

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: iapav@list.ru

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

11 И. А. Павличенко<sup>1</sup>, М. Р. Удалов<sup>1</sup>

12 <sup>1</sup> 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 частоты основной и удвоенной гармоник поля совпадают  
18 с частотой Ми и частотой одного из объемных плазмонов наночастицы, соответствен-  
19 но. На основе гидродинамической модели рассчитана средняя мощность потерь энергии  
20 Расчеты показали, что максимальное значение мощности потерь чувствительно к изме-  
21 нению величины диэлектрической проницаемости среды, окружающей наночастицу, и  
22 заметным образом возрастает при выполнении условий возбуждения двойных резонан-  
23 сов. Полученные результаты показывают возможность использования данного эффекта  
24 для управления нелинейными оптическими свойствами наноструктур и нужд оптиче-  
25 ской 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 плаз-  
36 монных резонансов на частоте падающего на наночастицу электромагнитного излу-  
37 чения. Основной интерес к таким плазмонным наноструктурам обусловлен их уникальной  
38 способностью локализовать электромагнитные поля на нанометровых масштабах, су-  
39 щественно меньших дифракционного предела, что позволяет контролировать свойства  
40 света в размерах, намного меньших его длины волны [1, 2]. Благодаря плазмонным ре-  
41 зонансам в наноструктурах происходит существенное увеличение локальной плотности  
42 энергии поля, что приводит к возможности проявления в них различного рода нелиней-  
43 ных эффектов, включающих многофотонную люминесценцию [3–6], четырехволновое  
44 смешивание [7, 8, 10, 11], и генерацию гармоник оптического излучения [12–14]. В част-  
45 ности, явление генерации второй гармоники в наноструктурах, возможность возник-  
46 новения которого в ограниченных металлических объектах была впервые обнаружена  
47 экспериментально и объяснена теоретически в работах [15, 16], является в настоящее  
48 время основой для широкого круга практических применений, включающего диагно-  
49 стику наноструктур [17] и оптических сред [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.

55 К настоящему моменту явление двойного плазмонного резонанса исследовалось фак-  
56 тически только для наноструктур обеспечивающих одновременное возбуждение двух  
57 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

83 удвоенной гармониках внешнего поля в малой металлической наночастице произволь-  
84 ной формы. Далее описано решение этих задач применительно к случаю сферической  
85 наночастицы, и исследованы условия отвечающие условию возбуждения в наночасти-  
86 цах двойных резонансов типа поверхностный плазмон – объемный плазмон. После при-  
87 водятся результаты расчетов, иллюстрирующие влияние исследуемых резонансов на  
88 частотные зависимости сечения поглощения сферических наночастиц и сформулирова-  
89 ны основные результаты работы.

## 90 1 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

91 Рассмотрим металлическую наночастицу произвольной формы, находящуюся в задан-  
92 ном внешнем поле падающей электромагнитной волны на частоте  $\omega$  ( $\mathbf{E}_0 \exp(i\omega t)$ ), и  
93 находящуюся в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_d$ . Как известно, достаточно  
94 подробное описание нелинейной динамики носителей в квазиклассическом приближе-  
95 нии может быть получено с помощью набора уравнений гидродинамики (уравнение  
96 непрерывности и уравнение Эйлера), описывающих электронную плазму как сжимае-  
97 мую заряженную жидкость [25, 27–29]. При построении физической модели двойных  
98 резонансов исследуемого типа будем считать выполненными ряд приближений, а имен-  
99 но будем предполагать, что (I) размеры наночастицы малы по сравнению с длиной  
100 падающей волны и допустимо квазистатическое приближение для описания поля внут-  
101 ри и вблизи поверхности наночастицы (II) вклад в магнитную составляющую силы  
102 Лоренца, действующую на электроны в металле пренебрежимо мал, (III) электроны  
103 находятся внутри бесконечно глубокой потенциальной ямы, то есть будем пренебрегать  
104 эффектом размывания профиля электронной плотности близ границы металла (так на-  
105 зываемый spill-out effect) [30–32], возникающим при учете давления электронов и (IV)  
106 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

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

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

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 частоте,  
 137 кратной частоте внешнего поля. Далее сопоставляя в получившихся уравнениях вели-  
 138 чины одинакового порядка малости, получаем следующие уравнения, определяющие  
 139 комплексные амплитуды плотности заряда и потенциала поля для основной ( $\omega_1 = \omega$ ,  
 140  $n = 1$ ) и удвоенной ( $\omega_2 = 2\omega$ ,  $n = 2$ ) гармоник.

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

141

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

142 где  $r_0^2 = 3v_F^2/(5\omega_p^2)$  имеет смысл характерного радиуса нелокальности плазмы,  $k_{p1,2}^2 =$   
 143  $5[\omega_{1,2}(\omega_{1,2} - i\nu) - \omega_p^2/\varepsilon_\infty]/(3v_F^2)$ . Введенные в уравнениях (6), (7) обозначения  $\varphi^{(\text{ex})}$  и  
 144  $\rho^{(\text{ex})}$  играют фактически роль расположенных внутри плазмы сторонних источников  
 145 колебаний. Для первой гармоники они, очевидно, тождественно равны нулю ( $\varphi_1^{(\text{ex})} \equiv$   
 146  $0$ ,  $\rho_1^{(\text{ex})} \equiv 0$ ) и введены только для более краткой и единой записи результирующих  
 147 уравнений. Для колебаний второй гармоники выражения для источников определяется  
 148 выражениями

$$-2i\omega\rho_2^{(\text{ex})} = \frac{1}{2}\text{div}\rho_1\mathbf{v}_1, \quad (8)$$

149

$$\varphi_2^{(\text{ex})} = \frac{m}{4e}\left(\frac{v_0^2}{N_0^2}N_1^2 + \mathbf{v}_1^2\right), \quad (9)$$



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

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

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

и связывают потенциалы электрического поля внутри наночастицы с соответствующими потенциалами  $\varphi_{1,2}^{(\text{out})}$  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

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial \mathbf{n}} \Big|_S = 0, \quad \psi_n = \varphi_n + 4\pi r_0^2 \rho_n + \varphi^{(\text{ex})}, \quad n = 1, 2, \quad (12)$$

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

$$\mathbf{v}_n = -\frac{e}{i(\omega_n - i\nu)m} \nabla \psi_n. \quad (13)$$

Сформулированная система уравнений, как и в других подобных работах, посвященных исследованию генерации второй гармоники в условиях двойных резонансов,

170 позволяет рассчитать структуру колебаний [33]. Основным новым элементом здесь яв-  
 171 ляется здесь учет нелокальности поляризации плазмы не только для основной, но и  
 172 для удвоенной гармоник, что позволяет описать возникновение резонансов объемных  
 173 плазмонов на ее частоте. Как известно, поле объемных плазмонов сильно локализо-  
 174 вано внутри наночастицы и соответствующие им резонансы обычно слабо проявляют-  
 175 ся в спектрах рассеянного излучения, однако как будет показано далее, возбуждение  
 176 объемных плазмонов на удвоенной частоте может приводить к заметному изменению  
 177 поглощаемой наночастицей мощности. Расчет спектров поглощения в рамках рассмат-  
 178 риваемой модели может быть выполнен следующим образом. Потери энергии обуслов-  
 179 лены наличием в уравнении (3) диссипативной силы, с плотностью  $m\nu\mathbf{f}$ . Средняя за  
 180 период плотность мощности этой силы очевидным образом может быть выражена че-  
 181 рез комплексные амплитуды плотностей потока и скоростей первой и второй гармоник.  
 182 Интегрируя по объему наночастицы с учетом соотношений (6), (7) и граничного усло-  
 183 вия (12), приходим к следующему выражению для средней за период мощности потерь  
 184 во всем объеме наночастицы:

$$Q = \frac{\nu}{2} \text{Re} \sum_{n=1,2} \frac{\omega_n}{i(\omega_n - i\nu)} \iiint \rho_n \psi_n^* dV. \quad (14)$$

## 185 2 СФЕРИЧЕСКАЯ НАНОЧАСТИЦА

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

$$C = \frac{-3\varepsilon_d E_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_d [1 + (\varepsilon/\varepsilon_\infty - 1)G_1(a)]}, \quad (15)$$

$$\rho_1 = C \frac{-k_{p1}^2 a \omega_p^2}{4\pi\omega(\omega - i\nu)} G_1(r) \cos \theta, \quad \varphi_1 = Cr + \frac{4\pi\rho_1}{(k_{p1}a)^2 \varepsilon_\infty}, \quad (16)$$

$$G_m(r) = \frac{j_m(k_{p1}r)}{k_{p1}a j'_m(k_{p1}a)}, \quad \varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{w(\omega - i\nu)}, \quad (17)$$

где  $a$  – радиус наночастицы,  $\theta$  и  $r$  – полярный угол, отсчитываемый от направления внешнего поля и расстояние от центра наночастицы, соответственно. Последняя из величин (17) имеет смысл диэлектрической проницаемости металла в отсутствие нелокальности. Положение наиболее сильного из них, дипольного поверхностного плазмона (резонанс Ми), без учета пространственной дисперсии, зависит от диэлектрической проницаемости внешней среды, определяется выражением  $\varepsilon + 2\varepsilon_d \approx 0$ , и частота генерируемой в наночастице второй гармоники колебаний может лежать в области частот, отвечающей возможности возбуждения объемных плазмонов. Значения их резонансных частот определяются общим дисперсионным уравнением:

$$m\varepsilon + \varepsilon_d(m+1)(1 + m(\varepsilon/\varepsilon_\infty - 1)G_m) = 0, \quad (18)$$

( $m = 0, 1, 2, \dots$  – номер мультиполя), которое может быть также получено из решения однородной краевой задачи (6)-(12) в отсутствие внешнего поля. В интересующем нас случае слабой пространственной дисперсии  $r_0 \ll a$  значения резонансных частот слабо зависят от параметров окружающей среды и приближенно могут быть найдены из соотношения  $k_p(\omega)a \approx \eta_{m+1}^k$ , 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 (8) (9), 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

214 потерь - поверхностные потери (играет большую роль для поверхностных мод малых  
 215 наночастиц). В случае резонанса Ми величина поверхностных потерь пропорциональна  
 216  $r_0/a$ , для учета этих потерь при расчетах в линейной задаче  $\nu$  заменялась величиной  
 217 равной  $\nu_{\text{dip}} = \nu + 3v_F/(4a\omega_p)$ . Для объемных плазмонов эти потери пренебрежимо малы  
 218 и пропорциональны  $(r_0/a)^5$  [34].

219 На рисунке (1) проиллюстрированы зависимости резонансных частот от диэлектри-  
 220 ческой проницаемости внешней среды  $\varepsilon_d$ , при типичных для металлических наночастиц  
 221 значениях параметров  $\nu/\omega_p = 0.02$ ,  $v_F = 1.5 \cdot 10^8$  см/с,  $\omega_p = 5$  эВ. Из графика (1) видно  
 222 как смещаются области резонансов при увеличении диэлектрической проницаемости  
 223 ионного остова  $\varepsilon_\infty$ . Расстояние между положениями резонансов определяется отноше-  
 224 нием  $r_0/a$ : чем больше  $r_0/a$ , тем больше расстояние между резонансами. При этом, что-  
 225 бы были различимы отдельные резонансы, они должны отличаться по частоте больше  
 226 чем на характерную ширину линии потерь .

227 На основании решения краевых задач для трех мультипольных составляющих по-  
 228 тенциала и плотности заряда полная средняя за период мощность потерь может быть  
 229 рассчитана как  $Q = \sum_{m=0}^2 Q_m$ , где  $m$  – номер мультипольной моды. Номер  $m = 1$  со-  
 230 ответствует дипольным колебаниям, номера  $m = 0, 2$  монопольным и квадрупольным  
 231 колебаниям. Более подробное описание расчета мощности потерь описано в приложе-  
 232 нии.

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

237 Из приведенных графиков видно, что дополнительные резонансы не проявляются в  
 238 виде отдельных пиков на фоне основных потерь энергии, однако из-за этого увеличи-

239 вается суммарная мощность потерь. Стоит отметить влияние монополярных резонансов,  
 240 которые не проявляются в лазерной спектроскопии так как потенциал монополярных ко-  
 241 лебаний не выходит за границы частицы, а также не возбуждаются однородным полем.  
 242 Так же, в некоторых случаях происходит уширение линии потерь. При этом чем ближе  
 243 резонансная частота находится к удвоенной частоте первой гармоники, тем больший  
 244 вклад в потери вносит тот или иной тип колебаний.

245 Чтобы показать, насколько восприимчивы двойные резонансы к параметрам внеш-  
 246 ней среды можно построить зависимость максимального значения потерь от диэлектри-  
 247 ческой проницаемости внешней среды. На рисунке (4) представлены результаты рас-  
 248 четов для сферической наночастицы натрия, при характерных для натрия параметрах  
 249  $v_F = 1.07 \cdot 10^8$  см/с,  $\omega_p = 5.71$  эВ,  $\nu = 0.03$  эВ, и интенсивности поля равной  $E_0 = 10^8$   
 250 Вт/см<sup>2</sup> для наночастиц радиусом 10 нм и 7 нм, и  $E_0 = 0.5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> для наночастицы  
 251 радиусом 5 нм.

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

$$\varepsilon + \varepsilon_d \frac{m+1}{m} \frac{1 - K_m}{1 + (m+1)K_m/m} = 0, \quad K_m = \left(\frac{a}{b}\right)^{2m+1} \frac{\varepsilon_d - 1}{\varepsilon_d + (m+1)/m} \quad (19)$$

### 256 3 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

257 В работе продемонстрировано, что в сферических металлических наноструктурах воз-  
 258 можно возбуждение двойных плазмонных резонансов, включающих поверхностные плаз-  
 259 моны на основной частоте и объемные плазмоны на удвоенной частоте. Это явление  
 260 обусловлено нелинейными эффектами, которые усиливаются благодаря резонансным  
 261 условиям. Результаты показывают, что такие резонансы приводят к увеличению об-

262 щей мощности поглощения энергии наночастицей, а также могут влиять на уширение  
263 спектральных линий. Интерес так же представляет возбуждение монопольных колеба-  
264 ний, которые обычно слабо проявляются. С практической стороны, благодаря эффекту  
265 двойного резонанса и высокой чувствительности к параметрам внешней среды наноча-  
266 стицы могут служить источниками излучения для нужд диагностики оптических сред  
267 и спектроскопии.

## 268 4 БЛАГОДАРНОСТИ

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

272 Для второй гармоники, можно получить вид функций для сторонних источников на  
 273 основании выражений (8) и (9):

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

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

274 Поскольку выражения для потенциала и электронной плотности на первой гармонике  
 275 известно (16), можно заметить что сторонние источники  $\rho_2^{(\text{ex})}$ ,  $\varphi_2^{(\text{ex})}$  квадратичны по  $\rho_1$  и  
 276  $\varphi_1$ , которые в свою очередь зависят от полинома Лежандра первого порядка  $P_1(\cos\theta)$ .  
 277 Поскольку полиномы Лежандра ортогональны по отношению друг к другу, для даль-  
 278 нейшего решения этой задачи методом разделения переменных, можно представить  
 279 правую часть уравнения (6) (сторонние источники) в виде произведений некоторых  
 280 радиальных функций на полиномы Лежандра  $P_m$ :

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

281

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

282 где  $F_m^{\varphi,\rho}(r)$  радиальные функции при соответствующих полиномах Лежандра. Пред-  
 283 ставление сторонних источников в виде (П3), (П4), явно показывает наличие моно-  
 284 польных ( $P_0$ ) и квадрупольных ( $P_2$ ) источников. Искомые функции  $\varphi_2$  и  $\rho_2$  удобно (в  
 285 силу ортогональности полиномов Лежандра) представить в аналогичном виде:

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

286

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

где  $R_m$ ,  $\Phi_m$  неизвестные радиальные функции. При этом система уравнений в частных производных (6)-(12) 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 (12) 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 (10) 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:

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



## 302 **Список литературы**

- 303 [1] Maier S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. New York: Springer, 2007.  
304 229 p.
- 305 [2] Gramotnev D. K., Bozhevolnyi S. I. // Nat. Photonics. 2010. V. 4. P. 83–91. doi:  
306 10.1038/nphoton.2009.282
- 307 [3] Castro-Lopez M., Brinks D., Sapienza R., van Hulst N. F. // Nano Lett. 2011. V. 11.  
308 P. 4674–4678. doi: 10.1021/nl202255g
- 309 [4] Biagioni P., Brida D., Huang J.-S., et al. // Nano Lett. 2012. V. 12, No. 7. P. 2941–2946.  
310 doi: 10.1021/nl300616s.
- 311 [5] Chen H., Sun M., Ma J., et al. // ACS Photonics. 2021. V. 8, No. 4. P. 1084–1092. doi:  
312 10.1021/acsphotonics.0c01747.
- 313 [6] Ko K.D., Kumar A., Fung K.H., et al. // Nano Lett. 2011. V. 11, No. 1. P. 61–65. doi:  
314 10.1021/nl102751m.
- 315 [7] Danckwerts M., Novotny L. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. 026104. doi:  
316 10.1103/PhysRevLett.98.026104.
- 317 [8] Harutyunyan H., Volpe G., Quidant R., et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. 217403.  
318 doi: 10.1103/PhysRevLett.108.217403.
- 319 [9] Li J.-B., Liang S., Xiao S., He M.-D., Kim N.-C., Chen L.-Q., Wu G.-H., Peng Y.-X., Luo  
320 X.-Y., Guo Z.-P. // Opt. Express. 2016. V. 24. P. 2360–2369. doi: 10.1364/OE.24.002360
- 321 [10] E. Paspalakis, S. Evangelou, S. G. Kosionis, and A. F. Terzis, J. Appl. Phys., vol. 115,  
322 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

- 367 [33] Hua X. M., Gersten J. I. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33, No. 6. P. 3756.
- 368 [34] Hövel H., Fritz S., Hilger A., Kreibig U., Vollmer M. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48,
- 369 No. 24. P. 18178–18188. doi: 10.1103/PhysRevB.48.18178

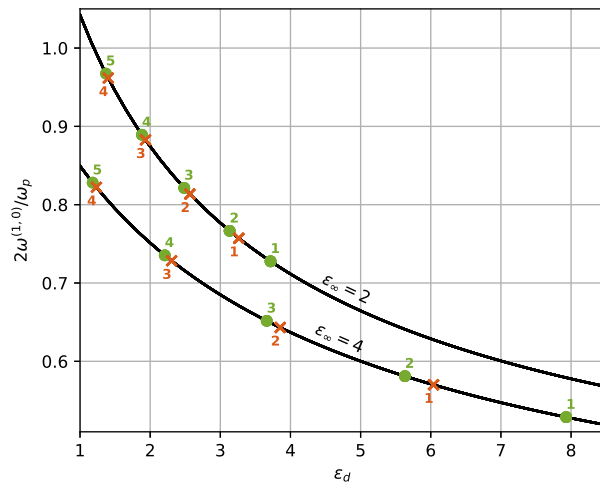


Рис. 1: Положение частоты основного дипольного поверхностного резонанса (сплошная линия) в зависимости от диэлектрической проницаемости внешней среды, а также положения резонансных частот при  $m = 0, 2$  (монопольные и квадрупольные объемные резонансы), при разной диэлектрической проницаемости ионного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

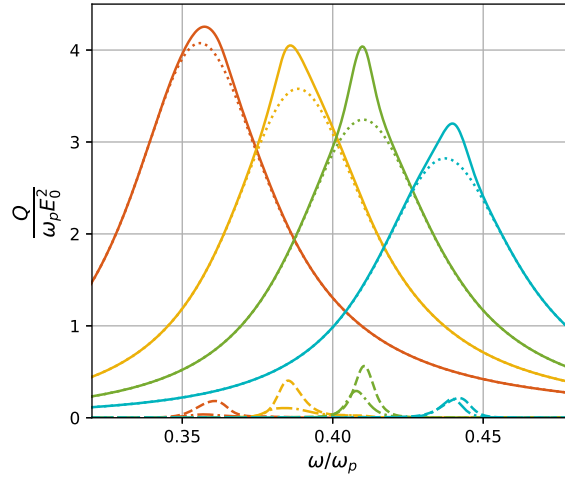


Рис. 2: Зависимость мощности потерь от частоты при  $\varepsilon_\infty = 2$ ,  $\varepsilon_d = 4, 3, 2.5, 2$  соответственно слева направо. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и пунктир с точкой вклад от монополярных и квадрупольных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

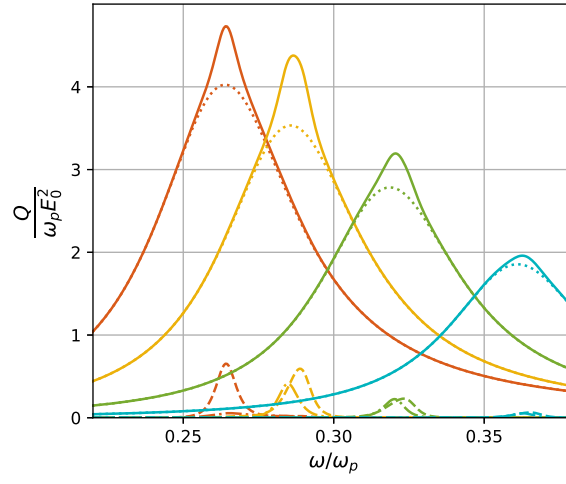


Рис. 3: Зависимость мощности потерь от частоты при  $\varepsilon_\infty = 4$ ,  $\varepsilon_d = 4, 3, 2.5, 2$  соответственно слева направо. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и пунктир с точкой вклад от монополярных и квадрупольных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

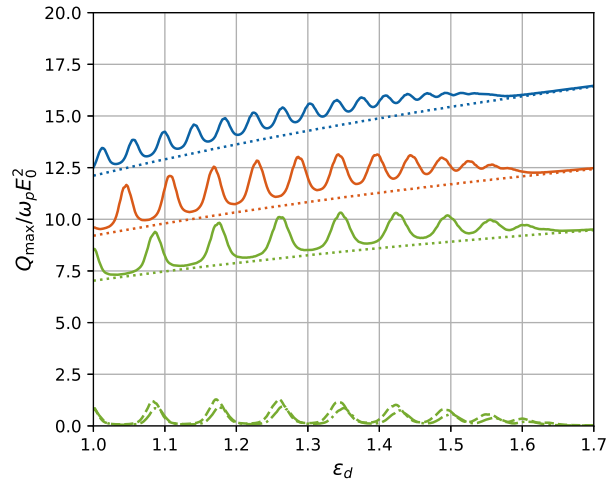


Рис. 4: Зависимости максимальной мощности потерь для сферических наночастиц натрия радиусом 10 нм, 7 нм, 5 нм сверху вниз соответственно. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний. В нижней части графика для наночастицы радиусом 5 нм пунктиром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