

1 Контактные данные автора, ответственного за связь с редакцией

2 Павличенко Иван Александрович

3 Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, 603022, г. Нижний Новгород,

4 пр.Гагарина, 23

5 контактный телефон +7 831 465-60-35

6 e-mail: pavlichenko@rf.unn.ru

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

11 И. А. Павличенко¹, М. Р. Удалов¹

12 ¹ Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород.

13

14 В работе теоретически исследуется нелинейное взаимодействие сферической метал-
15 лической наночастицы с внешним электромагнитным полем с учетом пространствен-
16 ной дисперсии и возбуждения второй гармоники. Впервые рассмотрен случай двойных
17 плазмонных резонансов, когда одновременно частоты основной и удвоенной гармоник
18 поля совпадают с частотой Ми и частотой одного из объемных плазмонов наночастицы,
19 соответственно. На основе гидродинамической модели рассчитана средняя мощность
20 потерь энергии в объеме наночастицы. Расчеты показали, что максимальное значение
21 мощности потерь чувствительно к изменению величины диэлектрической проницаемо-
22 сти среды, окружающей наночастицу, и заметным образом возрастает при выполнении
23 условий возбуждения двойных резонансов. Полученные результаты показывают воз-
24 можность использования данного эффекта для управления нелинейными оптическими
25 свойствами наноструктур и нужд оптической диагностики.

EXCITATION OF DOUBLE PLASMON RESONANCES IN A SPHERICAL METALLIC NANOPARTICLE

I. A. Pavlichenko, M. R. Udalov

In this paper, the interaction of electrons with phonons is investigated, with partial dispersion and second harmonic generation taken into account. For the first time, the case of double plasmon resonances is considered, where the frequencies of both the fundamental and doubled harmonic of the field simultaneously coincide with the Mie frequency and the frequency of one of the nanoparticle's volume plasmons, respectively. Based on the hydrodynamic model, the average power loss in the nanoparticle volume was calculated. The calculations show that the maximum power loss is sensitive to changes in the dielectric permittivity of the surrounding medium and increases significantly under double-resonance excitation conditions. The obtained results demonstrate the potential use of this effect for controlling the nonlinear optical properties of nanostructures and for optical diagnostics.

41 ВВЕДЕНИЕ

42 Металлические наноструктуры привлекают к себе большое внимание благодаря своим
43 уникальным характеристикам, связанным с возможностью возбуждения в них плаз-
44 монных резонансов на частоте падающего на наночастицу электромагнитного излуче-
45 ния. Основной интерес к таким плазмонным наноструктурам обусловлен их способно-
46 стью локализовать электромагнитные поля на нанометровых масштабах, существен-
47 но меньших дифракционного предела, что позволяет контролировать свойства опти-
48 ческого излучения на масштабах, намного меньших его длины волны [1, 2]. Благо-
49 даря плазмонным резонансам в наноструктурах происходит существенное увеличение
50 локальной плотности энергии поля, что приводит к возможности проявления в них
51 различного рода нелинейных эффектов, таких как, например, многофотонная люми-
52 несценция [3–6], четырехволновое смешивание [7–11] и генерация гармоник оптического
53 излучения [12–14]. В частности, явление генерации второй гармоники в наноструктурах
54 (возможность возникновения которого в ограниченных металлических объектах была
55 впервые обнаружена экспериментально и объяснена теоретически в работах [15, 16])
56 является в настоящее время основой для широкого круга практических применений,
57 включающего диагностику наноструктур и оптических сред (см., например, [17, 18]).

58 Важным фактором, благодаря которому наноструктуры и основанные на них мета-
59 материалы могут служить эффективным инструментом для генерации второй гармони-
60 ки, является возможность резонансного усиления поля не только основной гармоники
61 оптического излучения, но и его второй гармоники при совпадении удвоенной частоты с собственной частотой другой плазмонной модой наноструктуры. К настоящему
62 моменту явление двойного плазмонного резонанса исследовалось фактически только
63 для наноструктур, обеспечивающих одновременное возбуждение двух различных по-
64 верхностных плазмонов наночастицы на основной и удвоенной гармониках падающего
65

66 излучения [19, 20]. Однако в общем случае в наноструктуре помимо поверхностных
67 плазмонов могут существовать и объемные плазмоны [21–24] – моды коллективных
68 электронных колебаний, представляющие собой стоячие плазменные (ленгмюровские)
69 волны и возникающие из-за пространственной дисперсии. Объемные плазмоны, как
70 известно, могут сильно проявлять себя в случае, когда источник возбуждения кол-
71 лективных электронных колебаний находится внутри наночастицы и характеризуется
72 неоднородным распределением поля, что, например, имеет место в задачах спектро-
73 скопии характеристических потерь энергии электронами (англ. Electron Energy Loss
74 Spectroscopy) при прохождении пучка заряженных частиц через объем нанострукту-
75 ры [23, 25]. Подобная ситуация может возникнуть и в задачах генерации второй гар-
76 моники, когда обусловленные нелинейностью токи второй гармоники, возбуждаемые
77 при резонансе поверхностного плазмона на основной частоте колебаний, могут возбуж-
78 дать объемные плазмонные колебания в наночастице. Данный эффект может иметь
79 место, например, в случае наноструктуры простейшей формы, металлической сфери-
80 ческой наночастицы, однако к настоящему моменту двойные плазмонные резонансы
81 типа «поверхностный плазмон – объемный плазмон» фактически не были исследованы
82 и являются предметом исследования данной работы.

83 В данной работе на основании гидродинамического подхода [26–28] исследуются
84 нелинейные эффекты, обусловленные возникновением резонансов объемных плазмо-
85 нов на удвоенной частоте в условиях, когда частота основной гармоники наночастицы
86 также испытывает резонанс и совпадает с частотой дипольного поверхностного плазмо-
87 на наночастицы (резонанс Ми). Работа организована следующим образом: вначале на
88 основе уравнений гидродинамики с использованием метода последовательных прибли-
89 жений сформулированы краевые задачи, описывающие в квазистатическом приближе-
90 нии пространственное распределение поля и плотности заряда на основной и удвоенной

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

98 1 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

147

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

148 определяющие комплексные амплитуды плотности заряда и потенциала поля для ос-
 149 новной ($n = 1$, $\omega_1 = \omega$) и удвоенной ($n = 2$, $\omega_2 = 2\omega$) гармоник. В выражениях выше
 150 величина $r_0 = \sqrt{3}v_F/(\sqrt{5}\omega_p)$ имеет смысл характерного радиуса нелокальности плазмы
 151 (с точностью до коэффициента совпадает с длиной Томаса-Ферми) и

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

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

157 следующим выражением

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

158

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

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

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

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

166

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

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

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

174 где ψ_n по сути имеют смысл потенциала скорости электронов на основной и удвоенной
175 гармониках колебаний:

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

Сформулированная система уравнений, как и в других работах, посвященных исследованию генерации второй гармоники в условиях двойных резонансов (см., например, [19, 35–37]), позволяет рассчитать структуру колебаний. Основным новым элементом здесь является здесь учет нелокальности поляризации плазмы не только для основной, но и для удвоенной гармоники, что позволяет описать возникновение резонансов объемных плазмонов на ее частоте. Как известно, поле объемных плазмонов сильно локализовано внутри наночастицы и соответствующие им резонансы обычно слабо проявляется в спектрах рассеянного излучения, однако как будет показано далее, возбуждение объемных плазмонов на удвоенной частоте может приводить к заметному изменению поглощаемой наночастицей мощности. Расчет спектров поглощения в рамках рассматриваемой модели может быть выполнен следующим образом. Потери энергии обусловлены наличием в уравнении (3) диссипативной силы, с плотностью $m\nu N\mathbf{v}$. Средняя за период плотность мощности этой силы очевидным образом может быть выражена через комплексные амплитуды плотностей потока и скоростей первой и второй гармоник. Интегрируя по объему наночастицы с учетом соотношений (6), (7) и граничного условия (13), приходим к следующему выражению для средней за период мощности потерь во всем объеме наночастицы:

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

2 ДВОЙНЫЕ РЕЗОНАНСЫ В СФЕРИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЕ

Применительно к сферической наночастице радиуса a , помещенной в однородную среду с проницаемостью ε_d , решение линейной задачи, описывающей колебания на частоте внешнего поля, хорошо известно (см., например, [35]) и выражается через сферические

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

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

200

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

201

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

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

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

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

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

где $\eta^{(m,k)}$ – 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 выражений для сторонних источников поля второй гармоники (9) (10), они могут возбуждать только колебания монопольного и квадрупольного типов. Возможность возбуждения двойных резонансов при изменении диэлектрической проницаемости внешней среды проиллюстрированы на рисунке 1, где изображены зависимости резонансной частоты дипольного поверхностного плазмона $\omega^{(1,0)}$ от величины ε_d , при типичных для металлических наночастиц значениях параметров $v_F = 1.5 \cdot 10^8$ см/с, $\omega_p = 5$ эВ, $\nu/\omega_p = 0.02$. На графике также отмечены корни уравнения $2\omega^{(1,0)} = \omega^{(m,k)}$, отвечающие условиям возбуждения двойных резонансов. При уменьшении проницаемости ε_d частота второй гармоники $\omega_2 = 2\omega^{(1,0)}$ поочередно совпадает с частотами различных объемных монопольных и квадрупольных мод, что, как мы увидим далее, приводит к заметному возрастанию мощности потерь.

На основании дисперсионного соотношения (19) также могут быть определены мнимые части резонансных частот (декременты затухания) всех плазмонных мод наночастицы, которые в рамках рассматриваемой простой модели все оказываются равными $\nu/2$. В то же время, известно в случае сферических наночастиц, что основные механизмы потерь (внутренние, поверхностные и радиационные потери) вносят различный вклад в декременты затухания различных мультипольных поверхностных и объемных резонансов. Ввиду предположения о малости размера частицы по сравнению с длиной волны внешнего излучения мы здесь можем пренебречь радиационными потерями, од-

243 нако (в интересующем нас случае наночастицы малых размеров) поверхностные потери
 244 могут приводить к заметному увеличению декремента затухания резонанса дипольного
 245 поверхностного плазмона. Учет этих потерь проводится здесь известным образом: при
 246 решении задачи о колебаниях на основной частоте ω_1 эффективная частота столкно-
 247 вений ν заменялась величиной равной $\nu_{\text{dip}} = \nu + 3v_F/(4a\omega_p)$ [38]. При решении части
 248 задачи, описывающей колебания на удвоенной частоте ω_2 , учет дополнительных меха-
 249 низмов потерь фактически не требуется, поскольку для всех мультипольных объемных
 250 плазмонов вклады в ширины их резонансных линий, вносимые поверхностными и ради-
 251 ационными потерями оказываются оказываются $\sim (r_0/a)^5$ и пренебрежимо малы [23].

252 При решении задачи о колебаниях на удвоенной частоте можно заметить, что раз-
 253 личные слагаемые в выражениях для сторонних источников

$$\varphi_2^{(\text{ex})} = \frac{e}{4\pi\omega_p^2} \left[(4\pi)^2 r_0^2 \rho_1^2 - \frac{\omega_p^2}{(\omega - i\nu)^2} (\nabla\psi_1)^2 \right], \quad (21)$$

$$\rho_2^{(\text{ex})} = \frac{e}{4m\omega(\omega - i\nu)} \left(-4\pi\rho_1^2 \frac{w(\omega - i\nu)}{\omega_p^2} + \nabla\psi_1 \nabla\rho_1 \right), \quad (22)$$

254 определяемые произведениями плотности заряда ρ_1 и потенциала ψ_1 при дипольных
 255 ($\sim \cos\theta$) колебаниях и их пространственных производных, содержат зависимость от
 256 угловой координаты либо $\cos^2\theta$, либо $\sin^2\theta$. Последнее позволяет представить эти ве-
 257 личины в виде произведений радиальных функций $F_m^{\varphi,\rho}(r)$ на полиномы Лежандра P_m :

$$\varphi_2^{(\text{ex})} = \sum_{m=0,2} F_m^{\varphi}(r) P_m(\cos\theta), \quad (23)$$

$$\rho_2^{(\text{ex})} = \sum_{m=0,2} F_m^{\rho}(r) P_m(\cos\theta). \quad (24)$$

259 В силу ортогональности полиномов Лежандра и линейности уравнений (6),(7), неизвест-
 260 ные плотность заряда и потенциал второй гармоники могут быть также представлены
 261 в виде монопольной и квадрупольной составляющих

$$\varphi_2 = \sum_{m=0,2} R_m(r) P_m(\cos\theta), \quad (25)$$

$$\rho_2 = \sum_{m=0,2} \Phi_m(r) P_m(\cos \theta), \quad (26)$$

262 где R_m, Φ_m – неизвестные радиальные функции. При этом система уравнений в частных
 263 производных (6),(7) распадается на две независимые системы обыкновенных дифферен-
 264 циальных уравнений, описывающих эти две мультипольные составляющие колебаний

$$(\hat{L}_m + \kappa_p^2) R_m = -\frac{1}{4\pi r_0^2} \hat{L}_m F_m^\varphi + \frac{2\omega(2\omega - i\nu)}{\omega_p^2 r_0^2} F_m^\rho, \quad (27)$$

265

$$\hat{L}_m \Phi_m = -\frac{4\pi}{\varepsilon_\infty} R_m, \quad \hat{L}_m = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{m(m+1)}{r^2}. \quad (28)$$

266 по-отдельности. Далее, пользуясь тем, что общий вид выражения для потенциала квад-
 267 рупольных и монопольных колебаний вне сферической частицы известен, получаем из
 268 (11)-(12) граничные условия для радиальных функций

$$\Phi_0(r=a) = 0, \quad \left(\Phi_2 + \frac{r\varepsilon_\infty}{3\varepsilon_d} \frac{\partial}{\partial r} \Phi_2 \right) \Big|_{r=a} = 0. \quad (29)$$

269

$$\frac{\partial}{\partial r} (\Phi_m + 4\pi r_0^2 R_m + F_m^\varphi) \Big|_{r=a} = 0. \quad (30)$$

270 Краевая задача (27)–(30) решалась численно на основе методов Галеркина и матрич-
 271 ной прогонки. Получив значения радиальных функций, мощности потерь, отвечающие
 272 монопольным и квадрупольным колебаниям, рассчитывались на основании выраже-
 273 ний

$$Q_m = \frac{2\pi\nu}{2m+1} \operatorname{Re} \frac{2\omega}{i(2\omega - i\nu)} \int_0^a R_m (\Phi_m + 4\pi r_0^2 R_m + F_m^\varphi)^* r^2 dr, \quad m = 0, 2, \quad (31)$$

274 вытекающих из соотношения (15). Полная средняя за период колебаний мощность по-
 275 терь Q , очевидно, представима в виде $Q = \sum_{m=0}^2 Q_m$, где вклад дипольной составляю-
 276 щей

$$Q_1 = \frac{2\pi\nu}{3} \operatorname{Re} \frac{\omega}{i(\omega - i\nu)} \int_0^a R_1 (\Phi_1 + 4\pi r_0^2 R_1)^* r^2 dr. \quad (32)$$

277 3 РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

278 На рисунках 2, 3 проиллюстрированы зависимости мощности потерь от частоты при
279 различных значениях проницаемостей ε_∞ и ε_d и тех же модельных значениях парамет-
280 ров наночастицы, что и на рисунке 1. Как видим, при двойных резонансах мощности
281 потерь, обусловленные монопольными и квадрупольными колебаниями на удвоенной
282 частоте (пунктирные и штрих-пунктирные кривые, соответственно) вносят заметный
283 вклад в полную мощность (сплошные кривые), приводя к изменению формы резонанс-
284 ной линии и максимального значения мощности по сравнению с линейным случаем
285 (точечные кривые). Наиболее сильно этот эффект проявляется в случае возбуждения
286 низших объемных мод (при больших значениях проницаемости ε_d) и, что особенно ин-
287 тересно отметить, имеет место при резонансе только монопольных колебаний, обычно
288 не проявляющих себя в задачах взаимодействия лазерного излучения с наночастицами.
289 С уменьшением проницаемости окружающей среды ε_d и, соответственно, увеличением
290 индексов возбуждаемых объемных мод, вклад в полную мощность потерь от резонансов
291 второй гармоники убывает ввиду уменьшения их коэффициентов возбуждения. Послед-
292 нее обусловлено тем, что токи, возбуждающие вторую гармонику колебаний наиболее
293 сильны вблизи границы наночастицы (так же, как и поле дипольного поверхностно-
294 го плазмона), а поле объемных плазмонных колебаний (фактически представляющих
295 собой стоячие сферические продольные волны) с увеличением номера резонанса все
296 сильнее сосредоточено в центре наночастицы.

297 Говоря о возможности возбуждения исследуемого типа двойных резонансов в реаль-
298 ных наночастицах, по-видимому следует отметить, что их возникновение невозможно
299 в случае наиболее «традиционных» для наноплазмоники металлов (серебро и золото),
300 поскольку они характеризуются существенным увеличением внутренних потерь в об-
301 ласти возбуждения объемных плазмонов ($\text{Re}\varepsilon \approx 0$), что ведет к фактически полному

их подавлению при возбуждении оптическим полем. В то же время, двойные резонансы по-видимому могут проявлять себя в случае наночастиц из натрия, – металла, обладающего рядом преимуществ для применения в наноплазмонике по сравнению с благородными металлами (см, например [39, 40]). В качестве иллюстрации, на рисунке 4 изображены зависимости максимальной мощности потерь $Q_{\max} = \max\{Q(\omega)\}$ от проницаемости ε_d для натриевых наносфер (при $v_F = 1.07 \cdot 10^8$ см/с, $\omega_p = 5.71$ эВ, $\nu = 0.03$ эВ [40]) радиуса 10 нм и 7 нм при интенсивности внешнего поля 10^8 Вт/см² и при интенсивности $5 \cdot 10^7$ Вт/см² для наночастицы радиуса 5 нм. Как видим, при параметрах, представляющихся вполне реалистическими для задач наноплазмоники, двойные резонансы могут проявлять себя и могли бы послужить основой для практических приложений.

Также важно отметить, что описываемые резонансы, наиболее сильно выраженные в представленных расчетах при значениях $\varepsilon_d \sim 1 \div 2$ (нетипичных для известных оптических сред), могут проявляться и в случае сферических металлических наночастиц, покрытых слоем диэлектрика. Как может быть показано на основании уравнений (6), (7) в случае металло-диэлектрической наноструктуры типа ядро-оболочка, дисперсионное соотношение (19) оказывается справедливым, если заменить в нем диэлектрическую проницаемость внешней среды ε_d эффективным значением,

$$\varepsilon_d^{(\text{eff})} = \varepsilon_s \frac{1 - K_m}{1 + (m + 1)K_m/m}, \quad K_m = \left(\frac{a}{b}\right)^{2m+1} \frac{\varepsilon_d - 1}{\varepsilon_d + (m + 1)/m}, \quad (33)$$

определяемым параметрами оболочки (ее диэлектрической проницаемости ε_s и внутренним и внешним радиусами a и b). Таким образом исследуемые двойные резонансы в принципе могут использоваться для контроля размеров оболочки при создании такого типа наночастиц.

324 4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

325 В работе продемонстрировано, что в сферических металлических наноструктурах воз-
326 можно возникновение нелинейных резонансных явлений, связанных с одновременным
327 возбуждением дипольного поверхностного плазмона на частоте внешнего поля и объ-
328 емных плазмонов на второй гармонике, возбуждаемой при его нелинейном взаимодей-
329 ствии с наночастицей. Проведенные расчеты демонстрируют, что одновременное ре-
330 зонансное усиление и основной и удвоенной гармоник поля приводит к увеличению
331 мощности, поглощаемой наночастицей, приводя к изменению формы резонансных ли-
332 ний и положения максимума ее на частотных зависимостях. Показано, что исследуемые
333 двойные резонансы чувствительны к параметрам среды, окружающей наночастицу, и
334 могут служить основой для нужд диагностики наночастиц и оптических сред.

335 5 БЛАГОДАРНОСТИ

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

338 **Список литературы**

- 339 [1] Maier S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. New York: Springer, 2007.
340 229 p.
- 341 [2] Gramotnev D. K., Bozhevolnyi S. I. // Nat. Photonics. 2010. V. 4. P. 83–91. doi:
342 10.1038/nphoton.2009.282
- 343 [3] Castro-Lopez M., Brinks D., Sapienza R., van Hulst N. F. // Nano Lett. 2011. V. 11.
344 P. 4674–4678. doi: 10.1021/nl202255g
- 345 [4] Biagioni P., Brida D., Huang J.-S., et al. // Nano Lett. 2012. V. 12, No. 7. P. 2941–2946.
346 doi: 10.1021/nl300616s.
- 347 [5] Chen H., Sun M., Ma J., et al. // ACS Photonics. 2021. V. 8, No. 4. P. 1084–1092. doi:
348 10.1021/acsphotonics.0c01747.
- 349 [6] Ko K.D., Kumar A., Fung K.H., et al. // Nano Lett. 2011. V. 11, No. 1. P. 61–65. doi:
350 10.1021/nl102751m.
- 351 [7] Danckwerts M., Novotny L. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. 026104. doi:
352 10.1103/PhysRevLett.98.026104.
- 353 [8] Harutyunyan H., Volpe G., Quidant R., et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. 217403.
354 doi: 10.1103/PhysRevLett.108.217403.
- 355 [9] Li J.-B., Liang S., Xiao S., He M.-D., Kim N.-C., Chen L.-Q., Wu G.-H., Peng Y.-X., Luo
356 X.-Y., Guo Z.-P. // Opt. Express. 2016. V. 24. P. 2360–2369. doi: 10.1364/OE.24.002360
- 357 [10] E. Paspalakis, S. Evangelou, S. G. Kosionis, and A. F. Terzis, J. Appl. Phys., vol. 115,
358 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] Ai Q., Sterl F., Zhang H., Wang J., Giessen H. // ACS Nano. 2021. V. 15, No. 12. P. 19409–19417. doi: 10.1021/acs.nano.1c05970
- [20] Thyagarajan K., Rivier S., Lovera A., Martin O. J. F. // Opt. Express. 2012. V. 20, No. 12. P. 12860–12870. doi: 10.1364/OE.20.012860
- [21] Gildenburg V. B., Kondrat'ev I. G. // Radio Eng. Electr. Phys. 1965. V. 10, No. 4. P. 560.

- [22] Ruppin R. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11, No. 8. P. 2871–2876. doi: 10.1103/physrevb.11.2871.
- [23] Gildenburg V. B., Kostin V. A., Pavlichenko I. A. // Phys. Plasmas. 2016. V. 23, No. 3. Art. no. 032120. doi: 10.1063/1.4944395.
- [24] Elibol K., Downing C., Hobbs R. G. // Nanotechnology. 2022. V. 33, No. 47. Art. no. 475203. doi: 10.1088/1361-6528/ac8812.
- [25] Kryshchal A., Khshanovska O. // Sci. Rep. 2025. V. 15. Art. no. 5335. doi: 10.1038/s41598-025-88496-1.
- [26] Haas F. Quantum plasmas: An hydrodynamic approach. New York : Springer, 2011. 65 p.
- [27] Electromagnetic surface modes / ed. by A. D. Boardman. Chichester : Wiley, 1982. 770 p.
- [28] Manfredi G., Hervieux P.-A., Hurst J. // Rev. Mod. Plasma Phys. 2021. V. 5. P. 7. doi: 10.1007/s41614-021-00056-y
- [29] Forstmann F., Gerhardts R. R. Metal Optics Near the Plasma Frequency. Berlin : Springer-Verlag, 1986. 132 p.
- [30] Sipe J. E., So V. C. Y., Fukui M., Stegeman G. I. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 4389–4396. doi: 10.1103/PhysRevB.21.4389
- [31] David C., García de Abajo F. J. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 19470–19477. doi: 10.1021/nn5038527
- [32] Takeuchi T., Yabana K. // Phys. Rev. A. 2022. V. 106. Art. no. 063517. doi: 10.1103/PhysRevA.106.063517

- [33] 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
- [34] 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
- [35] Hua X. M., Gersten J. I. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33, No. 6. P. 3756.
- [36] Panoiu N. C., Sha W. E. I., Lei D. Y., Li G.-C. // J. Opt. 2018. V. 20, No. 8. Art. no. 083001. doi: 10.1088/2040-8986/aac8ed
- [37] Beer S., Gour J., Alberucci A., David C., Nolte S., Zeitner U. D. // Opt. Express. 2022. V. 30, No. 22. P. 40884–40894. doi: 10.1364/OE.470578
- [38] Hövel H., Fritz S., Hilger A., Kreibig U., Vollmer M. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48, No. 24. P. 18178–18188. doi: 10.1103/PhysRevB.48.18178
- [39] Arboleda D. M., Santillán J. M. J., Mendoza Herrera L. J., Muraca D., Schinca D. C., Scaffardi L. B. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49, No. 7. Art. no. 075302. doi: 10.1088/0022-3727/49/7/075302
- [40] Blaber M. G., Arnold M. D., Ford M. J. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113, No. 8. P. 3041–3045. doi: 10.1021/jp810808h

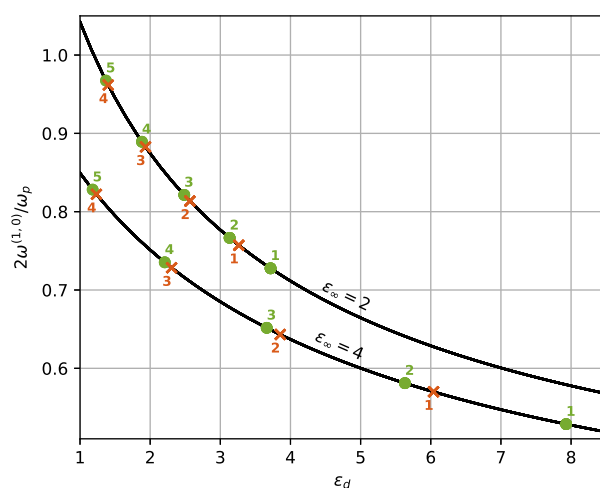


Рис. 1: Положение частоты основного дипольного поверхностного резонанса (сплошная линия) в зависимости от диэлектрической проницаемости внешней среды, а также положения резонансных частот при $m = 0, 2$, для монопольных (точечный маркер) и квадрупольных (крестообразный маркер) объемных резонансов соответственно, при разной диэлектрической проницаемости ионного остова. Числом при маркере обозначен порядковый номер соответствующего резонанса.

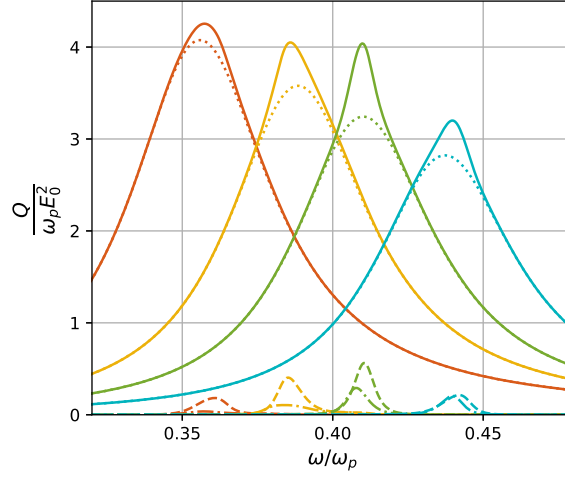


Рис. 2: Зависимость суммарной мощности потерь от частоты (сплошные кривые) для наночастицы с параметрами $v_F = 1.5 \cdot 10^8$ см/с, $\omega_p = 5$ эВ, $\nu/\omega_p = 0.02$, $\varepsilon_\infty = 2$ при различных значениях диэлектрической проницаемости внешней среды. Кривым с резонансными пиками, расположенными слева-направо, отвечают значения $\varepsilon_d = 4, 3, 2.5, 2$. Вклады от дипольной, монопольной и квадрупольной составляющих колебаний изображены точечными, пунктирными и штрих-пунктирными кривыми, соответственно.

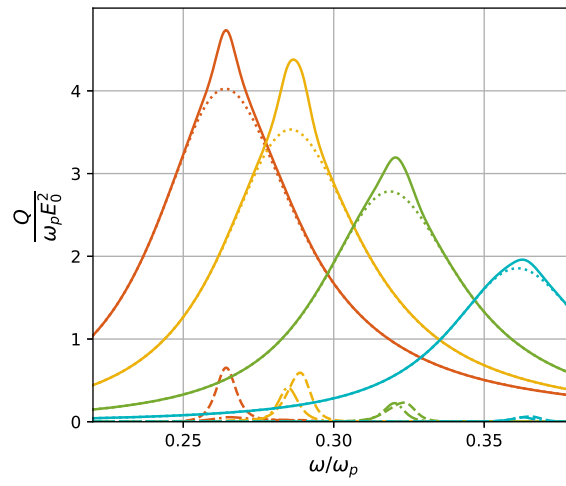


Рис. 3: То же, что и на рисунке 2, при $\varepsilon_\infty = 4$.

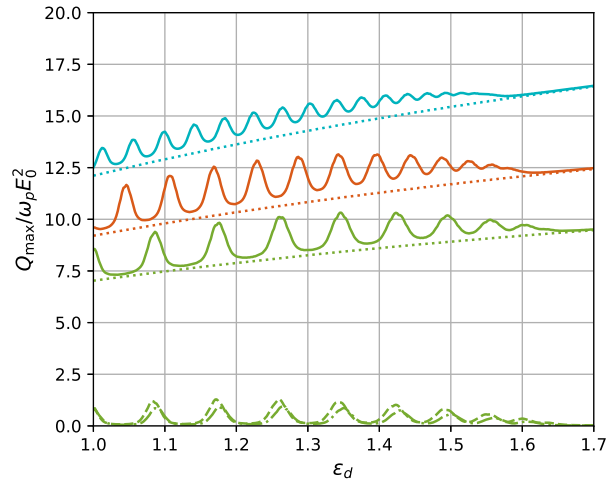


Рис. 4: Зависимости максимальной мощности потерь для сферических наночастиц натрия (при $v_F = 1.07 \cdot 10^8$ см/с, $\omega_p = 5.71$ эВ, $\nu = 0.03$ эВ [40]) радиусом 10 нм и 7 нм при интенсивности внешнего поля 10^8 Вт/см², и радиусом 5 нм при интенсивности $5 \cdot 10^7$ Вт/см² сверху вниз соответственно. 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 штрих-пунктиром показан вклад от монопольных и квадрупольных колебаний соответственно.