

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ ЩЕЛОЧНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ¹⁾

© 2024 г. Ю. А. Еремин^{1,*}, В. В. Лопушенко^{1,**}

¹119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 52, МГУ имени М. В. Ломоносова, ВМК, Россия

*e-mail: eremin@cs.msu.ru

**e-mail: lopushnk@cs.msu.ru

Поступила в редакцию 21.03.2024 г.

Переработанный вариант 21.03.2024 г.

Принята к публикации 05.04.2024 г.

На основе метода дискретных источников построена математическая модель, позволяющая проводить сравнительный анализ влияния объемных и поверхностных квантовых эффектов на оптические свойства наночастиц щелочных и благородных металлов, располагающихся в плотной внешней среде. Установлено существенное отличие в проявлениях объемных и поверхностных квантовых эффектов в частицах щелочного металла. В частности, в таких частицах сдвиг плазмонного резонанса в случае объемного квантового эффекта происходит в область коротких волн (blue shift), в то время как поверхностный эффект приводит к сдвигу в длинноволновую область (red shift). Показано, что этот сдвиг существенно зависит от плотности окружающей среды и может достигать 50 нм в спектральной области. Библ. 26. Фиг. 4.

Ключевые слова: метод дискретных источников, математические модели, квантовая наноплазмоника, уравнения Максвелла, мезоскопические граничные условия, функции поверхностного отклика, щелочные и благородные металлы.

DOI: 10.31857/S00044466924070131, EDN: xiacgq

1. ВВЕДЕНИЕ

Нанолазмонные структуры используются в широком круге практических приложений, включающем, например, лазерную фототермию для разрушения раковых опухолей посредством магнитолазмонных частиц, нанолазмонные солнечные жидкости для улавливания, концентрации и трансформации солнечной энергии, нанобиосенсоры для ускоренного обнаружения вирусов в растворах и резонаторы плазмонного нанолазера. Все эти инновационные технологии предполагают наличие плазмонных наноструктур, в которых размеры металлических элементов могут оказаться порядка 10 нм [1]. В этом случае в металле начинают проявляться такие квантовые эффекты, как пространственная нелокальность [2], выброс электронов за поверхность металла [3], затухание Ландау и туннельный эффект [4]. Учет подобных квантовых эффектов необходим для правильного понимания принципов функционирования подобных структур.

С целью описания объемного эффекта пространственной нелокальности была разработана гидродинамическая теория Друде и ее обобщение — теория обобщенного нелокального оптического отклика (GNOR) [5]. Она позволяет анализировать поведение плазмонных наноструктур и объяснять возникающие оптические эффекты, которые могут существенно искажать картину, предсказанную классической теорией Максвелла. Например, с ее помощью описываются такие эффекты, как снижение амплитуды плазмонного резонанса (ПР) в благородных металлах и его сдвиг в область коротких длин волн (blue shift) [6, 7]. Теория GNOR хорошо описывает оптические свойства частиц благородных металлов (Au, Ag, Pt) [8] в то время как ее результаты, относящиеся к щелочным металлам

¹⁾Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках реализации программы Московского центра фундаментальной и прикладной математики по соглашению № 075-15-2022-284.

(Na, Al), вызывают скептическое отношение [9]. Дело в том, что дополнительное граничное условие, которое необходимо в рамках теории GNOR для однозначной разрешимости граничной задачи рассеяния, является слишком строгим, не допускающим возможность выхода электронов за пределы металла [10]. Это обстоятельство в значительной степени стимулировало поиск новой теории, описывающей квантовые эффекты, оставаясь в рамках классической теории Максвелла.

Значительного прогресса удалось добиться в рамках мезоскопической теории (МТ), появившейся в самое последнее время [9, 11]. Эта теория для рассмотрения поверхностных квантовых эффектов использует функции поверхностного отклика — параметры Фейбельмана [12]. МТ позволяет учитывать такие эффекты, как выброс электронов за пределы металла (spill out) и затухание Ландау [11]. МТ предполагает, что внутри плазмонного металла выполняются классические уравнения Максвелла, а на поверхности формулируются мезоскопические граничные условия, описывающие поведение индуцированных внешним полем свободных зарядов и токов [11]. Считается, что МТ является мостиком между чисто квантовым и классическим описанием происходящих явлений в наноплазмонике [13].

В данной работе мы используем Метод дискретных источников (МДИ) [14, 15]. Он представляет собой численно-аналитический поверхностно ориентированный метод. Приближенное решение в рамках МДИ строится на основе полей дискретных источников, локализованных внутри рассеивателя. Оно удовлетворяет всем условиям граничной задачи дифракции: уравнениям Максвелла вне и внутри объекта и условиям излучения на бесконечности, а амплитуды дискретных источников (ДИ) определяются из граничных условий, поставленных на поверхностях раздела сред с различными характеристиками. Таким образом, представление для полей является аналитической функцией в окрестности поверхности рассеивателя. Это обстоятельство дает возможность проводить апостериорную оценку погрешности полученного приближенного решения путем вычисления невязки полей на поверхности локального рассеивателя. Как было неоднократно показано, критерий невязки служит надежным инструментом оценки погрешности полученного приближенного решения [16].

В случае моделирования осесимметричных рассеивателей численная схема МДИ существенно упрощается [14]. При этом ДИ располагаются на оси симметрии и приближенное решение представляется в виде конечной линейной комбинации азимутальных гармоник с использованием так называемых распределенных мультиполей низшего порядка по отношению к азимутальной переменной φ . Разлагая внешнее возбуждение в ряд Фурье по φ , задача удовлетворения граничных условий на поверхности рассеивателя сводится к последовательному сшиванию гармоник Фурье на образующей поверхности вращения.

В данной работе на основе метода Дискретных источников проводится сравнительный анализ влияния объемных и поверхностных квантовых эффектов в рамках GNOR и МТ на оптические характеристики золотых и натриевых наночастиц. Установлены существенные отличия во влиянии объемных и поверхностных квантовых эффектов на оптические характеристики частиц щелочного металла. Отмечается существенное влияние параметров окружающей среды на оптические характеристики частиц щелочного металла при учете поверхностного квантового эффекта. В частности, в плотной среде сдвиг плазмонного резонанса в длинноволновую область (red shift) может достигать 50 нм.

2. ПОСТАНОВКА ГРАНИЧНОЙ ЗАДАЧИ ДИФРАКЦИИ С МЕЗОСКОПИЧЕСКИМИ ГРАНИЧНЫМИ УСЛОВИЯМИ

Рассмотрим математическую постановку граничной задачи дифракции поля электромагнитной плоской волны $\mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0$ на однородной осесимметричной плазмонной частице. Пусть частица занимает область D_i с гладкой замкнутой поверхностью $\partial D_i \in C^{(1,\gamma)}$ (пространство Гёльдера), а внешнюю область обозначим через D_e . Будем предполагать, что все среды внутри и вне являются немагнитными, а зависимость от времени выбрана в виде $\exp(j\omega t)$.

Математическая постановка задачи дифракции поля плоской волны включает в себя классическую систему уравнений Максвелла для полного поля внутри $D_i \{\mathbf{E}_i, \mathbf{H}_i\}$ и рассеянного поля во внешней области $D_e \{\mathbf{E}_e, \mathbf{H}_e\}$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H}_{i,e} = jk\varepsilon_{i,e} \mathbf{E}_{i,e}, \quad \operatorname{rot} \mathbf{E}_{i,e} = -jk\mathbf{H}_{i,e} \quad \text{в } D_{e,i}, \quad (1a)$$

мезоскопические граничные условия сопряжения для полных полей на поверхности ∂D_i

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_i \times (\mathbf{E}_i(P) - \mathbf{E}_e(P) - \mathbf{E}_0(P)) &= -d_\perp \mathbf{n}_i \times \nabla \{ \mathbf{n}_i \cdot (\mathbf{E}_i(P) - \mathbf{E}_e(P) - \mathbf{E}_0(P)) \}, \quad P \in \partial D_i, \\ \mathbf{n}_i \times (\mathbf{H}_i(P) - \mathbf{H}_e(P) - \mathbf{H}_0(P)) &= -j\omega d_\parallel \{ \mathbf{n}_i \times [\mathbf{D}_i(P) - \mathbf{D}_e(P) - \mathbf{D}_0(P)] \} \times \mathbf{n}_i \end{aligned} \quad (16)$$

и условия излучения Сильвера—Мюллера [17] на бесконечности

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r \cdot \left(\sqrt{\epsilon_e} \mathbf{E}_e \times \frac{\mathbf{r}}{r} - \mathbf{H}_e \right) = 0; \quad r = |M|. \quad (1b)$$

Здесь $\epsilon_{i,e}$ — диэлектрические проницаемости сред в областях $D_{i,e}$, при этом $\text{Im } \epsilon_e = 0$, $\text{Im } \epsilon_i \leq 0$, $k = \frac{\omega}{c}$, $d_\perp$, $d_\parallel$ — параметры Фейбельмана, $\mathbf{n}_i$ — единичная нормаль к поверхности ∂D_i . Параметры Фейбельмана для плоского интерфейса $y = \text{const}$ определяются как

$$d_\perp(\omega) = \frac{\int \rho(x, \omega) x dx}{\int \rho(x, \omega) dx}; \quad d_\parallel(\omega) = \frac{\int \partial_x J_x(x, \omega) x dx}{\int \partial_x J_x(x, \omega) dx},$$

здесь $\rho(x, \omega)$ — плотность индуцированных поверхностных зарядов, а $J_y(x, \omega)$ — плотность поверхностных токов. Уместно отметить, что для случая границы раздела сред металл-диэлектрик параметр Фейбельмана $d_\parallel = 0$ [11], что является следствием условия непротекания нормальной компоненты тока проводимости через интерфейс металл-диэлектрик [18]. Параметр $d_\perp$ представляет собой комплексную функцию, зависящую от длины падающей волны. Его действительная часть описывает положение центра индукции зарядов по отношению к границе металл-диэлектрик, а мнимая отвечает за поглощение энергии вблизи поверхности (затухание Ландау) [19].

Будем полагать, что граничная задача в постановке (1) имеет единственное решение. Для случая однородной сферы аналитическое решение было получено в [20].

3. МЕТОД ДИСКРЕТНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Как уже отмечалось ранее, в рамках МДИ представление для полей строится как конечная линейная комбинация мультиполей низшего порядка, распределенных вдоль оси симметрии OZ . Система уравнений Максвелла (1a) везде вне разрывов среды и условия излучения Сильвера—Мюллера (1b) на бесконечности удовлетворяются при этом в явном аналитическом виде. Соответствующие амплитуды ДИ определяются из мезоскопических граничных условий (16). Следует подчеркнуть, что МДИ весьма удобен для решения задачи рассеяния с мезоскопическими граничными условиями, так как поля вблизи поверхности частицы представляют собой аналитические функции и, следовательно, можно вычислять производные любого типа и порядка на ее поверхности.

При построении приближенного решения граничной задачи (1) ограничимся случаем p -поляризации падающей плоской волны, падающей наклонно по отношению к оси OZ . Именно в этом случае возникает наиболее заметный ПР [21]. Будем полагать, что электрический вектор $\mathbf{E}_0$ лежит в плоскости падения XZ , а угол между волновым вектором и осью вращения составляет $\pi - \theta_0$. В этом случае поле внешнего возбуждения принимает вид

$$\mathbf{E}_0^P = (\mathbf{e}_x \cos \theta_0 + \mathbf{e}_z \sin \theta_0) \cdot \chi(x, z), \quad \mathbf{H}_0^P = -\sqrt{\epsilon_e} \mathbf{e}_y \cdot \chi(x, z), \quad (2)$$

где

$$\xi(x, z) = \exp \{ -jk_e (x \sin \theta_0 - z \cos \theta_0) \},$$

$k_e = k\sqrt{\epsilon_e}$, а $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ — декартов базис.

Будем строить поля в областях $D_{i,e}$ на основе векторных потенциалов, индуцированных источниками, распределенными вдоль оси симметрии рассеивателя. Тогда векторные потенциалы в цилиндрической системе координат могут быть записаны как [14]

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{mn}^{1,a} &= Y_m^a(\zeta, z_n^a) \{ \mathbf{e}_\varphi \cos[(m+1)\varphi] - \mathbf{e}_\varphi \sin[(m+1)\varphi] \}, \quad \alpha = i, e, \\ \mathbf{A}_{mn}^{2,a} &= Y_m^a(\zeta, z_n^a) \{ \mathbf{e}_\varphi \sin[(m+1)\varphi] - \mathbf{e}_\varphi \cos[(m+1)\varphi] \}, \quad \mathbf{A}_n^{3,a} = Y_0^a(\zeta, z_n^a) \mathbf{e}_z. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь соответствующие функции имеют вид

$$Y_m^e(\zeta, z_n^e) = h_m^{(2)}(k_{e,s} R_{z_n^e}) \left(\frac{\rho}{R_{z_n^e}} \right)^m, \quad Y_m^i(\zeta, z_n^i) = j_m(k_i R_{z_n^i}) \left(\frac{\rho}{R_{z_n^i}} \right)^m,$$

где $h_m^{(2)}$ — сферические функции Ханкеля, удовлетворяющие условиям излучения, j_m — сферические функции Бесселя, $k_i = k\sqrt{\epsilon_i}$, $\zeta = (\zeta, z)$, $\rho^2 = x^2 + y^2$, $R_{z_n}^2 = \rho^2 + (z - z_n)^2$, $\{z_n^a\}_{n=1}^{N_a^m}$ — координаты ДИ, распределенных вдоль оси вращения OZ , число которых может различаться в зависимости от номера гармоники по φ .

Итак, представления для полей $\{\mathbf{E}_{i,e}, \mathbf{H}_{i,e}\}$ в случае p -поляризации приобретают вид

$$\mathbf{E}_\alpha^N = \sum_{m=0}^M \sum_{n=1}^{N_\alpha^m} \left\{ p_{mn}^\alpha \frac{j}{k\epsilon_\alpha} \text{rotrot} \mathbf{A}_{mn}^{1,\alpha} + q_{mn}^\alpha \frac{1}{\epsilon_\alpha} \text{rot} \mathbf{A}_{mn}^{2,\alpha} \right\} + \sum_{n=1}^{N_\alpha^0} r_n^\alpha \frac{j}{k\epsilon_\alpha} \text{rotrot} \mathbf{A}_n^{3,\alpha}, \quad \mathbf{H}_\alpha^N = \frac{j}{k} \text{rot} \mathbf{E}_\alpha^N, \quad \alpha = i, e. \quad (4)$$

Легко убедиться, что построенные поля (4) удовлетворяют всем условиям граничной задачи (1) за исключением мезоскопических граничных условий (16). Неизвестные амплитуды ДИ $\mathbf{p}_m^N = \{p_{mn}^{e,i}, q_{mn}^{e,i}, r_n^{e,i}\}$ определяются из этих граничных условий. При этом сведение поверхностной аппроксимации полей в условии (1в) к последовательности одномерных аппроксимаций на образующей поверхности вращения осуществляется разложением плоской волны $\chi(x, z)$ в (2) в ряд Фурье вида

$$\exp\{-jk_e \sin \theta_0\} = \sum_{m=0}^{-\infty} (2 - \delta_{0m}) (-j)^m j_m(k_e \rho \sin \theta_0) \cos(m\varphi). \quad (5)$$

Здесь δ_{0m} — символ Кронекера, j_m — цилиндрическая функция Бесселя. Из (5) видно, что сходимость ряда определяется значениями максимального радиуса рассеивателя ρ и угла падения θ_0 . После определения амплитуд ДИ легко вычислить все компоненты поля (4) вне и на поверхности рассеивателя.

Важной характеристикой в теории дифракции является диаграмма направленности рассеянного поля [17]. Используя асимптотику рассеянного поля (4) на бесконечности, можно записать компоненты θ, φ диаграммы направленности для p -поляризации как [14]

$$\begin{aligned} F_\varphi^p(\theta, \varphi) &= j \sum_{m=0}^M (j \sin \theta)^m \cos(m+1)\varphi \sum_{n=1}^{N_e^m} \{p_{mn}^e \cos \theta + q_{mn}^e\} \exp\{jk_e z_n^e \cos \theta\} - \\ &\quad - j \sin \theta \sum_{n=1}^{N_e^0} r_n^e \exp\{jk_e z_n^e \cos \theta\}, \\ F_\varphi^p(\theta, \varphi) &= -j \sum_{m=0}^M (j \sin \theta)^m \sin(m+1)\varphi \sum_{n=1}^{N_e^m} \{p_{mn}^e + q_{mn}^e \cos \theta\} \exp\{jk_e z_n^e \cos \theta\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Основной наш интерес будет связан с исследованием поведения сечения экстинкции в спектральной области. В случае p -поляризации сечение экстинкции вычисляется через компоненты диаграммы в направлении распространения плоской волны и принимает следующий вид:

$$\sigma_{\text{ext}}^p = -\frac{4\pi}{k_e} \text{Im} F_\theta^p(\pi - \theta_0, \pi). \quad (7)$$

Сечение экстинкции (7) показывает, какую часть энергии плоской волны забирает рассеиватель на поглощение и рассеяние.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Отметим, что наш основной интерес будет сосредоточен на анализе различий в оптических свойствах щелочных и благородных металлов натрия (Na) от (Au) [22, 23]. Несмотря на кажущуюся “экзотичность” натрия, исследованию его оптических свойств посвящена значительная часть публикаций в области квантовой наноплазмоники [20, 23, 24]. Для описания плазмонных свойств Na и Au мы будем использовать следующие квантовые параметры:

$$\begin{aligned} \text{Au: } \hbar\omega_p &= 9.02\text{eV}, \quad \hbar\gamma = 0.071\text{eV}, \quad v_F = 1.39 \cdot 10^{12} \mu\text{m/sec}, \quad D = 8.62 \cdot 10^8 \mu\text{m}^2/\text{sec}. \\ \text{Na: } \hbar\omega_p &= 5.89\text{eV}, \quad \hbar\gamma = 0.10\text{eV}, \quad v_F = 1.06 \cdot 10^{12} \mu\text{m/sec}, \quad D = 2.67 \cdot 10^8 \mu\text{m}^2/\text{sec}. \end{aligned}$$

Кроме того, зависящие от длины волны коэффициенты преломления для золота брались из [25], а для натрия — из [26].

Существенное отличие представленной в данной статье модели от подхода [15] состоит в том, что вместо экспериментальных значений функций поверхностного отклика (SRF) — параметров Фейбелмана, измеренных для соответствующих металлов в вакууме [10], нами использовались аналитические формулы, которые позволяют получать параметры плазмонных наночастиц, расположенных в различных внешних средах: спирт, пластик, стекло и т.д. [11, 22, 23]. Для металлов с малой работой выхода электронов за поверхность металла (jelly metals) таких как Na, K, Al, параметр Фейбелмана может быть вычислен, по формуле [11]

$$d_{\perp}(w) = j \frac{\xi}{\sqrt{\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e}}}. \quad (8)$$

Здесь ξ — длина корреляции нелокальности в модели GNOR, $\xi^2(\omega) = \epsilon_b \frac{\beta^2 + D(\gamma + j\omega)}{\omega^2 - j\gamma\omega}$, $\epsilon_b = \epsilon_i + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - j\gamma\omega}$, ω_p — плазменная частота металла, $\beta^2 = \left(\frac{3}{5}\right) v_F^2$, v_F — скорость Ферми, γ — скорость затухания Друде, D — коэффициент диффузии электронов в металле. Заметим, что для благородных металлов с большой работой выхода электронов (Au, Ag, Pt) соответствующая формула имеет вид [22]

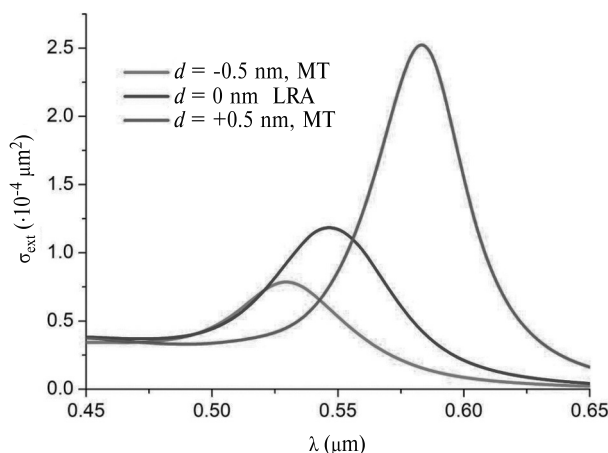
$$d_{\perp}(w) = -j \frac{\epsilon_i \epsilon_e}{\epsilon_i - \epsilon_e} \cdot \frac{\beta}{\omega_p \sqrt{\epsilon_b}} \left(\frac{\epsilon_b}{\epsilon_i} - 1 \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (9)$$

Как показано в [22] (фиг. 1б), полученное соотношение хорошо аппроксимирует экспериментальные результаты для случая $\epsilon_e = 1$. Мы будем использовать формулы (8), (9) в наших непосредственных расчетах.

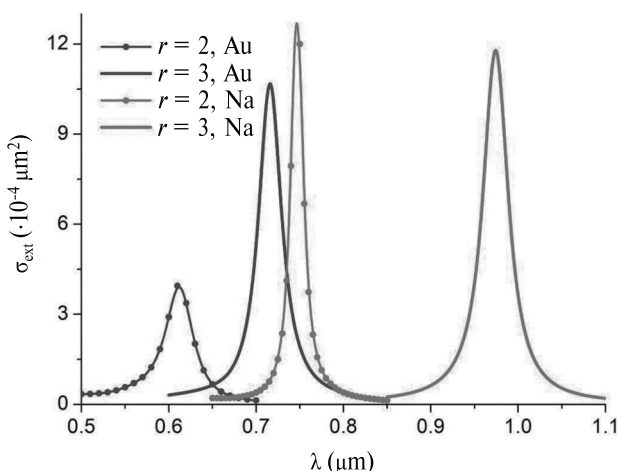
На фиг. 1 приведены результаты расчетов для случая золотой сферы диаметром 10 нм, расположенной в оптическом стекле SF5 ($\sqrt{\epsilon_i} = 1.67$). Представлены графики для локального случая (LRA) ($d_{\perp} = 0$) и двух значений $d_{\perp} = \pm 0.5$ нм. Видно, что при $d_{\perp} = -0.5$ нм, когда происходит “вдавливание” (spill in) электронного облака внутрь наночастицы, ПР сдвигается в область коротких волн (blue shift) и уменьшается по амплитуде (damping). Вдавливание электронного облака внутрь как бы снижает эффективный объем плазмонного облака, взаимодействующего с фотонами. Подобное поведение обычно характерно для объемного квантового эффекта (GNOR) [2, 15]. В случае же $d_{\perp} = -0.5$ нм, ПР сдвигается в область длинных волн (red shift) и увеличивается в амплитуде, что объясняется увеличением объема плазмонного облака.

Все дальнейшие рассуждения будут проходить на примере вытянутых эквиобъемных сфероидов (нанорисинков) диаметром 10 нм, расположенных в кристалле SiO₂ ($\sqrt{\epsilon_i} = 1.46$), при угле падения плоской волны $\theta_0 = 90$. Следует отметить, что подобные структуры часто используются в практических приложениях [24]. Фиг. 2 соответствует локальному случаю и демонстрирует сечения экстинкции золотых и натриевых сфероидов с соотношением осей $r = 2, 3$. Существенное отличие графиков для натриевых и золотых частиц состоит в величине сдвига ПР в инфракрасную область и противоположном изменении амплитуд. Это обстоятельство обусловлено поведением показателей преломления золота и натрия в частотной области [25, 26].

На фиг. 3а приведены результаты для золотых сфероидальных частиц с соотношением осей $r = 2, 3$ в трех различных вариантах: классическом (LRA), с учетом объемного эффекта на основе теории



Фиг. 1. Сечение экстинкции золотой сферы диаметром 10 нм, расположенной в стекле SF5, полученное в рамках моделей LRA и MT с параметрами Фейбельмана $d_{\perp} = \pm 0.5$ нм.

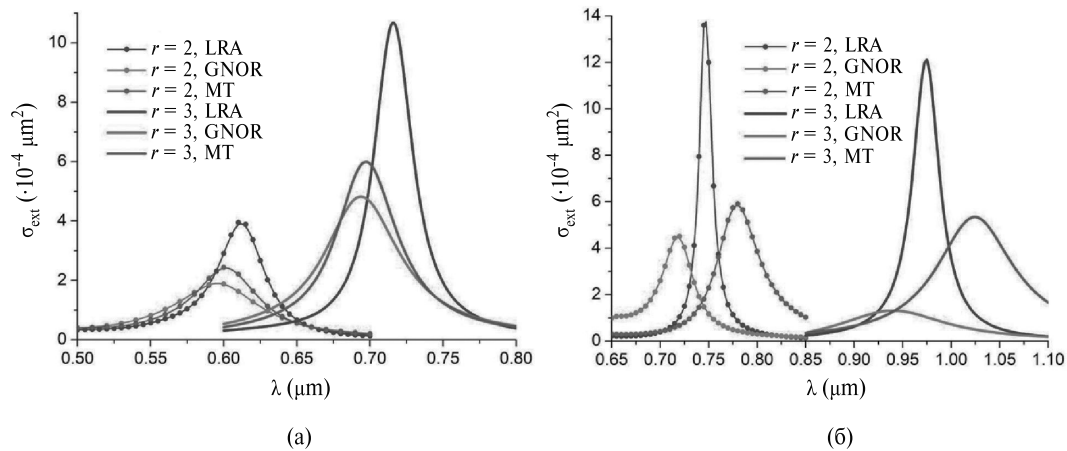


Фиг. 2. Сечение экстинкции золотых и натриевых сфероидов с различным соотношением осей в локальном случае (LRA). Эквиобъемный диаметр $D = 10$ нм, угол падения $\theta_0 = 90^\circ$, внешняя среда — SiO_2 .

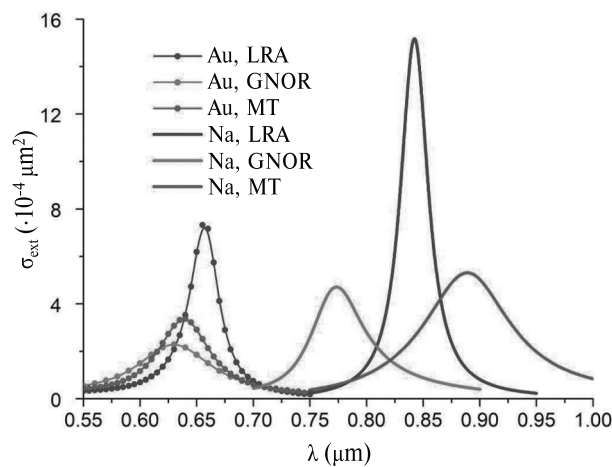
GNOR и с учетом поверхностного эффекта в рамках подхода MT. Отметим, что подробное описание теории GNOR можно найти в [15]. Видно, что в обоих случаях учета квантового эффекта как на основе GNOR, так и MT сдвиг ПР осуществляется в область коротких волн с одновременным уменьшением его амплитуды по сравнению с локальным случаем.

Однако при рассмотрении тех же конфигураций для натриевых частиц ситуация кардинально отличается (фиг. 3б). Так, при учете объемного эффекта (GNOR) ПР сдвинут в область коротких волн, а при учете поверхностного эффекта (MT) — в область длинных волн. Данное обстоятельство существенно отличает проявления поверхностного и объемного квантовых эффектов в щелочных металлах.

На фиг. 4 приведены результаты, соответствующие вытянутым сфероидом ($r = 2$) из различных металлов Au и Na, расположенным во внешней среде SF5 с более высоким показателем преломления. Из рисунка видно, что для золотых частиц результаты качественно мало отличаются от изображенных на фиг. 3а за исключением амплитуды, но для натриевых частиц сдвиги при объемном и поверхностном эффектах характеризуются гораздо большими значениями (см. фиг. 3б). Так, для поверхностного эффекта сдвиг достигает почти 50 нм.



Фиг. 3. Сравнение результатов, полученных в рамках моделей LRA, GNOR и MT для (а) золотых и (б) натриевых сфероидов с соотношением осей $r = 2, 3$. Эквивалентный диаметр $D = 10$ нм, угол падения $\theta_0 = 90$, внешняя среда — SiO_2 .



Фиг. 4. Значения сечения экстинкции, полученные в рамках моделей LRA, GNOR и MT для золотых и натриевых сфероидов с соотношением осей $r = 2$, эквивалентным диаметром $D = 10$ нм, в стекле SF5. Угол падения $\theta_0 = 90$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулируем основные результаты статьи.

1. На основе метода дискретных источников построена математическая модель задачи дифракции для системы уравнений Максвелла с мезоскопическими граничными условиями, позволяющая проводить анализ плазмонных структур, состоящих из благородных и щелочных металлов и заключенных в различные среды.
2. Проведено исследование оптических свойств нанорисинков в частотной области. Установлено, что учет объемного эффекта на основе теории GNOR для щелочного металла приводит к сдвигу плазмонного резонанса в область коротких волн, в то время как поверхностный эффект сдвигает ПР в длинноволновую область.
3. Определено, что сдвиг ПР для натриевых частиц существенно зависит от плотности внешней среды и может достигать 50 нм в направлении длинных волн.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shi H., Zhu X., Zhang S., et al.* Plasmonic metal nanostructures with extremely small features: New effects, fabrication and applications // *Nanoscale Adv.* 2021. V. 3. 4349.
2. *David C., Garca de Abajo F.* Spatial Nonlocality in the Optical Response of Metal Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 15. P. 19470–19475.
3. *David C., Garca de Abajo F.* Surface plasmon dependence on the electron density profile at metal surfaces // *ACS Nano.* 2014. V. 8. N 9. 9558.
4. *Savage K.J., Hawkeye M.M., Esteban R., et al.* Revealing the Quantum Regime in Tunnelling Plasmonics // *Nature.* 2012. V. 491. P. 574–577.
5. *Mortensen N.A., Raza S., Wubs M., et al.* A generalized non-local optical response theory for plasmonic nanostructures // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. 3809.
6. *Toscano G., Straubel J., Kwiatkowski A., et al.* Resonance shifts and spill-out effects in self-consistent hydrodynamic nanoplasmonics // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. 7132.
7. *Tserkezis C., Yan W., Hsieh W., et al.* On the Origin of Nonlocal Damping in Plasmonic Monomers and Dimers // *Int. J. Mod. Phys. B.* 2017. V. 31. 1740005.
8. *Kupresak M., Zheng X., Vandenbosch G.A.E., Moshchalkov V.V.* Appropriate Nonlocal Hydrodynamic Models for the Characterization of Deep-Nanometer Scale Plasmonic Scatterers // *Adv. Theory Simul.* 2020. V. 3. 1900172.
9. *Mortensen N.A.* Mesoscopic electrodynamics at metal surfaces (Review) // *Nanophotonics* 2021. V. 10. N 10. P. 2563–2616.
10. *Echarri R.A., Goncalves P.A.D., Tserkezis C., et al.* Optical response of noble metal nanostructures: Quantum surface effects in crystallographic facets // *Optica.* 2021. V. 8. N 5. P. 710–721.
11. *Stamatopoulou P.E., Tserkezis C.* Finite-size and quantum effects in plasmonics: manifestations and theoretical modelling [Invited] // *Optical Materials Express.* 2022. V. 12. N. 5. P. 1869–1893.
12. *Feibelman P.J.* Surface electromagnetic fields // *Prog. Surf. Sci.* 1982. V. 12. P. 287–407.
13. *Yang F., Ding K.* Transformation optics approach to mesoscopic plasmonics // *Phys. Rev. B.* 2022. V. 105. L121410.
14. *Еремин Ю.А., Свешников А.Г.* Квазиклассические модели квантовой наноплазмоники на основе метода Дискретных источников (обзор) // *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.* 2021. Т. 61. № 4. С. 34–62.
15. *Еремин Ю.А., Лопушенко В.В.* Анализ влияния квантовых эффектов на оптические характеристики плазмонных наночастиц методом дискретных источников // *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.* 2023. Т. 63. № 11. С. 1911–1921.
16. *Eremin Yu.A., Tsitsas N.L., Kouroublakis M., Fikioris G.* New scheme of the discrete sources method for two-dimensional scattering problems by penetrable obstacles // *J. Computat. Appl. Math.* 2023. V. 417. 114556.
17. *Колтон Д., Кресс Р.* Методы интегральных уравнений в теории рассеяния. М.: Мир, 1987.
18. *Raza S., Bozhevolnyi S.I., Wubs M., Mortensen N.A.* Nonlocal optical response in metallic nanostructures. Topical Review // *J. Phys. Condens. Matter.* 2015. V. 27. N183204.
19. *Mortensen N.A., Goncalves P.A.D., Shuklin F.A., et al.* Surface-response functions obtained from equilibrium electron-density profiles // *Nanophotonics.* 2021. V. 10. N 14. P. 3647–3657.

20. *Goncalves P. A. D., Christensen T., Rivera N., et al.* Plasmon–emitter interactions at the nanoscale // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 366.
21. *Еремин Ю. А., Свешников А. Г.* Математические модели задач нанооптики и биофотоники на основе метода дискретных источников // *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.* 2007. Т. 47. № 2. С. 266.
22. *Eriksen M. H., Tserkezis C., Mortensen N. A., Cox J. D.* Nonlocal effects in atom-plasmon interactions // *ArXiv*. 2023. 2308.09134v.
23. *Bundgaard I. J., Hansen C. N., Stamatopoulou P. E., Tserkezis C.* Quantum-informed plasmonics for strong coupling: the role of electron spill-out // *ArXiv*. 2023. 2311.06030v.
24. *Zhang H., Huang C.* Optical response and spill-out effects of metal nanostructures with arbitrary shape // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2021. V. 38. N 11. P. 3285–3291.
25. *Johnson P. B., Christy R. W.* Optical constants of the noble metals // *Phys. Rev. B*. 1972. V. 6. P. 4370–4379.
26. *Smith N. V.* Optical constants of sodium and potassium from 0.5 to 4.0 eV by split-beam ellipsometry // *Phs. Rev.* 1969. V. 183. P. 634–644.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF SURFACE QUANTUM EFFECTS ON THE OPTICAL CHARACTERISTICS OF NANOPARTICLES OF ALKALI AND NOBLE METALS

Yu. A. Eremin^{a,*}, V. V. Lopushenko^{a,**}

^a 119991 Moscow, Lenin Hills 1, Bldg. 52, Lomonosov MSU, Faculty of computational mathematics and cybernetics, Россия

*e-mail: eremin@cs.msu.ru

**e-mail: lopushnk@cs.msu.ru

Received 21 March, 2024

Revised 21 March, 2024

Accepted 5 April, 2024

Abstract. Based on the discrete element method, a mathematical model has been built making it possible to carry out a comparative analysis of the influence of volume and surface quantum effects on the optical properties of alkali and noble metal nanoparticles located in a dense external environment. A significant difference in the manifestations of volume and surface quantum effects in alkali metal nanoparticles has been detected. In particular, in such particles plasmon resonance in the case of volume quantum effect shifts to the shortwave region (blue shift) while the surface effect leads to a shift to the longwave region (red shift). It is shown that this shift significantly depends on the density of the environment and can reach 50 nm in the spectral region.

Keywords: discrete source method, mathematical models, quantum nanoplasmonics, Maxwell's equations, mesoscopic boundary conditions, surface response functions, alkali and noble metals.