

- 1 Контактные данные автора, ответственного за связь с редакцией
- 2 Иванов Иван Иванович
- 3 Институт прикладной физики им. А. В. Гапонова-Грехова РАН, 603950, г. Нижний
- 4 Новгород, БОКС-120, ул. Ульянова, 46
- 5 контактный телефон +7 000 111-11-11
- 6 e-mail: author@example.ru

8 **ДВОЙНЫЕ РЕЗОНАНСЫ ВИДА "ОБЪЁМНЫЙ – ПОВЕРХ-**  
9 **НОСТНЫЙ ПЛАЗМОН" В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИ-**  
10 **ЦАХ**

11 И. И. Иванов<sup>1</sup>, С. С. Сафина<sup>1,2</sup>, П. П. Петров<sup>3</sup>

12 <sup>1</sup> Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород;

13

14 В работе теоретически исследованы двойные резонансы вида "объёмный–поверхностный  
15 плазмон" в металлических наночастицах. На основе гидродинамической модели показа-  
16 но, что при возбуждении поверхностного плазмона на основной частоте и объёмного  
17 плазмона на удвоенной частоте возникает резонансный эффект, приводящий к увели-  
18 чению мощности потерь энергии. Полученные результаты показывают возможность ис-  
19 пользования данного эффекта для управления нелинейными оптическими свойствами  
20 наноструктур и диагностики сред лазерной спектроскопией.

21      **TITLE IN ENGLISH**

22      I. I. Ivanov, S. S. Safina, and P. P. Petrov

23      The abstract in English should be translated from the abstract in Russian.

24

25      Здесь желательно привести перевод часто используемых в статье специальных тер-

26      минов на английский язык:

27      захваченные частицы — trapped particles

## 28 ВВЕДЕНИЕ

29 Металлические наноструктуры привлекают к себе большое внимание благодаря своим  
30 уникальным характеристикам, связанным с возможностью возбуждения в них плаз-  
31 монных резонансов на частоте падающего на наночастицу электромагнитного излуче-  
32 ния. Основной интерес к таким плазмонным наноструктурам обусловлен их уникальной  
33 способностью локализовать электромагнитные поля на нанометровых масштабах, су-  
34 щественно меньших дифракционного предела, что позволяет контролировать свойства  
35 света в размерах, намного меньших его длины волны [1, 2]. Благодаря плазмонным ре-  
36 зонансам в наноструктурах происходит существенное увеличение локальной плотности  
37 энергии поля, что приводит к возможности проявления в них различного рода нелиней-  
38 ных эффектов, включающих многофотонную люминесценцию [3–6], четырехволновое  
39 смешивание [7, 8, 10, 11], и генерацию гармоник оптического излучения [12–14]. В част-  
40 ности, явление генерации второй гармоники в наноструктурах, возможность возник-  
41 новения которого в ограниченных металлических объектах была впервые обнаружена  
42 экспериментально и объяснена теоретически в работах [15, 16], является в настоящее  
43 время основой для широкого круга практических применений, включающего диагно-  
44 стику наноструктур [17] и оптических сред [18]. Важным фактором, благодаря которо-  
45 му наноструктуры и основанные на них метаматериалы могут служить эффективным  
46 инструментом для генерации второй гармоники, является возможность резонансного  
47 усиления поля не только основной гармоники оптического излучения, но и его второй  
48 гармоники при совпадении удвоенной частоты с собственной частотой другой плазмон-  
49 ной модой наноструктуры.

50 К настоящему моменту явление двойного плазмонного резонанса исследовалось фак-  
51 тически только для наноструктур обеспечивающих одновременное возбуждение двух  
52 различных поверхностных плазмонов наночастицы на основной и удвоенной гармони-

ках падающего излучения. Однако в общем случае в наноструктуре, помимо поверх-  
ностных плазмонов могут существовать и объемные плазмоны [19–22] – моды коллек-  
тивных электронных колебаний, представляющие собой стоячие плазменные (Ленгмю-  
ровские) волны и возникающие из-за пространственной дисперсии (нелокальности по-  
ляризуемости плазмы). Объемные плазмоны, как известно, могут сильно проявлять  
себя в случае, когда источник возбуждения коллективных электронных колебаний на-  
ходится внутри наночастицы и характеризуется неоднородным распределением поля,  
что, например, имеет место в задачах спектроскопии характеристических потерь энер-  
гии электронами (англ. Electron Energy Loss Spectroscopy) при рассеянии пучков за-  
ряженных частиц наноструктурами [21, 23]. Подобная ситуация может возникнуть и в  
задачах генерации второй гармоники, когда обусловленные нелинейностью токи второй  
гармоники, возбуждаемые при резонансе поверхностного плазмона на основной частоте  
колебаний, могут возбуждать объемные плазмонные колебания в наночастице. Данный  
эффект может иметь место, например, в случае наноструктуры простейшей формы, ме-  
таллической сферической наночастицы, однако к настоящему моменту двойные плаз-  
монные резонансы типа поверхностный плазмон – объемный плазмон фактически не  
были исследованы и являются предметом исследования данной работы.

В данной работе на основании гидродинамической модели [24–26] исследуются нели-  
нейные эффекты, обусловленные возникновением резонансов объемных плазмонов на  
удвоенной частоте в условиях, когда частота основной гармоники наночастицы также  
испытывает резонанс и совпадает с частотой дипольного поверхностного плазмона на-  
ночастицы (хорошо известный резонанс Ми). Работа организована следующим образом:  
вначале на основе уравнений гидродинамики с использованием метода последователь-  
ных приближений сформулированы краевые задачи, описывающие в квазистатическом  
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. После приводятся 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 на частоте  $\omega$  ( $\mathbf{E}_0 \exp(i\omega t)$ ), и находящуюся в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_d$ . 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) размеры наночастицы малы по сравнению с длиной падающей волны и допустимо квазистатическое приближение для описания поля внутри и вблизи поверхности наночастицы (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], возникающим при учете давления электронов и (IV) положительный заряд ионного остова с равномерной плотностью распределен по объ-

ему наночастицы (предполагается, что в отсутствие внешнего поля электроны, как и ионы, распределены равномерно по объему частицы с плотностью  $N_0$ , а диэлектрическая проницаемость ионного остова материала частицы равна  $\varepsilon_\infty$ ). Описанные выше условия (вместе с условиями применимости гидродинамического подхода) приводят к следующим ограничениям на параметры задачи:

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

где  $v_F = \hbar(3\pi^2 N_0)^{\frac{1}{3}}/m$  — скорость Ферми,  $c$  — скорость света,  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $L$  — характерный размер частицы,  $\omega$  — частота внешнего поля,  $\omega_p^2 = 4\pi e^2 N_0/m$  — плазменная частота. Принимаемые здесь приближения несколько сужают область применимости рассматриваемой модели, однако поскольку ранее двойные плазмонные резонансы обсуждаемого здесь типа фактически не исследовались, такое упрощение модели представляется оправданным первым шагом на пути построения более точной модели.

С учетом указанных предположений о характеристиках наночастицы и внешнего поля, нелинейная динамика коллективных электронных колебаний в наночастице подчиняется системе уравнений:

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

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

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

где введены следующие параметры электронов:  $\mathbf{v}$  — скорость,  $N$  — возмущённая концентрация,  $\nu$  — эффективная частота соударений,  $\mathbf{f} = N\mathbf{v}$  имеет смысл потока,  $p$  — давление электронов. Конкретный вид выражения для последней из перечисленных величин, фактически отвечающей за нелокальность поляризационного отклика плазмы, являлся предметом множества дискуссий и в настоящее время существует широкий спектр

124 моделей, описывающих эту величину применительно к различным условиям. В рамках  
 125 рассматриваемой здесь простой модели мы используем следующее феноменологическое  
 126 уравнение состояния, отвечающее исследуемому здесь случаю быстрого адиабатическо-  
 127 го процесса и позволяющее получить из описанных выше уравнений (2), (3) известный  
 128 закон дисперсии как для поверхностных, так и для объемных плазмонов:

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

129 Следуя обычной процедуре метода возмущений, применяемого в случае слабой нели-  
 130 нейности, представим в уравнениях неизвестные плотность электронов, скорость и на-  
 131 пряженность поля в виде суммы гармонических слагаемых, изменяющихся на частоте,  
 132 кратной частоте внешнего поля. Далее сопоставляя в получившихся уравнениях вели-  
 133 чины одинакового порядка малости, получаем следующие уравнения, определяющие  
 134 комплексные амплитуды плотности заряда и потенциала поля для основной ( $\omega_1 = \omega$ ,  
 135  $n = 1$ ) и удвоенной ( $\omega_2 = 2\omega$ ,  $n = 2$ ) гармоник.

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

136

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

137 где  $r_0^2 = 3v_F^2/(5\omega_p^2)$  имеет смысл характерного радиуса нелокальности плазмы,  $k_{p1,2}^2 =$   
 138  $5[\omega_{1,2}(\omega_{1,2} - i\nu) - \omega_p^2/\varepsilon_\infty]/(3v_F^2)$ . Введенные в уравнениях (6), (7) обозначения  $\varphi^{ex}$  и  $\rho^{ex}$   
 139 играют фактически роль расположенных внутри плазмы сторонних источников колеба-  
 140 ний. Для первой гармоники они, очевидно, тождественно равны нулю ( $\varphi_1^{ex} \equiv 0$ ,  $\rho_1^{ex} \equiv 0$ )  
 141 и введены только для более краткой и единой записи результирующих уравнений. Для  
 142 колебаний второй гармоники выражения для источников определяется выражениями

$$-2i\omega\rho^{ex} = \frac{1}{2} \operatorname{div} \rho_1 \mathbf{v}_1, \quad (8)$$

143

$$\varphi^{ex} = \frac{m}{4e} \left( \frac{v_0^2}{N_0^2} N_1^2 + \mathbf{v}_1^2 \right), \quad (9)$$



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

Система уравнений (7), (6) должна быть дополнена граничными условиями на поверхности наночастицы. Первые из используемых нами граничных условий, вытекают непосредственно из уравнений Максвелла

$$\varphi_n|_S = \varphi_n^{out}|_S \quad (10)$$

$$\varepsilon_\infty \frac{\partial \varphi_n}{\partial \mathbf{n}} \Big|_S = \varepsilon_d \frac{\partial \varphi_n^{out}}{\partial \mathbf{n}} \Big|_S, \quad n = 1, 2, \quad (11)$$

и связывают потенциалы электрического поля внутри наночастицы с соответствующими потенциалами  $\varphi_{1,2}^{out}$  в окружающем ее однородном диэлектрике, удовлетворяющими уравнениям Максвелла. Последнее, необходимое для однозначного решения сформулированных уравнений, граничное условие определяется характером движения электронов близ границы наночастицы. В случае принимаемого здесь условия зеркального отражения электронов от поверхности металла соответствующее граничное условие принимает вид,

$$\mathbf{v}_n = -\frac{e}{i(\omega_n - i\nu)m} \nabla \psi_n \quad (12)$$

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial \mathbf{n}} \Big|_S = 0, \quad \psi_n = \varphi_n + 4\pi r_0^2 \rho_n + \varphi^{ex}, \quad n = 1, 2, \quad (13)$$

где  $\psi_{1,2}$  фактически имеют смысл потенциала скорости электронов на основной и удвоенной гармониках колебаний.

Сформулированная система уравнений, как и в других подобных работах, посвященных исследованию генерации второй гармоники в условиях двойных резонансов, позволяет рассчитать структуру колебаний [31]. Новым основным новым элементом

здесь является здесь учет нелокальности поляризации плазмы не только для основ-  
ной, но и для удвоенной гармоник, что позволяет описать возникновение резонансов  
объемных плазмонов на этой частоте. Как известно, поле объемных плазмонов силь-  
но локализовано внутри наночастицы и соответствующие им резонансы обычно слабо  
проявляется в спектрах рассеянного излучения, однако как будет показано далее, воз-  
буждение объемных плазмонов на удвоенной частоте может приводить к заметному из-  
менению поглощаемой наночастицей мощности. Расчет спектров поглощения в рамках  
рассматриваемой модели может быть выполнен следующим образом. Потери энергии  
обусловлены наличием в уравнении (3) диссипативной силы, с плотностью  $\mu = m\nu\mathbf{f}$ .  
Средняя за период плотность мощности этой силы очевидным образом может быть  
выражена через комплексные амплитуды плотностей потока и скоростей первой и вто-  
рой гармоник. Интегрируя по объему наночастицы с учетом соотношений (6), (7) и  
граничного условия (13), приходим к следующему выражению для средней за период  
мощности потерь во всем объеме наночастицы:

$$Q = \frac{\nu}{2} Re \iiint \left( \frac{\omega}{i(\omega - i\nu)} \rho_1 \psi_1^* + \frac{2\omega}{i(2\omega - i\nu)} \rho_2 \psi_2^* \right) dV. \quad (14)$$

180

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

Помимо этого, чтобы выражение для потерь (14) было справедливо для дипольных  
плазмонов (первая гармоника колебаний), необходимо учесть дополнительные потери,  
обусловленные поверхностными потерями. Для этого, в случае сферической наночасти-  
цы, эффективную частоту соударений электронов дипольных плазмонов можно пред-  
ставить в виде  $\nu_{dip} = \nu + 3v_F/(4a\omega_p)$ .

## 186 2 СФЕРИЧЕСКАЯ НАНОЧАСТИЦА

187 Применительно к сферической наночастице радиуса  $a$ , помещенной в однородную среду  
 188 с проницаемостью  $\varepsilon_d$  решение линейной задачи, описывающей колебания на частоте  
 189 внешнего поля хорошо известно (см. например [31]), и выражается через сферические  
 190 функции Бесселя  $j_n$ ). Как можно показать, выражения для потенциала и плотности  
 191 заряда в этом случае имеют следующий вид

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

$$\rho_{01} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} k_{p1} \frac{C}{j_1'(\varkappa_1)}, \quad (17)$$

$$\rho_1 = C \frac{-k_{p1}^2 a \omega_p^2}{4\pi\omega(\omega - i\nu)} \frac{j_1(k_{p1}r)}{\varkappa_1 j_1'(\varkappa_1)} \cos\theta, \quad \varphi_1 = Cr + \frac{4\pi\rho_1}{\varkappa_1^2 \varepsilon_\infty}, \quad (18)$$

194 где  $a$  — радиус сферы,  $\theta$  и  $r$  — полярный угол и радиус,  $G_m = j_m(\varkappa_1)/\varkappa_1 j_m'(\varkappa_1)$ ,  
 195  $\varkappa_1 = k_p(\omega)a$ ,  $\varepsilon = \varepsilon_\infty - \omega_p^2/\omega(\omega - i\nu)$ . Последнее из перечисленных величин имеет смысл  
 196 диэлектрической проницаемости металла в отсутствие нелокальности. Положение наи-  
 197 более сильного из них, дипольного поверхностного плазмона (резонанс Ми), без уче-  
 198 та пространственной дисперсии, зависит от диэлектрической проницаемости внешней  
 199 среды, определяется выражением  $\varepsilon + 2\varepsilon_d \approx 0$ , и частота генерируемой в наночастице  
 200 второй гармоники колебаний может лежать в области частот отвечающей возможно-  
 201 сти возбуждения объемных плазмонов. Значения их резонансных частот определяются  
 202 общим дисперсионным уравнением:

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

203 ( $m$  — номер мультиполя), которое может быть также получено из решения однород-  
 204 ной краевой задачи в отсутствие внешнего поля. В интересующем нас случае слабой  
 205 пространственной дисперсии  $r_0 \ll a$  значения резонансных частот слабо зависят от  
 206 параметров окружающей среды и приближенно могут быть найдены из соотношения

207  $\kappa_1 \approx \eta_{m+1}^k$ , где  $\eta_{m+1}^k$   $k$ -й корень сферической функции Бесселя порядка  $m + 1$ . Из всех  
 208 возможных условий двойных резонансов здесь представляет интерес рассмотрение слу-  
 209 чая с  $m=0$  и  $m=2$  (монопольные и квадрупольные объемные резонансы соответственно  
 210 ), поскольку в случае сферической наночастицы, как можно увидеть из вида сторон-  
 211 них источников (8) (9), источники поля второй гармоники могут возбуждать только  
 212 колебания монопольного и квадрупольного типов.

213 На рисунке (1) проиллюстрированы положения частот резонансов от диэлектриче-  
 214 ской проницаемости, при типичных для металлических наночастиц значениях парамет-  
 215 ров  $\nu/\omega_p = 0.02$ ,  $v_F = 1.5 \cdot 10^8$  см/с,  $\omega_p = 5$  эВ. Из графика (1) видно как смещаются  
 216 области резонансов при увеличении диэлектрической проницаемости ионного остова  
 217  $\varepsilon_\infty$ . При этом, чтобы были различимы отдельные резонансы, они должны отличаться  
 218 по частоте больше чем на характерную ширину линии потерь  $\nu/2$ .

219 На основании решения краевых задач для трех мультипольных составляющих по-  
 220 тенциала и плотности заряда полная средняя за период мощность потерь может быть  
 221 рассчитана как  $Q = Q_{dip} + Q_{mono} + Q_{quad}$ , где содержит вклады от дипольных колебаний  
 222 на основной частоте ( $Q_d$ ) и монопольных и квадрупольных колебаний на удвоенной ча-  
 223 стоте внешнего поля ( $Q_{mono}$ ,  $m = 0$  и  $Q_{quad}$ ,  $m = 2$  соответственно). Более подробное  
 224 описание расчета мощности потерь описано в приложении.

225 На рисунках (2), (3) представлены зависимости мощности потерь от частоты при  
 226 различных значениях проницаемостей  $\varepsilon_\infty$  и  $\varepsilon_d$ . Сплошной линией указана полная мощ-  
 227 ность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и  
 228 пунктир с точкой вклад от монопольных и квадрупольных колебаний соответственно.

229 Из приведенных графиков видно, что дополнительные резонансы не проявляются в  
 230 виде отдельных пиков на фоне основных потерь энергии, однако из-за этого увеличи-  
 231 вается суммарная мощность потерь. Стоит отметить влияние монопольных резонансов,

232 которые не проявляются в лазерной спектроскопии так как потенциал монополярных ко-  
 233 лебаний не выходит за границы частицы, а также не возбуждаются однородным полем.  
 234 Так же, в некоторых случаях происходит уширение линии потерь. При этом чем ближе  
 235 резонансная частота находится к удвоенной частоте первой гармоники, тем больший  
 236 вклад в потери вносит тот или иной тип колебаний.

237 Чтобы показать, насколько восприимчивы двойные резонансы к параметрам внеш-  
 238 ней среды можно построить зависимость максимального значения потерь от диэлектри-  
 239 ческой проницаемости внешней среды. На рисунке (4) представлены результаты рас-  
 240 четов для сферической наночастицы натрия, при характерных для натрия параметрах  
 241  $v_F = 1.07 \cdot 10^8$  см/с,  $\omega_p = 5.71$  эВ,  $\nu = 0.03$  эВ,  $E_0 = 10^8$  ВТ/см<sup>2</sup>.

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

$$\varepsilon + \varepsilon_d \frac{m+1}{m} \frac{1 - K_m}{1 + (m+1)K_m/m} = 0, \quad K_m = \left(\frac{a}{b}\right)^{2m+1} \frac{\varepsilon_d - 1}{\varepsilon_d + (m+1)/m} \quad (20)$$

## 246 3 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

247 В работе продемонстрировано, что в сферических металлических наноструктурах воз-  
 248 можно возбуждение двойных плазмонных резонансов, включающих поверхностные плаз-  
 249 моны на основной частоте и объемные плазмоны на удвоенной частоте. Это явление  
 250 обусловлено нелинейными эффектами, которые усиливаются благодаря резонансным  
 251 условиям. Результаты показывают, что такие резонансы приводят к увеличению об-  
 252 щей мощности поглощения энергии наночастицей, а также могут влиять на уширение  
 253 спектральных линий. Интерес так же представляет возбуждение монополярных колеба-  
 254 ний, которые обычно слабо проявляются. С практической стороны, благодаря эффекту

255 двойного резонанса и высокой чувствительности к параметрам внешней среды наноча-  
256 стицы могут служить источниками излучения для нужд диагностики оптических сред  
257 и спектроскопии.

Для второй гармоники, в случае сферической наночастицы, можно получить вид функций для сторонних источников:

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

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

Поскольку выражения для потенциала и электронной плотности на первой гармонике известно (18), можно заметить что сторонние источники (8), (9) состоят из суммы слагаемых пропорциональных квадратам косинуса и синуса. Значит, для дальнейшего решения этой задачи методом разделения переменных, можно представить правую часть уравнения (6) (сторонние источники) в виде произведений некоторых радиальных функций на полиномы Лежандра  $P_m$ :

$$\varphi^{ex} = F_0^\varphi(r)P_0(\cos\theta) + F_2^\varphi(r)P_2(\cos\theta), \quad (\text{П3})$$

$$\rho^{ex} = F_0^\rho(r)P_0(\cos\theta) + F_2^\rho(r)P_2(\cos\theta), \quad (\text{П4})$$

где  $F_{0,2}^{\varphi,\rho}(r)$  радиальные функции при соответствующих полиномах Лежандра. Представление сторонних источников в виде (П3), (П4), явно показывает наличие монопольных ( $P_0$ ) и квадрупольных ( $P_2$ ) источников. А значит и искомые функции  $\varphi_2$  и  $\rho_2$  можно представить в аналогичном виде:

$$\varphi_2 = R_0(r)P_0(\cos\theta) + R_2(r)P_2(\cos\theta), \quad (\text{П5})$$

$$\rho_2 = \Phi_0(r)P_0(\cos\theta) + \Phi_2(r)P_2(\cos\theta), \quad (\text{П6})$$

где  $R_{0,2}$ ,  $\Phi_{0,2}$  неизвестные радиальные функции. Тогда от системы уравнений ( ) переходим к следующей (для  $m = 0, 2$ ):

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

275

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

276 Дополняя уравнения (П7), (П8) граничными условиями, можно решать образовавшуюся 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. 280 Мощность потерь можно рассчитать по найденным радиальным функциям следующим образом:

$$Q_m = \frac{2\pi\nu}{2m+1} \text{Re} \frac{2\omega}{i(2\omega - i\nu)} \int_0^a R_m (\Phi_m + 4\pi r_0^2 R_m + F_m^\varphi)^* r^2 dr, \quad m = 0, 2. \quad (\text{П9})$$

282 В ведённых обозначениях,  $Q_{mono} \equiv Q_0$  и  $Q_{quad} \equiv Q_2$  мощности потерь монопольной и 283 квадрупольной составляющей второй гармоники соответственно.



## 284 Списание литературы

- 285 [1] Maier S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. New York: Springer, 2007.  
286 229 p.
- 287 [2] Gramotnev D. K., Bozhevolnyi S. I. // Nat. Photonics. 2010. V. 4. P. 83–91. doi:  
288 10.1038/nphoton.2009.282
- 289 [3] Castro-Lopez M., Brinks D., Sapienza R., van Hulst N. F. // Nano Lett. 2011. V. 11.  
290 P. 4674–4678. doi: 10.1021/nl202255g
- 291 [4] Biagioni P., Brida D., Huang J.-S., et al. // Nano Lett. 2012. V. 12, No. 7. P. 2941–2946.  
292 doi: 10.1021/nl300616s.
- 293 [5] Chen H., Sun M., Ma J., et al. // ACS Photonics. 2021. V. 8, No. 4. P. 1084–1092. doi:  
294 10.1021/acsphotonics.0c01747.
- 295 [6] Ko K.D., Kumar A., Fung K.H., et al. // Nano Lett. 2011. V. 11, No. 1. P. 61–65. doi:  
296 10.1021/nl102751m.
- 297 [7] Danckwerts M., Novotny L. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. 026104. doi:  
298 10.1103/PhysRevLett.98.026104.
- 299 [8] Harutyunyan H., Volpe G., Quidant R., et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. 217403.  
300 doi: 10.1103/PhysRevLett.108.217403.
- 301 [9] Li J.-B., Liang S., Xiao S., He M.-D., Kim N.-C., Chen L.-Q., Wu G.-H., Peng Y.-X., Luo  
302 X.-Y., Guo Z.-P. // Opt. Express. 2016. V. 24. P. 2360–2369. doi: 10.1364/OE.24.002360
- 303 [10] E. Paspalakis, S. Evangelou, S. G. Kosionis, and A. F. Terzis, J. Appl. Phys., vol. 115,  
304 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] Ruppin 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] Hua X. M., Gersten J. I. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33, No. 6. P. 3756.

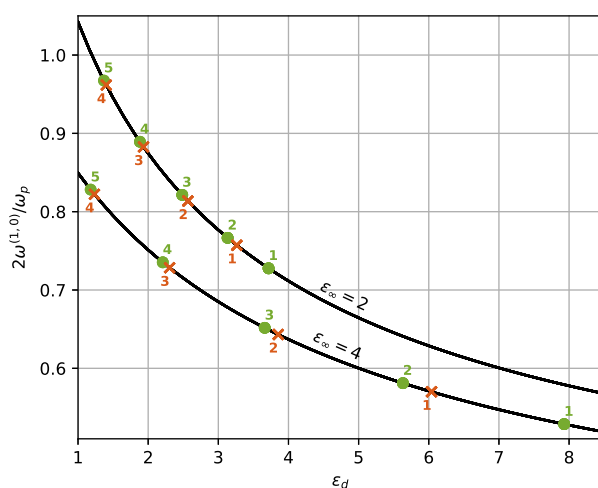


Рис. 1: Положение частоты основного дипольного поверхностного резонанса (сплошная линия) в зависимости от диэлектрической проницаемости внешней среды, а также положения резонансных частот при  $m = 0, 2$  (монопольные и квадрупольные объемные резонансы), при разной диэлектрической проницаемости ионного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

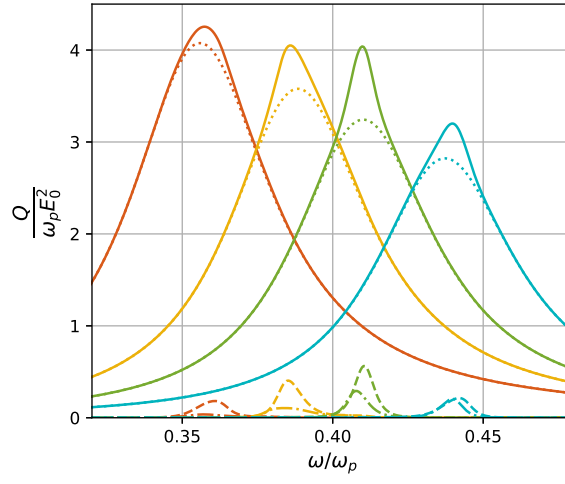


Рис. 2: Зависимость мощности потерь от частоты при  $\varepsilon_\infty = 2$ ,  $\varepsilon_d = 4, 3, 2.5, 2$  соответственно слева направо. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и пунктир с точкой вклад от монопольных и квадрупольных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

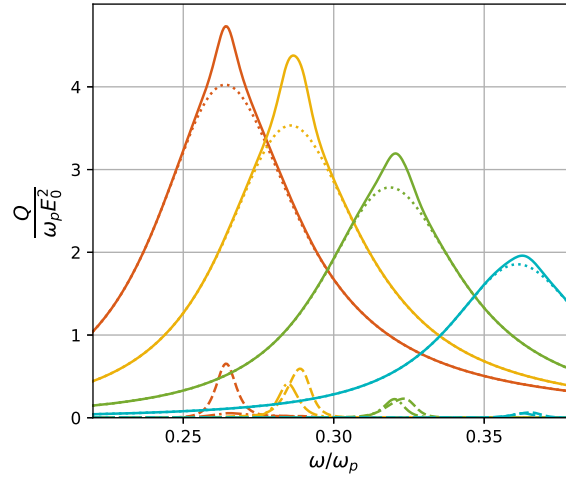


Рис. 3: Зависимость мощности потерь от частоты при  $\varepsilon_\infty = 4$ ,  $\varepsilon_d = 4, 3, 2.5, 2$  соответственно слева направо. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и пунктир с точкой вклад от монополярных и квадрупольных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

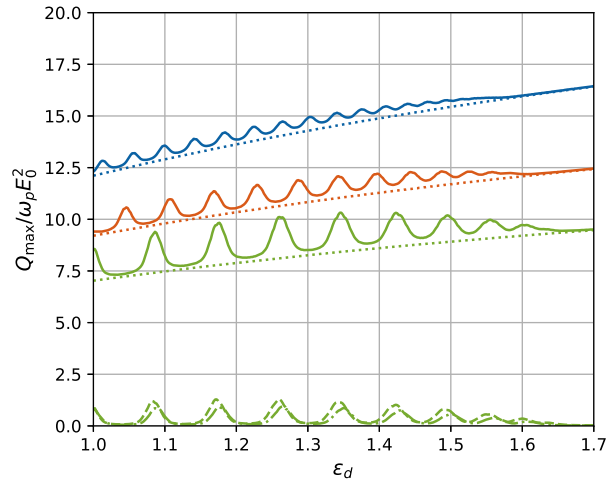


Рис. 4: Зависимости максимальной мощности потерь для сферических наночастиц натрия радиусом 10 нм, 7 нм, 5 нм сверху вниз соответственно. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний. В нижней части графика для наночастицы радиусом 5 нм пунктиром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