

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 наночастицы,
19 соответственно. На основе гидродинамической модели рассчитана средняя мощность
20 потерь энергии в объеме наночастицы. Расчеты показали, что максимальное значение
21 мощности потерь чувствительно к изменению величины диэлектрической проницаемо-
22 сти среды, окружающей наночастицу, и заметным образом возрастает при выполнении
23 условий возбуждения двойных резонансов. Полученные результаты показывают воз-
24 можность использования данного эффекта для управления нелинейными оптическими
25 свойствами наноструктур и нужд оптической диагностики.

EXCITATION OF DOUBLE PLASMON RESONANCES IN A SPHERICAL METALLIC NANOPARTICLE

I. A. Pavlichenko, M. R. Udalov

In this paper, the interaction of electrons with phonons is investigated, with partial dispersion and second harmonic generation taken into account. 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 volume plasmons, respectively. Based on the hydrodynamic model, the average power loss in the nanoparticle volume was 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 плаз-
44 монных резонансов на частоте падающего на наночастицу электромагнитного излуче-
45 ния. Основной интерес к таким плазмонным наноструктурам обусловлен их способно-
46 стью локализовать электромагнитные поля на нанометровых масштабах, существенно
47 меньших дифракционного предела, что позволяет контролировать свойства оптически-
48 го излучения на масштабах, намного меньших его длины волны [1, 2]. Благодаря плаз-
49 монным резонансам в наноструктурах происходит существенное увеличение локальной
50 плотности энергии поля, что приводит к возможности проявления в них различного ро-
51 да нелинейных эффектов, таких как, например, многофотонная люминесценция [3–6],
52 четырехволновое смешивание [7, 8, 10, 11] и генерация гармоник оптического излу-
53 чения [12–14]. В частности, явление генерации второй гармоники в наноструктурах
54 (возможность возникновения которого в ограниченных металлических объектах была
55 впервые обнаружена экспериментально и объяснена теоретически в работах [15, 16])
56 является в настоящее время основой для широкого круга практических применений,
57 включающего диагностику наноструктур 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 [22, 23]. Однако в общем случае в наноструктуре помимо поверхностных
67 плазмонов могут существовать и объемные плазмоны [19–21, 24] – моды коллектив-
68 ных электронных колебаний, представляющие собой стоячие плазменные (ленгмюров-
69 ские) волны и возникающие из-за пространственной дисперсии. Объемные плазмоны,
70 как 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, 25]. 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 [26–28] 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 плазмо-
87 на наночастицы (резонанс Ми). Работа организована следующим образом: вначале на
88 основе уравнений гидродинамики с использованием метода последовательных прибли-
89 жений сформулированы краевые задачи, описывающие в квазистатическом приближе-
90 нии пространственное распределение поля и плотности заряда на основной и удвоенной

91 гармониках внешнего поля в малой металлической наночастице произвольной формы.
92 Далее описано решение этих задач применительно к случаю сферической наночасти-
93 цы, и исследованы условия отвечающие условию возбуждения в наночастицах двойных
94 резонансов типа поверхностный плазмон – объемный плазмон. В последующем разделе
95 приведены результаты расчетов, иллюстрирующие влияние исследуемых резонансов на
96 частотные зависимости сечения поглощения сферических наночастиц и сформулирова-
97 ны основные результаты работы.

98 1 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

99 Рассмотрим металлическую наночастицу произвольной формы, находящуюся в задан-
100 ном внешнем поле падающей электромагнитной волны, помещенную в среду с диэлек-
101 трической проницаемостью ε_d . Как известно, достаточно подробное описание нели-
102 нейной динамики носителей в квазиклассическом приближении может быть получе-
103 но с помощью набора уравнений гидродинамики (уравнение непрерывности и урав-
104 нение Эйлера), описывающих электронную плазму как сжимаемую заряженную жид-
105 кость [27, 29–31]. При построении физической модели двойных резонансов исследуемо-
106 го типа будем считать выполненными ряд приближений, а именно будем предполагать,
107 что (I) выполнены условия применимости квазистатического приближения для описа-
108 ния поля внутри и вблизи поверхности наночастицы и частица фактически находится
109 во внешнем однородном переменном поле $\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$, (II) вклад в магнитную составляющую
110 силы Лоренца, действующую на электроны в металле пренебрежимо мал, (III) электро-
111 ны находятся внутри бесконечно глубокой потенциальной ямы, то есть будем пренебре-
112 гать эффектом размывания профиля электронной плотности близ границы металла
113 (так называемый spill-out effect) [32–34], возникающим при учете давления электронов
114 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 плазмонные 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

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

147

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

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

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

152 – волновое число продольной волны. Введенные в уравнениях (6), (7) обозначения $\varphi_n^{(\text{ex})}$
 153 и $\rho_n^{(\text{ex})}$ играют фактически роль расположенных внутри плазмы сторонних источников
 154 колебаний. Для первой гармоники они, очевидно, тождественно равны нулю ($\varphi_1^{(\text{ex})} \equiv 0$,
 155 $\rho_1^{(\text{ex})} \equiv 0$) и введены только для более краткой и единой записи результирующих урав-
 156 нений. Для колебаний второй гармоники сторонние источники $\varphi_2^{(\text{ex})}$, $\rho_2^{(\text{ex})}$ определяются

157 следующим выражением

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

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 плотности заряда (возникающей из-за нелиней-
160 ного слагаемого в уравнении непрерывности (2)) и потенциала стороннего поля, (воз-
161 никающего из-за нелинейности уравнения состояния (5) и из-за конвективного члена в
162 уравнении (3)), осциллирующих на удвоенной частоте.

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

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

166

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

167 (S – поверхность наночастицы, \mathbf{n} – вектор нормали к этой поверхности) и связывают
168 потенциалы электрического поля внутри наночастицы с соответствующими потен-
169 циями $\varphi_n^{(\text{out})}$ в окружающем ее однородном диэлектрике, удовлетворяющими уравне-
170 ниям Максвелла. Последнее, необходимое для однозначного решения сформулирован-
171 ных уравнений, граничное условие определяется характером движения электронов близ
172 границы наночастицы. В случае принимаемого здесь условия зеркального отражения
173 электронов от поверхности металла соответствующее граничное условие принимает вид

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

174 где ψ_n фактически имеют смысл потенциала скорости электронов на основной и удво-
175 енной гармониках колебаний:

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

Сформулированная система уравнений, как и в других работах, посвященных исследованию генерации второй гармоники в условиях двойных резонансов (см., например, [22, 36, 37]), позволяет рассчитать структуру колебаний. Основным новым элементом здесь является здесь учет нелокальности поляризации плазмы не только для основной, но и для удвоенной гармоники, что позволяет описать возникновение резонансов объемных плазмонов на ее частоте. Как известно, поле объемных плазмонов сильно локализовано внутри наночастицы и соответствующие им резонансы обычно слабо проявляется в спектрах рассеянного излучения, однако как будет показано далее, возбуждение объемных плазмонов на удвоенной частоте может приводить к заметному изменению 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 $m\nu n$. Средняя за период плотность мощности этой силы очевидным образом может быть выражена через комплексные амплитуды плотностей потока и скоростей первой и второй 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:

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

2 ДВОЙНЫЕ РЕЗОНАНСЫ В СФЕРИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЕ

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, [35]) и выражается через сферические

198 функции Бесселя j_n . Как можно показать, выражения для потенциала и плотности
 199 заряда в этом случае имеют следующий вид

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

200

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

201

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

202 где a – радиус наночастицы, θ и r – полярный угол (отсчитываемый от направления
 203 внешнего поля) и расстояние от центра наночастицы, соответственно. Последняя из
 204 величин (18) имеет смысл диэлектрической проницаемости металла в отсутствие нело-
 205 кальности. Как можно увидеть из выражения (16), в рассматриваемой системе возмож-
 206 ны резонансы, обусловленные совпадением частоты внешнего напряжения с частотами
 207 собственных плазмонных колебаний. Положение резонансных максимумов определяет-
 208 ся близостью к нулю знаменателя в уравнении (16). Наиболее сильный из них, диполь-
 209 ный поверхностный плазмон (резонанс Ми), без учета пространственной дисперсии,
 210 зависит от диэлектрической проницаемости внешней среды, определяется выражением
 211 $\omega^{(1,0)} \approx \omega_p / \sqrt{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_d}$, и частота генерируемой в наночастице второй гармоники коле-
 212 баний может лежать в области частот, отвечающей возможности возбуждения объем-
 213 ных плазмонов. Значения их резонансных частот определяются общим дисперсионным
 214 уравнением:

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

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

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

где $\eta^{(m+1,k)}$ – k -й корень сферической функции Бесселя порядка $m + 1$. Из всех возможных условий двойных резонансов здесь представляет интерес рассмотрение случая с $m = 0$ и $m = 2$ (монопольные и квадрупольные объемные резонансы соответственно), поскольку в случае сферической наночастицы, как можно увидеть из вида сторонних источников (9) (10), источники поля второй гармоники могут возбуждать только колебания монопольного и квадрупольного типов. Как следует из дисперсионных соотношений декременты затухания всех плазмонных мод определяются эффективной частотой столкновений и равны $\nu/2$. Есть дополнительный механизм потерь – поверхностные потери (играет большую роль для поверхностных мод малых наночастиц). В случае резонанса Ми величина поверхностных потерь пропорциональна r_0/a , для учета этих потерь при расчетах в линейной задаче ν заменялась величиной равной $\nu_{\text{dip}} = \nu + 3v_F/(4a\omega_p)$. Для объемных и всех мультипольных плазмонов эти потери пренебрежимо малы и пропорциональны $(r_0/a)^5$ [38].

На рисунке 1 проиллюстрированы зависимости резонансных частот от диэлектрической проницаемости внешней среды ε_d , при типичных для металлических наночастиц 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 смещаются области резонансов при увеличении диэлектрической проницаемости ионного остова ε_∞ . Расстояние между положениями резонансов определяется отношением r_0/a : чем больше r_0/a , тем больше расстояние между резонансами. При этом, чтобы были 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: $\nu/\omega_p \ll r_0/a$.

242 3 РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

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

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

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

260 Чтобы показать, насколько восприимчивы двойные резонансы к параметрам внеш-
261 ней среды можно построить зависимость максимального значения потерь от диэлек-
262 трической проницаемости внешней среды. На рисунке 4 представлены результаты рас-
263 четов для сферической наночастицы натрия, при характерных для натрия параметрах
264 $v_F = 1.07 \cdot 10^8$ см/с, $\omega_p = 5.71$ эВ, $\nu = 0.03$ эВ, и интенсивности поля равной $E_0 = 10^8$
265 Вт/см² для наночастиц радиусом 10 нм и 7 нм, и $E_0 = 0.5 \cdot 10^8$ Вт/см² для наночастицы
266 радиусом 5 нм.

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

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

271 4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

283 5 БЛАГОДАРНОСТИ

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

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

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

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

Поскольку выражения для потенциала и электронной плотности на первой гармонике известно (17), можно заметить что сторонние источники $\rho_2^{(\text{ex})}$, $\varphi_2^{(\text{ex})}$ квадратичны по ρ_1 и φ_1 , которые в свою очередь зависят от полинома Лежандра первого порядка $P_1(\cos\theta)$. Поскольку полиномы Лежандра ортогональны по отношению друг к другу, 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 :

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

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

где $F_m^{\varphi,\rho}(r)$ радиальные функции при соответствующих полиномах Лежандра. Представление сторонних источников в виде (П3), (П4), явно показывает наличие монопольных (P_0) и квадрупольных (P_2) источников. Искомые функции φ_2 и ρ_2 удобно (в силу ортогональности полиномов Лежандра) представить в аналогичном виде:

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

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

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:

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

317 **Список литературы**

- 318 [1] Maier S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. New York: Springer, 2007.
319 229 p.
- 320 [2] Gramotnev D. K., Bozhevolnyi S. I. // Nat. Photonics. 2010. V. 4. P. 83–91. doi:
321 10.1038/nphoton.2009.282
- 322 [3] Castro-Lopez M., Brinks D., Sapienza R., van Hulst N. F. // Nano Lett. 2011. V. 11.
323 P. 4674–4678. doi: 10.1021/nl202255g
- 324 [4] Biagioni P., Brida D., Huang J.-S., et al. // Nano Lett. 2012. V. 12, No. 7. P. 2941–2946.
325 doi: 10.1021/nl300616s.
- 326 [5] Chen H., Sun M., Ma J., et al. // ACS Photonics. 2021. V. 8, No. 4. P. 1084–1092. doi:
327 10.1021/acsphotonics.0c01747.
- 328 [6] Ko K.D., Kumar A., Fung K.H., et al. // Nano Lett. 2011. V. 11, No. 1. P. 61–65. doi:
329 10.1021/nl102751m.
- 330 [7] Danckwerts M., Novotny L. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. 026104. doi:
331 10.1103/PhysRevLett.98.026104.
- 332 [8] Harutyunyan H., Volpe G., Quidant R., et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. 217403.
333 doi: 10.1103/PhysRevLett.108.217403.
- 334 [9] Li J.-B., Liang S., Xiao S., He M.-D., Kim N.-C., Chen L.-Q., Wu G.-H., Peng Y.-X., Luo
335 X.-Y., Guo Z.-P. // Opt. Express. 2016. V. 24. P. 2360–2369. doi: 10.1364/OE.24.002360
- 336 [10] E. Paspalakis, S. Evangelou, S. G. Kosionis, and A. F. Terzis, J. Appl. Phys., vol. 115,
337 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] Ai Q., Sterl F., Zhang H., Wang J., Giessen H. // ACS Nano. 2021. V. 15, No. 12. P. 19409–19417. doi: 10.1021/acsnano.1c05970
- [23] Thyagarajan K., Rivier S., Lovera A., Martin O. J. F. // Opt. Express. 2012. V. 20, No. 12. P. 12860–12870. doi: 10.1364/OE.20.012860
- [24] Elibol K., Downing C., Hobbs R. G. // Nanotechnology. 2022. V. 33, No. 47. Art. no. 475203. doi: 10.1088/1361-6528/ac8812.
- [25] Kryshchal A., Khshanovska O. // Sci. Rep. 2025. V. 15. Art. no. 5335. doi: 10.1038/s41598-025-88496-1.
- [26] Haas F. Quantum plasmas: An hydrodynamic approach. New York : Springer, 2011. 65 p.
- [27] Electromagnetic surface modes / ed. by A. D. Boardman. Chichester : Wiley, 1982. 770 p.
- [28] Manfredi G., Hervieux P.-A., Hurst J. // Rev. Mod. Plasma Phys. 2021. V. 5. P. 7. doi: 10.1007/s41614-021-00056-y
- [29] Forstmann F., Gerhardts R. R. Metal Optics Near the Plasma Frequency. Berlin : Springer-Verlag, 1986. 132 p.
- [30] 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
- [31] David C., García de Abajo F. J. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 19470–19477. doi: 10.1021/nn5038527
- [32] Takeuchi T., Yabana K. // Phys. Rev. A. 2022. V. 106. Art. no. 063517. doi: 10.1103/PhysRevA.106.063517

- 381 [33] Jin D., Hu Q., Neuhauser D., von Cube F., Yang Y., Sachan R. [et al.] // Phys. Rev.
382 Lett. 2015. V. 115, No. 19. Art. no. 193901. doi: 10.1103/PhysRevLett.115.193901
- 383 [34] Zhou Q., Li W., Zhang P., Chen X.-W. Calibrating quantum hydrodynamic model
384 for noble metals in nanoplasmonics [physics.optics]. arXiv:2112.10099. 2021. doi:
385 10.48550/arXiv.2112.10099
- 386 [35] Hua X. M., Gersten J. I. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33, No. 6. P. 3756.
- 387 [36] Panoiu N. C., Sha W. E. I., Lei D. Y., Li G.-C. // J. Opt. 2018. V. 20, No. 8. Art.
388 no. 083001. doi: 10.1088/2040-8986/aac8ed
- 389 [37] Beer S., Gour J., Alberucci A., David C., Nolte S., Zeitner U. D. // Opt. Express. 2022.
390 V. 30, No. 22. P. 40884–40894. doi: 10.1364/OE.470578
- 391 [38] Hövel H., Fritz S., Hilger A., Kreibig U., Vollmer M. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48,
392 No. 24. P. 18178–18188. doi: 10.1103/PhysRevB.48.18178

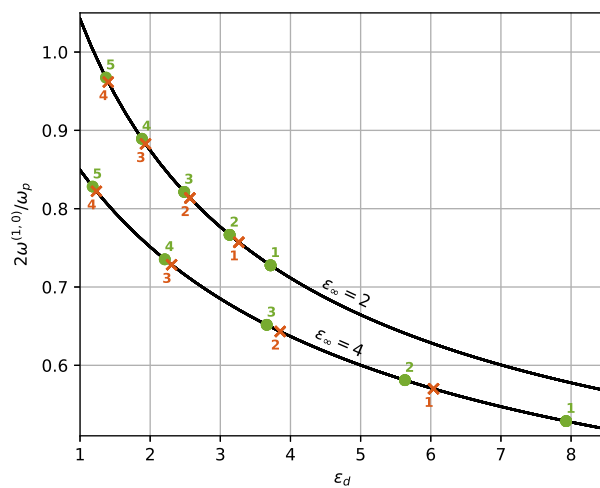


Рис. 1: Положение частоты основного дипольного поверхностного резонанса (сплошная линия) в зависимости от диэлектрической проницаемости внешней среды, а также положения резонансных частот при $m = 0, 2$ (монопольные и квадрупольные объемные резонансы), при разной диэлектрической проницаемости ионного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

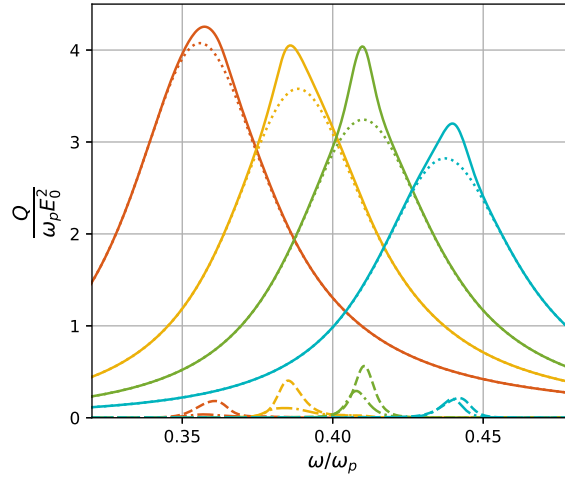


Рис. 2: Зависимость мощности потерь от частоты при $\varepsilon_\infty = 2$, $\varepsilon_d = 4, 3, 2.5, 2$ соответственно слева направо. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и пунктир с точкой вклад от монополярных и квадрупольных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

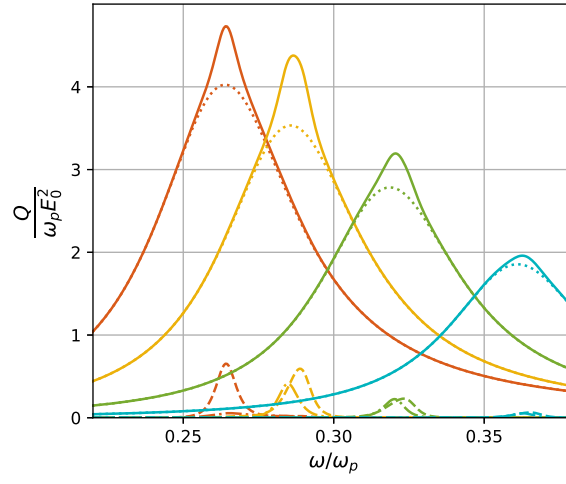


Рис. 3: Зависимость мощности потерь от частоты при $\varepsilon_\infty = 4$, $\varepsilon_d = 4, 3, 2.5, 2$ соответственно слева направо. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и пунктир с точкой вклад от монополярных и квадрупольных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

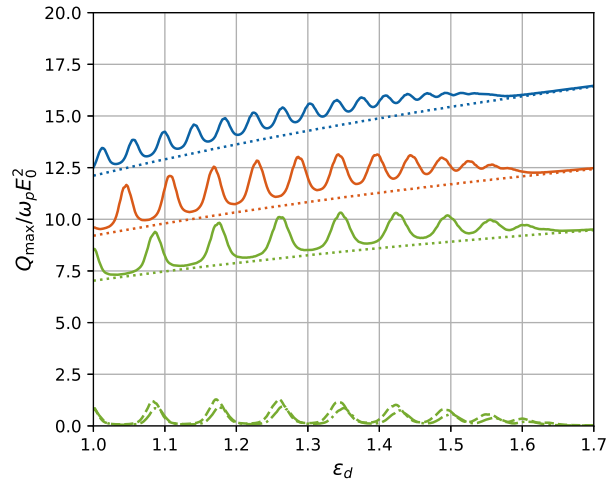


Рис. 4: Зависимости максимальной мощности потерь для сферических наночастиц натрия радиусом 10 нм, 7 нм, 5 нм сверху вниз соответственно. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний. В нижней части графика для наночастицы радиусом 5 нм пунктиром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