

- 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 +7 000 111-11-11
- 6 e-mail: iapav@list.ru

# ВОЗБУЖДЕНИЕ ДВОЙНЫХ ПЛАЗМОННЫХ РЕЗОНАНСОВ В СФЕРИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЕ

И. А. Павличенко<sup>1,2</sup>, М. Р. Удалов<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород;

В работе исследуется случай возбуждения второй (на удвоенной частоте) гармоники колебаний в металлических наночастицах. Рассматривается случай двойных резонансов: основная гармоника возбуждает поверхностный плазмон, вторая гармоника возбуждает объёмный плазмон. На основе гидродинамической модели показано, что в случае описанных двойных резонансов возникает эффект, приводящий к увеличению мощности потерь энергии. Полученные результаты показывают возможность использования данного эффекта для управления нелинейными оптическими свойствами наноструктур и диагностики сред лазерной спектроскопией.

23      **TITLE IN ENGLISH**

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

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

26

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

29      захваченные частицы — trapped particles

## 30 ВВЕДЕНИЕ

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

47 Важным фактором, благодаря которому наноструктуры и основанные на них мета-  
48 материалы могут служить эффективным инструментом для генерации второй гармони-  
49 ки, является возможность резонансного усиления поля не только основной гармоники  
50 оптического излучения, но и его второй гармоники при совпадении удвоенной частоты  
51 с собственной частотой другой плазмонной модой наноструктуры.

52 К настоящему моменту явление двойного плазмонного резонанса исследовалось фак-  
53 тически только для наноструктур обеспечивающих одновременное возбуждение двух  
54 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

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

## 87 1 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

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

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

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

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

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

138

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

139 где  $r_0^2 = 3v_F^2/(5\omega_p^2)$  имеет смысл характерного радиуса нелокальности плазмы,  $k_{p1,2}^2 =$   
 140  $5[\omega_{1,2}(\omega_{1,2} - i\nu) - \omega_p^2/\varepsilon_\infty]/(3v_F^2)$ . Введенные в уравнениях (6), (7) обозначения  $\varphi^{(ex)}$  и  
 141  $\rho^{(ex)}$  играют фактически роль расположенных внутри плазмы сторонних источников  
 142 колебаний. Для первой гармоники они, очевидно, тождественно равны нулю ( $\varphi_1^{(ex)} \equiv$   
 143  $0$ ,  $\rho_1^{(ex)} \equiv 0$ ) и введены только для более краткой и единой записи результирующих  
 144 уравнений. Для колебаний второй гармоники выражения для источников определяется  
 145 выражениями

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

146

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



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

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

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

155

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

156 и связывают потенциалы электрического поля внутри наночастицы с соответствующи-  
 157 ми потенциалами  $\varphi_{1,2}^{(out)}$  в окружающем ее однородном диэлектрике, удовлетворяющими  
 158 уравнениям Максвелла. Последнее, необходимое для однозначного решения сформу-  
 159 лированных уравнений, граничное условие определяется характером движения элек-  
 160 тронов близ границы наночастицы. В случае принимаемого здесь условия зеркально-  
 161 го отражения электронов от поверхности металла соответствующее граничное условие  
 162 принимает вид

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

163 где  $\psi_{1,2}$  фактически имеют смысл потенциала скорости электронов на основной и удво-  
 164 енной гармониках колебаний:

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

165 Сформулированная система уравнений, как и в других подобных работах, посвя-  
 166 щенных исследованию генерации второй гармоники в условиях двойных резонансов,

167 позволяет рассчитать структуру колебаний [33]. Новым основным новым элементом  
 168 здесь является здесь учет нелокальности поляризации плазмы не только для основ-  
 169 ной, но и для удвоенной гармоник, что позволяет описать возникновение резонансов  
 170 объемных плазмонов на этой частоте. Как известно, поле объемных плазмонов силь-  
 171 но локализовано внутри наночастицы и соответствующие им резонансы обычно слабо  
 172 проявляется в спектрах рассеянного излучения, однако как будет показано далее, воз-  
 173 буждение объемных плазмонов на удвоенной частоте может приводить к заметному из-  
 174 менению поглощаемой наночастицей мощности. Расчет спектров поглощения в рамках  
 175 рассматриваемой модели может быть выполнен следующим образом. Потери энергии  
 176 обусловлены наличием в уравнении (3) диссипативной силы, с плотностью  $\mu = m\nu\mathbf{f}$ .  
 177 Средняя за период плотность мощности этой силы очевидным образом может быть  
 178 выражена через комплексные амплитуды плотностей потока и скоростей первой и вто-  
 179 рой гармоник. Интегрируя по объему наночастицы с учетом соотношений (6), (7) и  
 180 граничного условия (12), приходим к следующему выражению для средней за период  
 181 мощности потерь во всем объеме наночастицы:

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

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

## 187 2 СФЕРИЧЕСКАЯ НАНОЧАСТИЦА

188 Применительно к сферической наночастице радиуса  $a$ , помещенной в однородную среду  
 189 с проницаемостью  $\varepsilon_d$  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

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

193

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

194 где  $a$  — радиус сферы,  $\theta$  и  $r$  — полярный угол и радиус,  $G_m(r) = j_m(k_{p1}r)/(k_{p1}a j'_m(k_{p1}a))$ ,  
 195  $\varepsilon = \varepsilon_\infty - \omega_p^2/(\omega(\omega - i\nu))$ . Последнее из перечисленных величин имеет смысл диэлек-  
 196 трической проницаемости металла в отсутствие нелокальности. Положение наиболее  
 197 сильного из них, дипольного поверхностного плазмона (резонанс Ми), без учета про-  
 198 странственной дисперсии, зависит от диэлектрической проницаемости внешней среды,  
 199 определяется выражением  $\varepsilon + 2\varepsilon_d \approx 0$ , и частота генерируемой в наночастице второй  
 200 гармоники колебаний может лежать в области частот отвечающей возможности воз-  
 201 буждения объемных плазмонов. Значения их резонансных частот определяются общим  
 202 дисперсионным уравнением:

$$m\varepsilon + \varepsilon_d(m+1)(1 + m(\varepsilon/\varepsilon_\infty - 1)G_m) = 0, \quad (17)$$

203 ( $m = 0, 1, 2, \dots$  — номер мультиполя), которое может быть также получено из решения  
 204 однородной краевой задачи (6)-(12) в отсутствие внешнего поля. В интересующем нас  
 205 случае слабой пространственной дисперсии  $r_0 \ll a$  значения резонансных частот сла-  
 206 бо зависят от параметров окружающей среды и приближенно могут быть найдены из  
 207 соотношения  $\varkappa_1 \approx \eta_{m+1}^k$ , где  $\eta_{m+1}^k$   $k$ -й корень сферической функции Бесселя порядка

208  $m + 1$ . Из всех возможных условий двойных резонансов здесь представляет интерес рас-  
209 смотрение случая с  $m=0$  и  $m=2$  (монопольные и квадрупольные объемные резонансы  
210 соответственно), поскольку в случае сферической наночастицы, как можно увидеть из  
211 вида сторонних источников (8) (9), источники поля второй гармоники могут возбуж-  
212 дать только колебания монопольного и квадрупольного типов.

213 На рисунке (1) проиллюстрированы положения частот резонансов от диэлектриче-  
214 ской проницаемости, при типичных для металлических наночастиц значениях парамет-  
215 ров  $\nu/\omega_p = 0.02$ ,  $v_F = 1.5 \cdot 10^8$  см/с,  $\omega_p = 5$  эВ. Из графика (1) видно как смещаются  
216 области резонансов при увеличении диэлектрической проницаемости ионного остова  $\epsilon_\infty$ .  
217 Расстояние между положениями резонансов определяется отношением  $r_0/a$ : чем боль-  
218 ше  $r_0/a$ , тем больше расстояние между резонансами. При этом, чтобы были различимы  
219 отдельные резонансы, они должны отличаться по частоте больше чем на характерную  
220 ширину линии потерь  $\nu/2$ .

221 На основании решения краевых задач для трех мультипольных составляющих по-  
222 тенциала и плотности заряда полная средняя за период мощность потерь может быть  
223 рассчитана как  $Q = Q^D + Q^M + Q^Q$ , где содержит вклады от дипольных колебаний на  
224 основной частоте ( $Q^D$ ) и монопольных и квадрупольных колебаний на удвоенной частоте  
225 внешнего поля ( $Q^M$ ,  $m = 0$  и  $Q^Q$ ,  $m = 2$  соответственно). Более подробное описание  
226 расчета мощности потерь описано в приложении.

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

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

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

239 Чтобы показать, насколько восприимчивы двойные резонансы к параметрам внеш-  
 240 ней среды можно построить зависимость максимального значения потерь от диэлектри-  
 241 ческой проницаемости внешней среды. На рисунке (4) представлены результаты рас-  
 242 четов для сферической наночастицы натрия, при характерных для натрия параметрах  
 243  $v_F = 1.07 \cdot 10^8$  см/с,  $\omega_p = 5.71$  эВ,  $\nu = 0.03$  эВ, и интенсивности поля равной  $E_0 = 10^8$   
 244 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>.

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

$$\varepsilon + \varepsilon_d \frac{m+1}{m} \frac{1 - K_m}{1 + (m+1)K_m/m} = 0, \quad K_m = \left(\frac{a}{b}\right)^{2m+1} \frac{\varepsilon_d - 1}{\varepsilon_d + (m+1)/m} \quad (18)$$

### 249 3 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

250 В работе продемонстрировано, что в сферических металлических наноструктурах воз-  
 251 можно возбуждение двойных плазмонных резонансов, включающих поверхностные плаз-  
 252 моны на основной частоте и объемные плазмоны на удвоенной частоте. Это явление  
 253 обусловлено нелинейными эффектами, которые усиливаются благодаря резонансным  
 254 условиям. Результаты показывают, что такие резонансы приводят к увеличению об-  
 255 щей мощности поглощения энергии наночастицей, а также могут влиять на уширение

256 спектральных линий. Интерес так же представляет возбуждение монопольных колеба-  
257 ний, которые обычно слабо проявляются. С практической стороны, благодаря эффекту  
258 двойного резонанса и высокой чувствительности к параметрам внешней среды наноча-  
259 стицы могут служить источниками излучения для нужд диагностики оптических сред  
260 и спектроскопии.

## 261 4 БЛАГОДАРНОСТИ

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

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

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

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

Поскольку выражения для потенциала и электронной плотности на первой гармонике известно (16), можно заметить что сторонние источники  $\rho_2^{(ex)}$ ,  $\varphi_2^{(ex)}$  квадратичны по  $\rho_1$  и  $\varphi_1$ , 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  $P_m$ :

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

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

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  $\varphi_2$  и  $\rho_2$  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  $R_m$ ,  $\Phi_m$  неизвестные радиальные функции. При этом система уравнений в частных производных (6)-(12) распадается на две системы обыкновенных дифференциальных уравнений для этих функций:

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

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

Граничное условие непроницаемости границы (12) примет вид:

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

Потенциал снаружи для квадрупольных колебаний известен, и имеет вид:

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

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:

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

Мощность потерь дипольных колебаний будет иметь аналогичный вид:

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



## 295 **Список литературы**

- 296 [1] Maier S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. New York: Springer, 2007.  
297 229 p.
- 298 [2] Gramotnev D. K., Bozhevolnyi S. I. // Nat. Photonics. 2010. V. 4. P. 83–91. doi:  
299 10.1038/nphoton.2009.282
- 300 [3] Castro-Lopez M., Brinks D., Sapienza R., van Hulst N. F. // Nano Lett. 2011. V. 11.  
301 P. 4674–4678. doi: 10.1021/nl202255g
- 302 [4] Biagioni P., Brida D., Huang J.-S., et al. // Nano Lett. 2012. V. 12, No. 7. P. 2941–2946.  
303 doi: 10.1021/nl300616s.
- 304 [5] Chen H., Sun M., Ma J., et al. // ACS Photonics. 2021. V. 8, No. 4. P. 1084–1092. doi:  
305 10.1021/acsphotonics.0c01747.
- 306 [6] Ko K.D., Kumar A., Fung K.H., et al. // Nano Lett. 2011. V. 11, No. 1. P. 61–65. doi:  
307 10.1021/nl102751m.
- 308 [7] Danckwerts M., Novotny L. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. 026104. doi:  
309 10.1103/PhysRevLett.98.026104.
- 310 [8] Harutyunyan H., Volpe G., Quidant R., et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. 217403.  
311 doi: 10.1103/PhysRevLett.108.217403.
- 312 [9] Li J.-B., Liang S., Xiao S., He M.-D., Kim N.-C., Chen L.-Q., Wu G.-H., Peng Y.-X., Luo  
313 X.-Y., Guo Z.-P. // Opt. Express. 2016. V. 24. P. 2360–2369. doi: 10.1364/OE.24.002360
- 314 [10] E. Paspalakis, S. Evangelou, S. G. Kosionis, and A. F. Terzis, J. Appl. Phys., vol. 115,  
315 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

<sup>360</sup> [33] Hua X. M., Gersten J. I. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33, No. 6. P. 3756.

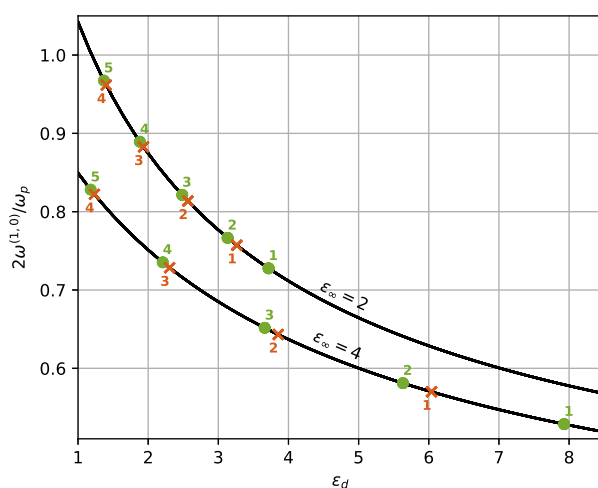


Рис. 1: Положение частоты основного дипольного поверхностного резонанса (сплошная линия) в зависимости от диэлектрической проницаемости внешней среды, а также положения резонансных частот при  $m = 0, 2$  (монопольные и квадрупольные объемные резонансы), при разной диэлектрической проницаемости ионного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

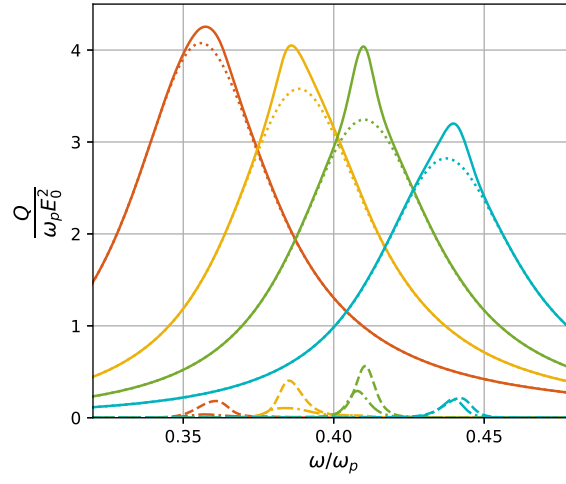


Рис. 2: Зависимость мощности потерь от частоты при  $\varepsilon_\infty = 2$ ,  $\varepsilon_d = 4, 3, 2.5, 2$  соответственно слева направо. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и пунктир с точкой вклад от монополярных и квадрупольных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

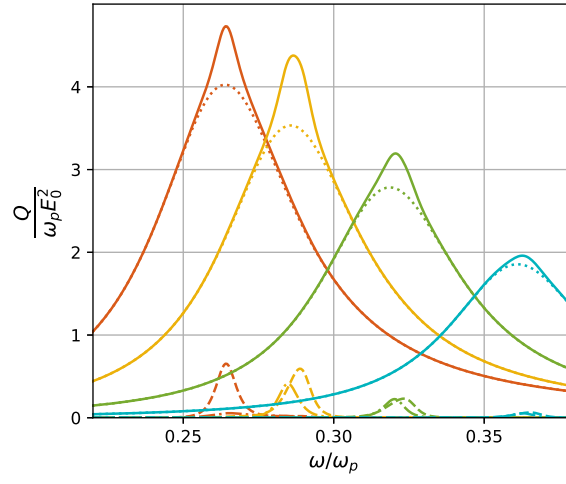


Рис. 3: Зависимость мощности потерь от частоты при  $\varepsilon_\infty = 4$ ,  $\varepsilon_d = 4, 3, 2.5, 2$  соответственно слева направо. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и пунктир с точкой вклад от монополярных и квадрупольных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

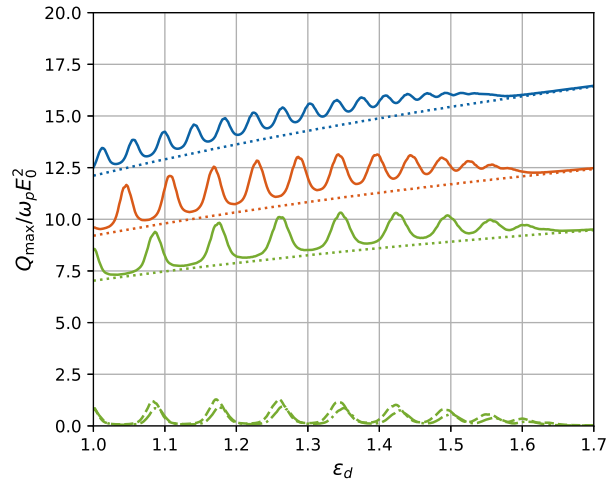


Рис. 4: Зависимости максимальной мощности потерь для сферических наночастиц нанотрубки радиусом 10 нм, 7 нм, 5 нм сверху вниз соответственно. Сплошной линией указана полная мощность потерь, точечной линией – вклад в потери от дипольных колебаний. В нижней части графика для наночастицы радиусом 5 нм пунктиром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