A [[1,2, Maier, S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications;

Springer: New York, 2007.6. Gramotnev, D. K.; Bozhevolnyi, S. I. Plasmonic Beyond the Diﬀraction Limit. Nat. Photonics 2010, 4, 83–91.]

]

multiphoton excited luminescence

**[Castro-Lopez, M.; Brinks, D.; Sapienza, R.; van Hulst, N. F. Aluminum for Nonlinear Plasmonics: Resonance-Driven Polarized Luminescence of Al, Ag, and Au Nanoantennas. Nano Lett. 2011, 11, 4674–4678.**

**Biagioni, P.; Brida, D.; Huang, J.-S.; Kern, J.; Duò, L.; Hecht, B.; Finazzi, M.; Cerullo, G. Dynamics of Four-Photon Photoluminescence in Gold Nanoantennas. Nano Lett. 2012, 12, 2941–2947.**

**Ko, K. D.; Kumar, A.; Fung, K. H.; Ambekar, R.; Liu, G. L.; Fang, N. X.; Kimani, J.; Toussaint, C. Nonlinear Optical Response from Arrays of Au Bowtie Nanoantennas. Nano Lett. 2011, 11, 61–65.,** [**https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsphotonics.0c01747**](https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsphotonics.0c01747)**],**

four-wave mixing

**[21. Danckwerts, M.; Novotny, L. Optical Frequency Mixing at Coupled Gold Nanoparticles. Phys. Rev. Lett. 2007, 98, 026104.**

**22. Harutyunyan, H.; Volpe, G.; Quidant, R.; Novotny, L. Enhancing the Nonlinear Optical Response Using Multi-frequency Gold-Nanowire Antennas. Phys. Rev. Lett. 2012, 108, 217403.**

[**https://opg.optica.org/abstract.cfm?uri=oe-24-3-2360**](https://opg.optica.org/abstract.cfm?uri=oe-24-3-2360)

[**https://pubs.aip.org/aip/jap/article/115/8/083106/373503**](https://pubs.aip.org/aip/jap/article/115/8/083106/373503)

[**https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.93.035410**](https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.93.035410)

**]**

ВТ гарм <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/152/9/094706/1063125>

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.90.035412>

ТР гарм

ВВЕДЕНИЕ

Металлические наноструктуры привлекают к себе большое внимание благодаря своим уникальным характеристикам, связанным с возможностью возбуждения в них плазмонных резонансов на частоте падающего на наночастицу электромагнитного излучения.

Основной интерес к таким плазмонным наноструктурам обусловлен их уникальной способностью локализовать электромагнитные поля на нанометровых масштабах, существенно меньших дифракционного предела, что позволяет контролировать свойства света в размерах, намного меньших его длины волны.[A]

Благодаря плазмонным резонансам в наноструктурах происходит существенное увеличение локальной плотности энергии поля, что приводит к возможности проявления в них различного рода нелинейных эффектов, включающих многофотонную люминесценцию **[],** четырехволновое смешивание[], и генерацию гармоник оптического излучения [вт гарм тр гарм].

В частности, явление генерации второй гармоники в наноструктурах, возможность возникновения которого в ограниченных металлических объектах была впервые обнаружена экспериментально и объяснена теоретически в работах [5, 6], является в настоящее время основой для широкого круга практических применений, включающего диагностику наноструктур [см эксп обзор] и оптических сред [7].

Важным фактором, благодаря которому наноструктуры и основанные на них метаматериалы могут служить эффективным инструментом для генерации второй гармоники, является возможность резонансного усиления поля не только основной гармоники оптического излучения, но и его второй гармоники при совпадении удвоенной частоты с собственной частотой другой плазмонной модой наноструктуры.

К настоящему моменту явление двойного плазмонного резонанса исследовалось фактически только для наноструктур обеспечивающих одновременное возбуждение двух различных поверхностных плазмонов наночастицы на основной и удвоенной гармониках падающего излучения.

Однако в общем случае в наноструктуре, помимо поверхностных плазмонов могут существовать и объемные плазмоны [] ­ моды коллективных электронных колебаний, представляющие собой стоячие плазменные (Ленгмюровские) волны и возникающие из-за пространственной дисперсии (нелокальности поляризуемости плазмы).Объемные плазмоны, как известно, могут сильно проявлять себя в случае, когда источник возбуждения коллективных электронных колебаний находится внутри наночастицы и характеризуется неоднородным распределением поля, что, например имеет место в задачах спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (англ. Electron Energy Loss Spectroscopy) при рассеянии пучков заряженных частиц наноструктурами.

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, металлической сферической наночастицы, однако к настоящему моменту двойные плазмонные резонансы типа поверхностный плазмон ­ объемный плазмон фактически не были исследованы и являются предметом исследования данной работы.

В данной работе на основании гидродинамической модели [] исследуются нелинейные эффекты, обусловленные возникновением резонансов объемных плазмонов на удвоенной частоте в условиях, когда частота основной гармоники наночастицы также испытывает резонанс и совпадает с частотой дипольного поверностного плазмона наночастицы (хорошо известный резонанс Ми). Работа организована следующим образом: вначале на основе уравнений гидродинамики с использованием метода последовательных приближений сформулированы краевые задачи, описывающие в квазистатическом приближении пространственное распределение поля и плотности заряда на основной и удвоенной гармониках внешнего поля в малой металлической наночастице произвольной формы. Далее описано решение этих задач применительно к случаю сферической наночастицы, и исследованы условия отвечающие условию возбуждения в наночастицах двойных резонансов типа поверхностный плазмон – объемный плазмон (ППР-ОПР). После приводятся результаты расчетов, иллюстрирующие влияние исследуемых резонансов на частотные зависимости сечения поглощения сферических наночастиц и сформулированы основные результаты работы.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим металлическую наночастицу произвольной формы, находящуюся в заданном внешнем поле падающей электромагнитной волны.

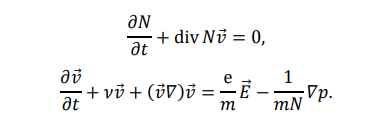
Предполагается, что в отсутствие внешнего поля электроны, как и ионы, распределены равномерно по объему частицы с плотностью N\_0, а диэлектрическая проницаемость ионного остова материала частицы равна eps\_inf.

Как известно, достаточно подробное описание нелинейной динамики носителей в квазиклассическом приближении может быть получено с помощью набора уравнений гидродинамики (уравнение непрерывности и уравнение Эйлера), описывающих электронную плазму как сжимаемую заряженную жидкость [ОБЗ\_ТЕОР\_ГД \_12–15].

При дальнейшем построении физической модели исследуемых двойных резонансов будем считать выполненными ряд приближений, а именно будем предполагать, что (I) размеры наночастицы малы по сравнению с длиной падающей волны и допустимо квазистатическое приближение для описания поля внутри и вблизи поверхности наночастицы (ii) вклад в магнитную составляющую силы Лоренца, действующую на электроны в металле пренебрежимо мал, (iii) электроны находятся внутри бесконечно глубокой потенциальной ямы, то есть будем пренебрегать эффектом размывания профиля электронной плотности близ границы металла (так называемый spill-out effect) [] (), возникающим при учете давления электронов и (IV) положительный заряд ионного остова с равномерной плотностью распределен по объему наночастицы. Вместе с условиями применимости гидродинамического подхода указанные выше условия несколько сужают область применимости рассматриваемой модели

**Уравнения (условия применимости. “неравенства”)**

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. Таким образом, с учетом указанных предположений, нелинейная динамика коллективных электронных колебаний в наночастице подчиняется системе уравнений



Чччч

Где 𝑣⃗ – скорость электронов, 𝑁 – возмущённая концентрация электронов, ⅇ и m – заряд и масса электрона, 𝜈 – эффективная частота соударений электронов.

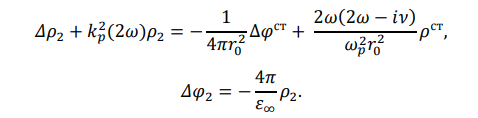
ЧЧЧ p – давление электронов. Конкретный вид выражения для последней из перечисленных величин, фактически отвечающей за нелокальность поляризационного отклика плазмы, являлся предметом множества дискуссий и в настоящее время существует широкий спектр моделей, описывающих эту величину применительно к различным условиям. В рамках рассматриваемой здесь простой модели мы используем следующе феноменологическое уравнение состояния

Ччч ,

отвечающее исследуемому здесь случаю быстрого адиабатического процесса и позволяющее получить из описанных выше уравнений () известный закон дисперсии как для поверхностных, так и для объемных плазмонов.

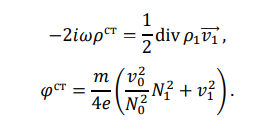
Следуя обычной процедуре метода возмущений, применяемого в случае слабой нелинейности, представим в уравнениях неизвестные плотность электронов, скорость и напряженность поля в виде суммы гармонических слагаемых, изменяющихся на частоте, кратной частоте внешнего поля.

Далее сопоставляя в получившихся уравнениях величины одинакового порядка малости, получаем следующие уравнения, определяющие комплексные амплитуды плотности заряда и потенциала поля для основной (w1==w) и удвоенной (w2==2w) гармоник.



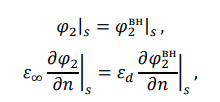
ЧЧЧ

Введенные в уравнениях обозначения ЧЧ играю фактически роль расположенных внутри плазмы сторонних источников колебаний. Величины ЧЧ и ЧЧ для первой гармоники, очевидно, тождественно равны нулю и введены только для более краткой и единой записи результирующих уравнений. Для колебаний второй гармоники выражения для источников определяется выражениями



ЧЧ

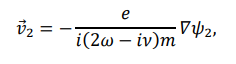
И фактически имеют смысл сторонней осциллирующей плотности заряда, (возникающей из-за нелинейного слагаемого в уравнении непрерывности ()) и потенциала стороннего поля, определяющего дополнительную (по отношению к полю E\_2) силу, действующую на заряды плазмы на удвоенной частоте (возникающего из-за нелинейности уравнения состояния () и из-за конвективного члена в уравнении () ). Система уравнений () должна быть дополнена граничными условиями на поверхности наночастицы. Первые из используемых нами граничных условий, вытекают непосредственно из уравнений максвелла



XX

И связывают потенциалы электрического поля внутри наночастицы с соответствующими потенциалами Ч в окружающем ее однородном диэлектрике, удовлетворяющими уравнению ЧЧЧ

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,

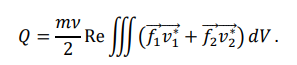
Ч  

где ЯЯЯ фактически имеют смысл потенциала скорости электронов на основной и удвоенной гармониках колебаний

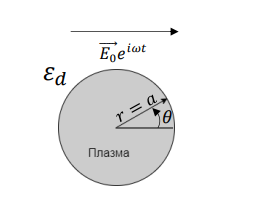
ЧЧЧ

---

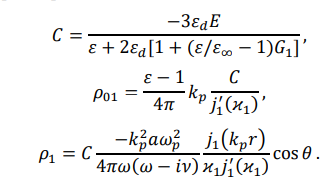
Сформулированная система уравнений (), как и в других подобных работах, посвященных исследованию генерации второй гармоники в условиях двойных резонансов, позволяет рассчитать структуру колебаний [&&&]. Новым основным новым элементом здесь является здесь учет нелокальности поляризации плазмы не только для основной, но и для удвоенной гармоники, что позволяет описать возникновение резонансов объемных плазмонов на этой 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 (1.2) диссипативной силы, с плотностью ЧЧЧ. 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 *V с учетом соотношений () и* граничного условия (), приходим к следующему выражению для средней за период мощности потерь во всем объеме наночастицы.



**СФЕРИЧЕСКАЯ НАНОЧАСТИЦА**

****

Применительно к сферической наночастице радиуса а, помещенной в однородную среду с проницаемостью Ч решение линейной задачи, описывающей колебания на частоте внешнего поля хорошо известно (см. например []). Как можно показать, выражения для потенциала и плотности заряда в этом случае имеют следующий вид

ЧЧЧ 

Где (ЧЧЧ в т.ч. эр и тета). Последнее из перечисленных величин имеет смысл диэлектрической проницаемости металла в отсутствие нелокальности. Условие равенства нулю знаменателя в выражении () определяет зависимость резонансных частот от параметров наночастицы и окружающей ее среды. Положение наиболее сильного из них, дипольного поверхностного плазмона (резонанс Ми) на частоте без пр дисп 𝜀 + 2𝜀d = 0, зависит от диэлектрической проницаемости внешней среды, 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

ЧЧЧ

(Ч – номер мультиполя), которое может быть также получено из решения однородной краевой задачи () в отсутствие внешнего поля. В интересующем нас случае слабой пространственной дисперсии эр0<<a значения резонансных частот слабо зависят от параметров окружающей среды и приближенно могут быть найдены из соотношения X, где мю\_мн Ч-й корень сферической функции Бесселя порядка n+1.

После m=0 m = 2

На рисунке проиллюстрированы положения частот резонансов от диэлектрической проницаемости, при типичных для металических наночастиц значениях параметров nu, Vf, Wp ==. Про возможное число двойных резонансов и условия для их возникновения (про ню)

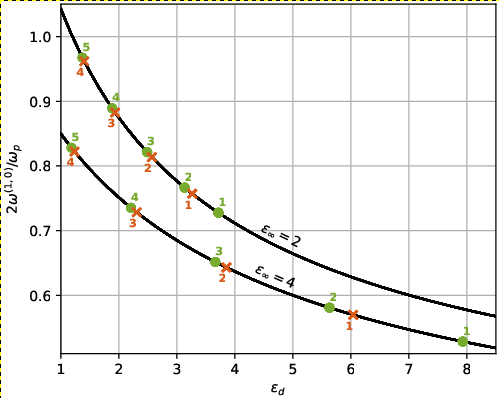


Рисунок: положение частоты основного дипольного поверхностного резонанса (сплошная линия) в зависимости от диэлектрической проницаемости внешней среды, а также положения резонансных частот при m=0,2 (монопольные и квадрупольные объемные резонансы), при разной диэлектрической проницаемости ионного остова

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 соотношений () (), источники поля второй гармоники могут возбуждать только колебания монопольного и квадрупольного типов.

ТУТ

На основании решения краевых задач для трех мультипольных составляющих потенциала и плотности заряда полная средняя за период мощность потерь может быть рассчитана как Q = Q\_D + Q\_M + Q\_Q, где содержит вклады от дипольных колебаний на основной частоте (Q^(1)) и монопольных и квадрупольных колебаний на удвоенной частоте внешнего поля (Q^0 и Q^(2) соответственно). Более подробное описание расчета мощности потерь описано в приложении.

Далее представлены зависимости мощности потерь от частоты при различных значениях проницаемостей epsInf и epsD. Сплошной линией указана полная мощность потерь, dot – вклад в потери от дипольных колебаний, пунктир и пунктир с точкой вклад от монопольных и квадрупольных колебаний соответственно. В раздел про сф частицу Для дипольных плазмонов есть дополнительные потери, обусловленные радиационными потерями. Для учета этих потерь эффективную частоту соударений электронов дипольных плазмонов можно представить в виде nu\_dip = nu + 3 / 4 \* Vf / radius / wp.

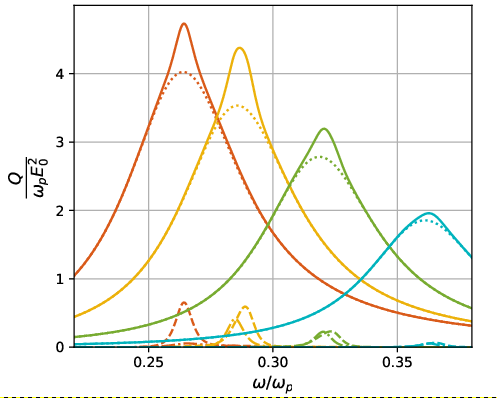
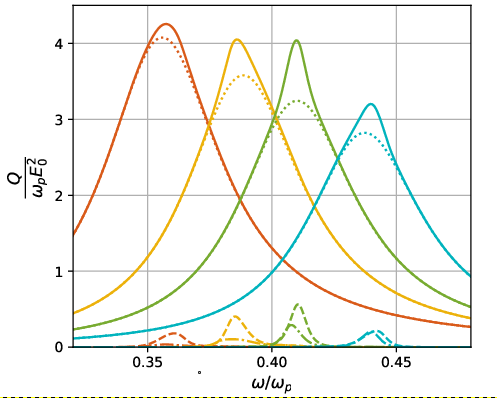
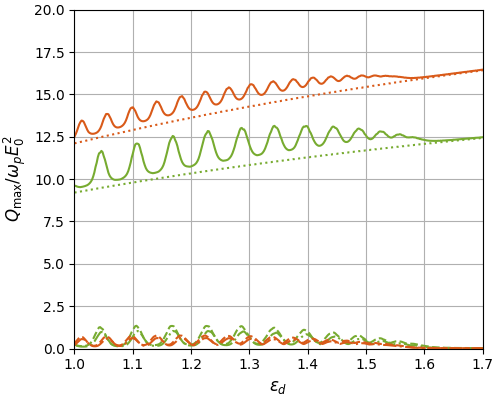


Рисунок. Зависимость мощности потерь при epsInf= 2 (a), и epsInf= 4 (б), при epsd = 4, 3, 2.5, 2 соответственно слева направо.

Из приведенных графиков видно, что дополнительные резонансы не проявляются в виде отдельных пиков на фоне основных потерь энергии, однако из-за этого увеличивается суммарная мощность потерь. Стоит отметить влияние монопольных резонансов, которые не проявляются в лазерной спектроскопии, так как потенциал монопольных колебаний не выходит за границы частицы, а также не возбуждаются однородным полем. Так же, в некоторых случаях происходит уширение линии потерь. При этом чем ближе резонансная частота находится к удвоенной частоте первой гармоники, тем больший вклад в потери вносит тот или иной тип колебаний.

В качестве других графиков, характеризующих резонансы вида ППР-ОПР, можно построить зависимость максимального значения потерь от диэлектрической проницаемости внешней среды epsd. …… # Sodium cluster and field params #



В практических задачах чаще сталкиваются с наночастицами покрытыми слоем диэлектрика, а не находящимися в сплошной среде, как представлено в данной работе. Однако, модифицируя уравнения () – (), можно получить следующее дисперсионное уравнение для наночастице в слое диэлектрика:  
 Уравн

Заключение

В работе продемонстрировано, что в сферических металлических наноструктурах возможно возбуждение двойных плазмонных резонансов, включающих поверхностные плазмоны на основной частоте и объемные плазмоны на удвоенной частоте. Это явление обусловлено нелинейными эффектами, которые усиливаются благодаря резонансным условиям. Результаты показывают, что такие резонансы приводят к увеличению общей мощности поглощения энергии наночастицей, а также могут влиять на уширение спектральных линий. Особый интерес представляет возбуждение монопольных колебаний, которые обычно слабо проявляются в традиционных условиях. С практической стороны, благодаря эффекту двойного резонанса наночастицы могут служить источниками излучения для нужд диагностики оптических сред и спектроскопии.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В качестве величины, характеризующей эффективность возбуждения

колебаний на основной и удвоенной гармоники, рассчитаем полную

мощность потерь (то есть фактически энергию, теряемую во всем объеме

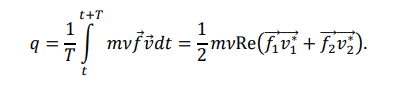
наночастицы в единицу времени). Потери энергии обусловлены наличием в

уравнениях гидродинамики () диссипативной силы, с плотностью 𝜇⃗ = 𝑚𝜈𝑓⃗ = 𝑚𝜈𝑁𝑣⃗.

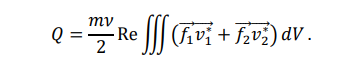
Средняя за период плотность мощности этой силы очевидным образом

может быть выражена через комплексные амплитуды плотностей потока и

скоростей первой и второй гармоник



Интегрируя по объему наночастицы V, можно получить значение полных потерь:



Как было показано ранее, скорости 𝑣⃗ 1⃗ и 𝑣⃗ 2⃗ потенциальны. Используя известное дифференциальное соотношение для дивергенции произведения векторного и скалярного поля (div(𝑎⃗𝑏) = 𝑏 div 𝑎⃗ + 𝑎⃗𝛻𝑏) можно показать, что ∭(𝑓⃗ 1,2𝑣⃗) 𝑑𝑉~∭(𝑓⃗ 1,2𝛻𝜓1,2 ∗ ) 𝑑𝑉 = ∭ div(𝑓⃗ 1,2𝜓1,2 ∗ ) 𝑑𝑉 − ∭𝜓1,2 ∗ ⋅ div 𝑓⃗ 1,2 𝑑𝑉. Согласно теореме Остроградского-Гаусса первое слагаемое в предыдущем выражении будет равно нулю в силу граничных условий, т.к. нормальная компонента потока на границе равна нулю. Во втором слагаемом дивергенция потока может быть выражена через плотность заряда с помощью уравнения непрерывности. Таким образом, мощность потерь 𝑄 может быть записана в виде более удобном для вычислений, поскольку в подынтегральные выражения входят только скалярные величины.

