

## НЕЛИНЕЙНАЯ И КВАНТОВАЯ ОПТИКА

УДК 535.016, 535.012.2, 535.518, 537.862, 537.872.32

### ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ ОТ ТОНКОГО СФЕРИЧЕСКОГО СЛОЯ И УСЛОВИЯ ОТСУТСТВИЯ ГЕНЕРАЦИИ

© 2017 г. В. Н. Капшай, А. А. Шамына\*

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, 246019 Гомель, Беларусь

\*E-mail: anton.shamyna@gmail.com

Поступила в редакцию 29.01.2017 г.

В приближении Релея–Ганса–Дебая решена задача о генерации второй гармоники эллиптически поляризованной электромагнитной волной от поверхности сферической частицы, покрытой оптически нелинейным слоем и помещенной в диэлектрик. Полученные формулы характеризуют пространственное распределение электрического поля второй гармоники в дальней зоне. Рассмотрена наиболее общая форма тензора диэлектрической восприимчивости второго порядка, содержащая четыре независимых компонента: три некиральных и один киральный. Найдено соответствие и отличия между полученным решением и формулами из работ других авторов. Проанализированы диаграммы направленности, характеризующие пространственное распределение генерируемого излучения для некирального слоя, и их зависимость от коэффициентов анизотропии и эллиптичности падающей волны. Обнаружен рост направленности генерируемого излучения с ростом радиуса нелинейного слоя. Выявлены сочетания параметров, при которых излучение отсутствует. На основе этого предложены методы экспериментального определения коэффициентов анизотропии.

DOI: 10.7868/S003040341709015X

#### ВВЕДЕНИЕ

Уже около двух десятков лет изучение свойств поверхностей малых частиц, взвешенных в коллоидных растворах, а также процессов, происходящих в них, возможно с помощью явления генерации второй гармоники [1–3]. В дипольном приближении нелинейные оптические эффекты второго порядка запрещены в центросимметричных средах. Следовательно, сигнал от объема частиц будет отсутствовать. На поверхности же условие центросимметричности нарушается, что приводит к принципиальной возможности генерации излучения удвоенной частоты. Разумеется, такие исследования осложняются тем, что сигнал, генерируемый от поверхности, является достаточно слабым.

Поскольку просто поверхности раздела обладают слабыми нелинейными свойствами, исследуемые частицы, как правило, предварительно обрабатывают оптически нелинейным веществом [1, 2, 4, 5]. Наиболее популярны в научной литературе адсорбаты – это малахитовый зеленый и пиридин. Их свойства неоднократно исследованы при генерации второй гармоники от поверхности малых сферических частиц [1, 2, 4, 5].

Полученные при этом зависимости описаны в рамках нескольких моделей. Первой из них следует указать нелинейную модель Релея–Ганса–Дебая [6–9] (и ее обобщение [5]). Более сложны-

ми являются нелинейная модель Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна [9] и нелинейная модель на основе точного решения задачи Ми [7, 10]. Последняя модель наилучшим образом описывает данное явление, и диапазон размеров частиц, для которых она применима, ограничен только мощностью используемых вычислительных средств, но она является и наиболее сложной для реализации. Первая модель является наиболее простой в математическом плане и позволяет получить явные выражения для поля второй гармоники в дальней зоне и сократить время расчета при численном моделировании. Более того, она может быть обобщена для поверхностей произвольной формы. Ее недостатком является ограниченность диапазона размеров исследуемой частицы (порядка длины волны падающего излучения) и относительного показателя преломления частицы и среды (он должен быть близок к единице), в которую она помещена. Модель Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна аналогична предыдущей модели, но учитывает изменение фазы при распространении электромагнитных волн в объеме частицы. Для нее сложно получить явные аналитические выражения распределения поля второй гармоники, поэтому результат находится численным интегрированием.

Само явление генерации второй гармоники уже было исследовано экспериментально для

сферических диэлектрических частиц, помещенных в кристаллиновый слой [6], а также для суспензии полистироловых частиц, покрытых малахитовым зеленым или пиридином. Получаемый из этих экспериментов тензор нелинейной восприимчивости может быть связан с тензором гиперполяризуемости адсорбированных молекул [11].

Генерация второй гармоники может быть использована для нахождения распределения адсорбированного вещества на поверхности, определения поверхностного потенциала и свободной энергии [3]. Значительная часть экспериментов проводилась с полистироловыми шариками [1, 2, 4, 5]. В качестве адсорбированного вещества могут выступать красители [1, 2, 4, 5] или поверхностно активные вещества. Также существует потенциальная возможность исследования мембран биологических клеток. Уже известен эксперимент, позволивший изучить кинетику транспорта через мембраны липосом [12].

### АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ

#### *Дипольное приближение*

Введем сферическую систему координат  $(r, \theta, \varphi)$  с базисными векторами  $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\varphi)$ . Пусть все волны в задаче задаются уравнениями вида

$$\mathbf{E} = E_0 \mathbf{e} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t), \quad (1)$$

где  $E_0$  – комплексная амплитуда волны,  $\mathbf{e}$  – единичный комплексный вектор, характеризующий поляризацию (в общем случае эллиптическую),  $\mathbf{k}$  – волновой вектор,  $\omega$  – соответствующая циклическая частота. Для удобства временную часть  $\exp(-i\omega t)$  в дальнейшем будем опускать.

Согласно дипольной модели, генерация второй гармоники обуславливается нелинейной частью поляризации (здесь и далее подразумевается правило суммирования по повторяющимся индексам)

$$P_i^{(2)} = \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k, \quad (2)$$

где  $\chi_{ijk}^{(2)}$  – это тензор диэлектрической восприимчивости второго порядка.

Применяемая далее модель Релея–Ганса–Дебая позволяет упростить решение задачи о генерации второй гармоники и получить явные формулы, описывающие пространственное распределение излучения удвоенной частоты. Она подразумевает, что рассеянные волны имеют пренебрежимо малую амплитуду и их можно не учитывать. Область применимости данной моде-

ли характеризуется выполнением следующих неравенств:

$$\left| \frac{n_p}{n_m} - 1 \right| \ll 1, \quad 4\pi \frac{R}{\lambda} \left| \frac{n_p}{n_m} - 1 \right| \ll 1. \quad (3)$$

Здесь  $n_p, n_m$  – показатели преломления диэлектрической частицы и окружающей среды,  $R$  – радиус частицы,  $\lambda$  – длина волны падающего излучения.

Поле второй гармоники частоты  $\omega$  генерируется переменной плотностью тока

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = -i\omega \mathbf{P}, \quad (4)$$

а создаваемый ею векторный потенциал в гауссовой системе единиц равен

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{\mu}{c} \int \mathbf{J}(\mathbf{x}') \frac{e^{ik\sqrt{\epsilon\mu}|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} d^3 \mathbf{x}', \quad (5)$$

где  $k = \omega/c$  – модуль волнового вектора падающей волны в вакууме, а  $\epsilon, \mu$  – диэлектрическая и магнитная проницаемости среды на частоте  $\omega$ . Тогда для дальней зоны имеем

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = -ik\mu \frac{e^{ik\sqrt{\epsilon\mu}r}}{r} \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}') \mathbf{P}(\mathbf{x}') d^3 \mathbf{x}', \quad (6)$$

где  $\mathbf{k} = k\sqrt{\epsilon\mu}\mathbf{e}_r$ , а  $r = |\mathbf{x}|$ . Следовательно, индукция магнитного поля и напряженность электрического поля генерируемой волны в дальней зоне находятся по следующим формулам:

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}) = \text{rot } \mathbf{A} \approx \mu k^2 \sqrt{\epsilon\mu} \frac{e^{ik\sqrt{\epsilon\mu}r}}{r} \times \left[ \mathbf{e}_r \times \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}') \mathbf{P}(\mathbf{x}') d^3 \mathbf{x}' \right], \quad (7)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = \frac{i}{\left(\frac{\omega}{c}\epsilon\mu\right)} \text{rot } \mathbf{B} \approx \mu k^2 \frac{e^{ik\sqrt{\epsilon\mu}r}}{r} \times \left(1 - \mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r\right) \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}') \mathbf{P}(\mathbf{x}') d^3 \mathbf{x}', \quad (8)$$

где  $\otimes$  означает тензорное произведение векторов.

#### *Обобщенная модель Релея–Ганса–Дебая*

Расположим сферическую диэлектрическую частицу, покрытую тонким оптически нелинейным слоем, в начале координат (рис. 1а). Индукция магнитного поля плоской волны взаимно однозначно связана с ее напряженностью электрического поля. Поэтому далее будем приводить выражения для напряженности электрического поля. Выражения для индукции магнитного поля можно получить, проводя аналогичные рассуждения. Обозначим волновой вектор падающей волны  $\mathbf{k}^{(\omega)}$ , а волновой вектор волны второй гармоники  $\mathbf{k}^{(2\omega)}$ . Тогда выражение (8) для напряжен-

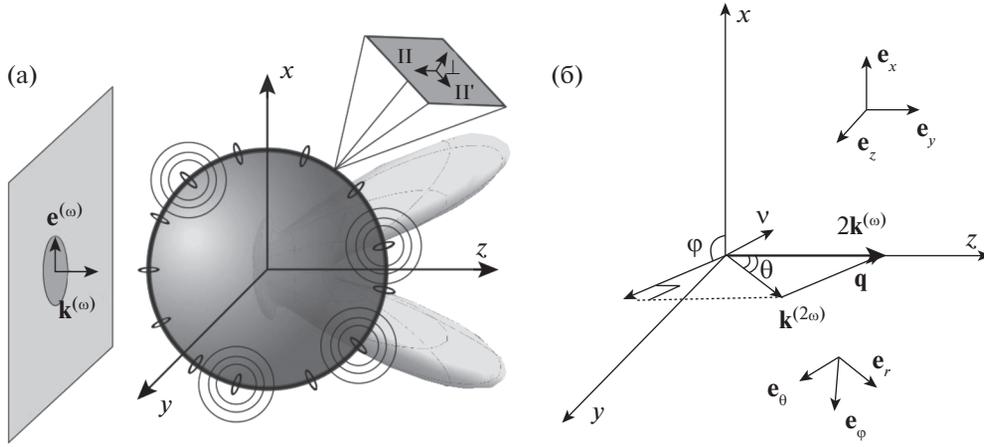


Рис. 1. Схема задачи о генерации второй гармоники: изображение процесса (а), векторные и угловые обозначения (б).

ности электрического поля второй гармоники  $\mathbf{E}^{(2\omega)}(\mathbf{x})$  запишется следующим образом:

$$\mathbf{E}^{(2\omega)}(\mathbf{x}) = (1 - \mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r) \mu_{2\omega} \frac{(2\omega)^2 \exp(ik_{2\omega}r)}{c^2 r} \times \int_V \exp(-i\mathbf{k}^{(2\omega)} \cdot \mathbf{x}') \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{x}') d\mathbf{x}', \quad (9)$$

где  $\omega$  – циклическая частота падающей волны,  $k_{2\omega} = |\mathbf{k}^{(2\omega)}| = \sqrt{\epsilon_{2\omega} \mu_{2\omega}} \frac{2\omega}{c}$  – модуль волнового вектора электромагнитной волны на частоте  $2\omega$ ,  $\epsilon_{2\omega}$ ,  $\mu_{2\omega}$  – диэлектрическая и магнитная проницаемости среды на частоте  $2\omega$ ,  $V$  – объем сферического слоя.

Пусть поле падающей электромагнитной волны задается уравнением

$$\mathbf{E}^{(\omega)}(\mathbf{x}) = E_0 \mathbf{e}^{(\omega)} \exp(i\mathbf{k}^{(\omega)} \cdot \mathbf{x}). \quad (10)$$

Обозначения аналогичны указанным для уравнения (1). Введем также вектор рассеяния (рис. 1б)

$$\mathbf{q} = 2\mathbf{k}^{(\omega)} - \mathbf{k}^{(2\omega)}. \quad (11)$$

Тогда, подставляя (10) в (2), а результат в (9), получим

$$E_i^{(2\omega)}(\mathbf{x}) = \mu_{2\omega} \frac{(2\omega)^2 \exp(ik_{2\omega}r)}{c^2 r} E_0^2 \times (\delta_{im} - e_{r,i} e_{r,m}) e_j^{(\omega)} e_k^{(\omega)} \int_{4\pi} d\Omega_{\mathbf{x}'} \times \int_a^{a+d_0} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{x}') \chi_{mjk}^{(2)}(\mathbf{x}') r'^2 dr', \quad (12)$$

где  $a$  – это радиус диэлектрической частицы, открытой нелинейным слоем,  $d_0$  – толщина слоя

( $d_0 \ll a$ ). После вычисления интеграла по  $r'$  в (12) получаем выражение, зависящее от интеграла по телесному углу:

$$E_i^{(2\omega)}(\mathbf{x}) = \mu_{2\omega} \frac{(2\omega)^2 \exp(ik_{2\omega}r)}{c^2 r} d_0 a^2 E_0^2 \times (\delta_{im} - e_{r,i} e_{r,m}) e_j^{(\omega)} e_k^{(\omega)} \times \int_{4\pi} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{x}') \chi_{mjk}^{(2)}(\mathbf{x}') d\Omega_{\mathbf{x}'}. \quad (13)$$

Тензор  $\chi_{mjk}^{(2)}$  в выражении (13) в самом общем виде содержит 27 компонент. Выполнение свойств симметрии при поворотах и инверсии, а также перестановочная симметрия для двух последних индексов приводят к тому, что только 4 из них остаются независимыми. Тогда тензор нелинейной диэлектрической восприимчивости второго порядка для поверхности можно представить в виде

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_1^{(2)} n_i n_j n_k + \chi_2^{(2)} n_i \delta_{jk} + \chi_3^{(2)} \times (n_j \delta_{ki} + n_k \delta_{ij}) + \chi_4^{(2)} n_m (n_k \epsilon_{ijm} - n_j \epsilon_{imk}). \quad (14)$$

Здесь  $n_i$  – компоненты вектора нормали  $\mathbf{n}$  к поверхности,  $\delta_{ij}$  – дельта-символ Кронекера,  $\epsilon_{ijk}$  – символ Леви–Чивита,  $\chi_{1-4}^{(2)}$  – значения независимых коэффициентов тензора диэлектрической восприимчивости. Последний коэффициент  $\chi_4^{(2)}$  в (14) называют киральным, и он равен нулю в случае отсутствия киральных свойств у слоя (наличие зеркальной симметрии). Коэффициенты  $\chi_{1-4}^{(2)}$  связаны с уже известными в научной литературе [5, 9, 10, 13] компонентами тензора диэлек-

трической восприимчивости следующим образом:

$$\begin{aligned} \chi_1^{(2)} &= \chi_{\perp\perp\perp}^{(2)} - \chi_{\perp\parallel\parallel}^{(2)} - 2\chi_{\parallel\perp\parallel}^{(2)}, & \chi_2^{(2)} &= \chi_{\perp\parallel\parallel}^{(2)} = \chi_{\parallel\perp\parallel}^{(2)}, \\ \chi_3^{(2)} &= \chi_{\parallel\perp\parallel}^{(2)} = \chi_{\parallel\parallel\perp}^{(2)} = \chi_{\parallel\perp\parallel}^{(2)} = \chi_{\parallel\parallel\perp}^{(2)}, & (15) \\ \chi_4^{(2)} &= \chi_{\parallel\parallel\perp}^{(2)} = -\chi_{\parallel\perp\parallel}^{(2)} = \chi_{\parallel\perp\parallel}^{(2)} = -\chi_{\parallel\perp\parallel}^{(2)}, \end{aligned}$$

где  $\perp, \parallel, \parallel'$  – компоненты тензора вдоль нормали к поверхности и вдоль двух осей, параллельных поверхности соответственно, выбранных таким образом, чтобы единичные векторы вдоль осей  $\perp, \parallel, \parallel'$  образовывали правую тройку перпендикулярных векторов (рис. 1а), например  $(\perp, \parallel, \parallel') = (x, y, z)$ .

После подстановки (14) в (13) получаем выражение с тремя интегралами (индексы  $i, j, k = x, y, z$ ), которые можно найти по следующим формулам:

$$\int_{4\pi} \exp(i\mathbf{aqn}) n_k d\Omega_{\mathbf{x}'} = 4\pi i v_k j_1(qa), \quad (16)$$

$$\begin{aligned} & \int_{4\pi} \exp(i\mathbf{aqn}) n_i n_j d\Omega_{\mathbf{x}'} = \\ & = 4\pi \left[ \delta_{ij} \frac{1}{3} (j_0(qa) + j_2(qa)) - v_i v_j j_2(qa) \right], \quad (17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \int_{4\pi} \exp(i\mathbf{aqn}) n_i n_j n_k d\Omega_{\mathbf{x}'} = \\ & = 4\pi i \left[ \frac{1}{5} (j_1(qa) + j_3(qa)) (v_i \delta_{jk} + v_j \delta_{ki} + v_k \delta_{ij}) - \right. \\ & \quad \left. - j_3(qa) v_i v_j v_k \right], \quad (18) \end{aligned}$$

где  $j_m(z)$  – сферические функции Бесселя порядка  $m$ ,  $v_i$  – компоненты единичного вектора в направлении вектора рассеяния  $\mathbf{q}$ , переменная  $q$  – модуль вектора  $\mathbf{q}$ , а все появления символа  $i$  вне индексов означают мнимую единицу. Воспользовавшись явным видом интегралов (16)–(18), получим тензор эффективной восприимчивости:

$$\begin{aligned} X_{ijk}^{(2\omega)} &= \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{x}') \chi_{ijk}^{(2)}(\mathbf{x}') d\Omega_{\mathbf{x}'} = \\ &= i\chi_1^{(2)} \left[ -j_3(qa) v_i v_j v_k + \right. \\ &+ \frac{1}{5} (j_1(qa) + j_3(qa)) (v_i \delta_{jk} + v_j \delta_{ki} + v_k \delta_{ij}) \left. \right] + \\ &+ ij_1(qa) [\chi_2^{(2)} v_i \delta_{jk} + \chi_3^{(2)} (v_j \delta_{ik} + v_k \delta_{ij})] - \\ &- \chi_4^{(2)} j_2(qa) v_m (v_k \varepsilon_{ijm} - v_j \varepsilon_{imk}). \quad (19) \end{aligned}$$

Вектор  $\mathbf{f}^{(2\omega)}$ , компоненты которого определяются по формуле  $f_i^{(2\omega)} = X_{ijk}^{(2\omega)} e_j^{(\omega)} e_k^{(\omega)}$ , запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{f}^{(2\omega)} &= i\chi_1^{(2)} \left( -j_3(qa) \mathbf{v}(\mathbf{v}e^{(\omega)})^2 + \frac{1}{5} (j_1(qa) + j_3(qa)) \times \right. \\ &\times (\mathbf{v}e^{(\omega)} e^{(\omega)}) + 2e^{(\omega)} (\mathbf{v}e^{(\omega)}) \left. \right) + ij_1(qa) \chi_2^{(2)} \mathbf{v}e^{(\omega)} e^{(\omega)} + \\ &+ 2\chi_3^{(2)} e^{(\omega)} (\mathbf{v}e^{(\omega)}) - 2\chi_4^{(2)} j_2(qa) [e^{(\omega)} \times \mathbf{v}] (\mathbf{v}e^{(\omega)}). \quad (20) \end{aligned}$$

При этом киральная часть вектора  $\mathbf{f}^{(2\omega)}$  в (20) отличается от остальной части по фазе на множитель  $i$ .

Тогда формула для вектора электрического поля второй гармоники принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{(2\omega)}(\mathbf{x}) &= 4\pi\mu_{2\omega} \times \\ &\times \frac{(2\omega)^2 \exp(ik_{2\omega}r)}{c^2 r} d_0 a^2 E_0^2 (1 - \mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r) \mathbf{f}^{(2\omega)}. \quad (21) \end{aligned}$$

Используя (21) и уравнения Максвелла, можно найти и вектор магнитной напряженности  $\mathbf{H}^{(2\omega)}$ :

$$\mathbf{H}^{(2\omega)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\mu_{2\omega}} \frac{c}{2\omega i} \text{rot} \mathbf{E}^{(2\omega)}(\mathbf{x}) = \frac{n_{2\omega}}{\mu_{2\omega}} [\mathbf{e}_r \times \mathbf{E}^{(2\omega)}(\mathbf{x})]. \quad (22)$$

Здесь  $n_{2\omega} = \sqrt{\varepsilon_{2\omega} \mu_{2\omega}}$  – показатель преломления на частоте  $2\omega$ . Анализировать пространственное распределение генерируемого излучения удобнее через его мощность. Выражение для радиальной компоненты вектора Умова–Пойнтинга в дальней зоне на основе выражений (21) и (22) имеет вид

$$\begin{aligned} S_r^{(2\omega)}(\mathbf{x}) &= \frac{1}{2} \frac{c}{4\pi} \text{Re} [\mathbf{E}^{(2\omega)}(\mathbf{x}) \times (\mathbf{H}^{(2\omega)})^*(\mathbf{x})]_r = \\ &= \frac{c}{8\pi\mu_{2\omega}} \left| \mathbf{E}^{(2\omega)}(\mathbf{x}) \right|^2, \quad (23) \end{aligned}$$

где символ  $*$  означает комплексное сопряжение.

### Предельные формы решения

Проанализируем поведение функции  $\mathbf{f}^{(2\omega)}$  при малых и больших значениях радиуса частицы. Нам понадобятся следующие приближения для функций Бесселя:

$$\begin{aligned} j_n(z) &= \frac{z^n}{(2n+1)!!}, & z \ll 1, \\ j_n(z) &= \frac{\sin(z - \pi n/2)}{z}, & z \gg 1. \quad (24) \end{aligned}$$

Тогда функция  $\mathbf{f}^{(2\omega)}$  при малых значениях радиуса сферического слоя ( $qa \ll 1$ )

$$\begin{aligned} \mathbf{f}^{(2\omega)} = & i \frac{qa}{15} \chi_1^{(2)} (\mathbf{v}(\mathbf{e}^{(\omega)} \mathbf{e}^{(\omega)}) + 2\mathbf{e}^{(\omega)}(\mathbf{v}\mathbf{e}^{(\omega)})) + \\ & + i \frac{qa}{3} (\chi_2^{(2)} \mathbf{v}(\mathbf{e}^{(\omega)} \mathbf{e}^{(\omega)}) + 2\chi_3^{(2)} \mathbf{e}^{(\omega)}(\mathbf{v}\mathbf{e}^{(\omega)})) - \\ & - 2\chi_4^{(2)} \frac{(qa)^2}{15} [\mathbf{e}^{(\omega)} \times \mathbf{v}](\mathbf{v}\mathbf{e}^{(\omega)}). \end{aligned} \quad (25)$$

При больших значениях радиуса сферического слоя ( $qa \gg 1$ ) она принимает вид

$$\begin{aligned} \mathbf{f}^{(2\omega)} = & -\frac{\cos(qa)}{qa} i \times \\ & \times [\chi_1^{(2)} \mathbf{v}(\mathbf{v}\mathbf{e}^{(\omega)})^2 + \chi_2^{(2)} \mathbf{v}(\mathbf{e}^{(\omega)} \mathbf{e}^{(\omega)}) + 2\chi_3^{(2)} \mathbf{e}^{(\omega)}(\mathbf{v}\mathbf{e}^{(\omega)})] + \\ & + 2\chi_4^{(2)} \frac{\sin(qa)}{qa} [\mathbf{e}^{(\omega)} \times \mathbf{v}](\mathbf{v}\mathbf{e}^{(\omega)}). \end{aligned} \quad (26)$$

Согласно формуле (25), при малых размерах частицы наибольший вклад вносят некиральные слагаемые, причем  $S_r^{(2\omega)} \sim a^6$ . Если же нелинейный слой обладает исключительно киральными свойствами ( $\chi_1^{(2)} = 0, \chi_2^{(2)} = 0, \chi_3^{(2)} = 0, \chi_4^{(2)} \neq 0$ ), то  $S_r^{(2\omega)} \sim a^8$ . Также можно заметить, что в направлении  $q = 0$  генерация отсутствует. Приближение Релея–Ганса–Дебая хорошо подходит для описания генерации второй гармоники от поверхности малых частиц (или, согласно (3), от поверхности больших частиц, показатели преломления которых близки по значению к показателю преломления окружающей среды), поэтому выражение (26) дает только приблизительную оценку пространственного распределения второй гармоники. Функции  $\cos(qa)/(qa)$  и  $\sin(qa)/(qa)$  имеют ряд максимумов убывающей амплитуды при отклонении от направления  $q = 0$ . На диаграмме направленности это выглядит как множество побочных лепестков. Если приближение (26) начинает действовать при значениях  $q > q_0$ , то с ростом радиуса частицы  $a$  величина  $q_0$  уменьшается. Сферические функции Бесселя в векторе  $\mathbf{f}^{(2\omega)}$  имеют один главный максимум вблизи значения аргумента  $q = 0$ . Этот максимум будет попадать на область  $0 < q < q_0$ . Следовательно, рост радиуса частицы  $a$  ведет к тому, что выделяется главный лепесток на диаграмме направленности, который приближается к направлению  $q = 0$  и становится более узким.

$$\mathbf{e}^{(\omega)} = \frac{\mathbf{e}_x + i\sigma\mathbf{e}_y}{\sqrt{1+\sigma^2}} = \frac{\sin\theta(\cos\varphi + i\sigma\sin\varphi)\mathbf{e}_r + \cos\theta(\cos\varphi + i\sigma\sin\varphi)\mathbf{e}_\theta + (i\sigma\cos\varphi - \sin\varphi)\mathbf{e}_\varphi}{\sqrt{1+\sigma^2}}, \quad (31)$$

где  $\sigma$  равна отношению меньшей полуоси эллипса поляризации к большей и характеризует степень эллиптичности падающей волны ( $\sigma > 0$  ( $\sigma < 0$ ) – право (лево) поляризованная волна,  $\sigma = 0$

### Пространственное распределение излучения второй гармоники

Коэффициенты  $\chi_{\perp\perp\perp}^{(2)}, \chi_{\perp\parallel\parallel}^{(2)}, \chi_{\parallel\parallel\perp}^{(2)}$  чаще встречаются в научной литературе, но в дальнейшем все расчеты будут проводиться с использованием коэффициентов  $\chi_{1-4}^{(2)}$ , поскольку формулы, описывающие распределение поля второй гармоники, имеют более простой вид при таких обозначениях. Также для сферического слоя коэффициенты  $\chi_{1-4}^{(2)}$  легче поддаются экспериментальному измерению, чем  $\chi_{\perp\perp\perp}^{(2)}, \chi_{\perp\parallel\parallel}^{(2)}, \chi_{\parallel\parallel\perp}^{(2)}$ , что описано ниже.

Введем декартову систему координат, центр которой совпадает с центром сферической системы координат и геометрическим центром нелинейного слоя. Направим падающую плоскую электромагнитную волну вдоль оси  $Oz$  ( $\mathbf{k}^{(\omega)} = k_\omega \mathbf{e}_z$ ):

$$\mathbf{E}^{(\omega)}(\mathbf{x}) = \mathbf{e}^{(\omega)} E_0 \exp(ik_\omega z). \quad (27)$$

Здесь  $E_0$  – комплексная амплитуда падающей волны,  $k_\omega$  – модуль волнового вектора,  $\mathbf{e}^{(\omega)}$  – единичный вектор, характеризующий поляризацию падающего излучения.

Вектор рассеяния (11) для генерации второй гармоники примет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{q} = 2\mathbf{k}^{(\omega)} - \mathbf{k}^{(2\omega)} = 2k_\omega \mathbf{e}_z - 2k_\omega \xi \mathbf{e}_r = \\ = 2k_\omega (\mathbf{e}_z - \xi \mathbf{e}_r) = 2k_\omega (\mathbf{e}_r (\cos\theta - \xi) - \mathbf{e}_\theta \sin\theta), \end{aligned} \quad (28)$$

где  $\xi = k_{2\omega}/(2k_\omega)$  – показатель дисперсии окружающей среды. Тогда

$$\begin{aligned} q = |\mathbf{q}| = 2k_\omega \sqrt{1 - 2\xi \cos\theta + \xi^2} = 2k_\omega K(\theta), \\ K(\theta) = \sqrt{1 - 2\xi \cos\theta + \xi^2}. \end{aligned} \quad (29)$$

Стоит заметить, что при наличии дисперсии  $q > 0$  для любых углов наблюдения. Единичный вектор в направлении  $\mathbf{q}$  запишется в виде

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} = \frac{(\cos\theta - \xi)\mathbf{e}_r - \sin\theta\mathbf{e}_\theta}{K(\theta)}. \quad (30)$$

Рассмотрим эллиптическую поляризацию падающего излучения (большая полуось направлена вдоль оси  $Ox$ ):

( $\sigma = 1$ ) – линейная (циркулярная) поляризация,  $0 < |\sigma| < 1$  – эллиптическая поляризация). Используя формулы (29)–(31), можно найти вид оставшихся функций, входящих в (20):

$$\begin{aligned} \mathbf{e}^{(\omega)} \mathbf{e}^{(\omega)} &= \frac{1 - \sigma^2}{1 + \sigma^2}, \quad \mathbf{v} \mathbf{e}^{(\omega)} = -\frac{\xi \sin \theta \cos \varphi + i \sigma \sin \varphi}{K(\theta) \sqrt{1 + \sigma^2}}, \\ \mathbf{e}^{(\omega)} \times \mathbf{v} &= \frac{\sin \theta (i \sigma \cos \varphi - \sin \varphi) \mathbf{e}_r + (\xi - \cos \theta) (\sin \varphi - i \sigma \cos \varphi) \mathbf{e}_\theta}{K(\theta) \sqrt{1 + \sigma^2}} + \\ &+ \frac{(\xi \cos \theta - 1) (\cos \varphi + i \sigma \sin \varphi) \mathbf{e}_\varphi}{K(\theta) \sqrt{1 + \sigma^2}}. \end{aligned} \quad (32)$$

*Свойства функций, характеризующих пространственное распределение поля второй гармоники*

Подставляя выражения (29)–(32) в (20), можно выяснить следующие математические свойства функции  $\mathbf{f}^{(2\omega)}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{f}^{(2\omega)}(2\pi m_1 + \theta, \varphi + \pi m_2) &= \mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi), \\ m_1, m_2 &- \text{целые}, \\ \mathbf{f}^{(2\omega)}(-\theta, \varphi) &= -(1 - 2\mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r) \mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi), \\ i(1 - (1 - i)\mathbf{e}_\varphi \otimes \mathbf{e}_\varphi) \mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, -\varphi) &= \\ = [i(1 - (1 - i)\mathbf{e}_\varphi \otimes \mathbf{e}_\varphi) \mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi)]^*, \\ \text{Re}[(1 - (1 - i)\mathbf{e}_\varphi \otimes \mathbf{e}_\varphi) \mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi + \pi/2)] &= \\ = -\text{Re}[(1 - (1 - i)\mathbf{e}_\varphi \otimes \mathbf{e}_\varphi) \mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi)]. \end{aligned} \quad (33)$$

После подстановки в (23) получим

$$\begin{aligned} S_r^{(2\omega)}(2\pi m_1 + \theta, \pi m_2 + \varphi) &= S_r^{(2\omega)}(\theta, -\varphi) = \\ = S_r^{(2\omega)}(-\theta, \varphi) &= S_r^{(2\omega)}(\theta, \varphi), \quad m_1, m_2 - \text{целые}. \end{aligned} \quad (34)$$

В некоторых частных случаях мы получаем дополнительные свойства. При циркулярной поляризации падающей волны ( $|\sigma| = 1$ )

$$\begin{aligned} \mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi + \Delta\varphi) &= \mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi) \exp(2i\sigma\Delta\varphi), \\ S_r^{(2\omega)}(\theta, \varphi + \Delta\varphi) &= S_r^{(2\omega)}(\theta, \varphi), \quad \forall \Delta\varphi. \end{aligned} \quad (35)$$

Эта формула является следствием того, что задача приобретает аксиальную симметрию. Для некирального слоя ( $\chi_4^{(2)} = 0$ )

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_\varphi \mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi + \pi/2) &= -\mathbf{e}_\varphi \mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi), \\ \text{Re}[\mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi + \pi/2)] &= -\text{Re}[\mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi)]. \end{aligned} \quad (36)$$

Для случая  $\chi_1^{(2)} = 0, \chi_2^{(2)} \neq 0, \chi_3^{(2)} = 0, \chi_4^{(2)} = 0$  получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_\varphi \mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi) &= 0, \\ S_r^{(2\omega)}(\theta, \varphi) &= S_r^{(2\omega)}(\theta, \varphi + \Delta\varphi), \quad \forall \Delta\varphi. \end{aligned} \quad (37)$$

Для кирального слоя  $\chi_1^{(2)} = 0, \chi_2^{(2)} = 0, \chi_3^{(2)} = 0, \chi_4^{(2)} \neq 0$  работают свойства

$$\begin{aligned} (1 - \mathbf{e}_\varphi \otimes \mathbf{e}_\varphi) \mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi + \pi/2) &= \\ = -(1 - \mathbf{e}_\varphi \otimes \mathbf{e}_\varphi) \mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi), \\ \text{Im}[\mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi + \pi/2)] &= -\text{Im}[\mathbf{f}^{(2\omega)}(\theta, \varphi)]. \end{aligned} \quad (38)$$

### АНАЛИЗ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ ДЛЯ НЕКИРАЛЬНОГО СЛОЯ

*Условия линейной поляризации и отсутствия излучения второй гармоники*

Анализируя  $\mathbf{f}^{(2\omega)}$ , можно обнаружить сочетания параметров (направлений наблюдения, радиуса нелинейного слоя, поляризации падающего излучения), при которых излучение отсутствует, т.е.  $\mathbf{E}^{(2\omega)} = 0$ . Эти сочетания для некирального слоя, когда

$$\begin{aligned} \chi_4^{(2)} &= 0, \\ \chi_{ijk}^{(2)} &= \chi_1^{(2)} n_i n_j n_k + \chi_2^{(2)} n_i \delta_{jk} + \chi_3^{(2)} (n_j \delta_{ki} + n_k \delta_{ij}), \end{aligned} \quad (39)$$

приведены в табл. 1. В строках, номера которых выделены полужирным шрифтом (1, 3, 6, 7), содержатся комбинации параметров, при которых излучение отсутствует даже в случае, если слой обладает еще и киральными свойствами ( $\chi_4^{(2)} \neq 0$ ). В дальнейшем некоторые из них можно использовать для определения параметров анизотропии.

В табл. 1 знак  $\forall$  перед переменной означает, что она может принимать любые значения. В характеристике анизотропии запись  $\chi_1^{(2)} = 0$  означает, что все коэффициенты анизотропии, кроме  $\chi_1^{(2)}$ , отличны от нуля. Запись  $\chi_1^{(2)} \neq 0$  означает, что все коэффициенты анизотропии, кроме  $\chi_1^{(2)}$ , равны нулю. Аналогично для остальных коэффициентов анизотропии.  $Z_i^{(j)}$  – нули функций, вы-

Таблица 1. Условия, при которых отсутствует излучение второй гармоники

№	Анизотропия	Эллиптичность	Азимутальный угол	Полярный угол	Размер частицы
1	$\forall(\chi_1^{(2)}, \chi_2^{(2)}, \chi_3^{(2)})$	$\forall\sigma$	$\forall\varphi$	$\theta = 0, \pi$	$\forall a$
2	$\forall(\chi_1^{(2)}, \chi_2^{(2)}, \chi_3^{(2)})$	$\sigma = 0$	$\varphi = 0, \pi$	$\cos \theta = -\frac{\frac{1}{5}\chi_1^{(2)} + \chi_2^{(2)}}{2\xi\left(\frac{1}{5}\chi_1^{(2)} + \chi_3^{(2)}\right)}$	$a = \frac{Z_3^{(j)}}{2k_\omega K(\theta)}$
3	$\forall(\chi_1^{(2)}, \chi_2^{(2)}, \chi_3^{(2)})$	$\sigma = 0$	$\varphi = \pm\frac{\pi}{2}$	$\forall\theta$	$a = \frac{Z_{\chi_{12}}^{(j)}}{2k_\omega K(\theta)}$
4	$\chi_1^{(2)} = 0$	$\sigma = 0$	$\varphi = 0, \pi$	$\cos \theta = -\frac{\chi_2^{(2)}}{2\xi\chi_3^{(2)}}$	$\forall a$
5	$\chi_1^{(2)} = 0$	$\forall\sigma$	$\forall\varphi$	$\forall\theta$	$a = \frac{Z_1^{(j)}}{2k_\omega K(\theta)}$
6	$\chi_2^{(2)} = \chi_{\perp\parallel}^{(2)} = 0$	$\sigma = 0$	$\varphi = \pm\frac{\pi}{2}$	$\forall\theta$	$a = \frac{Z_{13}^{(j)}}{2k_\omega K(\theta)}$
7	$\chi_3^{(2)} \neq 0$	$\sigma = 0$	$\varphi = \pm\frac{\pi}{2}$	$\forall\theta$	$\forall a$
8	$\chi_2^{(2)} \neq 0$	$ \sigma  = 1$	$\forall\varphi$	$\forall\theta$	$\forall a$

бренные таким образом, что выполняются следующие равенства:

$$\begin{aligned}
 j_1(Z_1^{(j)}) &= 0, \quad j_3(Z_3^{(j)}) = 0, \\
 \chi_2^{(2)} j_1(Z_{\chi_{12}}^{(j)}) + \frac{1}{5}\chi_1^{(2)}(j_1(Z_{\chi_{12}}^{(j)}) + j_3(Z_{\chi_{12}}^{(j)})) &= 0, \\
 j_1(Z_{13}^{(j)}) + j_3(Z_{13}^{(j)}) &= 0, \\
 \chi_3^{(2)} j_1(Z_{\chi_{13}}^{(j)}) + \frac{1}{5}\chi_1^{(2)}(j_1(Z_{\chi_{13}}^{(j)}) + j_3(Z_{\chi_{13}}^{(j)})) &= 0.
 \end{aligned} \tag{40}$$

Рассмотрим в качестве примера шестую строку таблицы. Согласно этой строке, излучение не наблюдается при анизотропии, для которой  $\chi_2^{(2)} = 0, \chi_1^{(2)} \neq 0, \chi_3^{(2)} \neq 0$ . При этом падающее излучение должно быть линейно поляризованным ( $\sigma = 0$ ), а азимутальный угол направления наблюдения должен быть равен  $\varphi = \pm\frac{\pi}{2}$ . Полярный

угол может принимать любое значение ( $\forall\theta$ ), но радиус однозначно определяется этим углом

$$\left( a = \frac{Z_{13}^{(j)}}{2k_\omega K(\theta)} \right).$$

Проанализируем физический смысл некоторых строк таблицы. Строка 1 говорит о том, что излучение в направлении падающей волны и в противоположном направлении отсутствует, как ранее было замечено в [6]. Из последней строки таблицы можно видеть, что при падении цирку-

лярно поляризованной электромагнитной волны компонента  $\chi_2^{(2)}$  выключается из процесса генерации второй гармоники. Согласно седьмой строке, при падении линейно поляризованной волны генерация в плоскости, перпендикулярной вектору напряженности электрического поля, не зависит от коэффициента  $\chi_3^{(2)}$ .

Условия, указанные в пятой и шестой строках, можно использовать для определения коэффициентов анизотропии слоя прямыми измерениями. Рассмотрим эту возможность на примере пятой строки. Для  $\chi_1^{(2)} = 0, \chi_2^{(2)} \neq 0, \chi_3^{(2)} \neq 0$  существует взаимно однозначное соответствие между радиусом сферического слоя  $a$  и углом  $\theta$ , при котором отсутствует излучение в данном направлении. То есть излучение в этом направлении не зависит от  $\chi_2^{(2)}$  и  $\chi_3^{(2)}$ , а зависит только от  $\chi_1^{(2)}$ . Преобразуем эту связь таким образом, чтобы для любого размера частицы, покрытой нелинейным слоем, можно было найти направление нулевого излучения:

$$\cos \theta = \frac{1 + \xi^2 - \left( \frac{Z_1^{(j)}}{2k_\omega a} \right)^2}{2\xi}. \tag{41}$$

В случае, если условие выполняется, напряженность электрического поля излучения второй гармоники окажется пропорциональна коэффи-

циенту  $\chi_1^{(2)}$ . Коэффициент  $\chi_1^{(2)}$  можно найти однократным измерением вектора электрического поля в произвольном направлении  $\forall \varphi$ , удовлетворяющем условию (41), либо подбирая коэффициент для наилучшего совпадения экспериментальных данных с функцией  $E^{(2\omega)}(\varphi)$  при измерениях напряженности электрического поля второй гармоники для всех углов  $\varphi$ .

Для шестой строки таблицы определение коэффициента  $\chi_2^{(2)}$  прямым измерением затруднено в связи с тем, что нулевое излучение наблюдается только при двух значениях азимутального угла  $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$ . В этом случае при выполнении условия

$$\cos \theta = \frac{1 + \xi^2 - \left( \frac{Z_{13}^{(j)}}{2k_\omega a} \right)^2}{2\xi} \quad (42)$$

вектор напряженности электрического поля излучения второй гармоники будет пропорционален  $\chi_2^{(2)}$ . Измерения, проведенные только для одного направления, нельзя считать точными. Однако этот метод можно использовать для измерения среднего коэффициента анизотропии для большого количества частиц, покрытых нелинейным слоем, тогда как многократные измерения для каждой частицы в итоге потребовали бы значительно больше времени.

Строки 7 и 8 могут оказаться полезны в комбинации с пятой строкой при определении коэффициентов анизотропии  $\chi_2^{(2)}$  и  $\chi_3^{(2)}$  методом косвенных измерений. Например, можно измерить коэффициент  $\chi_1^{(2)}$  методом, указанным выше. Затем, учитывая в диаграмме направленности при циркулярно поляризованной падающей волне (строка 8) вклад диаграммы направленности, характерной для известного коэффициента  $\chi_1^{(2)}$  при той же поляризации падающей волны, получаем пространственное распределение электромагнитного поля второй гармоники, обусловленное влиянием только коэффициента  $\chi_3^{(2)}$ . И аналогично, сочетая строки 7 и 5, можно найти диаграмму направленности для  $\chi_2^{(2)}$  и выделить отсюда соответствующий коэффициент.

Полезными также могут оказаться комбинации параметров генерации, при которых излучение второй гармоники имеет линейную поляризацию. Такие условия представлены в табл. 2. В девятой строке, номер которой выделен полужирным шрифтом, содержатся сочетания параметров задачи, при которых излучение второй гармоники является линейно поляризованным даже для слоя, обладающего киральными свой-

ствами ( $\chi_4^{(2)} \neq 0$ ). Обозначения аналогичны принятым для табл. 1. Первая строка говорит о том, что при падении линейно поляризованной волны всегда генерируется линейно поляризованная волна удвоенной частоты. В восьмой строке указано, что коэффициент  $\chi_2^{(2)}$  при любых условиях отвечает только за генерацию линейно поляризованной волны.

Определение коэффициентов анизотропии прямыми измерениями по табл. 2 возможно с использованием строк 6 и 9. Согласно шестой строке, при падении циркулярно поляризованной волны в плоскости, перпендикулярной  $\mathbf{k}^{(\omega)}$ , можно зарегистрировать излучение, составляющая электрического поля которого вдоль  $\mathbf{e}_\theta$  зависит только от коэффициента  $\chi_1^{(2)}$ . Аналогично из девятой строки: для направлений наблюдения, удовлетворяющих условию (42), получаем излучение второй гармоники, составляющая электрического поля которого вдоль  $\mathbf{e}_\varphi$  зависит только от коэффициента  $\chi_3^{(2)}$ . После того, как один из коэффициентов  $\chi_{1-3}^{(2)}$  будет найден, можно использовать строки 8 и 10 для косвенного определения оставшихся параметров анизотропии.

*Анализ диаграмм направленности излучения удвоенной частоты*

Сравним пространственные распределения мощности второй гармоники, характерные для каждого из типов анизотропии (значений коэффициентов анизотропии). Для этого построим диаграммы направленности  $S_r^{(2\omega)}(\theta, \varphi)$  (рис. 2). Параметры, использованные при построении графиков:  $k_\omega a = 0.1$ ,  $\xi = 1.34/1.33$ ,  $\sigma = 0.5$ ,  $\chi_4^{(2)} = 0$ . Они соответствуют частице малых размеров по сравнению с длиной волны, покрытой нелинейным слоем без киральных свойств. Показатель дисперсии соответствует отношению показателей преломления для воды на длинах волн 425 и 850 нм. Падающая волна имеет правую эллиптическую поляризацию.

На рис. 2 можно заметить, что при малых размерах каждый из коэффициентов анизотропии имеет характерную только для него диаграмму направленности. Диаграмма направленности на рис. 2б имеет ось симметрии, направленную вдоль волнового вектора падающей волны (согласно (37), при  $\chi_1^{(2)} = 0$ ,  $\chi_2^{(2)} \neq 0$ ,  $\chi_3^{(2)} = 0$  модуль вектора Умова–Пойнтинга  $S_r^{(2\omega)}(\theta, \varphi)$  не зависит от азимутального угла  $\varphi$ ), и линейную поляризацию излучения второй гармоники во всех направлениях (так как  $E_\varphi^{(2\omega)} = 0$ ). Остальные диаграммы

**Таблица 2.** Условия, при которых наблюдается линейно поляризованное излучение второй гармоники

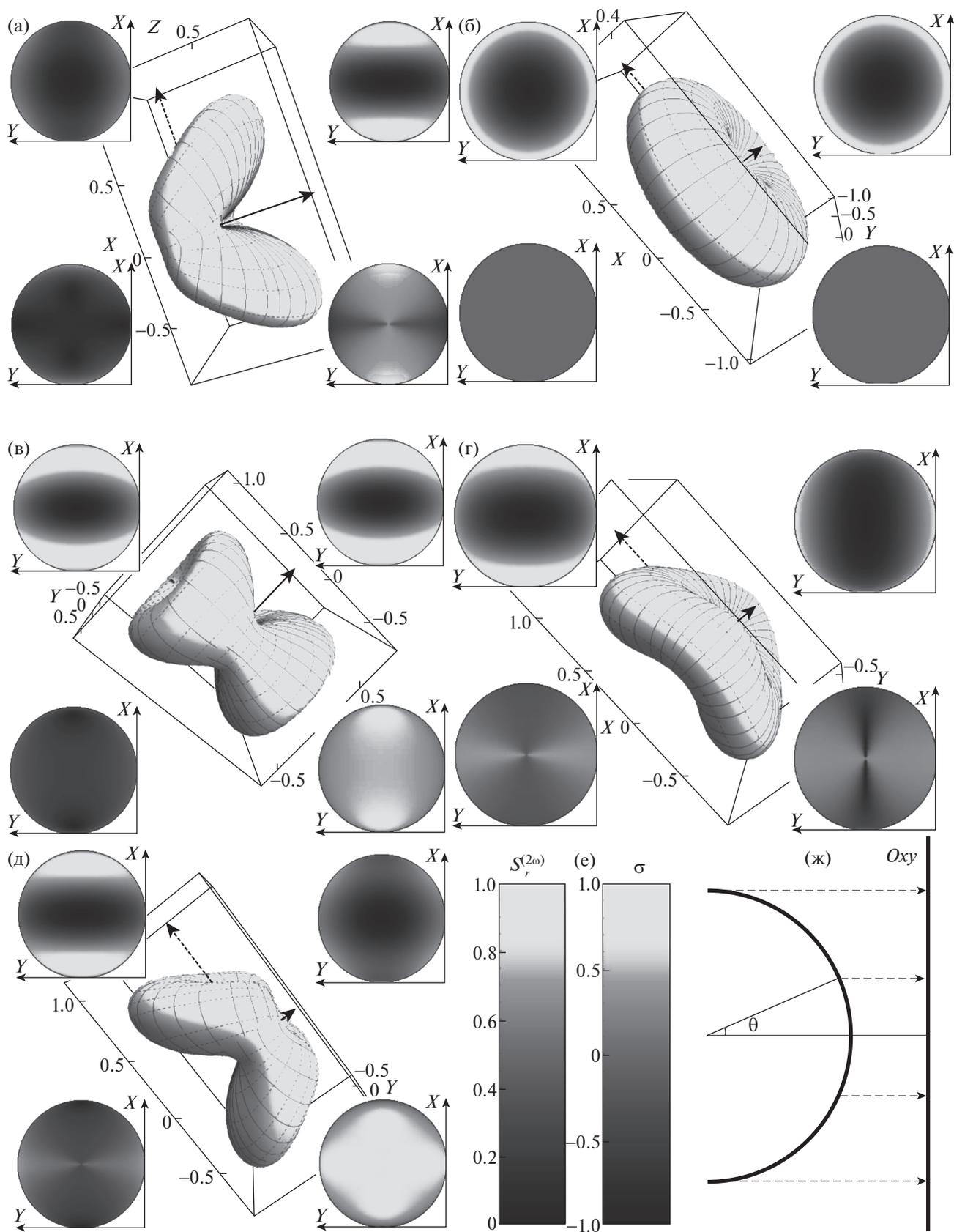
№	Анизотропия	Эллиптичность	Азимутальный угол	Полярный угол	Размер частицы
1	$\forall(\chi_1^{(2)}, \chi_2^{(2)}, \chi_3^{(2)})$	$\sigma = 0$	$\forall\varphi$	$\forall\theta$	$\forall a$
2	$\forall(\chi_1^{(2)}, \chi_2^{(2)}, \chi_3^{(2)})$	$ \sigma  = 1$	$\forall\varphi$	$\theta = \frac{\pi}{2}$	$a = \frac{Z_3^{(j)}}{2k_\omega K(\theta)}$
3	$\forall(\chi_1^{(2)}, \chi_2^{(2)}, \chi_3^{(2)})$	$\forall\sigma$	$\varphi = 0, \pi$	$\cos\theta = \frac{(\sigma^2 - 1)\left(\frac{1}{5}\chi_1^{(2)} + \chi_2^{(2)}\right)}{2\xi\left(\frac{1}{5}\chi_1^{(2)} + \chi_3^{(2)}\right)}$	$a = \frac{Z_3^{(j)}}{2k_\omega K(\theta)}$
4	$\forall(\chi_1^{(2)}, \chi_2^{(2)}, \chi_3^{(2)})$	$\forall\sigma$	$\varphi = \pm\frac{\pi}{2}$	$\cos\theta = \frac{(1 - \sigma^2)\left(\frac{1}{5}\chi_1^{(2)} + \chi_2^{(2)}\right)}{2\xi\sigma^2\left(\frac{1}{5}\chi_1^{(2)} + \chi_3^{(2)}\right)}$	$a = \frac{Z_3^{(j)}}{2k_\omega K(\theta)}$
5	$\forall(\chi_1^{(2)}, \chi_2^{(2)}, \chi_3^{(2)})$	$\forall\sigma$	$\forall\varphi$	$\forall\theta$	$a = \frac{Z_{\chi_{13}}^{(j)}}{2k_\omega K(\theta)}$
6	$\chi_1^{(2)} = 0$	$ \sigma  = 1$	$\forall\varphi$	$\theta = \frac{\pi}{2}$	$\forall a$
7	$\chi_1^{(2)} = 0$	$\forall\sigma$	$\varphi = 0, \pi$	$\cos\theta = -\frac{(1 - \sigma^2)\chi_2^{(2)}}{2\xi\chi_3^{(2)}}$	$\forall a$
8	$\chi_2^{(2)} \neq 0$	$\forall\sigma$	$\forall\varphi$	$\forall\theta$	$\forall a$
9	$\chi_3^{(2)} = \chi_{\parallel\perp}^{(2)} = 0$	$\forall\sigma$	$\forall\varphi$	$\forall\theta$	$a = \frac{Z_{13}^{(j)}}{2k_\omega K(\theta)}$
10	$\chi_3^{(2)} \neq 0$	$\forall\sigma$	$\forall\varphi$	$\theta = \frac{\pi}{2}$	$\forall a$

направленности имеют по две плоскости симметрии: первая содержит  $\mathbf{e}_x$  и  $\mathbf{k}^{(\omega)}$ , вторая —  $\mathbf{e}_y$  и  $\mathbf{k}^{(\omega)}$ . Это обусловлено четностью функции  $S_r^{(2\omega)}(\theta, \varphi)$  относительно обоих аргументов (34). На рис. 2г и 2д излучение направлено в большей степени против вектора  $\mathbf{k}^{(\omega)}$ . Поляризация излучения на рис. 2а, 2в, 2д в направлениях, отклоняющихся от вектора  $\mathbf{k}^{(\omega)}$  не более чем на  $\pi/2$ , совпадает с поляризацией падающей волны. В обратных направлениях генерируется преимущественно излучение противоположной поляризации.

Теперь рассмотрим влияние отдельных параметров генерации на вид диаграммы направленности. Для этого построим диаграммы направленности для тех же параметров генерации, что и на рис. 2д, но будем менять по одному параметру с целью оценить влияние каждого из них на вид диаграммы направленности.

На рис. 3а диаграмма направленности имеет более выраженные главные лепестки, чем на рис. 2д, а также несколько побочных, что и было

предсказано выше при анализе вида функции  $\mathbf{f}^{(2\omega)}$  при больших значениях радиуса частицы (26). Кроме того, большая часть излучения второй гармоники теперь направлена в сторону распространения падающей волны. Причем степень эллиптичности стала ближе к 1, что соответствует циркулярной поляризации. Диаграмма направленности на рис. 3б имеет ось симметрии, направленную вдоль  $\mathbf{k}^{(\omega)}$ . Это произошло благодаря тому, что циркулярная поляризация падающей волны придает задаче аксиальную симметрию и стирает различие между осями  $Ox$  и  $Oy$ . Также степень эллиптичности возросла вместе с ростом  $|\sigma|$  для падающей волны. На рис. 3в в плоскости, перпендикулярной вектору напряженности электрического поля падающей волны, излучение отсутствует, а поляризация поля второй гармоники во всех направлениях линейная. Эти закономерности обусловлены линейной поляризацией падающей волны, как было отмечено ранее (строка 1 табл. 2). Форма последней диаграммы направленности (рис. 3г) повторяет форму диаграммы направлен-



ности на рис. 2д. Единственным отличием является то, что в направлениях, близких к направлению волнового вектора падающей волны, распространяется излучение второй гармоники левой поляризации, совпадающей с поляризацией падающей волны, а в обратных направлениях — излучение противоположной поляризации. Это означает, что поляризация излучения второй гармоники напрямую зависит от поляризации падающей волны.

*Анализ характеристик излучения  
второй гармоники*

Как уже было сказано ранее, нелинейные свойства малых частиц сильно зависят от размера. Проанализируем зависимость основных характеристик генерации второй гармоники от радиуса сферического слоя для некирального слоя ( $\chi_4^{(2)} = 0$ ). Графики представлены на рис. 4.

На рис. 4а изображена зависимость угла между главными лепестками диаграммы направленности излучения удвоенной частоты от размеров частицы. Зависимости имеют подобный вид для всех изображенных случаев. Рост размеров частицы ведет к сближению главных лепестков диаграммы направленности. Это факт был подтвержден экспериментально в работе [14] и объяснен в подразделе, описывающем предельные формы решения. Для случая  $\chi_2^{(2)} \neq 0$  форма графика не меняется при увеличении коэффициента эллиптичности падающего излучения  $\sigma$ , тогда как для других типов анизотропии это приводит к увеличению угла между главными лепестками. При любых значениях эллиптичности наибольшее его значение наблюдается для  $\chi_2^{(2)} \neq 0$ , а наименьшее — для  $\chi_3^{(2)} \neq 0$ .

На рис. 4б изображена зависимость эффективности генерации второй гармоники  $Q_{2\omega}$  от радиуса сферического слоя. Под эффективностью ге-

нерации подразумевается отношение мощности излучения второй гармоники к квадрату вектора Умова–Пойнтинга падающей волны, деленное на площадь поверхности сферического слоя:

$$Q_{2\omega} = \frac{1}{4\pi a^2} \frac{W_{2\omega}}{|\mathbf{S}^{(\omega)}|^2} =$$

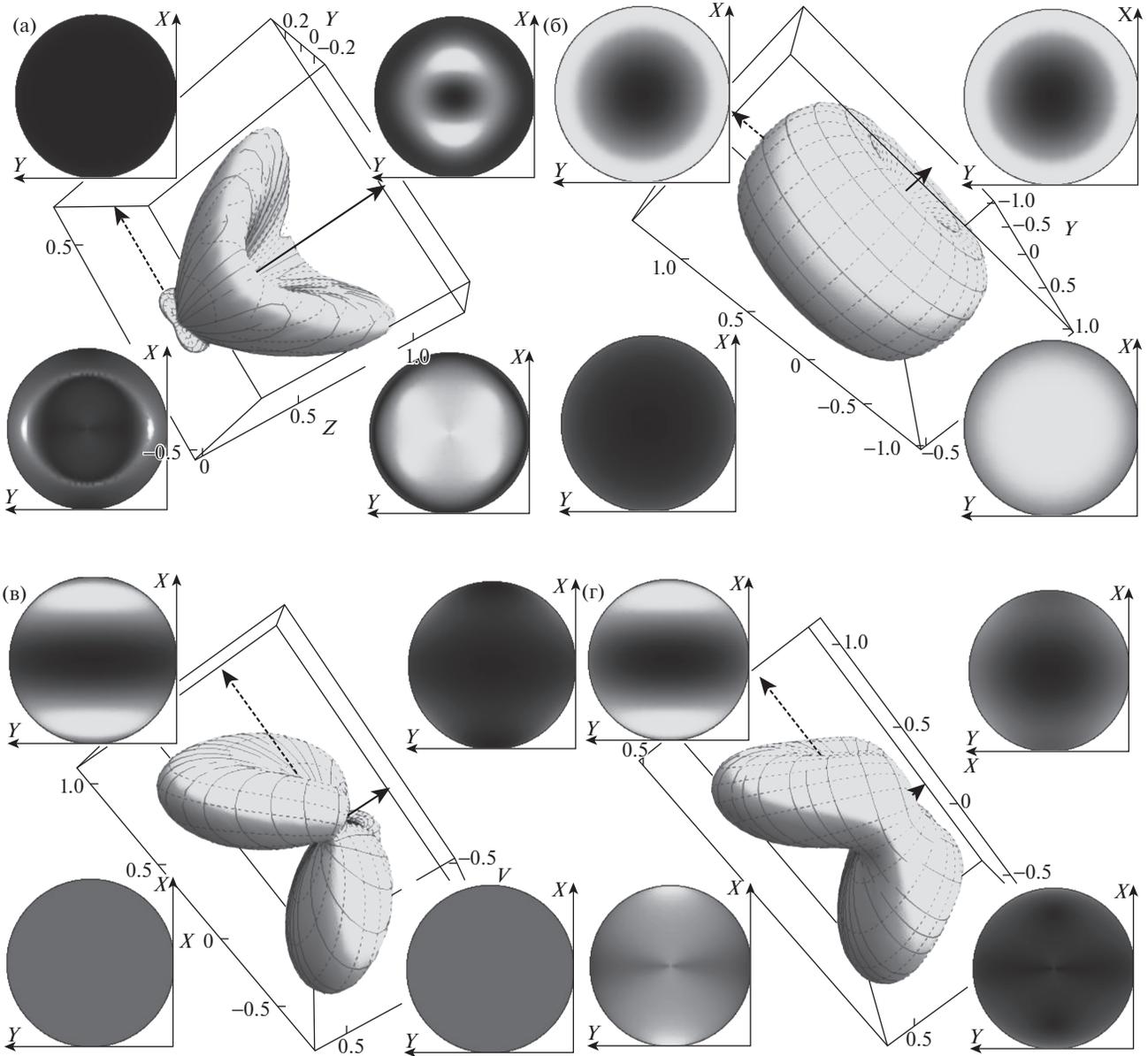
$$= (16\pi)^2 \frac{2\mu_{2\omega}(\mu_\omega)^2}{c^3 n_\omega^3} d_0^2 \omega^2 \xi (k_\omega a)^2 \times$$

$$\times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |(1 - \mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r) \mathbf{f}^{(2\omega)}|^2 \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (43)$$

На графике изображено значение эффективности, нормированное на  $(16\pi)^2 \frac{2\mu_{2\omega}(\mu_\omega)^2}{c^3 n_\omega^3} d_0^2 \omega^2 \xi$  с целью показать тенденцию его изменения. Все зависимости имеют подобную форму: вначале наблюдается значительный рост, а затем приближение к постоянному уровню. При  $k_\omega a > 20$  (не указано на рисунке) происходит колебание возле этого уровня. Наибольшей эффективностью обладает случай  $\chi_3^{(2)} \neq 0$ , причем она незначительно растет с увеличением степени эллиптичности  $\sigma$ . Наименьшей эффективностью обладает случай  $\chi_1^{(2)} \neq 0$ , и она незначительно падает при увеличении эллиптичности. Эффективность при анизотропии  $\chi_2^{(2)} \neq 0$  сильно зависит от  $\sigma$ . В этом случае увеличение степени эллиптичности ведет к уменьшению эффективности генерации вплоть до ее полного прекращения при  $|\sigma| = 1$ .

На рис. 4в изображена зависимость коэффициента направленного действия от размеров сферической частицы. Он позволяет охарактеризовать направленность излучения источника и зависит от выраженности главных лепестков на диаграмме направленности и их количества.

**Рис. 2.** Нормированные диаграммы направленности для генерации второй гармоники от сферического нелинейного слоя в зависимости от типа анизотропии. В центре находится трехмерная диаграмма направленности. Сплошная стрелка указывает направление падающей волны. Штриховая стрелка указывает направление большей полуоси эллипса поляризации падающей волны. Сплошные (штриховые) линии на поверхности диаграммы направленности — проекции большей (меньшей) полуоси эллипса поляризации излучения второй гармоники на поверхность диаграммы направленности. Два графика в верхней части диаграммы направленности — проекции диаграммы направленности (левый —  $\pi/2 < \theta < \pi$ , правый —  $0 < \theta < \pi/2$ ) на плоскость, перпендикулярную волновому вектору падающей волны и находящуюся перед диаграммой направленности, как показано на рис. ж. Темные участки соответствуют отсутствию излучения в соответствующем направлении. Легенда представлена в левой части рис. е. Два графика в нижней части рисунка характеризуют степень эллиптичности в соответствующем направлении. Проекция составлена по тому же принципу, что и для верхних двух рисунков. Белый цвет соответствует право циркулярно поляризованной волне, а черный цвет — лево циркулярно поляризованной волне. Легенда представлена в правой части рис. е. Параметры анизотропии для диаграмм направленности: (а)  $\chi_1^{(2)} = \chi_{\perp\perp\perp}^{(2)} \neq 0$ ,  $\chi_2^{(2)} = \chi_{\perp\parallel\parallel}^{(2)} = 0$ ,  $\chi_3^{(2)} = \chi_{\parallel\parallel\perp}^{(2)} = 0$ ; (б)  $\chi_1^{(2)} = 0$ ,  $\chi_2^{(2)} \neq 0$ ,  $\chi_3^{(2)} = 0$ ; (в)  $\chi_1^{(2)} = 0$ ,  $\chi_2^{(2)} = 0$ ,  $\chi_3^{(2)} \neq 0$ ; (г)  $\chi_{\perp\perp\perp}^{(2)} = 0$ ,  $\chi_{\perp\parallel\parallel}^{(2)} \neq 0$ ,  $\chi_{\parallel\parallel\perp}^{(2)} = 0$ ; (д)  $\chi_{\perp\perp\perp}^{(2)} = 0$ ,  $\chi_{\perp\parallel\parallel}^{(2)} = 0$ ,  $\chi_{\parallel\parallel\perp}^{(2)} \neq 0$ .



**Рис. 3.** Зависимость диаграмм направленности от параметров генерации. Обозначения аналогичны указанным в подписи рис. 2. Параметры, отличающиеся от параметров для случая, изображенного на рис. 2д: (а)  $k_{\omega}a = 2$ , (б)  $\sigma = 1$ , (в)  $\sigma = 0$ , (г)  $\sigma = -1$ .

Сужение и увеличение длины главных лепестков ведет к росту коэффициента направленного действия. Он вычисляется по формуле

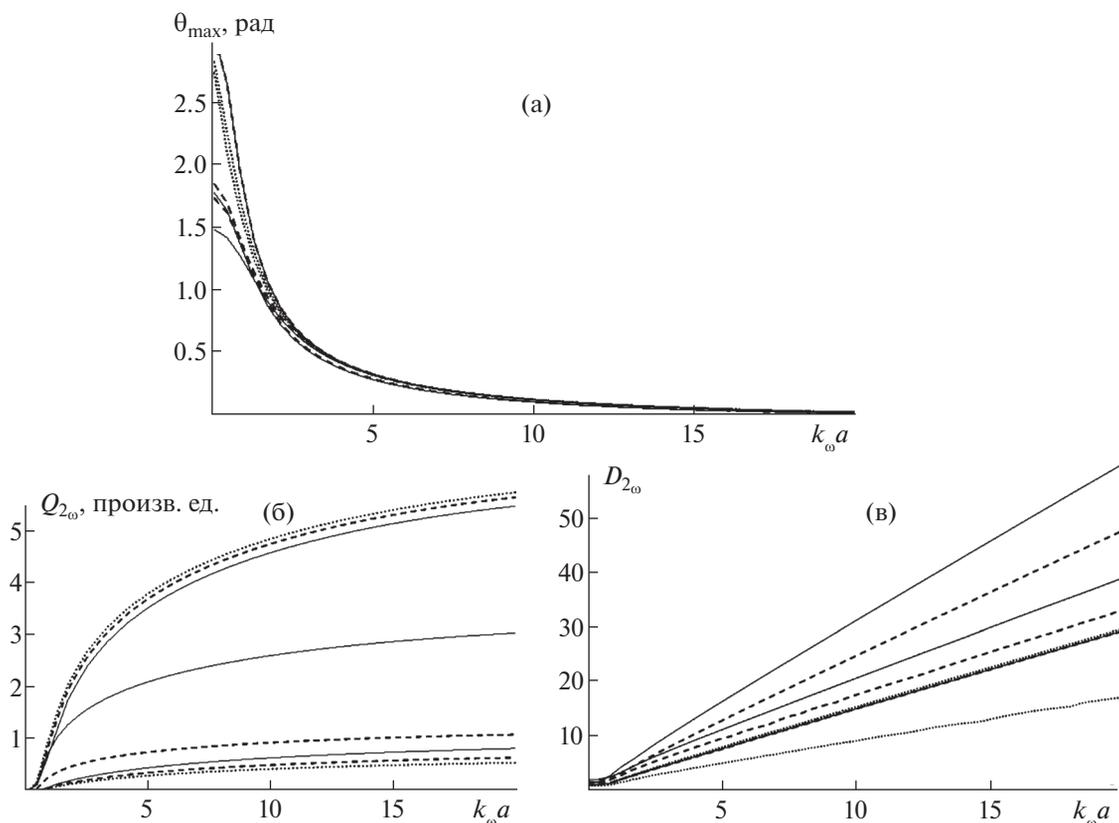
$$D_{2\omega} = \frac{4\pi S_{r,\max}^{(2\omega)}}{2\pi \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} S_r^{(2\omega)}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi} \quad (44)$$

Зависимость  $D_{2\omega}$  от радиуса сферического слоя имеет практически линейный вид. Значения коэффициента направленного действия имеют наибольшие значения для случая  $\chi_3^{(2)} \neq 0$  и наимень-

шие значения для  $\chi_2^{(2)} \neq 0$ . Причем в последнем случае эллиптичность никак не влияет на направленность излучения, а в остальных случаях ее увеличение приводит к падению направленности.

*Сравнение с работами других авторов*

Сравним наши результаты с результатами других авторов. В работах [2, 6] рассмотрен случай анизотропии, когда  $\chi_{\perp\perp}^{(2)} \neq 0$ , а остальные коэффициенты равны нулю. В [7] представлено решение для сферической частицы небольших размеров, покрытой нелинейным слоем, с учетом гене-



**Рис. 4.** Зависимость характеристик генерации от радиуса сферического слоя: (а) угол между главными лепестками, (б) поверхностная эффективность генерации второй гармоники, (в) коэффициент направленности излучения второй гармоники. На всех трех рисунках сплошная, штриховая и пунктирная линии соответствуют значениям эллиптичности  $\sigma = 0, 0.5$  и  $1.0$ . Значения параметров анизотропии при  $\sigma = 0, 0.5$ : (а)  $\chi_2^{(2)} \neq 0, \chi_1^{(2)} \neq 0, \chi_3^{(2)} \neq 0$  сверху вниз, (б)  $\chi_3^{(2)} \neq 0, \chi_2^{(2)} \neq 0, \chi_1^{(2)} \neq 0$  сверху вниз и (в)  $\chi_3^{(2)} \neq 0, \chi_1^{(2)} \neq 0, \chi_2^{(2)} \neq 0$  сверху вниз. Значения параметров анизотропии при  $\sigma = 1.0$ : (а)  $\chi_1^{(2)} \neq 0, \chi_3^{(2)} \neq 0$  сверху вниз, (б)  $\chi_3^{(2)} \neq 0, \chi_1^{(2)} \neq 0$  сверху вниз и (в)  $\chi_3^{(2)} \neq 0, \chi_1^{(2)} \neq 0$  сверху вниз.

рации в объеме. Частный случай нашего решения при  $qa \ll 1$  полностью совпадает с пространственным распределением поля второй гармоники в [2, 6], а также частично со слагаемыми, обусловленными генерацией от поверхности в [7] при совпадающих показателях преломления частицы и окружающей среды без дисперсии. Отличие в том, что в [7] отсутствует учет изменения фазы при распространении в толще сферической частицы и потерян один из ключевых коэффициентов  $1/(qa)$ , как уже ранее было замечено в [5]. В теоретической модели [4] присутствуют неточности, которые были исправлены авторами в одной из следующих работ [14], формулы в которой совпадают с нашими. Связь обозначений в статьях [4, 6, 7, 14] с обозначениями в нашей работе:

$$\begin{aligned} F_1(z)/z &= \frac{1}{5}(j_1(z) + j_3(z)), \\ F_2(z)/z &= -\frac{3}{10}j_1(z) + \frac{1}{5}j_3(z). \end{aligned} \quad (45)$$

В работе [9] рассмотрена генерация гармоники суммарной частоты в случае некирального слоя. Частный случай этих формул, описывающий генерацию второй гармоники (падающие волны распространяются в одном направлении и имеют одинаковую поляризацию), дает те же результаты, что и наше решение в отсутствие кирального коэффициента ( $\chi_4^{(2)} = 0$ ).

В [8] рассмотрена та же задача, что и в [9], но с учетом киральных элементов. Частный случай этого решения также совпадает с нашими результатами для некирального слоя. Однако имеется существенное отличие: у авторов [8] отсутствует коэффициент  $(-1)$  в векторе рассеяния  $\mathbf{q}$ , что приводит к расхождению в формуле для мощности генерируемой волны в случае, когда нелинейный слой имеет одновременно киральные и некиральные коэффициенты, не равные нулю.

В работе [13] решена задача о генерации гармоники суммарной частоты от поверхности тел произвольной формы и приведены формулы для слу-

чая сферического нелинейного слоя. Частный случай полученных авторами формул (падающие волны распространяются в одном направлении и имеют одинаковую поляризацию) совпадает с нашими формулами, за исключением множителя  $(-1)$  в векторе рассеяния  $\mathbf{q}$ . Все свойства тензора эффективной восприимчивости, приведенные в [13], также выполняются и для наших формул.

В работе [5] рассмотрена обобщенная модель Релея–Ганса–Дебая (с учетом дисперсии среды) для описания генерации излучения удвоенной частоты. Эксперимент, описанный там, показал, что данная модель лучше описывает данное явление, чем классическая модель Релея–Ганса–Дебая. Связь обозначений, использованных в работе [5] и в нашей работе:

$$\begin{aligned} F^{(1)}(z) &= -4\pi j_1(z), \\ F^{(3)}(z) &= 8\pi \left( \frac{3}{10} j_1(z) - \frac{1}{5} j_3(z) \right), \\ F_2(z) &= \frac{4\pi}{5} (j_1(z) + j_3(z)). \end{aligned} \quad (46)$$

При этом пространственное распределение поля второй гармоники в рамках обобщенной модели Релея–Ганса–Дебая [5] полностью совпадает с частным случаем нашего решения для линейной поляризации падающей волны.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на проведенном исследовании обобщенной модели Релея–Ганса–Дебая в применении к генерации второй гармоники от поверхности сферически симметричных частиц, можно отметить следующее. Основное влияние на характеристики генерации оказывают значения коэффициентов анизотропии. Причем индивидуальные свойства больше проявляются при малых размерах частиц. Увеличение размера ведет к выделению двух четко выраженных лепестков на диаграммах направленности, направленных в сторону волнового вектора падающей волны, что было отмечено в работах других авторов. При этом растет направленность излучения. Эффективность же генерации растет лишь до некоторого стационарного уровня.

Один из параметров, который ранее оставался без внимания — эллиптичность падающего излучения — также оказывает влияние на вид диаграммы направленности и на эффективность генерации. Особенно это проявляется для анизотропии  $\chi_2^{(2)} \neq 0$ . Причем если при падении линейно поляризованной волны на нелинейный слой генерируется линейно поляризованное излучение, то при падении эллиптически поляризованной волны генерируется уже эллиптически поляризованное излучение.

Все выражения для интегралов в работе проверены численным интегрированием. Подробный анализ позволил обнаружить новые закономерности генерации второй гармоники от поверхности сферических частиц. В частности, были выявлены комбинации параметров, при которых излучение имеет линейную поляризацию или отсутствует вовсе. Такие комбинации можно использовать для определения коэффициентов анизотропии одним из предложенных в работе способов. Аналогичный подход может быть использован для определения коэффициентов анизотропии при генерации гармоники суммарной частоты. Тогда количество варьируемых параметров становится значительно больше. Среди них появляются угол между волновыми векторами падающих волн, эллиптичность каждой из них и угол поворота большей полуоси эллипса поляризации к плоскости падения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang H., Yan E.C.Y., Borguet E., Eisenthal K.B. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 259. P. 15. doi 10.1016/0009-2614(96)00707-5
2. Yang N., Angerer W.E., Yodh A.G. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. № 10. P. 103902. doi 10.1103/PhysRevLett87.103902
3. Subir M., Liu J., Eisenthal K.B. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 40. P. 15809. doi 10.1021/jp8047168
4. Jen S.H., Dai H.L. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 46. P. 23000. doi 10.1021/jp0644762
5. Viarbitskaya S., Kapshai V.P., van der Meulen, Hansson T. // Phys. Rev. A. 2010. V. 81. № 5. P. 053850. doi 10.1103/PhysRevA.81.053850
6. Martorell J., Vilaseca R., Corbalan R. // Phys. Rev. A. 1997. V. 55. № 6. P. 4520. doi 10.1103/PhysRevA.55.4520
7. Dadap J.I., Shan J., Heinz T.F. // J. Opt. Soc. Am. B. 2004. V. 21. № 7. P. 1328. doi 10.1364/JOSAB.21.001328
8. de Beer A.G.F., Roke S. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 24. P. 245438. doi 10.1103/PhysRevB.75.245438
9. Roke S., Bonn M., Petukhov A.V. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. № 11. P. 115106. doi 10.1103/PhysRevB.70.115106
10. de Beer A.G.F., Roke S. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. № 15. P. 155420. doi 10.1103/PhysRevB.79.155420
11. Moad A.J., Simpson G.J. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 11. P. 3548. doi 10.1021/jp035362i
12. Liu J., Subir M., Nguyen K., Eisenthal K.B. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. № 48. P. 15263–15266. doi 10.1021/jp806690z
13. de Beer A.G.F., Roke S., Dadap J.I. // J. Opt. Soc. Am. B. 2011. V. 28. № 6. P. 1374–1384. doi 10.1103/PhysRevB.79.155420
14. Jen S.H., Dai H.L., Gonella G. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 10. P. 4302–4308. doi 10.1021/jp910144c