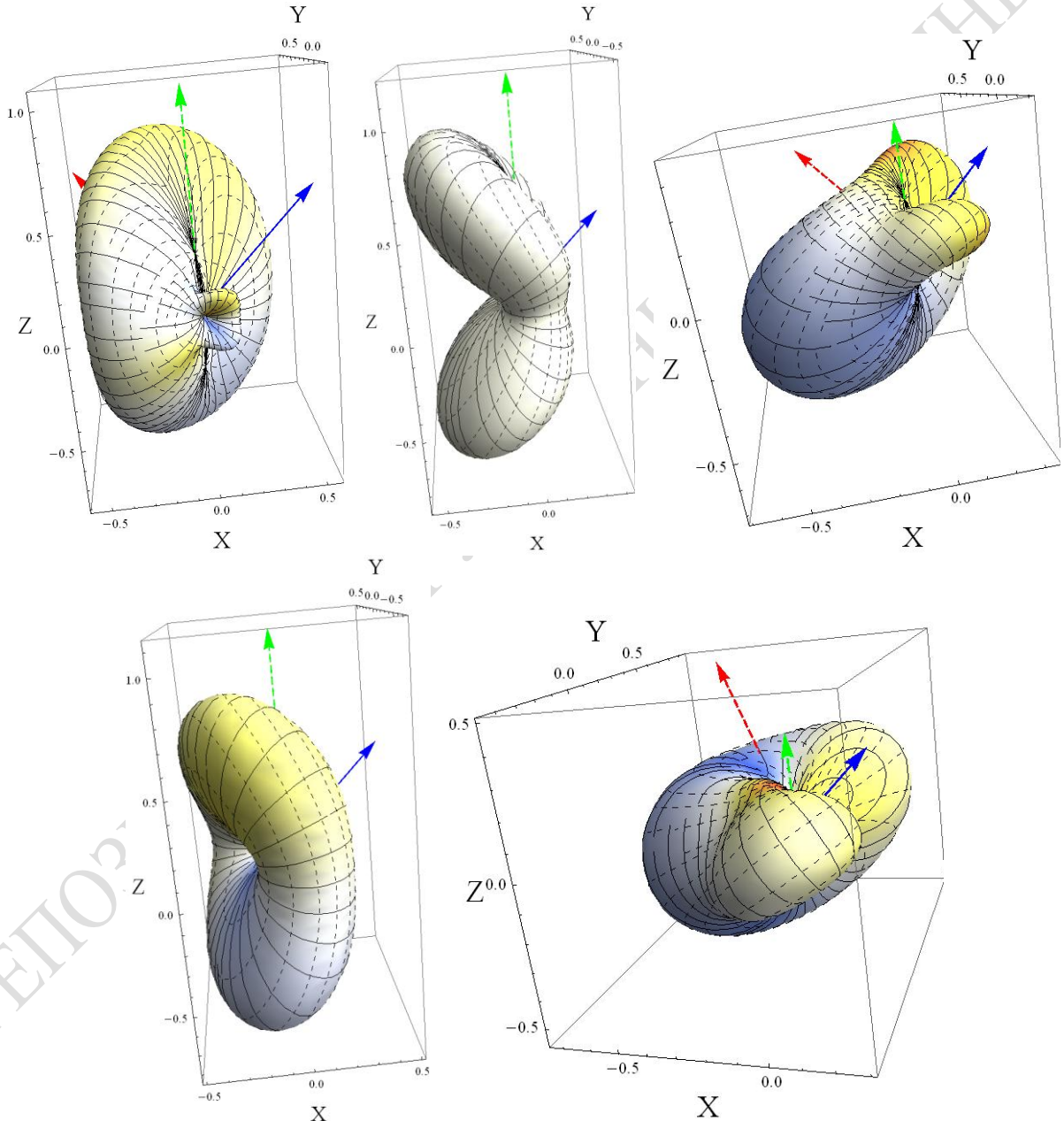


Рисунок 4 – ДН для различных коэффициентов анизотропии. Большая полуось эллипса поляризации излучения второй гармоники находится под углом 45 градусов к плоскости падения

На рисунках можно наблюдать нарушение симметричности ДН для всех случаев, кроме  $(\chi_1 = 0, \chi_2 = 1, \chi_3 = 0)$  и  $(\chi_1 = -1, \chi_2 = 1, \chi_3 = 0)$ . При этом главные лепестки ДН поворачиваются в сторону большей полуоси эллипса поляризации. Для случая  $(\chi_1 = -1, \chi_2 = 1, \chi_3 = 0)$

происходит поворот всей диаграммы направленности вместе с большей полуосью. В случае ( $\chi_1 = 0, \chi_2 = 1, \chi_3 = 0$ ) диаграмма направленности никак не менялась и оставалась постоянной для всех трёх значений  $\varphi_{in}$ . Более того, детальный анализ формул показывает, что поляризация излучения удвоенной частоты для этих значений  $\varphi_{in}$  остаётся неизменной и является линейной.

**Заключение.** Анализ формул (6)–(12) показал, что изменение угла между большей полуосью эллипса поляризации падающего излучения и плоскостью падения приводит к потере симметрии в диаграммах направленности. При этом направление преимущественного излучения поворачивается вместе с большей полуосью эллипса поляризации. Выявлены комбинации коэффициентов анизотропии, при которых ДН сохраняет симметрию, однако поворачивает саму ДН с изменением угла  $\varphi_{in}$ . Для одной из комбинаций коэффициентов анизотропии угол  $\varphi_{in}$  не влияет на вид диаграммы направленности и на поляризацию излучения удвоенной частоты. В большинстве случаев ДН имеет два главных лепестка, что неоднократно доказано экспериментами. В направлении, совпадающем с направлением падающей волны, генерируется излучение с поляризацией, совпадающей с поляризацией падающей волны. В противоположном направлении генерируется излучение противоположной поляризации.

### Литература

1. Wang, H. Second harmonic generation from the surface of centrosymmetric particles in bulk solution / H. Wang, E.C.Y. Yan, E. Borguet, K. B. Eisenthal // Chem. Phys. Lett. – 1996. – № 259. – P. 15–20.
2. Wang, H.F. Energetics and Population of Molecules at Microscopic Liquid and Solid Surfaces / H.F. Wang, E.C.Y. Yan, Y. Liu, K.B. Eisenthal // J. Phys. Chem. B. – 1998. – № 102. – P. 4446–4450.
3. Wang, H. Molecules at Liquid and Solid Surfaces / H. Wang, E. Borguet, E.C.Y. Yan, D. Zhang, J. Gutow, K.B. Eisenthal // Langmuir. – 1998. – № 14. – P. 1472–1477.
4. Martorell, J. Scattering of second-harmonic light from small spherical particles ordered in a crystalline lattice / J. Martorell, R. Vilaseca, R. Corbalan // Phys. Rev. A. – 1997. – № 55. – P. 4520.
5. Roke, S. Vibrational Sum Frequency Scattering from a Submicron Suspension / S. Roke, W.G. Roeterdink, J.E.G.J. Wijnhoven, A.V. Petukhov, A.W. Kleyn, M. Bonn // Phys. Rev. Lett. – 2003. – № 91. – P. 258302.
6. Roke, S. Nonlinear optical scattering: The concept of effective susceptibility / S. Roke, M. Bonn, A.V. Petukhov // Phys. Rev. B. – 2004. – № 70. – P. 115106.
7. Dadap, J.I. Theory of optical second-harmonic generation from a sphere of centrosymmetric material: small-particle limit / J.I. Dadap, J. Shan, T.F. Heinz // J. Opt. Soc. Am. B. – 2004. – № 21. – P. 1328.
8. Jen, S.H. Probing Molecules Adsorbed at the Surface of Nanometer Colloidal Particles by Optical Second-Harmonic Generation / S.H. Jen, H.L. Dai // J. Phys. Chem. B. – 2006. – № 110. – P. 23000–23003.
9. Viarbitskaya, S. Size dependence of second-harmonic generation at the surface of microspheres / S. Viarbitskaya, V. Kapshai, P. van der Meulen, T. Hansson // Phys. Rev. A. – 2010. – № 81. – P. 053850.
10. Шен И.П. Принципы нелинейной оптики / И.П. Шен; пер. с англ.; под ред. С.А. Ахманова. – М. : Наука. Главная редакция физ.-мат. литературы, 1989. – 558 с.
11. Liu, J. Second Harmonic Studies of Ions Crossing Liposome Membranes in Real Time / J. Liu, M. Subir, K. Nguyen, K.B. Eisenthal // J. Phys. Chem. B. – 2008. – № 112. – P. 15263–15266.