

1 Контактные данные автора, ответственного за связь с редакцией

2 Павличенко Иван Александрович

3 Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, 603022, г. Нижний Новгород,

4 пр.Гагарина, 23

5 контактный телефон +7 831 465-60-35

6 e-mail: pavlichenko@rf.unn.ru

8 **ВОЗБУЖДЕНИЕ ДВОЙНЫХ ПЛАЗМОННЫХ**
9 **РЕЗОНАНСОВ В СФЕРИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ**
10 **НАНОЧАСТИЦЕ**

11 И. А. Павличенко¹, М. Р. Удалов¹

12 ¹ Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород;

13

14 В работе теоретически исследуется нелинейное взаимодействие сферической метал-
15 лической наночастицы с внешним электромагнитным полем с учетом пространствен-
16 ной дисперсии и возбуждения второй гармоники. Впервые рассмотрен случай двойных
17 плазмонных резонансов, когда одновременно частоты основной и удвоенной гармоник
18 поля совпадают с частотой Ми и частотой одного из объемных плазмонов наночасти-
19 цы, соответственно. На основе гидродинамической модели рассчитана средняя мощ-
20 ность потерь энергии. Расчеты показали, что максимальное значение мощности потерь
21 чувствительно к изменению величины диэлектрической проницаемости среды, окру-
22 жающей наночастицу, и заметным образом возрастает при выполнении условий воз-
23 буждения двойных резонансов. Полученные результаты показывают возможность ис-
24 пользования данного эффекта для управления нелинейными оптическими свойствами
25 наноструктур и нужд оптической диагностики.

EXCITATION OF DOUBLE PLASMON RESONANCES IN A SPHERICAL METALLIC NANOPARTICLE

I. A. Pavlichenko, M. R. Udalov

The work theoretically investigates the nonlinear interaction of a spherical metallic nanoparticle with an external electromagnetic field, taking into account spatial dispersion and second-harmonic generation. For the first time, the case of double plasmon resonances is considered, where the frequencies of both the fundamental and doubled harmonic of the field simultaneously coincide with the Mie frequency and the frequency of one of the nanoparticle's bulk plasmons, respectively. Based on the hydrodynamic model, the average power loss is calculated. The calculations show that the maximum power loss is sensitive to changes in the dielectric permittivity of the surrounding medium and increases significantly under double-resonance excitation conditions. The obtained results demonstrate the potential use of this effect for controlling the nonlinear optical properties of nanostructures and for optical diagnostics.

41 ВВЕДЕНИЕ

42 Металлические наноструктуры привлекают к себе большое внимание благодаря своим
43 уникальным характеристикам, связанным с возможностью возбуждения в них плазмон-
44 ных резонансов на частоте падающего на наночастицу электромагнитного излучения.
45 Основной интерес к таким плазмонным наноструктурам обусловлен их способностью
46 локализовать электромагнитные поля на нанометровых масштабах, существенно мень-
47 ших дифракционного предела, что позволяет контролировать свойства света в разме-
48 рах, намного меньших его длины волны [1, 2]. Благодаря плазмонным резонансам в на-
49 ноструктурах происходит существенное увеличение локальной плотности энергии поля,
50 что приводит к возможности проявления в них различного рода нелинейных эффектов,
51 таких как, например, многофотонная люминесценция [3–6], четырехволновое смешива-
52 ние [7, 8, 10, 11] и генерация гармоник оптического излучения [12–14]. В частности,
53 явление генерации второй гармоники в наноструктурах (возможность возникновения
54 которого в ограниченных металлических объектах была впервые обнаружена экспери-
55 ментально и объяснена теоретически в работах [15, 16]) является в настоящее время
56 основой для широкого круга практических применений, включающего диагностику на-
57 ноструктур и оптических сред (см., например, [17, 18]).

58 Важным фактором, благодаря которому наноструктуры и основанные на них мета-
59 материалы могут служить эффективным инструментом для генерации второй гармони-
60 ки, является возможность резонансного усиления поля не только основной гармоники
61 оптического излучения, но и его второй гармоники при совпадении удвоенной частоты с собственной частотой другой плазмонной модой наноструктуры. К настоящему
62 моменту явление двойного плазмонного резонанса исследовалось фактически только
63 для наноструктур обеспечивающих одновременное возбуждение двух различных по-
64 верхностных плазмонов наночастицы на основной и удвоенной гармониках падающего
65

66 излучения [ссылки]. Однако в общем случае в наноструктуре, помимо поверхностных
67 плазмонов могут существовать и объемные плазмоны [19–22] – моды коллективных
68 электронных колебаний, представляющие собой стоячие плазменные (Ленгмюровские)
69 волны и возникающие из-за пространственной дисперсии. Объемные плазмоны, как
70 известно, могут сильно проявлять себя в случае, когда источник возбуждения кол-
71 лективных электронных колебаний находится внутри наночастицы и характеризуется
72 неоднородным распределением поля, что, например, имеет место в задачах спектро-
73 скопии характеристических потерь энергии электронами (англ. Electron Energy Loss
74 Spectroscopy) при прохождении пучка заряженных частиц через объем нанострукту-
75 ры [21, 23]. Подобная ситуация может возникнуть и в задачах генерации второй гар-
76 моники, когда обусловленные нелинейностью токи второй гармоники, возбуждаемые
77 при резонансе поверхностного плазмона на основной частоте колебаний, могут возбуж-
78 дать объемные плазмонные колебания в наночастице. Данный эффект может иметь
79 место, например, в случае наноструктуры простейшей формы, металлической сфери-
80 ческой наночастицы, однако к настоящему моменту двойные плазмонные резонансы
81 типа «поверхностный плазмон – объемный плазмон» фактически не были исследованы
82 и являются предметом исследования данной работы.

83 В данной работе на основании гидродинамического подхода [24–26] исследуются
84 нелинейные эффекты, обусловленные возникновением резонансов объемных плазмо-
85 нов на удвоенной частоте в условиях, когда частота основной гармоники наночастицы
86 также испытывает резонанс и совпадает с частотой дипольного поверхностного плаз-
87 мона наночастицы (хорошо известный резонанс Ми). Работа организована следующим
88 образом: вначале на основе уравнений гидродинамики с использованием метода после-
89 довательных приближений сформулированы краевые задачи, описывающие в квази-
90 статическом приближении пространственное распределение поля и плотности заряда

на основной и удвоенной гармониках внешнего поля в малой металлической наночастице произвольной формы. Далее описано решение этих задач применительно к случаю сферической наночастицы, и исследованы условия отвечающие условию возбуждения в наночастицах двойных резонансов типа поверхностный плазмон – объемный плазмон. В последующем разделе приведены результаты расчетов, иллюстрирующие влияние исследуемых резонансов на частотные зависимости сечения поглощения сферических наночастиц и сформулированы основные результаты работы.

1 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим металлическую наночастицу произвольной формы, находящуюся в заданном внешнем поле падающей электромагнитной волны, помещенную в среду с диэлектрической проницаемостью ε_d . Как известно, достаточно подробное описание нелинейной динамики носителей в квазиклассическом приближении может быть получено с помощью набора уравнений гидродинамики (уравнение непрерывности и уравнение Эйлера), описывающих электронную плазму как сжимаемую заряженную жидкость [25, 27–29]. При построении физической модели двойных резонансов исследуемого типа будем считать выполненными ряд приближений, а именно будем предполагать, что (I) выполнены условия применимости квазистатического приближения для описания поля внутри и вблизи поверхности наночастицы и частица фактически находится во внешнем однородном переменном поле $\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$, (II) вклад в магнитную составляющую силы Лоренца, действующую на электроны в металле пренебрежимо мал, (III) электроны находятся внутри бесконечно глубокой потенциальной ямы, то есть будем пренебрегать эффектом размывания профиля электронной плотности близ границы металла (так называемый spill-out effect) [30–32], возникающим при учете давления электронов и (IV) положительный заряд ионного остова с равномерной плотностью распределен по

115 объему наночастицы (предполагается, что в отсутствие внешнего поля электроны, как
 116 и ионы, распределены равномерно по объему частицы с плотностью N_0 , а диэлектри-
 117 ческая проницаемость ионного остова материала частицы равна ε_∞). Описанные выше
 118 условия (вместе с условиями применимости гидродинамического подхода) приводят к
 119 следующим ограничениям на параметры задачи:

$$\frac{v_F}{\omega_p} \ll L \ll \frac{2\pi c}{2\omega\sqrt{\varepsilon_{d,\infty}}}, \quad v \ll c, \quad (1)$$

120 где $v_F = \hbar(3\pi^2 N_0)^{\frac{1}{3}}/m$ — скорость Ферми, c — скорость света, e и m — заряд и масса
 121 электрона, \hbar — постоянная Планка, L — характерный размер частицы, ω — частота
 122 внешнего поля, $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 N_0/m}$ — плазменная частота. Принимаемые здесь прибли-
 123 жения несколько сужают область применимости рассматриваемой модели, однако по-
 124 скольку ранее двойные плазменные резонансы обсуждаемого здесь типа фактически не
 125 исследовались, такое упрощение модели представляется оправданным первым шагом на
 126 пути построения более точной модели.

127 С учетом указанных предположений о характеристиках наночастицы и внешнего
 128 поля, нелинейная динамика коллективных электронных колебаний в наночастице под-
 129 чиняется системе уравнений:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \text{div}(N\mathbf{v}) = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nu \mathbf{v} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} = \frac{e}{m} \mathbf{E} - \frac{1}{mN} \nabla p, \quad (3)$$

$$\text{div} \mathbf{E} = \frac{4\pi}{\varepsilon_\infty} e(N - N_0), \quad (4)$$

132 где введены следующие параметры электронов: \mathbf{v} и N — скорость и концентрация элек-
 133 тронов в металле, ν — эффективная частота соударений, p — давление электронов. Кон-
 134 кретный вид выражения для последней из перечисленных величин, фактически отвеча-
 135 ющей за нелокальность поляризационного отклика плазмы, являлся предметом множе-
 136 ства дискуссий и в настоящее время существует широкий спектр моделей, описывающих

137 эту величину применительно к различным условиям. В рамках рассматриваемой здесь
 138 простой модели мы используем следующее феноменологическое уравнение состояния,
 139 отвечающее исследуемому здесь случаю быстрого адиабатического процесса и позволя-
 140 ющее получить из описанных выше уравнений (2), (3) известный закон дисперсии как
 141 для поверхностных, так и для объемных плазмонов:

$$p = p_0(N/N_0)^\gamma, \quad p_0 = mv_F^2 N_0/5, \quad \gamma = 3. \quad (5)$$

142 Следуя обычной процедуре метода возмущений, применяемого в случае слабой нели-
 143 нейности, представим в уравнениях неизвестные плотность электронов, скорость и на-
 144 пряженность поля в виде суммы гармонических слагаемых, изменяющихся на частотах,
 145 кратных частоте внешнего поля. Далее сопоставляя в получившихся уравнениях вели-
 146 чины одинакового порядка малости, получаем следующие уравнения

$$\Delta\rho_{1,2} + k_{p1,2}^2\rho_{1,2} = -\frac{1}{4\pi r_0^2}\Delta\varphi_{1,2}^{(\text{ex})} + \left(k_{p1,2}^2 + \frac{1}{r_0^2\varepsilon_\infty}\right)\rho_{1,2}^{(\text{ex})}, \quad (6)$$

147

$$\Delta\varphi_{1,2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon_\infty}\rho_{1,2}, \quad n = 1, 2, \quad (7)$$

148 , определяющие комплексные амплитуды плотности заряда и потенциала поля для ос-
 149 новной ($n = 1$, $\omega_1 = \omega$) и удвоенной ($n = 2$, $\omega_2 = 2\omega$) гармоник. В выражениях выше
 150 величина $r_0 = \sqrt{3}v_F/(\sqrt{5}\omega_p)$ имеет смысл характерного радиуса нелокальности плазмы

151 И

$$k_{p1,2} = \sqrt{\frac{5[\omega_{1,2}(\omega_{1,2} - i\nu) - \omega_p^2/\varepsilon_\infty]}{3v_F^2}} \quad (8)$$

152 – волновое число продольной волны. Введенные в уравнениях (6), (7) обозначения $\varphi_{1,2}^{(\text{ex})}$
 153 и $\rho_{1,2}^{(\text{ex})}$ играют фактически роль расположенных внутри плазмы сторонних источников
 154 колебаний. Для первой гармоники они, очевидно, тождественно равны нулю ($\varphi_1^{(\text{ex})} \equiv$
 155 0 , $\rho_1^{(\text{ex})} \equiv 0$) и введены только для более краткой и единой записи результирующих
 156 уравнений. Для колебаний второй гармоники выражения для источников определяется

157 выражениями

$$-2i\omega\rho_2^{(\text{ex})} = \frac{1}{2} \operatorname{div} \rho_1 \mathbf{v}_1, \quad (9)$$

158

$$\varphi_2^{(\text{ex})} = \frac{m}{4e} \left(\frac{v_0^2}{N_0^2} N_1^2 + \mathbf{v}_1^2 \right), \quad (10)$$

159 и фактически имеют смысл сторонней осциллирующей плотности заряда (возникающей
160 из-за нелинейного слагаемого в уравнении непрерывности (2)) и потенциала сторонне-
161 го поля, определяющего дополнительную силу, действующую на заряды плазмы на
162 удвоенной частоте (возникающего из-за нелинейности уравнения состояния (5) и из-за
163 конвективного члена в уравнении (3)).

164 Система уравнений (7), (6) должна быть дополнена граничными условиями на по-
165 верхности наночастицы. Первые из используемых нами граничных условий, вытекают
166 непосредственно из уравнений Максвелла

$$\varphi_n|_S = \varphi_n^{(\text{out})}|_S \quad (11)$$

167

$$\varepsilon_\infty \frac{\partial \varphi_n}{\partial \mathbf{n}} \Big|_S = \varepsilon_d \frac{\partial \varphi_n^{(\text{out})}}{\partial \mathbf{n}} \Big|_S, \quad (12)$$

168 и связывают потенциалы электрического поля внутри наночастицы с соответствующи-
169 ми потенциалами $\varphi_{1,2}^{(\text{out})}$ в окружающем ее однородном диэлектрике, удовлетворяющи-
170 ми уравнениям Максвелла, где S – поверхность наночастицы, \mathbf{n} – вектор нормали к
171 этой поверхности. Последнее, необходимое для однозначного решения сформулирован-
172 ных уравнений, граничное условие определяется характером движения электронов близ
173 границы наночастицы. В случае принимаемого здесь условия зеркального отражения
174 электронов от поверхности металла соответствующее граничное условие принимает вид

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial \mathbf{n}} \Big|_S = 0, \quad \psi_n = \varphi_n + 4\pi r_0^2 \rho_n + \varphi_n^{(\text{ex})}, \quad (13)$$

175 где $\psi_{1,2}$ фактически имеют смысл потенциала скорости электронов на основной и удво-

176 енной гармониках колебаний:

$$\mathbf{v}_n = -\frac{e}{i(\omega_n - i\nu)m} \nabla \psi_n. \quad (14)$$

177 Сформулированная система уравнений, как и в других работах, посвященных ис-
178 следованию генерации второй гармоники в условиях двойных резонансов (см., напри-
179 мер, [34–36]), позволяет рассчитать структуру колебаний. Основным новым элементом
180 здесь является здесь учет нелокальности поляризации плазмы не только для основной,
181 но и для удвоенной гармоники, что позволяет описать возникновение резонансов объ-
182 емных плазмонов на ее частоте. Как известно, поле объемных плазмонов сильно лока-
183 лизовано внутри наночастицы и соответствующие им резонансы обычно слабо проявля-
184 ется в спектрах рассеянного излучения, однако как будет показано далее, возбуждение
185 объемных плазмонов на удвоенной частоте может приводить к заметному изменению
186 поглощаемой наночастицей мощности. Расчет спектров поглощения в рамках рассмат-
187 риваемой модели может быть выполнен следующим образом. Потери энергии обуслов-
188 лены наличием в уравнении (3) диссипативной силы, с плотностью $m\nu n\mathbf{v}$. Средняя за
189 период плотность мощности этой силы очевидным образом может быть выражена через
190 комплексные амплитуды плотностей потока и скоростей первой и второй гармоник. Ин-
191 тегрируя по объему наночастицы с учетом соотношений (6), (7) и граничного условия
192 (13), приходим к следующему выражению для средней за период мощности потерь во
193 всем объеме наночастицы:

$$Q = \frac{\nu}{2} \text{Re} \sum_{n=1,2} \frac{\omega_n}{i(\omega_n - i\nu)} \iiint \rho_n \psi_n^* dV. \quad (15)$$

2 ДВОЙНЫЕ РЕЗОНАНСЫ В СФЕРИЧЕСКОЙ НА- НОЧАСТИЦЕ

Применительно к сферической наночастице радиуса a , помещенной в однородную среду с проницаемостью ε_d , решение линейной задачи, описывающей колебания на частоте внешнего поля, хорошо известно (см., например, [33]) и выражается через сферические функции Бесселя j_n . Как можно показать, выражения для потенциала и плотности заряда в этом случае имеют следующий вид

$$C = \frac{-3\varepsilon_d E_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_d[1 + (\varepsilon/\varepsilon_\infty - 1)G_1(a)]}, \quad (16)$$

$$\rho_1 = C \frac{-k_{p1}^2 a \omega_p^2}{4\pi\omega(\omega - i\nu)} G_1(r) \cos \theta, \quad \varphi_1 = Cr + \frac{4\pi\rho_1}{(k_{p1}a)^2 \varepsilon_\infty}, \quad (17)$$

$$G_m(r) = \frac{j_m(k_{p1}r)}{k_{p1}a j'_m(k_{p1}a)}, \quad \varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\nu)}, \quad (18)$$

где a — радиус наночастицы, θ и r — полярный угол (отсчитываемый от направления внешнего поля) и расстояние от центра наночастицы, соответственно. Последняя из величин (18) имеет смысл диэлектрической проницаемости металла в отсутствие нелокальности. Как можно увидеть из выражения (16), в рассматриваемой системе возможны резонансы, обусловленные совпадением частоты внешнего напряжения с частотами собственных плазмонных колебаний. Положение резонансных максимумов определяется близостью к нулю знаменателя в уравнении (16). Наиболее сильный из них, дипольный поверхностный плазмон (резонанс Ми), без учета пространственной дисперсии, зависит от диэлектрической проницаемости внешней среды, определяется выражением $\omega^{(1,0)} \approx \omega_p / \sqrt{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_d}$, и частота генерируемой в наночастице второй гармоники колебаний может лежать в области частот, отвечающей возможности возбуждения объемных плазмонов. Значения их резонансных частот определяются общим дисперсионным уравнением:

$$m\varepsilon + \varepsilon_d(m+1)(1 + m(\varepsilon/\varepsilon_\infty - 1)G_m) = 0, \quad (19)$$

216 ($m = 0, 1, 2, \dots$ – номер мультиполя), которое может быть также получено из решения
 217 однородной краевой задачи (6)-(13) в отсутствие внешнего поля. В интересующем нас
 218 случае слабой пространственной дисперсии $r_0 \ll a$ значения резонансных частот сла-
 219 бо зависят от параметров окружающей среды и приближенно могут быть найдены из
 220 соотношения

$$\omega^{(m,k)}(\omega^{(m,k)} - i\nu) \approx \left(\frac{\eta^{(m+1,k)} v_F}{a} \right)^2 \frac{3}{5} + \frac{\omega_p^2}{\varepsilon_\infty}, \quad (20)$$

221 где $\eta^{(m+1,k)}$ – k -й корень сферической функции Бесселя порядка $m + 1$. Из всех воз-
 222 можных условий двойных резонансов здесь представляет интерес рассмотрение случая
 223 с $m = 0$ и $m = 2$ (монопольные и квадрупольные объемные резонансы соответственно),
 224 поскольку в случае сферической наночастицы, как можно увидеть из вида сторонних
 225 источников (9) (10), источники поля второй гармоники могут возбуждать только коле-
 226 бания монопольного и квадрупольного типов. Как следует из дисперсионных соотноше-
 227 ний декременты затухания всех плазмонных мод определяются эффективной частотой
 228 столкновений и равны $\nu/2$. Есть дополнительный механизм потерь – поверхностные по-
 229 тери (играет большую роль для поверхностных мод малых наночастиц). В случае резонанса Ми величина поверхностных потерь пропорциональна r_0/a , для учета этих потерь
 230 при расчетах в линейной задаче ν заменялась величиной равной $\nu_{\text{dir}} = \nu + 3v_F/(4a\omega_p)$.
 231 Для объемных и всех мультипольных плазмонов эти потери пренебрежимо малы и про-
 232 порциональны $(r_0/a)^5$ [37].

234 На рисунке 1 проиллюстрированы зависимости резонансных частот от диэлектри-
 235 ческой проницаемости внешней среды ε_d , при типичных для металлических наночастиц
 236 значениях параметров $v_F = 1.5 \cdot 10^8$ см/с, $\omega_p = 5$ эВ, $\nu/\omega_p = 0.02$. Из графика 1 видно как
 237 смещаются области резонансов при увеличении диэлектрической проницаемости ион-
 238 ного остова ε_∞ . Расстояние между положениями резонансов определяется отношением
 239 r_0/a : чем больше r_0/a , тем больше расстояние между резонансами. При этом, чтобы бы-

ли различимы отдельные резонансы, они должны отличаться по частоте больше чем на характерную ширину линии потерь. Таким образом, условием сильной выраженности резонансов будет являться следующее выражение: $\nu/\omega_p \ll r_0/a$.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На основании решения краевых задач для трех мультипольных составляющих потенциала и плотности заряда, полная средняя за период мощность потерь может быть рассчитана как $Q = \sum_{m=0}^2 Q_m$, где m – номер мультипольной моды. Номер $m = 1$ соответствует дипольным колебаниям, номера $m = 0, 2$ монопольным и квадрупольным колебаниям. Подробное описание расчета мощности потерь описано в приложении.

На рисунках 2, 3 представлены зависимости мощности потерь от частоты при различных значениях проницаемостей ε_∞ и ε_d . Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и пунктир с точкой вклад от монопольных и квадрупольных колебаний соответственно.

Из приведенных графиков видно, что дополнительные резонансы не проявляются в виде отдельных пиков на фоне основных потерь энергии, однако из-за этого увеличивается суммарная мощность потерь. Стоит отметить влияние монопольных резонансов, которые не проявляются в лазерной спектроскопии так как поле монопольных колебаний равно нулю вне частицы, а также не возбуждаются однородным полем. Так же, в некоторых случаях происходит уширение линии потерь. При этом чем ближе резонансная частота находится к удвоенной частоте первой гармоники, тем больший вклад в потери вносит тот или иной тип колебаний.

Чтобы показать, насколько восприимчивы двойные резонансы к параметрам внешней среды можно построить зависимость максимального значения потерь от диэлектрической проницаемости внешней среды. На рисунке 4 представлены результаты рас-

264 четов для сферической наночастицы натрия, при характерных для натрия параметрах
 265 $v_F = 1.07 \cdot 10^8$ см/с, $\omega_p = 5.71$ эВ, $\nu = 0.03$ эВ, и интенсивности поля равной $E_0 = 10^8$
 266 Вт/см² для наночастиц радиусом 10 нм и 7 нм, и $E_0 = 0.5 \cdot 10^8$ Вт/см² для наночастицы
 267 радиусом 5 нм.

268 В практических задачах чаще сталкиваются с наночастицами покрытыми слоем
 269 диэлектрика, а не находящимися в сплошной среде, как представлено в данной работе.
 270 Однако, модифицируя граничные условия, можно получить следующее дисперсионное
 271 уравнение для наночастицы в слое диэлектрика толщиной b :

$$\varepsilon + \varepsilon_d \frac{m+1}{m} \frac{1 - K_m}{1 + (m+1)K_m/m} = 0, \quad K_m = \left(\frac{a}{b}\right)^{2m+1} \frac{\varepsilon_d - 1}{\varepsilon_d + (m+1)/m} \quad (21)$$

272 4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

273 В работе продемонстрировано, что в сферических металлических наноструктурах воз-
 274 можно возбуждение двойных плазмонных резонансов, включающих поверхностные плаз-
 275 моны на основной частоте и объемные плазмоны на удвоенной частоте. Это явление
 276 обусловлено нелинейными эффектами, которые усиливаются благодаря резонансным
 277 условиям. Результаты показывают, что такие резонансы приводят к увеличению об-
 278 щей мощности поглощения энергии наночастицей, а также могут влиять на уширение
 279 спектральных линий. Интерес так же представляет возбуждение монополярных колеба-
 280 ний, которые обычно слабо проявляются. С практической стороны, благодаря эффекту
 281 двойного резонанса и высокой чувствительности к параметрам внешней среды наноча-
 282 стицы могут служить источниками излучения для нужд диагностики оптических сред
 283 и спектроскопии.

284 5 БЛАГОДАРНОСТИ

285 Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Россий-
286 ской Федерации (государственное задание FSWR–2023–0031).

288 Для второй гармоники, можно получить вид функций для сторонних источников на
 289 основании выражений (9) и (10):

$$\varphi_2^{(\text{ex})} = \frac{e}{4\pi\omega_p^2} [(4\pi)^2 r_0^2 \rho_1^2 - \frac{\omega_p^2}{(\omega - i\nu)^2} (\nabla\psi_1)^2], \quad (\text{П1})$$

$$\rho_2^{(\text{ex})} = \frac{e}{4m\omega(\omega - i\nu)} (-4\pi\rho_1^2 \frac{w(\omega - i\nu)}{\omega_p^2} + \nabla\psi_1 \nabla\rho_1). \quad (\text{П2})$$

290 Поскольку выражения для потенциала и электронной плотности на первой гармонике
 291 известно (17), можно заметить что сторонние источники $\rho_2^{(\text{ex})}$, $\varphi_2^{(\text{ex})}$ квадратичны по ρ_1 и
 292 φ_1 , которые в свою очередь зависят от полинома Лежандра первого порядка $P_1(\cos\theta)$.
 293 Поскольку полиномы Лежандра ортогональны по отношению друг к другу, для даль-
 294 нейшего решения этой задачи методом разделения переменных, можно представить
 295 правую часть уравнения (6) (сторонние источники) в виде произведений некоторых
 296 радиальных функций на полиномы Лежандра P_m :

$$\varphi_2^{(\text{ex})} = \sum_{m=0,2} F_m^\varphi(r) P_m(\cos\theta), \quad (\text{П3})$$

297

$$\rho_2^{(\text{ex})} = \sum_{m=0,2} F_m^\rho(r) P_m(\cos\theta), \quad (\text{П4})$$

298 где $F_m^{\varphi,\rho}(r)$ радиальные функции при соответствующих полиномах Лежандра. Пред-
 299 ставление сторонних источников в виде (П3), (П4), явно показывает наличие моно-
 300 польных (P_0) и квадрупольных (P_2) источников. Искомые функции φ_2 и ρ_2 удобно (в
 301 силу ортогональности полиномов Лежандра) представить в аналогичном виде:

$$\varphi_2 = \sum_{m=0,2} R_m(r) P_m(\cos\theta), \quad (\text{П5})$$

302

$$\rho_2 = \sum_{m=0,2} \Phi_m(r) P_m(\cos\theta), \quad (\text{П6})$$

где R_m , Φ_m неизвестные радиальные функции. При этом система уравнений в частных производных (6)-(13) распадается на две системы обыкновенных дифференциальных уравнений для этих функций:

$$(\hat{L}_m + \kappa_p^2)R_m = -\frac{1}{4\pi r_0^2}\hat{L}_m F_m^\varphi + \frac{2\omega(2\omega - i\nu)}{\omega_p^2 r_0^2}F_m^\rho, \quad (\text{П7})$$

$$\hat{L}_m \Phi_m = -\frac{4\pi}{\varepsilon_\infty}R_m, \quad \hat{L}_m = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{m(m+1)}{r^2}. \quad (\text{П8})$$

Граничное условие непроницаемости границы (13) примет вид:

$$\frac{\partial}{\partial r}(\Phi_m + 4\pi r_0^2 R_m + F_m^\varphi)\Big|_{r=a} = 0. \quad (\text{П9})$$

Потенциал снаружи для квадрупольных колебаний известен, и имеет вид:

$$\varphi_2^{(\text{out})} \sim \frac{P_2(\cos \theta)}{r^3}. \quad (\text{П10})$$

Тогда из граничных условий для потенциалов (11) и (П10) получим:

$$\left(\Phi_2 + \frac{r\varepsilon_\infty}{3\varepsilon_d}\frac{\partial}{\partial r}\Phi_2\right)\Big|_{r=a} = 0. \quad (\text{П11})$$

Для монопольных колебаний потенциал снаружи равен нулю: $\Phi_0(a) = 0$.

Дополняя уравнения (П7), (П8) граничными условиями, можно решать образующуюся систему уравнений относительно радиальных функций $(R_{0,2}, \Phi_{0,2})$ различными методами решения дифференциальных уравнений. В данной работе система решалась численными методами, с помощью метода Галеркина и метода матричной прогонки. Тогда мощность потерь для монопольных и квадрупольных колебаний можно рассчитывать по найденным радиальным функциям следующим образом:

$$Q_m = \frac{2\pi\nu}{2m+1}\text{Re}\frac{2\omega}{i(2\omega - i\nu)}\int_0^a R_m(\Phi_m + 4\pi r_0^2 R_m + F_m^\varphi)^* r^2 dr, \quad m = 0, 2. \quad (\text{П12})$$

Мощность потерь дипольных колебаний ($m = 1$) будет иметь аналогичный вид:

$$Q_1 = \frac{2\pi\nu}{3}\text{Re}\frac{\omega}{i(\omega - i\nu)}\int_0^a R_1(\Phi_1 + 4\pi r_0^2 R_1)^* r^2 dr. \quad (\text{П13})$$

318 **Список литературы**

- 319 [1] Maier S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. New York: Springer, 2007.
320 229 p.
- 321 [2] Gramotnev D. K., Bozhevolnyi S. I. // Nat. Photonics. 2010. V. 4. P. 83–91. doi:
322 10.1038/nphoton.2009.282
- 323 [3] Castro-Lopez M., Brinks D., Sapienza R., van Hulst N. F. // Nano Lett. 2011. V. 11.
324 P. 4674–4678. doi: 10.1021/nl202255g
- 325 [4] Biagioni P., Brida D., Huang J.-S., et al. // Nano Lett. 2012. V. 12, No. 7. P. 2941–2946.
326 doi: 10.1021/nl300616s.
- 327 [5] Chen H., Sun M., Ma J., et al. // ACS Photonics. 2021. V. 8, No. 4. P. 1084–1092. doi:
328 10.1021/acsphotonics.0c01747.
- 329 [6] Ko K.D., Kumar A., Fung K.H., et al. // Nano Lett. 2011. V. 11, No. 1. P. 61–65. doi:
330 10.1021/nl102751m.
- 331 [7] Danckwerts M., Novotny L. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. 026104. doi:
332 10.1103/PhysRevLett.98.026104.
- 333 [8] Harutyunyan H., Volpe G., Quidant R., et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. 217403.
334 doi: 10.1103/PhysRevLett.108.217403.
- 335 [9] Li J.-B., Liang S., Xiao S., He M.-D., Kim N.-C., Chen L.-Q., Wu G.-H., Peng Y.-X., Luo
336 X.-Y., Guo Z.-P. // Opt. Express. 2016. V. 24. P. 2360–2369. doi: 10.1364/OE.24.002360
- 337 [10] E. Paspalakis, S. Evangelou, S. G. Kosionis, and A. F. Terzis, J. Appl. Phys., vol. 115,
338 no. 8, p. 083106, 2014, doi: 10.1063/1.4866424.

- [11] S. K. Singh, M. Kurtulus Abak, and M. E. Tasgin, Phys. Rev. B, vol. 93, no. 3, p. 035410, 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.93.035410.
- [12] E. Drobnýh and M. Sukharev, J. Chem. Phys., vol. 152, no. 9, p. 094706, 2020, doi: 10.1063/1.5143238.
- [13] D. A. Smirnova, I. V. Shadrivov, A. E. Miroshnichenko, A. I. Smirnov, and Y. S. Kivshar, Phys. Rev. B, vol. 90, no. 3, p. 035412, 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.035412.
- [14] Torres-Torres C. // Int. J. Nanomedicine. 2010. P. 925. doi: 10.2147/ijn.s12463
- [15] P. A. Franken, A. E. Hill, C. P. Peters, and G. Weinreich, Phys. Rev. Lett., vol. 7, no. 7, pp. 118–119, 1961, doi: 10.1103/PhysRevLett.7.118.
- [16] Bloembergen N., Pershan P. S. // Phys. Rev. 1962. V. 128, No. 2. P. 606–622. doi: 10.1103/physrev.128.606
- [17] J. Butet, P.-F. Brevet, and O. J. F. Martin, ACS Nano, vol. 9, no. 11, pp. 10545–10562, 2015, doi: 10.1021/acs.nano.5b04373.
- [18] Butet J., Russier-Antoine I., Jonin C. и др. // Nano Lett. 2012. V. 12, No. 3. P. 1697–1701. doi: 10.1021/nl300203u
- [19] Gildenburg V. B., Kondrat'ev I. G. // Radio Eng. Electr. Phys. 1965. V. 10, No. 4. P. 560.
- [20] Ruppín R. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11, No. 8. P. 2871–2876. doi: 10.1103/physrevb.11.2871.
- [21] Gildenburg V. B., Kostin V. A., Pavlichenko I. A. // Phys. Plasmas. 2016. V. 23, No. 3. Art. no. 032120. doi: 10.1063/1.4944395.

- [22] Elibol K., Downing C., Hobbs R. G. // Nanotechnology. 2022. V. 33, No. 47. Art. no. 475203. doi: 10.1088/1361-6528/ac8812.
- [23] Kryshchal A., Khshanovska O. // Sci. Rep. 2025. V. 15. Art. no. 5335. doi: 10.1038/s41598-025-88496-1.
- [24] Haas F. Quantum plasmas: An hydrodynamic approach. New York : Springer, 2011. 65 p.
- [25] Electromagnetic surface modes / ed. by A. D. Boardman. Chichester : Wiley, 1982. 770 p.
- [26] Manfredi G., Hervieux P.-A., Hurst J. // Rev. Mod. Plasma Phys. 2021. V. 5. P. 7. doi: 10.1007/s41614-021-00056-y
- [27] Forstmann F., Gerhardts R. R. Metal Optics Near the Plasma Frequency. Berlin : Springer-Verlag, 1986. 132 p.
- [28] Sipe J. E., So V. C. Y., Fukui M., Stegeman G. I. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 4389–4396. doi: 10.1103/PhysRevB.21.4389
- [29] David C., García de Abajo F. J. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 19470–19477. doi: 10.1021/nn5038527
- [30] Takeuchi T., Yabana K. // Phys. Rev. A. 2022. V. 106. Art. no. 063517. doi: 10.1103/PhysRevA.106.063517
- [31] Jin D., Hu Q., Neuhauser D., von Cube F., Yang Y., Sachan R. [et al.] // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115, No. 19. Art. no. 193901. doi: 10.1103/PhysRevLett.115.193901
- [32] Zhou Q., Li W., Zhang P., Chen X.-W. Calibrating quantum hydrodynamic model for noble metals in nanoplasmonics [physics.optics]. arXiv:2112.10099. 2021. doi: 10.48550/arXiv.2112.10099

- 383 [33] Hua X. M., Gersten J. I. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33, No. 6. P. 3756.
- 384 [34] Ai Q., Sterl F., Zhang H., Wang J., Giessen H. // ACS Nano. 2021. V. 15, No. 12.
385 P. 19409–19417. doi: 10.1021/acsnano.1c05970
- 386 [35] Panoiu N. C., Sha W. E. I., Lei D. Y., Li G.-C. // J. Opt. 2018. V. 20, No. 8. Art.
387 no. 083001. doi: 10.1088/2040-8986/aac8ed
- 388 [36] Beer S., Gour J., Alberucci A., David C., Nolte S., Zeitner U. D. // Opt. Express. 2022.
389 V. 30, No. 22. P. 40884–40894. doi: 10.1364/OE.470578
- 390 [37] Hövel H., Fritz S., Hilger A., Kreibig U., Vollmer M. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48,
391 No. 24. P. 18178–18188. doi: 10.1103/PhysRevB.48.18178

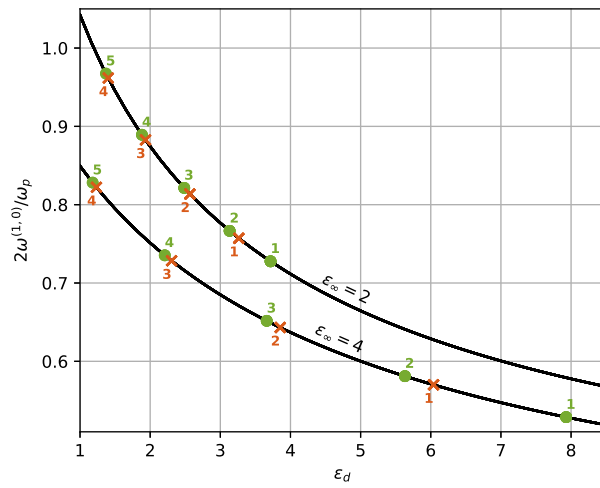


Рис. 1: Положение частоты основного дипольного поверхностного резонанса (сплошная линия) в зависимости от диэлектрической проницаемости внешней среды, а также положения резонансных частот при $m = 0, 2$ (монопольные и квадрупольные объемные резонансы), при разной диэлектрической проницаемости ионного остова

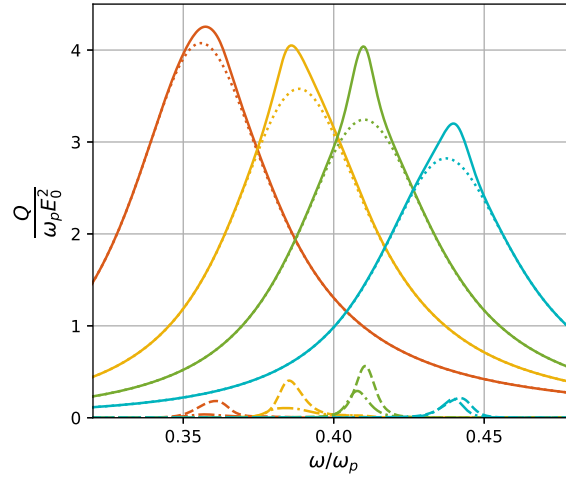


Рис. 2: Зависимость мощности потерь от частоты при $\varepsilon_\infty = 2$, $\varepsilon_d = 4, 3, 2.5, 2$ соответственно слева направо. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и пунктир с точкой вклад от монополярных и квадрупольных колебаний соответственно.

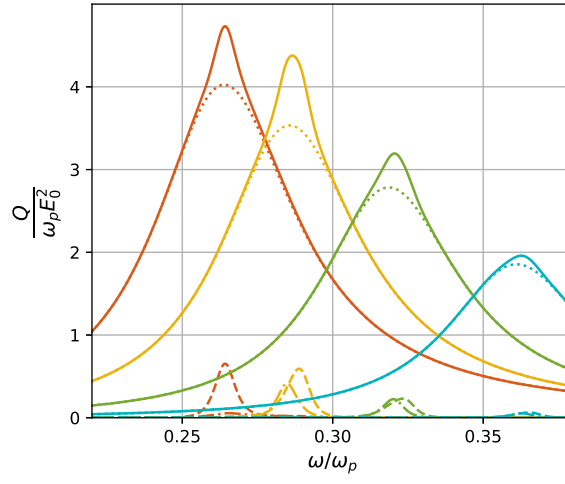


Рис. 3: Зависимость мощности потерь от частоты при $\varepsilon_\infty = 4$, $\varepsilon_d = 4, 3, 2.5, 2$ соответственно слева направо. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и пунктир с точкой вклад от монополярных и квадрупольных колебаний соответственно.

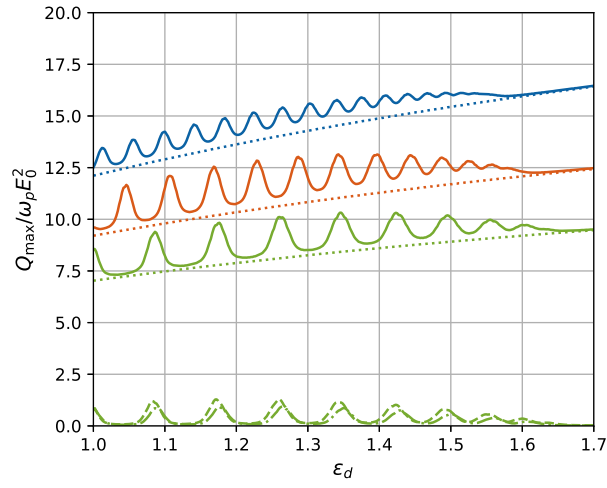


Рис. 4: Зависимости максимальной мощности потерь для сферических наночастиц натрия радиусом 10 нм, 7 нм, 5 нм сверху вниз соответственно. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний. В нижней части графика для наночастицы радиусом 5 нм пунктиром и пунктиром с точкой показан вклад от монопольных и квадрупольных колебаний соответственно.