

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.

26 **TITLE IN ENGLISH**

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

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

29

30 Здесь желательно привести перевод часто используемых в статье специальных тер-
31 минов на английский язык:

32 захваченные частицы — trapped particles

33 ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

75 В данной работе на основании гидродинамического подхода [24–26] исследуются
76 нелинейные эффекты, обусловленные возникновением резонансов объемных плазмо-
77 нов на удвоенной частоте в условиях, когда частота основной гармоники наночастицы
78 также испытывает резонанс и совпадает с частотой дипольного поверхностного плаз-
79 мона наночастицы (хорошо известный резонанс Ми). Работа организована следующим
80 образом: вначале на основе уравнений гидродинамики с использованием метода после-
81 довательных приближений сформулированы краевые задачи, описывающие в квази-
82 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

139

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

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

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

144 – волновое число продольной волны. Введенные в уравнениях (6), (7) обозначения $\varphi_{1,2}^{(\text{ex})}$
 145 и $\rho_{1,2}^{(\text{ex})}$ играют фактически роль расположенных внутри плазмы сторонних источников
 146 колебаний. Для первой гармоники они, очевидно, тождественно равны нулю ($\varphi_1^{(\text{ex})} \equiv$
 147 0 , $\rho_1^{(\text{ex})} \equiv 0$) и введены только для более краткой и единой записи результирующих
 148 уравнений. Для колебаний второй гармоники выражения для источников определяется

149 выражениями

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

150

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

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

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

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

159

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

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

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

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

168 енной гармониках колебаний:

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

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

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

186 2 ДВОЙНЫЕ РЕЗОНАНСЫ В СФЕРИЧЕСКОЙ НА- 187 НОЧАСТИЦЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

226 На рисунке 1 проиллюстрированы зависимости резонансных частот от диэлектри-
 227 ческой проницаемости внешней среды ε_d , при типичных для металлических наночастиц
 228 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
 229 смещаются области резонансов при увеличении диэлектрической проницаемости ион-
 230 ного остова ε_∞ . Расстояние между положениями резонансов определяется отношением
 231 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-

256 четов для сферической наночастицы натрия, при характерных для натрия параметрах
 257 $v_F = 1.07 \cdot 10^8$ см/с, $\omega_p = 5.71$ эВ, $\nu = 0.03$ эВ, и интенсивности поля равной $E_0 = 10^8$
 258 Вт/см² для наночастиц радиусом 10 нм и 7 нм, и $E_0 = 0.5 \cdot 10^8$ Вт/см² для наночастицы
 259 радиусом 5 нм.

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

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

264 4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

276 5 БЛАГОДАРНОСТИ

277 Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Россий-
278 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:

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

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

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

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

298

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

299 Граничное условие непроницаемости границы (13) примет вид:

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

300 Потенциал снаружи для квадрупольных колебаний известен, и имеет вид:

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

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

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

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

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

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

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

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

310 **Список литературы**

- 311 [1] Maier S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. New York: Springer, 2007.
312 229 p.
- 313 [2] Gramotnev D. K., Bozhevolnyi S. I. // Nat. Photonics. 2010. V. 4. P. 83–91. doi:
314 10.1038/nphoton.2009.282
- 315 [3] Castro-Lopez M., Brinks D., Sapienza R., van Hulst N. F. // Nano Lett. 2011. V. 11.
316 P. 4674–4678. doi: 10.1021/nl202255g
- 317 [4] Biagioni P., Brida D., Huang J.-S., et al. // Nano Lett. 2012. V. 12, No. 7. P. 2941–2946.
318 doi: 10.1021/nl300616s.
- 319 [5] Chen H., Sun M., Ma J., et al. // ACS Photonics. 2021. V. 8, No. 4. P. 1084–1092. doi:
320 10.1021/acsphotonics.0c01747.
- 321 [6] Ko K.D., Kumar A., Fung K.H., et al. // Nano Lett. 2011. V. 11, No. 1. P. 61–65. doi:
322 10.1021/nl102751m.
- 323 [7] Danckwerts M., Novotny L. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. 026104. doi:
324 10.1103/PhysRevLett.98.026104.
- 325 [8] Harutyunyan H., Volpe G., Quidant R., et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. 217403.
326 doi: 10.1103/PhysRevLett.108.217403.
- 327 [9] Li J.-B., Liang S., Xiao S., He M.-D., Kim N.-C., Chen L.-Q., Wu G.-H., Peng Y.-X., Luo
328 X.-Y., Guo Z.-P. // Opt. Express. 2016. V. 24. P. 2360–2369. doi: 10.1364/OE.24.002360
- 329 [10] E. Paspalakis, S. Evangelou, S. G. Kosionis, and A. F. Terzis, J. Appl. Phys., vol. 115,
330 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] 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

- 375 [33] Hua X. M., Gersten J. I. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33, No. 6. P. 3756.
- 376 [34] Ai Q., Sterl F., Zhang H., Wang J., Giessen H. // ACS Nano. 2021. V. 15, No. 12.
377 P. 19409–19417. doi: 10.1021/acsnano.1c05970
- 378 [35] Panoiu N. C., Sha W. E. I., Lei D. Y., Li G.-C. // J. Opt. 2018. V. 20, No. 8. Art.
379 no. 083001. doi: 10.1088/2040-8986/aac8ed
- 380 [36] Beer S., Gour J., Alberucci A., David C., Nolte S., Zeitner U. D. // Opt. Express. 2022.
381 V. 30, No. 22. P. 40884–40894. doi: 10.1364/OE.470578
- 382 [37] Hövel H., Fritz S., Hilger A., Kreibig U., Vollmer M. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48,
383 No. 24. P. 18178–18188. doi: 10.1103/PhysRevB.48.18178

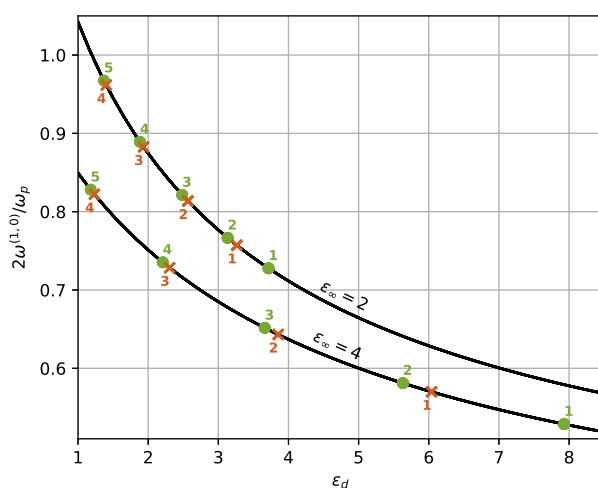


Рис. 1: Положение частоты основного дипольного поверхностного резонанса (сплошная линия) в зависимости от диэлектрической проницаемости внешней среды, а также положения резонансных частот при $m = 0, 2$ (монопольные и квадрупольные объемные резонансы), при разной диэлектрической проницаемости ионного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

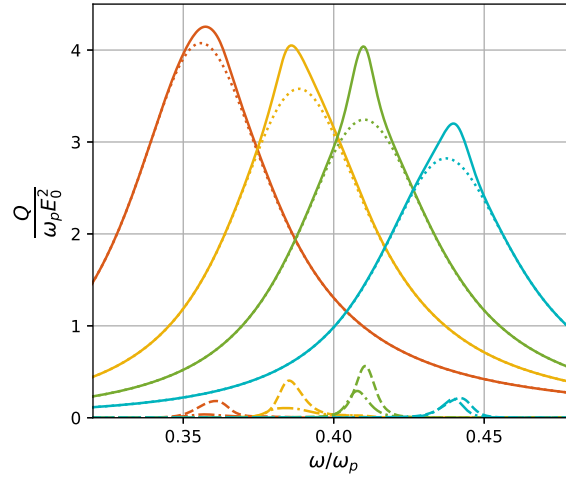


Рис. 2: Зависимость мощности потерь от частоты при $\varepsilon_\infty = 2$, $\varepsilon_d = 4, 3, 2.5, 2$ соответственно слева направо. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и пунктир с точкой вклад от монополярных и квадрупольных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

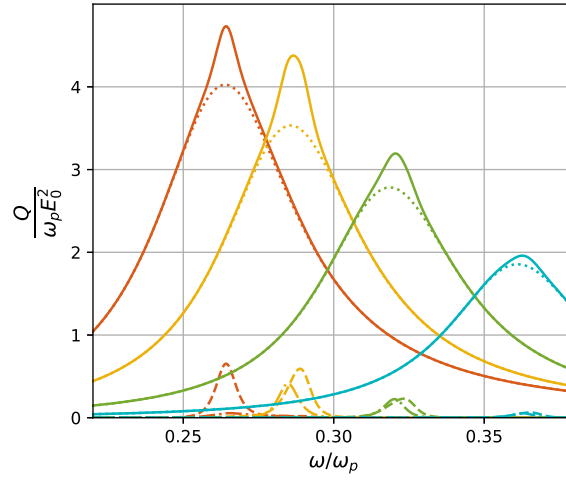


Рис. 3: Зависимость мощности потерь от частоты при $\varepsilon_\infty = 4$, $\varepsilon_d = 4, 3, 2.5, 2$ соответственно слева направо. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и пунктир с точкой вклад от монополярных и квадрупольных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

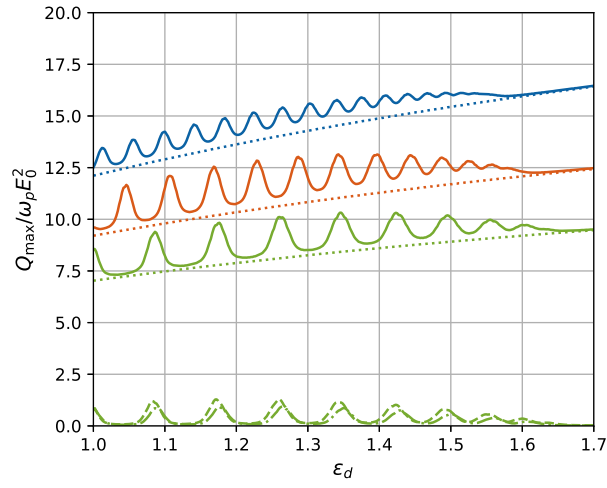


Рис. 4: Зависимости максимальной мощности потерь для сферических наночастиц натрия радиусом 10 нм, 7 нм, 5 нм сверху вниз соответственно. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний. В нижней части графика для наночастицы радиусом 5 нм пунктиром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