

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ГЕНЕРАЦИИ ОПТИЧЕСКОЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В КИРАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

*И. А. Колмычек, Е. А. Мамонов, Т. В. Мурзина**

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 19 апреля 2018 г.

Рассмотрены полученные в последнее время основные результаты экспериментального исследования оптического и нелинейного оптического отклика упорядоченных двумерных массивов планарных киральных наноструктур на основе металлов. Выполненные эксперименты показывают, что поляризационное состояние линейного и нелинейно-оптического отклика метаповерхности в значительной степени определяется киральностью отдельного нанозлемента и связанным с ней пространственным распределением интенсивности генерации оптической второй гармоники (ВГ). Это приводит к появлению эффектов циркулярного дихроизма в линейном и квадратичном оптическом отклике киральной метаповерхности. Экспериментально показана существенная роль анизотропии второй гармоники в появлении эффектов наведенной киральности, которая определяется пространственной симметрией массива нанозлементов. Основные свойства эффекта кругового дихроизма в квадратичном оптическом отклике подтверждаются численными расчетами и анализом симметрии структур.

DOI: 10.1134/S0044451018080217

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	429	метаматериалов различного дизайна ..	432
2. Оптическая активность в линейном отклике планарных киральных наноструктур	430	6. Генерация второй гармоники в массивах G-образных наноструктур	435
3. Основные аспекты генерации оптической второй гармоники в планарных киральных наноструктурах	431	6.1. Однопериодные структуры	436
4. Экспериментальные методики исследования нелинейно-оптического отклика планарных киральных наноструктур ..	432	6.2. Двухпериодные структуры	438
5. Нелинейно-оптические исследования металлических планарных киральных		6.2.1. Анизотропия параметров Стокса и вращение плоскости поляризации ВГ	438
		6.2.2. Циркулярный дихроизм второй гармоники ..	439
		7. Микроскопия второй гармоники	440
		8. Заключение	441
		Литература	442

1. ВВЕДЕНИЕ

Управление параметрами оптического излучения, такими как интенсивность, фаза и поляризация, является одной из основных проблем современной нанофотоники. Трехмерные (3D) киральные

структуры, т.е. структуры, среди элементов симметрии которых отсутствуют плоскости зеркальной симметрии [1], хорошо известны; примерами таких объектов являются сахара и аминокислоты. Наиболее выраженной особенностью киральных систем является их оптическая активность, которая проявляется как вращение плоскости поляризации в немагнитной среде. Разница в показателях прелом-

* E-mail: murzina@mail.ru

ления для левого и правого циркулярно поляризованного света позволяет контролировать плоскость поляризации светового пучка, проходящего через немагнитную киральную трехмерную среду, а разница в коэффициентах поглощения приводит к появлению эффекта циркулярного дихроизма [1–3]. Линейная и нелинейная оптика киральных молекул были всесторонне изучены в ряде работ [4, 5].

Современные технологии позволяют создавать различные типы планарных наноструктур или метаповерхностей, демонстрирующих яркие особенности оптического отклика и возможности по управлению параметрами взаимодействующего с ними оптического излучения [6–8]. Эти материалы могут быть образованы из двумерных периодических массивов наноструктур (метатомов) с элементарной ячейкой, размеры которой меньше или сопоставимы с длиной волны света. Особый интерес привлекают киральные метаповерхности. В этом случае понятие киральности подразумевает отсутствие зеркальной симметрии в плоскости структуры, а не в трехмерном пространстве [9]. В то же время, наличие подложки, на которой расположены метаатомы, приводит к эффективному снятию симметрии в направлении нормали к ней. Для двумерных объектов киральность возникает как из-за несимметричной формы единичного метаэлемента [10–12], так и из-за асимметричного расположения элементов в массиве [13–15]. Было показано, что оптический отклик металлических наноструктур можно описать в модели газа свободных электронов, осцилляции которых, индуцированные электромагнитным полем падающего излучения, известны как локальные поверхностные плазмоны [16]. Их отличительным свойством является способность концентрировать электромагнитное поле вблизи поверхности наноструктур, образуя так называемые горячие точки (hotspots). В зависимости от формы наноструктуры и геометрии взаимодействия эти горячие точки формируются в разных частях плоских наноструктур [17], модифицируя их оптические свойства. Таким образом, геометрическая форма, материал наноструктуры, а также состояние поляризации падающего поля играют ключевую роль в формировании линейного и нелинейного оптического отклика металлических наночастиц [18].

Стабильно высокий интерес к киральным наноструктурам обусловлен возможностью усиления в них эффектов оптической активности, формирования отрицательного показателя преломления [19], резонансного поглощения в заданном спектральном диапазоне [20, 21], что определяет перспективность

таких структур для применений в различных фотонных устройствах. С точки зрения нанороботехники, интерес к киральным наноструктурам обусловлен возможностями изготовления на их основе киральных нанопрелелеров, использования эффектов оптической активности для контроля управления наномашинами, а также для детектирования киральных молекул и их синтеза. Киральность планарных структур проявляется в появлении поворота плоскости поляризации, эллиптичности или кругового дихроизма в линейном и нелинейно-оптическом отклике структуры. Следует отметить, что по причинам, которые будут рассмотрены ниже, киральные оптические эффекты зачастую более выражены в нелинейно-оптическом отклике по сравнению с линейным.

Существует ряд обзоров, посвященных оптическим и нелинейно-оптическим свойствам киральных наноматериалов различного дизайна [22–24], в которых рассматривается влияние киральности на интенсивность квадратичного нелинейного оптического отклика. В то же время, сравнительный анализ исследований поляризационного состояния излучения первой и второй гармоник, определяющего кироптические свойства таких структур, до настоящего времени выполнен не был. В данной статье мы анализируем современное состояние экспериментальных исследований в области генерации оптической второй гармоники, в том числе с разрешением по поляризации, в массивах металлических планарных киральных наноструктур. Поскольку большинство таких экспериментов были посвящены массивам G-образных наноэлементов, этот тип структур играет ключевую роль в обзоре.

2. ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ЛИНЕЙНОМ ОТКЛИКЕ ПЛАНАРНЫХ КИРАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР

Линейные оптические эффекты в планарных киральных наноструктурах изучены достаточно подробно [25]. Одна из первых работ в этой области была выполнена для массивов трехслойных Ti–Au–Ti гаммадионов [26], в ней изучались спектральные зависимости угла поворота плоскости поляризации и модуляции эллиптичности отраженного света. Было продемонстрировано, что вблизи плазмонных резонансов таких структур наблюдается значительное усиление кироптического отклика, при этом циркулярный дихроизм возрастает в десять раз вблизи магнитного дипольного плазмонного резонанса, достигая 6%, что является очень сильным эффектом с учетом уникально

малой толщины оптически активного метаслоя [27]. Другой способ увеличения кироптических эффектов основан на интерференции излучения разных источников, приводящей к появлению вблизи плазмонных резонансов спектральных особенностей вида резонансов Фано. В этом случае усиление киральных эффектов достигается за счет так называемого внутреннего гомодинного эффекта. Это было продемонстрировано, например, для планарных массивов гептамеров, развернутых на различные углы по отношению друг к другу, для которых величина циркулярного дихроизма (circular dichroism, CD) достигала максимального значения 30%. В то же время, вдали от резонанса значение CD было близким к нулю [28]. Таким образом, была показана определяющая роль собственных резонансов наноструктур в усилении оптической активности киральных метаповерхностей. Здесь можно провести аналогию с усилением магнитооптических эффектов в плазмонных магнитных наноструктурах.

Были предложены различные конструкции киральных метаповерхностей, образованные наноэлементами в форме так называемых разорванных круговых (split-ring) резонаторов [10], металлических наноструктур, состоящих из элементов в форме плоской спирали (G-структур) [29], гаммадионов, сформированных на основе многослойных металлодиэлектрических пленок [30], киральных наноструктур на основе магнитных материалов [31] и др. Эти типы структур отвечают необходимому требованию отсутствия плоскостей симметрии, перпендикулярных плоскости подложки, определяющему эффекты киральности, тогда как «эффективный» третий размер в случае нанометровых структур вводится путем нарушения симметрии вдоль нормали к метаповерхности из-за наличия подложки. Было также обнаружено, что так называемая наведенная киральность (extrinsic chirality) может быть введена для некиральных 2D-наноструктур без центра инверсии [32]. В этом случае такие признаки киральности, как поворот плоскости поляризации и циркулярный дихроизм в отсутствие намагниченности могут возникать из-за тензорного характера материальных характеристик таких сред [33].

3. ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ ГЕНЕРАЦИИ ОПТИЧЕСКОЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ПЛАНАРНЫХ КИРАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

Мотивация использования метода генерации второй гармоники для исследования эффектов

киральности в оптическом отклике наноструктур обусловлена несколькими факторами.

Во-первых, хорошо известно, что для centrosymmetric материалов, к которым относится большое число металлов, кубических полупроводников и неполярных диэлектриков, процесс генерации второй гармоники (ВГ) в электродипольном приближении запрещен в силу симметричных соображений [34]. В то же время инверсионная симметрия нарушается на поверхностях и границах раздела сред, что делает метод генерации ВГ чувствительным инструментом изучения поверхностей и наноструктур.

Во-вторых, оптический отклик металлических наноструктур в большой степени определяется специфическим распределением в них локального электрического поля, $\mathbf{E}_{local}^{\omega}$, индуцированного полем электромагнитной волны \mathbf{E}^{ω} , что может быть описано так называемым фактором локального оптического поля $L(\omega)$: $\mathbf{E}_{local}^{\omega} = L(\omega)\mathbf{E}^{\omega}$ [35]. Интенсивность ВГ в наиболее простом электродипольном приближении может быть представлена в виде:

$$I_{2\omega} \propto (\chi_{eff}(E_{local}^{\omega})^2)^2 \propto (L(\omega))^4 (\chi_{eff})^2 (L(2\omega))^2 I_0^2,$$

где I_0 — интенсивность излучения накачки. Из этого выражения следует, что интенсивность ВГ должна усиливаться при возрастании фактора $L(\omega)$ в области резонансов, например, плазмонного, или за счет эффекта формы (так называемый эффект громоотвода) [36–38]. Аналогичное усиление генерации ВГ было продемонстрировано для ряда структур, в том числе при возбуждении магнитных дипольных и квадрупольных резонансов [39, 40].

В-третьих, в соответствии с принципом Неймана, симметрия тензора, описывающего материальные свойства среды, определяется ее кристаллографической симметрией. Именно поэтому киральные поверхности, даже изотропные, обладают дополнительными компонентами тензоров нелинейной восприимчивости, которые обращаются в нуль в акиральных средах аналогичной кристаллографической симметрии [41]. Знак этих компонент различен для структур разной киральности, что приводит к проявлению оптической активности в нелинейном оптическом отклике и позволяет различать энантимеры с использованием метода генерации ВГ [42, 43]. Подробный анализ тензоров квадратичной восприимчивости в различных средах приведен, например, в работе [44].

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ПЛАНАРНЫХ КИРАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР

В экспериментах по генерации второй гармоники на киральных метаповерхностях в качестве источника излучения накачки в большинстве экспериментов использовался импульсный фемтосекундный лазер на титанате сапфира, поляризация излучения которого (линейная или циркулярная) контролировалась с помощью компенсатора Бабине–Солейля и/или соответствующими волновыми пластинками, а сигнал второй гармоники спектрально выделялся фильтрами и детектировался фотоэлектронным умножителем. По аналогии с линейной оптикой, киральные эффекты в квадратичном отклике проявляются в циркулярном дихроизме второй гармоники (SHG-CD), который определяется как отношение разности интенсивностей второй гармоники при возбуждении структуры излучением накачки различных циркулярных поляризаций к сумме этих интенсивностей:

$$\text{SHG-CD} = \frac{I^{\text{right}} - I^{\text{left}}}{I^{\text{right}} + I^{\text{left}}}, \quad (1)$$

где I^{right} и I^{left} — интенсивности второй гармоники (ВГ), измеренные при зондировании правым и левым циркулярно поляризованным излучением накачки.

Микроскопия ВГ позволяет детектировать нелинейный отклик отдельных нанозаэментов субмикронного размера и даже их частей. Пространственное разрешение нелинейно-оптической установки может составлять около 0.5 мкм. Аналогичная методика микроскопии положена в основу коммерческих мультифотонных микроскопов. Основные принципы работы такого метода построения изображений изложены, например, в работе [45]. Лазерное излучение проходит через набор фильтров и оптических элементов для формирования требуемой поляризации зондирующего пучка, проходит через дихроичное зеркало и с помощью объектива фокусируется на поверхность образца в область субмикронного диаметра. Излучение ВГ, отраженное или прошедшее через образец, с помощью необходимых оптических элементов делится на два пучка с ортогональными поляризациями, интенсивность каждого из которых измеряется фотоэлектронным умножителем, работающим в режиме счета фотонов. Такая система позволяет измерить инструментальные мат-

рицы Мюллера и определить состояние поляризации нелинейного сигнала [46].

5. НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАНАРНЫХ КИРАЛЬНЫХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО ДИЗАЙНА

Киральные эффекты в нелинейно-оптическом отклике могут проявиться как поворот плоскости поляризации ВГ [47] и/или как циркулярный дихроизм [48]. Теоретический анализ оптического и нелинейно-оптического отклика киральных наноструктур чаще всего проводится с использованием численного моделирования, методом конечных разностей во временной области (FDTD), а также описанием квадратичного отклика в рамках модели нелинейности газа свободных электронов в металлах [49–53]. Для описания симметрии и эффективности нелинейного преобразования использовались два основных подхода, основанных на расчете локального распределения поля внутри структуры и анализе симметрии массива наноструктур [54–57]. Экспериментально киральность в нелинейно-оптическом отклике планарных металлических наноструктур впервые наблюдалась в массивах L-образных золотых нанозаэментов с характерными линейными размерами около 250 нм [58]. Небольшое различие длин сторон L-элементов приводило к отсутствию плоскостей зеркальной симметрии у структуры и массива нанозаэментов, т. е. к киральности. Позднее более детальное сравнительное исследование эффектов киральности было проведено для трех массивов L-образных нанозаэментов различной симметрии, представленных на рис. 1а: 1) акиральных (симметричных) L-образных элементов в акиральном (симметричном) расположении (s1); 2) киральных элементов в акиральном расположении (s2) и 3) акиральных частиц в киральном расположении (s3) [59].

Оказалось, что киральные эффекты в линейном оптическом отклике пренебрежимо малы по сравнению с аналогичными эффектами в квадратичном отклике. Соответствующие результаты представлены на рис. 1б; на графике по оси абсцисс отложен угол поворота четвертьволновой пластинки, через которую проходит зондирующее излучение; положения пластинки $\lambda/4$, соответствующие левой и правой циркулярным поляризациям излучения накачки, указаны в виде окружностей со стрелками. Видно, что все три типа массивов L-образных нанозаэ-

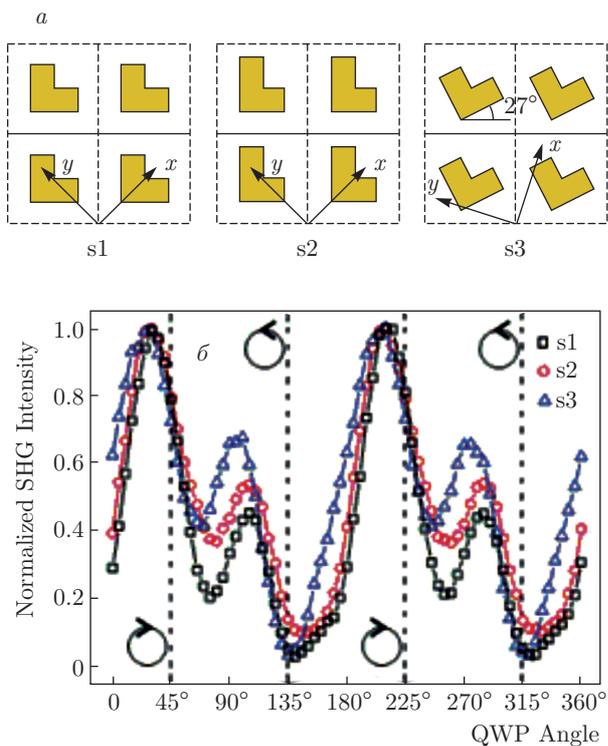


Рис. 1. а) Дизайны изучаемых структур [59]: s1 — акиральный массив акиральных элементов; s2 — акиральный массив киральных элементов; s3 — киральный массив акиральных элементов. б) Результаты экспериментов по генерации ВГ. Линии проведены «на глаз». Циркулярные поляризации излучения накачки отмечены вертикальными пунктирными линиями. Перепечатано из работы [59] с разрешения Optical Society of America

ментов демонстрируют похожие зависимости. Наибольший эффект циркулярного дихроизма SHG-CD, вычисленного по формуле (1), составляет около 90 % и наблюдается в структуре s3, для образцов s1 и s2 величина циркулярного дихроизма ВГ достигает соответственно 88 % и 70 %. Как указано в работе [59], различия в величине циркулярного дихроизма структур s1-s3 обусловлены как различной геометрией наноэлементов массива, так и наличием «дефектов» их структуры. В работе было высказано намерение продолжить исследования влияния размеров метаатомов и их расположения в массиве на величину киральных эффектов в квадратичном оптическом отклике.

Аналогичные эксперименты были проведены в массивах Т-образных элементов (нанодимерах), у которых имеется зазор между горизонтальной и вертикальной частями димера [60]. Вследствие особенностей изготовления образца части димера не строго перпендикулярны, что нарушает зеркальную

симметрию его структуры и существенно влияет на процесс генерации ВГ при циркулярно поляризованном излучении накачки. Обнаружено, что в таких структурах величина SHG-CD зависит от размера зазора, что подтверждается расчетами распределения локального электрического поля для левой и правой циркулярной поляризации зондирующего излучения.

Киральные планарные метаматериалы другого дизайна, такие как трискелионы (trisceli) и гамма-ионы [61], пилообразные структуры [62], также демонстрируют циркулярный дихроизм в отклике второй гармоники, в то время как в линейном отклике аналогичный эффект пренебрежимо мал. Большие значения SHG-CD для таких сред указывают на высокую чувствительность метода генерации ВГ к свойствам наноструктур, что инициировало обсуждение возможных применений нелинейно-оптических эффектов в голографии [63] и биосенсорике [64].

Известно, что отклик ВГ от металлических наноструктур в значительной степени определяется возбуждением в них локальных поверхностных плазмонов [65,66]. При этом реализуется специфическое распределение локального поля в структуре, в результате которого формируются области образца, в которых генерация ВГ происходит наиболее эффективно, так называемые горячие точки (hotspots), которые можно наблюдать методом микроскопии ВГ. Сопоставление параметров эффекта циркулярного дихроизма ВГ, наблюдаемого в дальнем поле от массива киральных элементов, и от отдельного метаатома, позволяет выявить влияние симметрии расположения элементов в массиве на оптический отклик массива. Такого рода исследование было выполнено для киральных двухслойных золотых (twisted-cross) нанодимеров, в которых верхний слой наноэлемента отделен от нижнего диэлектрической прослойкой и повернут относительно него на небольшой угол по или против часовой стрелки в разных образцах — энантиомерах [67]. Структуры возбуждались излучением накачки с левой и правой циркулярной поляризацией, при этом было показано, что эффективность генерации ВГ в нанодимере различна, т. е. наблюдался эффект кругового дихроизма ВГ.

Аналогичные исследования были проведены для асимметричных массивов треугольных золотых нанопризм [68] (рис. 2а). В зависимости от симметрии расположения нанопризм в массиве наблюдалось различное пространственное распределение интенсивности ВГ для левой и правой циркулярной поля-

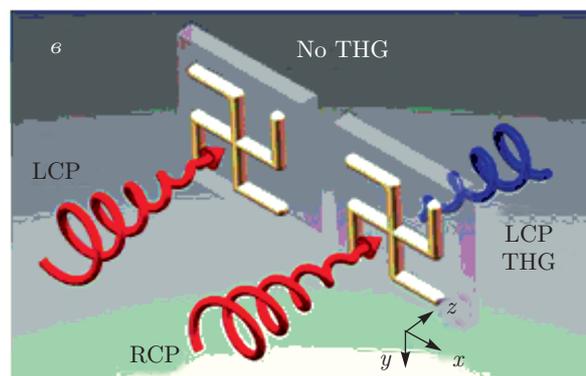
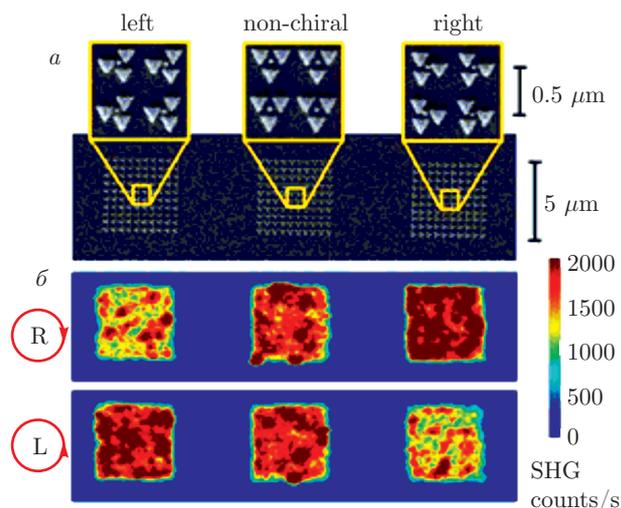


Рис. 2. *а*) СЭМ-изображения трех массивов, состоящих из левых энантимеров (слева), некиральных референсных структур (в центре) и правых энантимеров (справа); *б*) результаты микроскопии ВГ, полученные при зондировании структур правым (верхняя панель) и левым (нижняя панель) циркулярно поляризованным излучением. Перепечатано из работы [68] с разрешения American Chemical Society. *в*) Схема нелинейно-оптического дихроизма гаммадионов [61]. Перепечатано из работы [61] с разрешения издательства John Wiley and Sons

ризации излучения накачки, приводящее к эффекту циркулярного дихроизма ВГ, причем знак SHG-CD зависит от структуры энантимера (рис. 2б). Для двумерных массивов L-образных наночастиц субволнового размера было показано [69], что взаимное расположение наноэлементов в массиве приводит к различию анизотропии и интенсивности квадратичного отклика структуры. Эти результаты были объяснены интерференцией откликов от наноструктур в форме буквы L, а также специфическим распределением локального поля внутри таких наноэлементов. Таким образом, была показана возможность контроля нелинейно-оптического отклика метаповерхности путем изменения взаимного расположения наноструктур в 2D-массиве.

Перспективным направлением для усиления генерации ВГ на метаповерхностях является объединение в одном метаатоме «активных» нецентросимметричных (где разрешена генерация ВГ) и «пассивных» центросимметричных (ВГ запрещена) структур. Эффективность этого подхода была продемонстрирована в работе [70] для массивов L-образных наноструктур с расположенными вблизи них дополнительными «нанобрусками». Структуры были исследованы при нормальном падении излучения накачки, когда генерация ВГ на поверхности структур в дипольном приближении запрещена. Было обнаружено, что общая интенсивность квадратичного отклика для таких структур увеличивает-

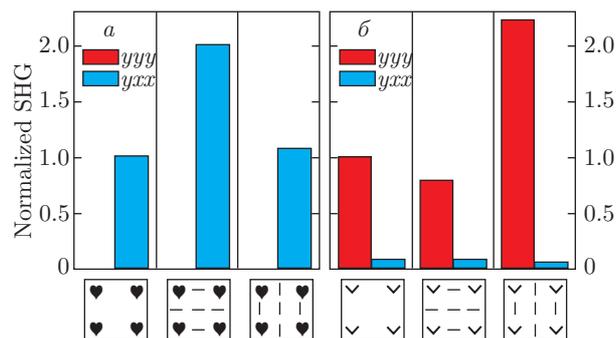


Рис. 3. Интенсивность генерации ВГ в массивах L-образных наноструктур и смешанных массивах L-образных структур и нанобрусков. Перепечатано из работы [70] с разрешения American Physical Society

ся в два раза по сравнению с образцами без нанобрусков, что является многообещающим результатом, особенно принимая во внимание, что геометрия массива и эксперимента не были оптимизированы для достижения максимального нелинейного отклика. На рис. 3 показаны диаграммы интенсивности ВГ для массивов L-образных наноструктур и структур, дополненных нанобрусками, ориентированными различным образом по отношению к L-элементу. Видно, что коэффициент усиления интенсивности ВГ зависит от ориентации нанобрусков по отношению к L-элементу и от его размера. По мнению авторов работы, этот эксперимент доказывает,

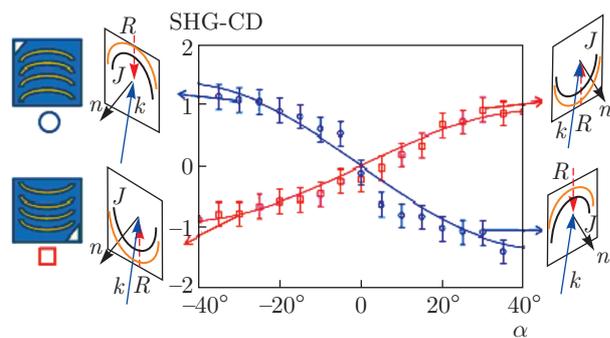


Рис. 4. Зависимость SHG-CD в золотых нанопроводах от угла падения зондирующего излучения. Перепечатано из работы [71] с разрешения American Physical Society

что увеличение интенсивности ВГ определяется возбуждением плазмонов в металлических наноструктурах и связанной с ними модификацией локального поля. Более того, он открывает возможности для дальнейшей оптимизации дизайна наноструктур, в которых может достигаться гигантский отклик ВГ.

Описание эффектов киральности в нелинейном отклике наноструктур будет неполным без учета эффекта циркулярного дихроизма ВГ для акиральных наноструктур, возникающего из-за так называемой наведенной киральности (extrinsic chirality) [33]. Для таких структур может быть введен единичный вектор \mathbf{R} , направленный вдоль оси зеркальной симметрии. Наблюдение оптических эффектов, связанных с наведенной киральностью, требует ненулевого угла падения фундаментального излучения, так что векторы \mathbf{R} , \mathbf{k} (волновой вектор излучения накачки) и \mathbf{n} (нормаль к поверхности структуры) образуют левую или правую тройку векторов. Наведенная киральность (EXCH) может быть введена как [71]: $EXCH = \mathbf{R} \cdot [\mathbf{k} \times \mathbf{n}]$, где знак EXCH зависит от взаимной ориентации тройки векторов. Следует также отметить, что эффекты наведенной киральности проявляются как в линейном, так и в нелинейном оптическом отклике.

Циркулярный дихроизм ВГ, обусловленный наведенной киральностью, изучался, например, в золотых изогнутых нанопроводах [71, 72], где получена зависимость SHG-CD от угла падения излучения накачки. Было показано, что значения SHG-CD достигают 40% для угла падения 40°, имеют разные знаки и одинаковые абсолютные значения для углов падения α и $-\alpha$ (рис. 4). Изменение знака угла падения эквивалентно азимутальному вращению образца на 180°, поэтому усреднение SHG-CD по противоположным углам падения или азимутальным положениям дает нулевое значение эффекта. Этот факт

отличает эффекты, связанные с наведенной киральностью, от наблюдаемых в киральных структурах.

Круговой дихроизм при генерации третьей оптической гармоники (THG-CD) в плоских метаповерхностях был впервые исследован в массивах элементов трискелионов и гаммадионов с осью симметрии третьего и четвертого порядков и периодом около 500 нм [61]. Экспериментально наблюдались гигантские значения SHG-CD и THG-CD (до 79%), в то время как в линейном отклике оптическая активность в исследуемом спектральном диапазоне оказалась пренебрежимо малой. Для массивов гаммадионов была продемонстрирована большая эффективность генерации третьей гармоники с правой циркулярной поляризацией при возбуждении излучением накачки с левой циркулярной поляризацией, либо для противоположной комбинации поляризаций (рис. 2б).

6. ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В МАССИВАХ G-ОБРАЗНЫХ НАНОСТРУКТУР

Структуры, представляющие собой планарные массивы G-образных элементов, были изучены методами нелинейной оптики. Дизайн G-наночастиц был выбран как наиболее близкий к (плоской) спирали, ассоциирующей с киральностью. Структура метаатомов асимметрична, поэтому все компоненты восприимчивости второго порядка отличны от нуля. Образцы состоят из плоских периодических массивов G-образных золотых наноструктур или их зеркальных (mirror-G) отображений, изготовленных на поверхности стеклянной или кремниевой подложки методом электронно-лучевой литографии [56]. Толщина слоя золота составляет 30 нм, ширина полосок наночастицы 200 нм. Размер одной структуры 1 мкм, расстояние между структурами 200 нм или 400 нм (рис. 5а). Для выявления роли симметрии упаковки наночастиц в массиве были изготовлены два типа структур. Элементарная ячейка первого из них, упоминаемого ниже как однопериодные структуры, состоит из одного G-образного наночастицы (рис. 5б). Вторым вариантом образцов — двухпериодная структура, каждая элементарная ячейка которой образована четырьмя G-элементами, повернутыми на 90° друг относительно друга (рис. 5в). Важно, что симметрия этих двух видов структур различна, поскольку двухпериодные массивы имеют симметрию четвертого

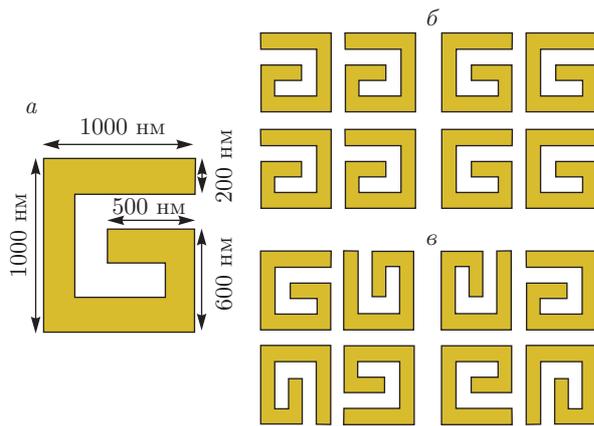


Рис. 5. Схематичный вид образцов: *a* — размеры G-образного элемента, *б* — однопериодный массив, *в* — двухпериодный массив

порядка, а однопериодные асимметричны. Это позволяет выделить влияние взаимного расположения киральных элементов на величину циркулярного дихроизма второй гармоники от всего массива.

Изучение генерации ВГ в таких структурах проводилось с использованием экспериментальной установки на основе фемтосекундного титан-сапфирового лазера. Пучок накачки фокусировался на образец в пятно диаметром 40–50 мкм, так что участвовало в процессе генерации ВГ более тысячи G-образных элементов. При исследовании микроскопии квадратичного отклика массивов G-структур проводилось картирование отклика на частоте ВГ в пределах отдельной G-структуры.

6.1. Однопериодные структуры

Генерация второй оптической гармоники в однопериодных массивах наноструктур в форме буквы G, расположенных на кремниевой подложке, была исследована в геометрии на пропускание. Для анализа состояния поляризации квадратичного отклика была изучена зависимость параметров Стокса излучения ВГ от азимутального положения образцов. Параметры Стокса вводятся следующим образом: S_0 — полная интенсивность излучения ВГ, $S_1 = I_p - I_s$, $S_2 = I_{45^\circ} - I_{135^\circ}$, $S_3 = I_{right} - I_{left}$ [73], где нижние индексы обозначают соответствующую поляризацию излучения ВГ. На рис. 6 показана зависимость интенсивности излучения ВГ от азимутального угла поворота образца (ψ), измеренная для различных комбинаций поляризации излучения накачки и ВГ [74].

Было обнаружено, что азимутальные зависимости параметров Стокса излучения ВГ анизотроп-

ны и соответствуют симметрии массива элементов в форме буквы G. В случае *p*-поляризованного излучения накачки и ВГ азимутальная зависимость интенсивности излучения ВГ имеет четыре максимума, самый большой из которых соответствует азимутальному положению $\psi = 290^\circ$ (рис. 6а). Для других комбинаций линейных поляризаций излучения накачки и ВГ азимутальные зависимости интенсивности ВГ также демонстрируют четыре максимума, причем зависимости для *p*- и *s*-поляризованного излучения ВГ смещены друг относительно друга на угол 45° , что типично для генерации ВГ в анизотропных структурах.

Следует отметить, что в случае однопериодных массивов наноструктур в форме буквы G азимутальные зависимости интенсивности излучения ВГ не являются симметричными, по крайней мере, отсутствует симметрия при повороте образца на угол 180° . Таким образом, в данном случае анизотропия отдельного G-наноэлемента является определяющей для формирования анизотропии генерации ВГ по сравнению с взаимной ориентацией наноструктур в массиве. Анализ азимутальных зависимостей интенсивности ВГ подтверждает, что все компоненты тензора квадратичной восприимчивости $\hat{\chi}^{(2)}$ являются ненулевыми в данном случае.

Также было отмечено, что практически все азимутальные зависимости интенсивности ВГ содержат изотропный (т. е. не зависящий от азимутального угла ψ) вклад. В случае *s*-поляризованного излучения ВГ это является признаком наличия некогерентного и диффузно рассеянного излучения ВГ [75]. Этот факт был подтвержден измерениями индикатрисы рассеяния излучения ВГ, т. е. зависимости $I_{2\omega}$ от полярного угла рассеяния, соответствующий график показан на вставке на рис. 6б. Узкий пик интенсивности ВГ наблюдается при угле рассеяния $\theta = 90^\circ$, соответствующем генерации зеркальной, когерентной ВГ, тогда как широкий слабоинтенсивный пик интенсивности ВГ соответствует некогерентной ВГ. Угловая ширина максимума индикатрисы ВГ составляет около 5° , что соответствует угловой апертуре системы детектирования. Таким образом, в отклике второй гармоники от массивов наночастиц наблюдаются как когерентная, так и некогерентная составляющие ВГ. Азимутальные зависимости когерентной и некогерентной составляющих ВГ, рассчитанные из параметров Стокса соответственно как $I_{coh} = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}$ и $I_{incoh} = S_0 - I_{coh}$ [73], представлены на рис. 6в,г и показывают, что I_{coh} и I_{incoh} сопоставимы по величине.

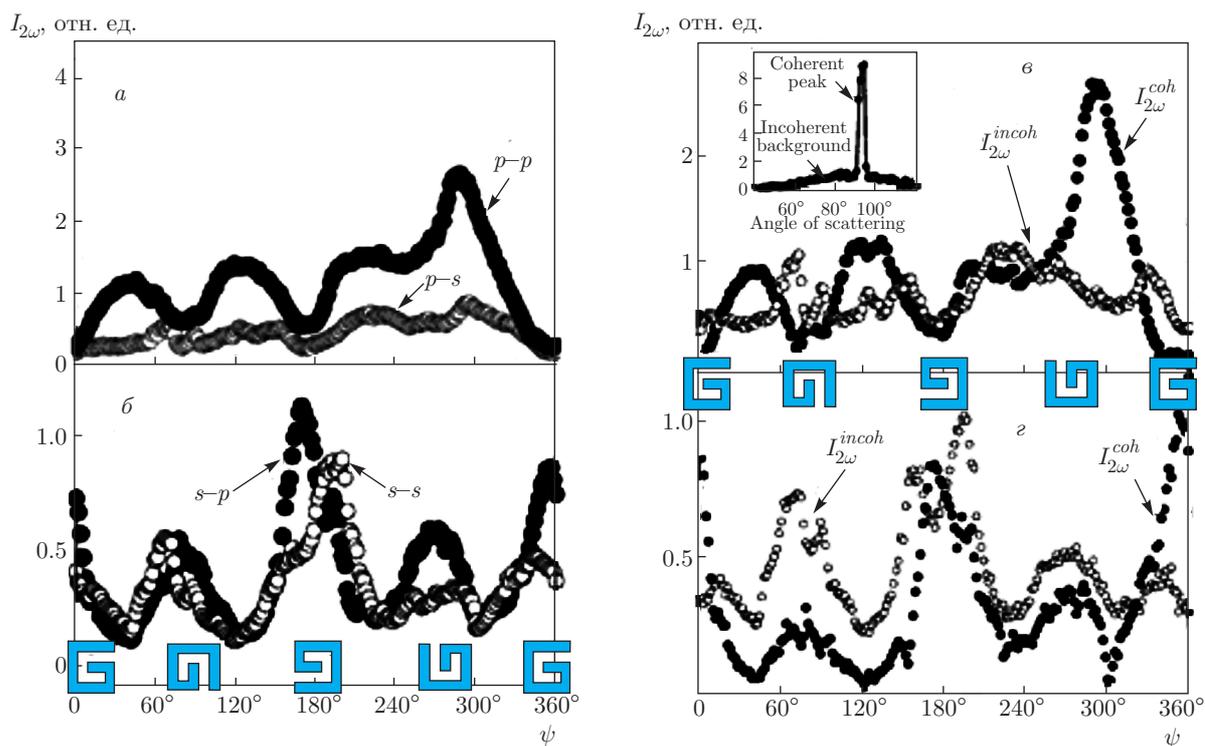


Рис. 6. *a, б*) Анизотропия генерации ВГ для *p-p*-, *p-s*-, *s-p*- и *s-s*-комбинаций поляризаций излучения накачки и ВГ, соответственно. *в, г*) Азимутальные зависимости интенсивностей когерентной (темные точки) и некогерентной (светлые точки) второй гармоники при возбуждении соответственно *p*-поляризованным и *s*-поляризованным излучением накачки. Вставка: индикатриса второй гармоники, измеренная для азимутального положения $\psi = 0$ и *p-p*-комбинации поляризаций. Азимутальные положения G-образных элементов при $\psi = 0, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ, 360^\circ$ показаны под экспериментальными данными; плоскость падения соответствует $\psi = 0$. Перепечатано из работы [74] с разрешения Optical Society of America

Было высказано предположение, что причиной наблюдавшейся азимутальной зависимости интенсивности ВГ является анизотропия факторов локального поля. Это подтверждается численными расчетами распределения локальных полей в структуре как на частоте излучения накачки, так и на частоте ВГ. Расчет был выполнен с использованием коммерческого пакета FDTD Solutions (Lumerical Solutions, Inc., Canada). Из расчетов следует, что на масштабах отдельной G-структуры имеет место сильная локализация электромагнитного поля на частоте излучения накачки, причем расположение горячих точек (hotspots) и средняя величина усиления локального поля зависят от ориентации структуры относительно плоскости падения. В случае, когда длина волны составляет 400 нм, т. е. на частоте ВГ, локальное электрическое поле существенно более однородно, что может быть объяснено низкой эффективностью возбуждения плазмонных мод из-за их высокого порядка и большого коэффициента поглощения структуры [64].

Амплитуды локального поля были усреднены по области расчета для ориентаций образца, соответствующих максимуму и минимуму интенсивности когерентного *p*-поляризованного излучения ВГ (т. е. для углов $\psi = 180^\circ$ и 290° , рис. 6). Экспериментально измеренное отношение интенсивностей ВГ для этих двух углов составляет $I_{290^\circ}/I_{180^\circ} \approx 4.5$ и находится в хорошем соответствии с численно рассчитанным отношением усредненных факторов локального поля $(L_{\omega,290^\circ}/L_{\omega,180^\circ})^4 \approx 5$. Таким образом, с помощью численного моделирования пространственного распределения электромагнитных полей на частотах излучения накачки и ВГ было показано, что наблюдаемые эффекты можно объяснить анизотропией усредненных по структуре факторов локального поля на частоте излучения накачки.

Анализ состояния поляризации излучения ВГ от массива наноструктур в форме буквы G показал, что эффективность генерации право- и левациркулярно поляризованного излучения ВГ различна и зависит от азимутального положения и направ-

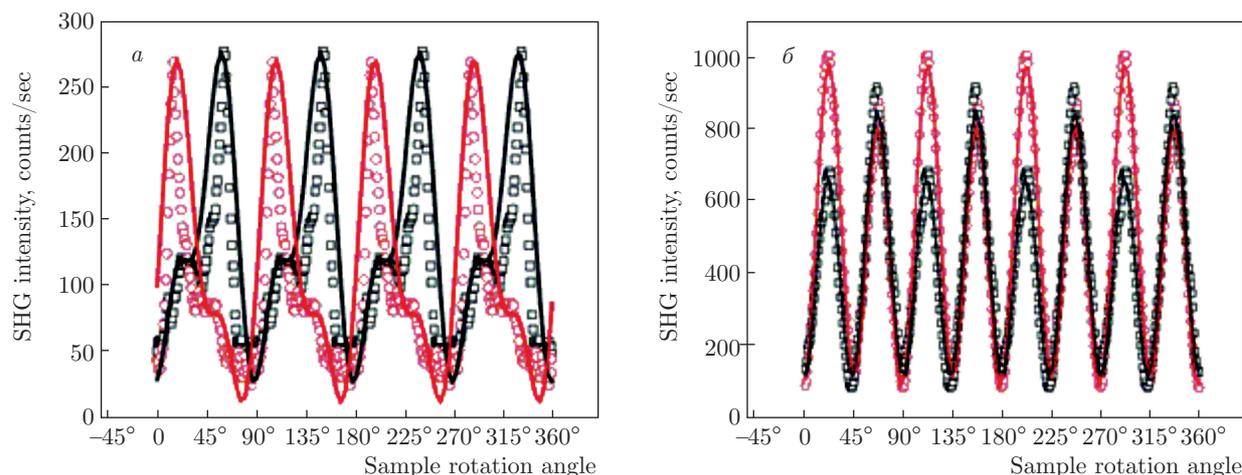


Рис. 7. Интенсивность ВГ как функция азимутального угла поворота двухпериодных G- и зеркальных G-образных структур: *a* — поляризатор был ориентирован вдоль горизонтального направления, в то время как анализатор выделял вертикальную поляризацию ВГ; *b* — как поляризатор, так и анализатор были установлены вдоль вертикального направления. Перепечатано из работы [57] с разрешения American Physical Society

ления «закручивания» структуры [76]. Данный эффект может рассматриваться как обратный эффект циркулярного дихроизма ВГ. В то же время, усреднение по всем азимутальным положениям образца дает приблизительно равные интенсивности право- и лево-циркулярно поляризованного излучения ВГ. Это показывает, что для нелинейно-оптического отклика однопериодных структур анизотропия одного элемента более важна, чем его киральность.

6.2. Двухпериодные структуры

Двухпериодные массивы наноструктур в форме буквы G были изучены для определения роли киральности в формировании квадратичного нелинейно-оптического отклика. Такая конфигурация структур имеет более высокую симметрию и в электродипольном приближении соответствует изотропной киральной поверхности, т. е. симметричной упаковке киральных наноэлементов.

6.2.1. Анизотропия параметров Стокса и вращение плоскости поляризации ВГ

Для экспериментов были выбраны образцы на кремниевой подложке с расстоянием между элементами 200 нм. Эти образцы были впервые изучены в работе [77] и позднее в работе [57]. Азимутальные зависимости интенсивности отраженной ВГ были измерены в *p-s*-, *s-s*-комбинациях поляризации излучения накачки и ВГ при наклонном падении зондирующего излучения. Следует отметить, что гене-

рация *s*-поляризованного излучения ВГ запрещена в электродипольном приближении для изотропной поверхности, поэтому наблюдаемое излучение ВГ соответствует электроквадрольному и магнитодипольному вкладам. Симметрия четвертого порядка наблюдалась в этих зависимостях для обоих энантиомеров [57] (рис. 7), которые являются зеркальными отражениями друг друга. Это было первой экспериментальной демонстрацией возможности различить направление «закрученности» плоских киральных объектов с помощью линейно поляризованного света. Также это было первой демонстрацией нелинейного кироптического эффекта, основанного не на электродипольных вкладах.

В работе [78] была исследована азимутальная анизотропия параметров Стокса отраженного излучения ВГ в двухпериодных массивах G-структур. Было показано, что эти зависимости демонстрируют симметрию четвертого порядка. В отличие от однопериодных образцов, эффективность генерации право- и лево-циркулярно поляризованного излучения ВГ, т. е. знак параметра Стокса $S_3 = I_{right} - I_{left}$, не зависит от азимутального угла и различна для двух энантиомеров. Усредненные по всем азимутальным положениям значения интенсивности ВГ различны для двух зеркальных структур: $\langle I_{right} \rangle = 50 \pm 3$ отн. ед. и $\langle I_{left} \rangle = 33 \pm 2$ отн. ед. для массива элементов в форме зеркального отражения буквы G и $\langle I_{right} \rangle = 20 \pm 2$ отн. ед. и $\langle I_{left} \rangle = 44 \pm 2$ отн. ед. для массива элементов в форме буквы G. Для *s*-поляризованного излучения

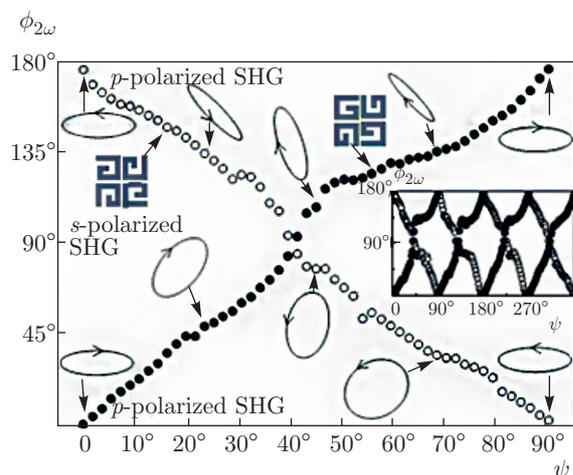


Рис. 8. Азимутальные зависимости угла поворота плоскости поляризации ВГ в двухпериодных массивах G-образных (темные точки) и зеркальных G-образных (светлые точки) наноструктур при *s*-поляризованном излучении накачки. Углы поворота плоскости поляризации ВГ равные нулю и 180° соответствуют *p*-поляризованной ВГ, а 90° — *s*-поляризованной ВГ. Для азимутальных углов 0, 22.5°, 45°, 67.5°, 90° схематично показаны состояния поляризации для обоих образцов. Перепечатано из работы [79] с разрешения Optical Society of America

накачки наблюдается аналогичный эффект [79]. Таким образом, в этих образцах также наблюдается обратный эффект циркулярного дихроизма ВГ и его знак не зависит от азимутального положения образца, т. е. киральность структуры в данном случае более важна для процесса генерации ВГ, чем осевая симметрия четвертого порядка элементарной ячейки массива. Следует отметить, что подобный эффект не наблюдается в линейно-оптическом отклике таких структур.

Тот факт, что все параметры Стокса излучения ВГ отличны от нуля, показывает, что в общем случае поляризация ВГ является эллиптической. В этом случае угол поворота плоскости поляризации излучения соответствует углам поворота главных осей эллипса поляризации и может быть рассчитан из параметров Стокса как $\phi = (1/2) \arctg(S_2/S_1)$, где $\phi \in [0, \pi]$ [73]. Эллиптичность излучения $\varepsilon = \arctg(a/b)$ (где a и b — длины главных осей поляризационного эллипса) также может быть рассчитана из параметров Стокса $\varepsilon = (1/2) \arctg\left(S_3/\sqrt{S_1^2 + S_2^2}\right)$, где $\varepsilon \in [-\pi/4, \pi/4]$ [73]. Знак эллиптичности совпадает со знаком S_3 и связан с направлением вращения вектора электрического поля. Полученные азимуталь-

ные зависимости поворота плоскости поляризации для двух энантиоморфных структур и *s*-поляризованного излучения накачки представлены на рис. 8 [79]. Видно, что для угла $\psi = 0$, когда плоскость поляризации излучения накачки параллельна одной из сторон образца, линейно поляризованная часть излучения ВГ имеет *p*-поляризацию. Когда излучение накачки поляризовано практически вдоль диагонали структуры ($\psi = 40^\circ, 130^\circ, 220^\circ, 310^\circ$), линейно поляризованная составляющая излучения ВГ имеет *s*-поляризацию. Вставка на рисунке показывает, что все зависимости имеют симметрию четвертого порядка, что соответствует симметрии структуры. Важно отметить, что направление вращения плоскости поляризации излучения ВГ различно для энантиомеров, т. е. определяется направлением «закручивания» структуры. Это свойство генерации ВГ позволяет различать энантиомеры.

Было показано, что чувствительность к направлению «закручивания» структуры является характерным признаком нелинейно-оптического взаимодействия. Согласно измерениям, поворот плоскости поляризации отраженного пучка накачки не превышает 1° в среднем и имеет один и тот же знак для энантиомеров.

6.2.2. Циркулярный дихроизм второй гармоники

Взаимосвязь между анизотропией и киральностью структур была изучена при исследовании эффекта циркулярного дихроизма ВГ в двухпериодных образцах. В этих структурах расстояние между отдельными элементами составляло 400 нм. Образцы располагались на стеклянной подложке, для проведения экспериментов в геометрии на пропускание [80]. Излучение накачки было циркулярно поляризовано, измерялись азимутальные зависимости интенсивности линейно поляризованного излучения ВГ для обоих энантиомеров для различных углов падения θ .

Было обнаружено, что при нормальном падении зависимости интенсивности ВГ являются изотропными. В то же время, при увеличении угла падения азимутальные зависимости начинают проявлять симметрию четвертого порядка. Из экспериментальных данных были рассчитаны азимутальные зависимости величины циркулярного дихроизма ВГ $CD_p(\psi)$ и $CD_s(\psi)$, где нижние индексы p и s обозначают поляризацию детектируемого сигнала. Зависимости усредненных по всем азимутальным положениям величин $\langle CD_p(\psi) \rangle$ и $\langle CD_s(\psi) \rangle$ представлены на рис. 9. Эти зависимости для двух зна-

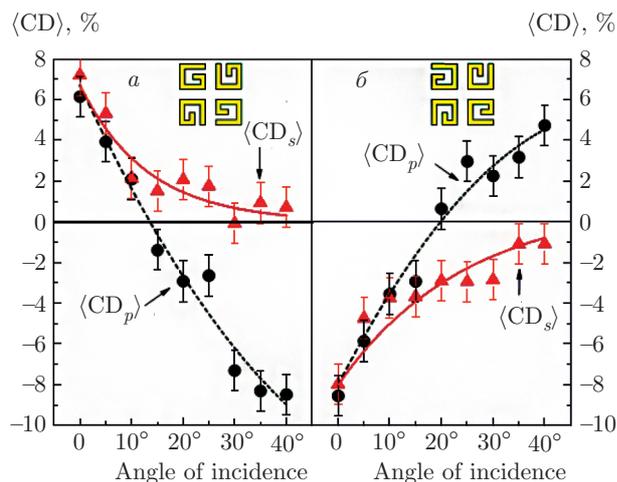


Рис. 9. (В цвете онлайн) Зависимости усредненного по азимутальному углу циркулярного дихроизма от угла падения для p -поляризованной ВГ (черные точки, пунктирная линия) и s -поляризованной ВГ (красные треугольные точки, сплошная линия) для G-образных (а) и зеркальных G-образных (б) наноматериалов. Линии проведены «на глаз». Перепечатано из работы [80] с разрешения American Physical Society

тиомеров качественно похожи и отличаются только знаком. Величина $\langle CD_p(\psi) \rangle$ уменьшается с увеличением θ и при $\theta = 15^\circ$ – 20° меняет знак. Величина $\langle CD_s(\psi) \rangle$ уменьшается до нуля с увеличением θ . Данные результаты были объяснены в терминах электродипольных компонент тензора квадратичной восприимчивости χ^{eee} .

Азимутальные зависимости циркулярного дихроизма ВГ были проанализированы для угла падения $\theta \approx 15^\circ$, где средняя величина циркулярного дихроизма ВГ близка к нулю [80], тогда как для азимутальных углов $\psi = \pi n/4$ ($n \in \mathbb{Z}$) эффект меняет знак. Для определенных углов ψ величина эффекта достигает весьма больших значений в 40–60%. Более того, азимутальные зависимости эффекта циркулярного дихроизма ВГ для p - и s -поляризованного излучения ВГ смещены друг относительно друга, так что максимум одной зависимости соответствует минимуму другой. Важно отметить, что азимутальные зависимости величины эффекта циркулярного дихроизма ВГ для двух энантимеров выглядят как зеркальные отражения друг друга, т. е. нелинейно-оптический отклик отражает киральность наноструктур. Для сравнения величина эффекта циркулярного дихроизма на частоте излучения накачки не превышает 1%.

7. МИКРОСКОПИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ

Микроскопия второй оптической гармоники является крайне чувствительным методом, который может быть использован для исследования пространственной локализации нелинейных источников даже на масштабах отдельной структуры. Измеряемый сигнал ВГ пропорционален четвертой степени напряженности локального электрического поля накачки, или квадрату напряженности поля ВГ [81,82]. Распределение интенсивности излучения ВГ, полученное методом микроскопии ВГ, описано в работе [77]. Были обнаружены области высокой интенсивности излучения ВГ (hotspots), соответствующие усилению локальных электрических полей на поверхности наноструктуры.

Оказалось, что распределения интенсивности ВГ в однопериодных структурах на основе различных энантимеров похожи, циркулярный дихроизм ВГ от массива элементов не наблюдается. Таким образом, можно сделать вывод о том, что наблюдаемый эффект циркулярного дихроизма ВГ в двухпериодных образцах вызван взаимным расположением наноэлементов в форме буквы G. В них при левой и правой циркулярных поляризациях накачки наблюдаются разные распределения горячих точек, что приводит к циркулярному дихроизму сигнала ВГ от целого массива G-образных наноструктур.

Позднее аналогичные исследования были проведены с использованием линейно-поляризованного излучения накачки [83,84]. В этом случае распределение источников ВГ имеет вид буквы «N» или «И» в зависимости от направления «закручивания» структуры (рис. 10). Более того, форма распределения источников ВГ не зависит от азимутального положения образца. Вращение плоскости поляризации излучения ВГ, описанное в предыдущем разделе, возможно вызвано интерференцией волн ВГ, излученных этими источниками.

Для того чтобы определить распределение электрического поля в областях сильной локализации, были исследованы аналогичные структуры, сделанные из никеля, который имеет большой коэффициент поглощения в спектральной области, соответствующей излучению накачки, и может плавиться при достаточной мощности зондирующего излучения [85]. После воздействия излучением титан-сапфирового лазера было проведено исследование наноструктур методами растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии для изучения модификации их поверхностей (рис. 10). Распределение горячих

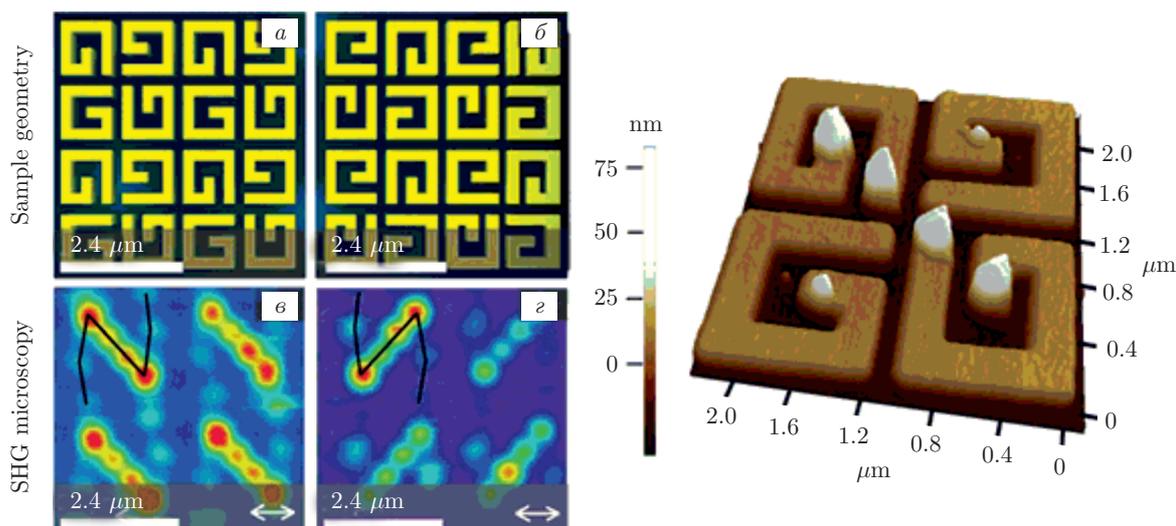


Рис. 10. (В цвете онлайн) Схемы образцов массивов G-образных (а) и зеркальных G-образных (б) структур. На панелях (в) и (г) представлены данные микроскопии ВГ для соответствующих образцов. Белые стрелки указывают направление линейной поляризации. Цветная шкала интенсивности возрастает от фиолетового к красному. Перепечатано из работы [83] с разрешения Optical Society of America. Справа — АСМ-изображение никелевой структуры после воздействия лазерного излучения. Перепечатано из работы [85] с разрешения American Physical Society

точек (hotspots), полученное с помощью РЭМ и СЭМ, совпадает с распределением источников ВГ, полученным методом микроскопии ВГ.

Для однопериодных структур в работе [86] были проведены исследования методом микроскопии ВГ с разрешением по поляризации (рис. 11). Этот метод характерен высоким контрастом изображения и большой величиной отношения сигнал/шум по сравнению с обычной микроскопией. Более того, эта методика предоставляет дополнительную информацию о структурных свойствах образцов [87, 88]. Было показано, что эта техника позволяет визуализировать состояние поляризации ВГ в различных областях наноструктуры в форме буквы G. В частности было показано, что при вертикально поляризованном излучении накачки в наноструктуре наблюдаются две горячих точки, и интенсивность излучения ВГ в них примерно на порядок выше, чем в других областях структуры [86]. Поэтому крайне вероятно, что именно генерация ВГ в горячих точках определяет квадратичный нелинейно-оптический отклик всего массива наноструктур.

Пространственное распределение всех параметров Стокса было измерено для двух однопериодных энантиомеров. Используя эти данные, были рассчитаны эллиптичность и угол поворота излучения ВГ (рис. 11). Видно, что плоскость поляризации излучения ВГ вращается в разные стороны в разных горя-

чих точках одной наноструктуры. Для наноструктуры в форме G-образных и зеркальных G-образных вычисленные значения углов поворота, усредненные по области горячих точек, составляют 27° и -32° соответственно для верхней и нижней горячей точки. Важно отметить, что пространственное распределение параметров поляризации излучения ВГ для другого энантиомера (наноструктуры в форме буквы G) является зеркально симметричным с углами поворота плоскости поляризации -23° и 27° соответственно для верхней и нижней горячей точки [86], что также указывает на взаимозависимость киральности структуры и ее нелинейного оптического отклика.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели основные полученные в последнее время результаты по изучению нелинейного оптического отклика метаповерхностей, состоящих из плоских киральных наноструктур на твердотельных подложках. В этих структурах нецентросимметричная форма элементов наряду с асимметрией границы раздела воздух/подложка приводит к проявлению киральности. В квадратичном нелинейном кироптическом отклике таких структур наблюдались гигантские эффекты, связанные с киральностью наноструктур и массива

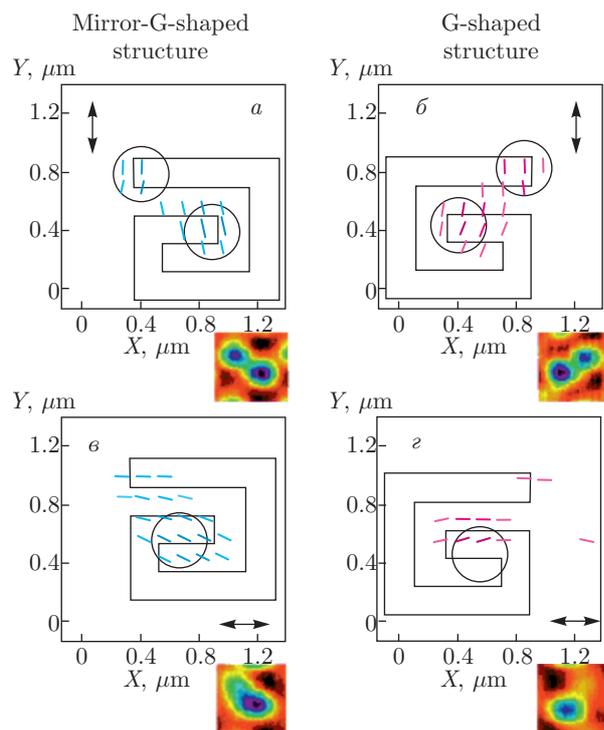


Рис. 11. (В цвете онлайн) Распределения поляризационных состояний ВГ (эллипсов) в пределах одной структуры, рассчитанные с использованием экспериментальных зависимостей параметров Стокса S_1 и S_2 для зеркальных G-образных (а, в) и G-образных (б, г) образцов. Поляризации излучения накачки пучка показаны стрелками. Прозрачность эллипсов означает интенсивность ВГ в соответствующей точке. Цвет эллипса обозначает знак эллиптичности поляризации ВГ, красный для «+» и синий для «-». Области горячих точек обозначаются черными кругами. Цветные вставки показывают распределение интенсивности ВГ в соответствующих экспериментальных условиях. Перепечатано из работы [86] с разрешения American Physical Society

в целом, и проявляющиеся в повороте плоскости поляризации и циркулярном дихроизме второй гармоники. Знаки эффектов циркулярного дихроизма ВГ и направление вращения плоскости поляризации излучения второй гармоники различны для двух энантиомеров структуры, что обеспечивает применимость метода генерации ВГ для характеристики киральности метаповерхностей. К настоящему времени исследованы различные виды структур, таких как L-, T- и G-образные элементы и их планарные массивы разной симметрии. Среди них структуры в виде плоской спирали (в форме буквы G) можно рассматривать как тестовые объекты для нелинейных кироптических исследований.

Показано, что механизм появления эффектов, связанных с киральностью, в нелинейном оптическом отклике метаповерхности определяется эффектами локализации оптического поля, характерными для каждого типа киральной наноструктуры. Как показано методом микроскопии ВГ, киральность нелинейного оптического отклика на масштабе одиночной G-наноструктуры проявляется в различном пространственном распределении локального поля и поляризации горячих точек (hot-spots) и в значительной степени определяет поляризационное состояние нелинейно-оптического отклика всей метаповерхности. Описанные свойства линейного и нелинейного оптических откликов массивов киральных наноструктур важны для определения принципов разработки метаповерхностей с требуемыми нелинейными кироптическими свойствами.

Авторы выражают благодарность В. Валеvu (Ventsislav K. Valev) и Д. Коллинзу (Joel T. Collins) за внимательное прочтение статьи и полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-02-00830_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Sutherland, K. P. Griffin, P. C. Keck, and P. Z. Takacs, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **78**, 4801 (1981).
2. J. C. A. Boeyens, *The Theories of Chemistry*, Elsevier, Amsterdam (2003).
3. S. Foerier, I. A. Kolmychek, O. A. Aktsipetrov et al., Chem. Phys. Chem. **10**, 1431 (2009).
4. А. А. Ангелуц, А. В. Балакин, Д. Буше и др., Опт. и спектр. **87**(1), 151 (1999).
5. S. N. Volkov, N. I. Konovalov, N. I. Koroteev, and V. A. Makarov, Quant. Electr. **25**(1), 62 (1995).
6. D. R. Smith, J. B. Pendry, and M. C. K. Wiltshire, Science **305**, 788 (2004).
7. C. M. Soukoulis, M. Kafesaki, and E. N. Economou, Adv. Mater. **18**(15), 1941 (2006).
8. C. M. Soukoulis, S. Linden, and M. Wegener, Science **315**, 47 (2007).
9. A. Papakostas, A. Potts, D. M. Bagnall et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 107404 (2003).

10. S. V. Zhukovsky, A. V. Novitsky, and V. M. Galynsky, *Opt. Lett.* **34**(13), 1988 (2009).
11. V. A. Fedotov, P. L. Mladyonov, S. L. Prosvirnin et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 167401 (2006).
12. A. Potts, A. Papakostas, D. M. Bagnall, and N. I. Zheludev, *Microelectron. Eng.* **73**, 367 (2004).
13. S. Zhang, Y.-S. Park, J. Li et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 023901 (2009).
14. D.-H. Kwon, P. L. Werner, and D. H. Werner, *Opt. Express* **16**, 11802 (2008).
15. H. Husu, R. Siikanen, J. Mäkitalo et al., *Nano Lett.* **12**(2), 673 (2012).
16. S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, Germany (2007).
17. F. von Cube, S. Irsen, R. Diehl et al., *Nano Lett.* **13**, 703 (2013).
18. R. Czaplicki, J. Makitalo, R. Siikanen et al., *Nano Lett.* **15**(1), 530 (2014).
19. N. I. Zheludev and Y. S. Kivshar, *Nat. Mater.* **11**, 917 (2012).
20. Y. Tang and A. E. Cohen, *Science* **332**, 333 (2011).
21. V. K. Valev, J. J. Baumberg, B. De Clercq et al., *Adv. Mater.* **26**, 4074 (2014).
22. V. K. Valev, J. J. Baumberg, C. Sibilica, and Th. Verbiest, *Adv. Mat.* **25**, 2517 (2013).
23. Z. Wang, F. Cheng, Th. Winsor, and Y. Liu, *Nanotechnology* **27**, 412001 (2016).
24. Zh. Li, M. Mutlu, and E. Ozbay, *J. Optics* **15**, 023001 (2013).
25. J. T. Collins, C. Kuppe, D. C. Hooper et al., *Adv. Opt. Mater.* **5**, 1700182 (2017).
26. A. Papakostas, A. Potts, D. M. Bagnall et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 107404 (2003).
27. M. Decker, M. W. Klein, M. Wegener, and S. Linden, *Opt. Lett.* **32**, 856 (2007).
28. B. Hopkins, A. N. Poddubny, A. E. Miroshnichenko, and Yu. S. Kivshar, *Laser and Photonics Rev.* **10**(1), 137 (2016).
29. V. A. Fedotov, A. S. Schwanecke, N. I. Zheludev et al., *Nano Lett.* **7**, 1996 (2007).
30. D.-H. Kwon, P. L. Werner, and D. H. Werner, *Opt. Express* **21**(23), 27841 (2013).
31. V. K. Valev, A. V. Silhanek, W. Gillijns et al., *ACS Nano* **5**(1), 91 (2011).
32. E. Plum, V. A. Fedotov, and N. I. Zheludev, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **11**, 074009 (2009).
33. E. Plum, X.-X. Liu, V. A. Fedotov, Y. Chen et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 113902 (2009).
34. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, New York (1984).
35. A. Wokaun, J. G. Bergman, J. P. Heritage et al., *Phys. Rev. B* **24**, 849 (1981).
36. M. Kauranen and A. V. Zayats, *Nature Photonics* **6**(11), 737 (2012).
37. P. F. Liao and A. Wokaun, *J. Chem. Phys.* **76**(1), 751 (1982).
38. J. Berthelot, G. Bachelier, M. Song et al., *Opt. Exp.* **20**, 10498 (2013).
39. M. Zdanowicz, S. Kujala, H. Husu, and M. Kauranen, *New J. Phys.* **13**, 023025 (2011).
40. I. A. Kolmychek, A. Yu. Bykov, E. A. Mamonov, and T. V. Murzina, *Opt. Lett.* **40**(16), 3758 (2015).
41. M. Kauranen, T. Verbiest, J. J. Maki, and A. Persoons, *J. Chem. Phys.* **101**(9), 8193 (1994).
42. S. Sioncke, T. Verbiest, and A. Persoons, *Mater. Sci. Engin. Rep.* **42**, 115 (2003).
43. J. J. Maki, M. Kauranen, and A. Persoons, *Phys. Rev. B* **51**(3), 1425 (1995).
44. S. V. Popov, Yu. P. Svirko, and N. I. Zhelydev, *Susceptibility Tensors for Nonlinear Optics*, IOP Publishing Ltd., Bristol and Philadelphia (1995).
45. P. Campagnola, *Analytical Chem.* **83**(9), 3224 (2011).
46. N. Mazumder, J. Qiu, M. R. Foreman et al., *Opt. Exp.* **20**(13), 14090 (2012).
47. J. D. Byers, H. I. Yee, and J. M. Hicks, *J. Chem. Phys.* **101**(7), 6233 (1994).
48. J. D. Byers, H. I. Yee, T. Petralli-Mallow, and J. M. Hicks, *Phys. Rev. B* **49**, 14643 (1994).
49. P. Ginzburg, A. V. Krasavin, G. A. Wurtz, and A. V. Zayats, *ACS Photonics* **2**(1), 8 (2014).
50. M. Scalora, M. A. Vincenti, and D. de Ceglia, *Phys. Rev. A* **82**, 043828 (2010).
51. C. Ciraci, E. Poutrina, M. Scalora, and D. R. Smith, *Phys. Rev. B* **86**, 115451 (2012).

52. B.-L. Wang, R. Wang, R. J. Liu et al., *Scien. Rep.* **3**, 2358 (2013).
53. M. Weismann, D. F. G. Gallagher, and N. C. Panoiu, *J. Opt. Soc. Amer. B* **32**, 523 (2015).
54. B. K. Canfield, H. Husu, J. Laukkanen et al., *Nano Lett.* **7**(5), 1251 (2007).
55. I. I. Smolyaninov, C. H. Lee, C. C. Davis, and S. Rudin, *J. Microscopy* **194**, 532 (1999).
56. V. K. Valev, X. Zheng, C. Biris et al., *Opt. Mater. Express* **1**(1), 36 (2011).
57. V. K. Valev, A. V. Silhanek, N. Verellen et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 127401 (2010).
58. B. K. Canfield, S. Kujala, K. Jefimovs et al., *Opt. Express* **12**(22), 5418 (2004).
59. B. K. Canfield, S. Kujala, K. Laiho et al., *Opt. Express* **14**(2), 950 (2006).
60. H. Husu, B. K. Canfield, J. Laukkanen et al., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 183115 (2008).
61. S. Chen, F. Zeuner, M. Weismann et al., *Adv. Mat.* **28**, 2992 (2016).
62. H. Su, Y. Guo, W. Gao et al., *Scien. Rep.* **6**, 22061 (2016).
63. W. Ye, F. Zeuner, X. Li et al., *Nature Comm.* **7**, 11930 (2016).
64. S. Murugkar, I. Leona, M. Hortona et al., *Proc. of SPIE* **8597**, 85970 (2013).
65. J. Butet, P.-F. Brevet, and O. J. F. Marti, *ACS Nano* **9**(11), 10545 (2015).
66. R. Czaplicki, M. Zdanowicz, K. Koskinen et al., *Opt. Express* **19**(27), 26866 (2011).
67. M. J. Huttunen, G. Bautista, M. Decker et al., *Opt. Mat. Express* **1**(1), 46 (2011).
68. R. Kolkowski, L. Petti, M. Rippa et al., *ACS Photonics* **2**(7), 899 (2015).
69. H. Husu, R. Siikanen, J. Mäkitalo et al., *Nano Lett.* **12**(2), 673 (2012).
70. R. Czaplicki, H. Husu, R. Siikanen et al., *Phys. Rev. Lett.* **110**, 093902 (2013).
71. A. Belardini, M. C. Larciprete, M. Centini et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 257401 (2011).
72. A. Belardini, M. Centini, G. Leahu et al., *Sci. Rep.* **6**, 31796 (2016).
73. S.-M. F. Nee, *The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook, Polarization Measurement*, Boca Raton: CRC and IEEE, USA (1999).
74. Е. А. Мамонов, Т. В. Мурзина, И. А. Колмычек et al., *Optics Lett.* **36**(18), 3681 (2011).
75. О. А. Акципетров, И. М. Баранова, Ю. А. Ильинский, *ЖЭТФ* **91**, 287 (1986).
76. Е. Мамонов, И. Колмычек, Т. Мурзина et al., *J. Physics: Conference Series* **352**, 012029 (2012).
77. V. K. Valev, N. Smisdom, A. V. Silhanek et al., *Nano Lett.* **9**(11), 3945 (2009).
78. Е. А. Мамонов, И. А. Колмычек, А. И. Майдыковский, Т. В. Мурзина, *Известия РАН: серия физическая* **77**(1), 76 (2013).
79. Е. А. Мамонов, Т. В. Мурзина, И. А. Колмычек et al., *Optics Express* **20**(8), 8518 (2012).
80. Е. А. Мамонов, И. А. Колмычек, S. Vandendriessche et al., *Phys. Rev. B* **89**, 121113(R) (2014).
81. C. Awada, C. Jonin, F. Kessi et al., *Opt. Mater.* **33**(9), 1440 (2011).
82. S. I. Bozhevolnyi, A. Maidykovski, B. Vohnsen, and V. Zwiller, *J. Appl. Phys.* **90**, 6357 (2001).
83. V. K. Valev, A. V. Silhanek, N. Smisdom et al., *Opt. Express* **18**(8), 8286 (2010).
84. V. K. Valev, *Langmuir* **28**(44), 15454 (2012).
85. V. K. Valev, A. V. Silhanek, and Y. Jeyaram, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 226803 (2011).
86. Е. А. Мамонов, А. И. Майдыковский, И. А. Колмычек et al., *Phys. Rev. B* **96**(7), 005400 (2017).
87. S. Brasselet, *Adv. Opt. Photon.* **3**, 205 (2011).
88. M. A. van der Veen, F. Vermoortele, D. E. D. Vos, and T. Verbiest, *Anal. Chem.* **84**, 6378 (2012).