

DOI: [10.7242/1999-6691/2013.6.1.2](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2013.6.1.2)

УДК 533.951.2; 538.915

МЕХАНОПЛАЗМОНИКА В КЛАСТЕРАХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ: ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

А.М. Серебренников^{1,2}¹Горный институт УрО РАН, Пермь, Россия²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

Построена модель, описывающая эффекты умножения частот, а также многофотонные явления в металлических наночастицах. В основе модели лежит континуальное описание газа валентных электронов. Уравнения движения получены на основе принципа наименьшего действия. В линейном приближении показана преемственность с теорией Друде. На основе предложенной модели исследовано кулоновское взаимодействие в кластере металлических наночастиц, а также порождаемое им движение частиц, вмещенных в податливую среду.

Ключевые слова: нелинейная плазмоника, металлические наночастицы, генерация второй гармоники, четырехволновое взаимодействие

MECHANOPLASMONICS IN CLUSTERS OF METAL NANOPARTICLES: THEORY AND MODELING

A.M. Serebrennikov^{1,2}¹Mining Institute UB RAS, Perm, Russia²Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

In this work, the theoretical model explaining frequency scaling and multi photon effects in metal nanoparticles has been suggested. Its capabilities are demonstrated in relation to the second and third harmonic generation phenomena and the four-wave mixing phenomena as well. The continuum mechanical description of the electron gas of valence electrons underlies the theory. The principal equations of motion are deduced from Hamilton's principle of least action. The compatibility of the model with the Drude theory is demonstrated in the linear case. On the basis of the proposed model we investigate the effect of Coulomb interaction in clusters of metal nanoparticles and the resulting motion of particles under the assumption of the compliance of an ambient medium.

Key words: nonlinear plasmonics, metal nanoparticles, second harmonic generation, four-wave mixing

1. Введение

Современная плазмоника, будучи междисциплинарным направлением, объединяющим физику твердого тела, оптику, механику и электродинамику плазмы, нуждается в развитии нелинейных теорий для интерпретации накопленных экспериментальных данных. К настоящему моменту в оптике металлов экспериментально продемонстрированы эффекты генерации второй и третьей гармоник, комбинационные многофотонные эффекты (четырёхволновое взаимодействие, двухфотонная люминесценция), наблюдающиеся в кластерах металлических наночастиц (МНЧ) [1–3]. В настоящей работе построена нелинейная теория, базирующаяся на континуальном описании плазмонной системы. На ее основе дано объяснение эффектов генерации второй и третьей гармоник, а также четырехволнового взаимодействия в плазмонных наночастицах. Определения кинематических мер введены в теорию исходя из универсальности формы уравнения неразрывности, получаемого на основе квантовомеханического и классического описаний. Кинетическая и потенциальная энергии электронного газа (а также ионного остова) записаны стандартным для механики континуума и электродинамики Максвелла способом, уравнения движения выводятся из принципа наименьшего действия Гамильтона–Остроградского. С помощью полученной теории предсказан ряд особенностей динамики кластера МНЧ. Так, в результате взаимодействия первых гармоник электронной плотности и электромагнитного поля возникает электростатическое притяжение между МНЧ. В итоге в кластере возникает кристаллоподобное силовое поле, создающее сжимающие напряжения.

Наиболее известным подходом к описанию свойств плазмонных структур является механическая модель Друде [4] и ее модификации [5, 6], дополненные уравнениями классической электродинамики. Таким образом, «стандартная» плазмоника для анализа квантовых явлений использует феноменологию, представляющую собой сочетание двух классических теорий. Оправданием этого нестрогого подхода служит достаточно хорошее согласие с экспериментом. Между тем теория Друде имеет ряд фундаментальных ограничений. В частности, она описывает только локальные и линейные эффекты. Предложенная в работе теоретическая модель позволяет преодолеть данные ограничения, а также устраняет одно присущее теории Друде внутреннее противоречие.

Напомним основные положения модели Друде. Наиболее просто [4] она может быть получена из второго закона Ньютона, записанного для частицы массой m , несущей заряд e и находящейся в переменном электрическом поле с напряженностью $\mathbf{E}(t)$. Кроме того, на частицу действует сила вязкого сопротивления, линейно зависящая от скорости $\mathbf{R}(\mathbf{v}) = -m\omega_{rel}\mathbf{v}$, где ω_{rel} — частота релаксации. Таким образом, имеем уравнение движения

$$m(d\mathbf{v}/dt) = e\mathbf{E} - m\omega_{rel}\mathbf{v}. \quad (1)$$

Выполняя преобразование Фурье по времени, получаем

$$m(-i\omega)\mathbf{v}(\omega) = e\mathbf{E}(\omega) - m\omega_{rel}\mathbf{v}(\omega), \quad (2)$$

где $\mathbf{v}(\omega)$ и $\mathbf{E}(\omega)$ — спектральные функции скорости и напряженности. Умножая уравнение (1) на Ne и определяя объемную плотность тока как $\mathbf{j} = Ne\mathbf{v}$ (N — статическая объемная концентрация зарядов), придаем уравнению (2) форму закона Ома $\mathbf{j} = \tilde{\sigma}\mathbf{E}$, где $\tilde{\sigma}$ — комплексная удельная проводимость:

$$\tilde{\sigma} = (Ne^2/m)(-i\omega + \omega_{rel})^{-1}. \quad (3)$$

Подставляя плотность тока $\mathbf{j} = \tilde{\sigma}\mathbf{E}$ в уравнения Максвелла и объединяя его с током смещения, находим комплексную диэлектрическую проницаемость: $\tilde{\epsilon} = \epsilon_0 [1 - \omega_{pl}^2 (\omega^2 + \omega_{rel}^2)^{-1}] + i(\sigma/\omega)$, где ϵ_0 — электрическая постоянная, $\sigma = \epsilon_0 \omega_{pl}^2 \omega_{rel} (\omega^2 + \omega_{rel}^2)^{-1}$ — удельная проводимость (вещественная величина), а $\omega_{pl}^2 = Ne^2 (\epsilon_0 m)^{-1}$ — квадрат плазменной частоты. Таким образом, с точки зрения классической электродинамики «друдевский» металл является однородной изотропной диспергирующей средой с диссипацией, где потери описывает функция проводимости $\sigma(\omega)$, а поляризацию — диэлектрическая функция $\epsilon_r(\omega) = 1 - \omega_{pl}^2 (\omega^2 + \omega_{rel}^2)^{-1}$. Отметим вид диэлектрической функции при $\omega_{rel} = 0$:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - (\omega_{pl}/\omega)^2. \quad (4)$$

Это выражение известно из различных теорий [7–9].

Противоречивым моментом «друдевского» описания является неопределенность поведения функции электронной плотности во времени. В этом можно убедиться, если уподобить коллектив электронов, совершающих плазменные колебания, некоторому континууму («желе», жидкости). Тогда электрическая сила, действующая на элементарный объем среды dV , записывается в виде $\rho\mathbf{E}dV$, где ρ — объемная плотность заряда. Ясно, что ρ является функцией координат и времени. Действительно, уравнение (1) может быть представлено в виде $\partial\mathbf{j}/\partial t = (Ne^2/m)\mathbf{E} - \omega_{rel}\mathbf{j}$. Принимая во внимание уравнение неразрывности $(\partial\rho/\partial t) + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ и уравнение Гаусса $\nabla \cdot \mathbf{E} = \epsilon_0^{-1}(\rho + \rho_{cm})$, получаем

$$(\partial^2\rho/\partial t^2) + \omega_{rel}(\partial\rho/\partial t) + \omega_{pl}^2\rho = -\omega_{pl}^2\rho_{cm}. \quad (5)$$

Здесь величина ρ_{cm} представляет собой плотность любого затравочного (иницирующего) заряда, помещенного внутрь электронного газа и совершающего колебания с частотой световой волны: $\rho_{cm}(t) = \tilde{\rho}_{cm}(\omega)e^{-i\omega t}$. Частное решение уравнения (5), соответствующее этому случаю, имеет вид $\rho(\omega) = \omega_{pl}^2 [\omega^2 - \omega_{pl}^2 + i\omega\omega_{rel}]^{-1} \tilde{\rho}_{cm}(\omega)e^{-i\omega t}$. Противоречивость результата состоит в том, что, с одной стороны, при выводе закона Ома электронная плотность предполагалась статической, с другой — оказалось, что она должна удовлетворять уравнению колебаний (5). Устранить возникшее противоречие можно, добавив к динамической плотности заряда большое положительное (фоновое) слагаемое: $\rho_{cm}(t) = -Ne + \tilde{\rho}_{cm}(\omega)e^{-i\omega t}$, $|Ne| \gg |\tilde{\rho}_{cm}(\omega)|$, что в первом приближении позволяет рассматривать полученное частное решение уравнения (5) как статическое:

$$\rho(\omega) = Ne + \omega_{pl}^2 (\omega^2 - \omega_{pl}^2 + i\omega\omega_{rel})^{-1} \tilde{\rho}_{cm}(\omega)e^{-i\omega t} \approx Ne.$$

Заметим, однако, что с физической точки зрения добавленный фон означает не что иное, как присутствие в системе положительно заряженного ионного остова, хотя изначально модель предназначалась для описания однокомпонентной среды (газа электронов). Таким образом, полностью устранить противоречия в модели Друде все равно не удастся.

2. Кинематика электронного континуума

Целью данной работы является построение континуальной электродинамической модели, преодолевающей недостатки модели Друде. Будем полагать заряд и плотность тока непрерывными величинами. Кинематику «электронной» сплошной среды получим из сопоставления квантовомеханического и классического описаний. Для этого рассмотрим сначала электронный газ как квантовую систему из K тождественных фермионов, характеризуемую многочастичной волновой функцией $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_K, s_1, s_2, s_3, \dots, s_K, t)$, где \mathbf{r}_k — пространственные координаты частиц, а s_k — спиновые переменные. Нормируем волновую функцию условием

$$\sum_s \int_{\Omega} \Phi \Phi^* d\Omega = 1, \quad (6)$$

где звездочка обозначает комплексное сопряжение, $d\Omega = d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_K$ — элемент конфигурационного пространства. В выражении (6) по каждой из координат \mathbf{r}_k проводится интегрирование по всему пространству R^3 , а суммирование осуществляется по всем нетождественным перестановкам переменных s_k . В соответствии с принципом Паули функция Φ удовлетворяет условию антисимметрии: $P_{jk}\Phi = -\Phi$, где P_{jk} — оператор, меняющий местами координаты и спины j -й и k -й частиц. Введем далее функцию электронной плотности согласно [10]:

$$\rho_{qn}(\mathbf{r}, t) = eK \sum_s \int_{\Omega} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_K, s_1, s_2, \dots, s_K, t) \Phi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_K, s_1, s_2, \dots, s_K, t) d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_K. \quad (7)$$

Как следует из (7), функция $\rho_{qn}(\mathbf{r}, t)$ представляет собой нестационарное скалярное поле плотности электронного заряда, непрерывное и определенное всюду; при этом $\int_{R^3} \rho_{qn}(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} = eK$ есть полный электронный заряд. Функция Φ удовлетворяет многочастичному волновому уравнению

$$i\hbar(\partial\Phi/\partial t) = \sum_k \left\{ (1/2m)(\hat{p}_k - e\mathbf{A}(\mathbf{r}_k, t))^2 + e\psi(\mathbf{r}_k, t) + U_{ee} \right\} \Phi, \quad (8)$$

где $\hat{p}_k = -i\hbar\nabla_k$ — оператор импульса; $U_{ee} = e^2 \sum_{j>k} |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|^{-1}$ — кулоновский потенциал электрон-электронного взаимодействия; $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ и $\psi(\mathbf{r}, t)$ — векторный и скалярный потенциалы электромагнитного поля. Дифференцируя по времени электронную плотность (7), используя (8) и выполняя тождественные преобразования, получаем уравнение неразрывности

$$\frac{\partial\rho_{qn}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_{qn} = 0, \quad \text{где } \mathbf{j}_{qn}(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{m} \left\{ \frac{i\hbar K}{2} \sum_s \int_{\Omega} (\Phi \nabla \Phi^* - \Phi^* \nabla \Phi) d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_K - \rho_{qn} \mathbf{A} \right\}. \quad (9)$$

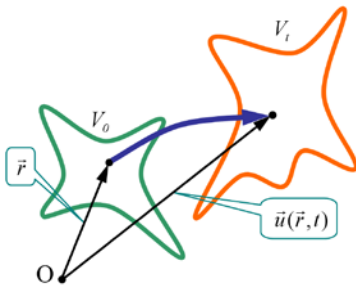


Рис. 1. Координатное преобразование

В выражении для квантовомеханической плотности тока \mathbf{j}_{qn} первое слагаемое в фигурных скобках есть обобщенный импульс системы частиц. Поскольку ρ_{qn} , \mathbf{A} и обобщенный импульс являются непрерывными и определенными всюду функциями, такой же оказывается и функция тока \mathbf{j}_{qn} .

Обратимся теперь к классической формулировке кинематики электронного континуума. В отличие от квантового случая будем полагать, что распределенный заряд занимает конечный объем пространства, а ограничивающая его поверхность есть некоторое гладкое замкнутое многообразие. В начальный момент времени континуум характеризуется конфигурацией V_0 , в произвольный момент времени t он принимает конфигурацию V_t (Рис. 1). Введем

координатное преобразование $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$, которое в каждый момент времени осуществляет взаимнооднозначное отображение точек начальной и текущей конфигураций; причем $\mathbf{u}(\mathbf{r}, 0) = \mathbf{r}$. Определим классическую электронную плотность континуума на текущей (актуальной) конфигурации как $\rho'_{cl}(\mathbf{u}, \mathbf{u}\nabla, t)$, где $\mathbf{u}\nabla$ — градиент поля перемещений (наличие у функции ρ'_{cl} аргумента $\mathbf{u}\nabla$ означает зависимость плотности вещества от деформаций). Тогда условие сохранения полного заряда записывается в виде

$$\frac{d}{dt} \int_{V_t} \rho'_{cl}(\mathbf{u}, \mathbf{u}\nabla, t) d^3\mathbf{u} = \frac{d}{dt} \int_{V_0} \rho'_{cl}(\mathbf{u}, \mathbf{u}\nabla, t) |\mathbf{u}\nabla| d^3\mathbf{r} = \frac{d}{dt} \int_{V_0} \rho_{cl}(\mathbf{u}, \mathbf{u}\nabla, t) d^3\mathbf{r} = 0, \quad (10)$$

где $|\mathbf{u}\nabla|$ — определитель матрицы Якоби и

$$\rho_{cl}(\mathbf{u}, \mathbf{u}\nabla, t) = \rho'_{cl}(\mathbf{u}, \mathbf{u}\nabla, t) |\mathbf{u}\nabla|. \quad (11)$$

Из (10) следует уравнение:

$$\frac{\partial \rho_{cl}}{\partial t} + \frac{\partial \rho_{cl}}{\partial \mathbf{u}} \cdot \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{\partial \rho_{cl}}{\partial (\mathbf{u}\nabla)} \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right) = 0. \quad (12)$$

Условию сохранения заряда можно также придать вариационную форму

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \int_{V_0} \rho_{cl}(\mathbf{u}, \mathbf{u}\nabla, t) d^3\mathbf{r} dt = \delta \{ (t_2 - t_1) eK \} = 0. \quad (13)$$

Выполняя варьирование функционала в левой части (13), получаем уравнение

$$\frac{\partial \rho_{cl}}{\partial \mathbf{u}} = \frac{\partial \rho_{cl}}{\partial (\mathbf{u}\nabla)} \cdot \nabla, \quad (14)$$

объединение которого с (12) и выполнение тождественных преобразований приводит к уравнению неразрывности в форме

$$\frac{\partial \rho_{cl}}{\partial t} + \nabla \cdot \left\{ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \cdot \frac{\partial \rho_{cl}}{\partial (\mathbf{u}\nabla)} \right\} = 0, \quad (15)$$

где

$$(\partial \mathbf{u} / \partial t) \cdot \partial \rho_{cl} / \partial (\mathbf{u}\nabla) = \mathbf{j}_{cl} \quad (16)$$

— «классическая» объемная плотность тока. Сравнивая (9) с (15), приходим к системе уравнений

$$\rho_{cl}(\mathbf{u}, \mathbf{u}\nabla, t) = \rho_{qm}(\mathbf{r}, t), \quad \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \cdot \frac{\partial \rho_{cl}}{\partial (\mathbf{u}\nabla)} = \mathbf{j}_{qm}(\mathbf{r}, t), \quad (17)$$

которую можно трактовать как отображение, устанавливающее соответствие между квантовомеханическими функциями электронной плотности и тока и классической функцией перемещений. С другой стороны, уравнения (17) представляют собой ограничения, накладываемые на классическую функцию электронной плотности. Например, из первого уравнения следует, что в каждой точке пространства \mathbf{r} , занятой «классическим» континуумом, классическая и квантовомеханическая функции плотности должны совпадать, при этом классическая плотность должна обладать явной зависимостью от функции перемещений и ее градиента. Функции скорости и ускорения сплошной среды вводятся стандартным для классической механики путем: $\mathbf{v} \equiv \partial \mathbf{u} / \partial t$ и $\mathbf{w} \equiv \partial \mathbf{v} / \partial t$.

Построенную кинематику сплошной среды можно «ослабить», разложив функцию $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ в ряд Тейлора и отбросив нелинейную часть:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \approx \mathbf{u}(\mathbf{r}, 0) + \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r}, 0)}{\partial t} t = \mathbf{r} + \mathbf{v}(\mathbf{r}, 0) t. \quad (18)$$

При этом все кинематические меры должны вычисляться в момент $t = 0$, как в обычной гидродинамике. В частности, для определителя Якоби и его производной имеем: $|\mathbf{u}\nabla| = 1$ и $\partial|\mathbf{u}\nabla|/\partial(\mathbf{u}\nabla) = \tilde{I}$, где \tilde{I} — единичный тензор. Заметим, однако, что для получения уравнений движения из принципа наименьшего действия необходимо использовать «сильную» формулировку кинематики.

3. Принцип наименьшего действия. Нелинейное уравнение движения

Используя плотность тока (16), определим объемную плотность классического импульса соотношением $(m/e)\mathbf{j}_{cl}$. Аналогично массовая плотность есть $(m/e)\rho_{cl}$ (далее опускаем индекс cl в обозначениях электронной плотности и тока.) Тогда полная кинетическая энергия электронного газа, находящегося в частице объема V_{np} , запишется в форме

$$T = \frac{m}{2e} \int_{V_{np}} \frac{\mathbf{j} \cdot \mathbf{j}}{\rho} d^3\mathbf{r} = \frac{m}{2e} \int_{V_{np}} \frac{1}{\rho} \left\{ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial(\mathbf{u}\nabla)} \right\} \cdot \left\{ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial(\mathbf{u}\nabla)} \right\} d^3\mathbf{r}, \quad (19)$$

а выражение для потенциальной энергии в поле световой волны примет вид

$$\Pi_1 = \int_{V_{np}} \{-\mathbf{j} \cdot \mathbf{A} + \rho\psi\} d^3\mathbf{r}, \quad (20)$$

где полевые потенциалы определены на актуальной конфигурации: $\psi(\mathbf{u}, t)$, $\mathbf{A}(\mathbf{u}, t)$. Кулоновское межчастичное взаимодействие в электронном газе представим соотношением

$$\Pi_2^{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \int_{V_{np}} \rho(\mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)\vec{\nabla}, t) \int_{V_{np}} \frac{\rho(\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t), \mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)\vec{\nabla}_1, t)}{|\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)|} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r},$$

а энергию кулоновского взаимодействия электронного газа с ионным остовом — в виде

$$\Pi_2^{ie} = \frac{\rho^+}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_{np}} \rho(\mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \mathbf{u}\nabla, t) \int_{V_{np}} \frac{1}{|\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{r}_1|} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}.$$

Для ионного остова используется модель «желе» [7], то есть его плотность считается постоянной и однородной: $\rho^+ = \text{const}(\mathbf{r}, t)$. Полная кулоновская энергия частицы находится суммированием:

$\Pi_2 = \Pi_2^{ee} + \Pi_2^{ie}$. Обменное взаимодействие электронов учтем, вводя обменно-корреляционную энергию в форме: $\Pi_3 = \int_{V_{np}} \rho(\mathbf{u}, \mathbf{u}\nabla, t) \varphi_{xc}(\mathbf{u}, t) d^3\mathbf{r}$, где φ_{xc} — обменный потенциал; в настоящей работе его вид

не конкретизируется. Отметим, что подобный способ учета обменных эффектов характерен и для других теорий, см. [7, 10]. Так, в модели Хартри–Фока явный вид обменной энергии получают из вариационного принципа [7]; в теории функционала плотности (density-functional theory) точный вид потенциала φ_{xc} не определен [10], в связи с чем при решении уравнений DFT (Кона–Шэма) используются различные аппроксимации φ_{xc} [11].

Объединяя энергетические слагаемые, получаем функцию Лагранжа системы электронный газ – ионный остов – поле в форме: $L = T - \Pi_1 - \Pi_2 - \Pi_3 = \int_{V_{np}} \Lambda(\mathbf{u}, \partial\mathbf{u}/\partial t, \mathbf{u}\nabla, t) d^3\mathbf{r}$, где Λ — объемная плотность лагранжиана. Применение принципа Гамильтона–Остроградского для функционала действия $S = \int_{t_1}^{t_2} L dt$ приводит к единственному уравнению Эйлера–Лагранжа

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial(\mathbf{u}\nabla)} \cdot \nabla + \frac{d}{dt} \frac{\partial \Lambda}{\partial \mathbf{v}} - \frac{\partial \Lambda}{\partial \mathbf{u}} = 0. \quad (21)$$

Поскольку (21) подразумевает «сильное» определение кинематики, производная по времени в нем понимается в обычном смысле, и никакие дополнительные определения (например, «гидродинамическое» определение полной производной [12]) не требуются.

Рассмотрим уравнение (21) при следующих предположениях. Во-первых, будем считать, что между ионным остовом и электронным газом имеет место полное кулоновское взаимное экранирование, так что все кулоновские слагаемые могут быть опущены. Во-вторых, пренебрежём обменными эффектами. Третий важный момент связан с вычислением производных от полевых потенциалов в (20). Выполняя тождественные преобразования с использованием (14), имеем

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial(\mathbf{u}\nabla)} \cdot \nabla + \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}} \right) (\mathbf{j} \cdot \mathbf{A} - \rho \psi) = \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial^2 \rho}{\partial(\mathbf{u}\nabla)^2} \cdot \mathbf{A} \right) \cdot \nabla + \frac{d}{dt} (\mathbf{A} \times (\nabla_{\mathbf{v}} \times \mathbf{j})) + \\ & + \frac{d}{dt} \frac{\partial \rho}{\partial(\mathbf{u}\nabla)} \cdot \mathbf{A} - \nabla_u (\mathbf{j} \cdot \mathbf{A}) + \frac{\partial \rho}{\partial(\mathbf{u}\nabla)} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + (\mathbf{A} \nabla_u) \cdot \mathbf{v} \right) + \left(\tilde{I} \rho - \frac{\partial \rho}{\partial(\mathbf{u}\nabla)} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) \cdot \nabla_u \psi, \end{aligned} \quad (22)$$

где $\nabla_u = \partial/\partial \mathbf{u}$ и $\nabla_v = \partial/\partial \mathbf{v}$. Потребуем, чтобы в правой части (22) выделялось классическое выражение электромагнитной силы: $\rho \mathbf{E} + \mathbf{j} \times \mathbf{B}$. Для этого необходимо, чтобы полевые потенциалы удовлетворяли условию связи: $\mathbf{E} = -\partial \mathbf{A}/\partial t - \nabla_u \psi$. Последнее возможно при следующем ограничении, накладываемом на функцию плотности:

$$\tilde{I} \rho = \frac{\partial \rho}{\partial(\mathbf{u}\nabla)} \cdot (\tilde{I} + \nabla \mathbf{u}). \quad (23)$$

Соотношение (23), в свою очередь, порождает цепочку равенств

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \rho}{\partial(\mathbf{u}\nabla)} \cdot (\tilde{I} + \nabla \mathbf{u}) = -\frac{\partial \rho}{\partial(\mathbf{u}\nabla)} \cdot \nabla \mathbf{v}, \quad \tilde{I} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{u}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}} \frac{\partial \rho}{\partial(\mathbf{u}\nabla)} \cdot (\tilde{I} + \nabla \mathbf{u}). \quad (24)$$

Объединяя слагаемые в правой части (22), используя (11), (23) и (24) и переходя к «ослабленной» кинематике (18), получаем

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial(\mathbf{u}\nabla)} \cdot \nabla + \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}} \right) (\mathbf{j} \cdot \mathbf{A} - \rho \psi) = \left(\frac{\rho' \mathbf{v}}{4} \cdot \left(\tilde{I} \tilde{I} - \frac{\partial(\nabla \mathbf{u})}{\partial(\mathbf{u}\nabla)} \right) \cdot \mathbf{A} \right) \cdot \nabla - \\ & - \frac{\rho'}{4} \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} - \frac{\rho'}{2} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{\mathbf{v}}{2} \nabla \rho' \cdot \mathbf{A} - \frac{\mathbf{A}}{2} \times (\nabla \rho' \times \mathbf{v}), \end{aligned} \quad (25)$$

где $\partial(\nabla \mathbf{u})/\partial(\mathbf{u}\nabla)$ — некоторый постоянный тензор. Действуя оператором Эйлера–Лагранжа на выражение кинетической энергии (19) и принимая во внимание (18), (23)–(25), приходим к нелинейному уравнению движения в виде:

$$\begin{aligned} & \frac{m}{2e} \left\{ \frac{d\mathbf{v}}{dt} - (\nabla \mathbf{v} + 2\mathbf{v}\nabla) \cdot \frac{\mathbf{v}}{2} - \frac{\mathbf{v}}{2} \times (\nabla \times \mathbf{v}) - \frac{(\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) \nabla \rho'}{2 \rho'} - \frac{\mathbf{v}}{2} \left(\frac{\nabla \rho'}{\rho'} \cdot \mathbf{v} \right) - \mathbf{v} \times \left(\frac{\nabla \rho'}{\rho'} \times \mathbf{v} \right) \right\} = \\ & = -\frac{1}{2\rho'} \left(\rho' \mathbf{v} \cdot \left(\tilde{I} \tilde{I} - \frac{\partial(\nabla \mathbf{u})}{\partial(\mathbf{u}\nabla)} \right) \cdot \mathbf{A} \right) \cdot \nabla + (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) + \frac{1}{2} \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{v} \left(\frac{\nabla \rho'}{\rho'} \cdot \mathbf{A} \right) + \mathbf{A} \times \left(\frac{\nabla \rho'}{\rho'} \times \mathbf{v} \right). \end{aligned} \quad (26)$$

Пренебрегая взаимодействием электронов с электромагнитным полем через векторный потенциал, а также вкладом слагаемых, содержащих градиент плотности, получаем редуцированное уравнение

$$\frac{m}{2} \left\{ \frac{d\mathbf{v}}{dt} - \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{v} + 2\mathbf{v}\nabla) \cdot \mathbf{v} - \frac{\mathbf{v}}{2} \times (\nabla \times \mathbf{v}) \right\} = e \mathbf{E}. \quad (27)$$

Далее, если положить ротор скорости равным нулю, и в первом приближении считать линейную комбинацию градиентов скорости постоянным шаровым тензором:

$$(\nabla \mathbf{v} + 2\mathbf{v}\nabla) = -2\tilde{I} \omega_{rel}, \quad \text{где } \omega_{rel} = \text{const} > 0, \quad (28)$$

то подстановка (28) в (27) дает уравнение

$$m(d\mathbf{v}/dt) + m\omega_{rel}\mathbf{v} = 2e\mathbf{E}. \quad (29)$$

Выражение для плотности тока (16), преобразованное с помощью (11), (18) и (23), приобретает вид:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = (1/2)\rho'(\mathbf{r}, t)\mathbf{v}(\mathbf{r}, t). \quad (30)$$

Перевод уравнений (29) и (30) в частотную область с учетом предположения о статическом характере плотности $\rho' = \text{const}(\mathbf{r}, t) = Ne$ приводит к дифференциальному выражению закона Ома, где функция проводимости имеет вид (3). Для случая $\omega_{rel} = 0$ получаем диэлектрическую функцию (4). Это означает, что из построенной теории как частный случай следует вся линейная динамика газа свободных электронов по модели Друде.

Если электронная плотность не предполагается однородной и постоянной, то есть $\nabla\rho'(\mathbf{r}, t) \neq 0$, уравнение (26) содержит группу квадратичных по скорости слагаемых. Предположим, что функции ρ и \mathbf{v} имеют вид стоячих волн

$$\rho'(\mathbf{r}, t) = \rho_x(\mathbf{r})\rho_t(t), \quad \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v}_x(\mathbf{r})v_t(t), \quad (31)$$

описывающих, например, состояние локализованного плазмонного резонанса в МНЧ. Примем, что внешнее поле изменяется гармонически с частотой ω_0 . Тогда линейным откликом системы является первая гармоника скорости $v_t(t) = v_0 \cos \omega_0 t$. Наличие квадратичной нелинейности в (26), ведет к появлению линейной комбинации $(1/2)v_0^2\{1 + \cos(2\omega_0 t)\}$ нулевой ($\omega = 0$) и второй ($\omega = 2\omega_0$) гармоник скорости, а значит, и электрического поля (эффекты, связанные с генерацией нулевой гармоники, более подробно будут рассмотрены в следующем разделе). Интерференция первой и второй гармоник скорости $v_t(t) = v_0 \cos \omega_0 t + v_1 \cos(2\omega_0 t)$, согласно (26), порождает колебания поля на третьей гармонике: $\omega = 3\omega_0$.

Рассмотрим многофотонную динамику на примере процесса четырехволнового взаимодействия. Пусть источник света генерирует в системе две гармоники скорости: $v_0 \cos(\omega_0 t + \varphi_0)$ и $v_1 \cos(\omega_1 t + \varphi_1)$. При подстановке их суммы в уравнение (26) появляются четыре гармоники: две на комбинационных частотах (суммарной и разностной), а также две вторые гармоники каждой частоты. Возьмем сумму первых и вторых гармоник

$$v_t(t) = v_0 \cos(\omega_0 t + \varphi_0) + v_1 \cos(2(\omega_0 t + \varphi_0)) + v_3 \cos(\omega_1 t + \varphi_1) + v_4 \cos(2(\omega_1 t + \varphi_1))$$

и подставим в (26). В результате получаем гармоники на частотах четырехволнового смешения: $\cos(2\omega_1 - \omega_0)t$ и $\cos(2\omega_0 - \omega_1)t$.

Для замкнутого описания динамики электронной плотности следует привлечь уравнение неразрывности (15). Подставляя в него (18), (30) и (31), приходим к уравнению

$$\rho_x \frac{d\rho_t}{dt} + \frac{\rho_t v_t}{2} \nabla \cdot (\rho_x \mathbf{v}_x) = 0.$$

Разделяя переменные и выполняя интегрирование, получаем:

$$\rho_t = C_0 \exp\left(-C \int v_t dt\right), \quad (32)$$

где C_0 , C — некоторые постоянные. Анализ выражения (32) приводит к выводу об идентичном характере периодичности колебаний скорости и плотности.

4. Движение кластера частиц

В работах [13–16] авторами, строившими модели распространения объемно-поверхностных плазмон-поляритонов в цепочечных кластерах, исследовалась продольная электрическая мода. Характер взаимодействия наночастиц в ней оказывается близким к характеру электрического диполь-дипольного взаимодействия (см. раздел V в [16]). В этой моде электрическое поле концентрируется в межчастичных

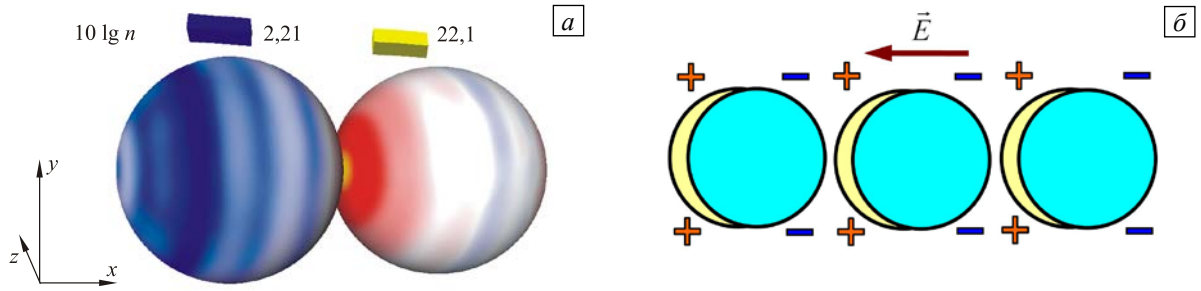


Рис. 2. Распределение напряженности поля (а) и зарядов (б) в продольной моде

зазорах, а также проникает и в частицы (Рис. 2, а; численные значения рядом с «параллелепипедами» показывают нормированную напряженность электрического поля на поверхностях частиц). Поляризация заставляет заряды противоположных знаков сгущаться на смежных полусах сфер, расположенных по разные стороны от зазора. Схематичный вид распределения зарядов представлен на рисунке 2, б. Далее, без потери общности рассуждений рассматривается продольная мода в плазмонной молекуле–димере, изображенной на рисунке 2, а.

Естественно предположить, что в этом случае электромагнитная сила, возникающая в кластере, реализует состояние доминирующего притяжения. Точнее, за весь период колебаний световой волны существует только один момент, когда частицы не поляризованы (электронный заряд равномерно «размазан» по ионному фону) и, таким образом, не взаимодействуют. Все остальное время электромагнитная сила обеспечивает межчастичное притяжение.

Используем сформулированную выше теорию для получения количественной оценки сил притяжения. Выполняя это, откажемся от стандартного предположения, что среда, вмещающая частицы, является абсолютно твердой. Тогда, появление электромагнитных сил должно вызывать механическое движение частиц.

Будем считать, что действие среды на частицу определяется феноменологическими реакциями элементов типа сосредоточенных упругих связей (пружин). Тогда реологическая модель кластера будет выглядеть так, как показано на рисунке 3 (показана только одна частица молекулы). Знаком «минус» отмечены элементы электронного континуума, «плюс» соответствует ионному остову.

Кинетическая энергия системы ионный остов–электронный газ записывается в виде $T = 1/2 \int_{V_{np}} \{ (m^+ \rho^+ / e^+) \mathbf{v}_i^2 + (m/e) \mathbf{j}^2 / \rho \} d^3 \mathbf{r}$, где $\rho(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}, \mathbf{u}\nabla, t)$ — электронная плотность; $\mathbf{u}_i(\mathbf{r}, t)$ — функция перемещений ионного континуума, которая играет роль второй обобщенной координаты; \mathbf{j} — функция тока (16). Из вариационной формы закона сохранения заряда (13) следует, что $\partial \rho / \partial \mathbf{u}_i = 0$. Ионный остов считается недеформируемым, то есть $\mathbf{u}_i \nabla = 0$ и $\rho^+ = \text{const}(\mathbf{r}, t)$, а скорости точек остова определяются соотношением $\mathbf{v}_i = \partial \mathbf{u}_i / \partial t$.

Потенциальная энергия, запасаемая в поле упругих деформаций при взаимодействии остова со средой, имеет вид $\Pi_1 = 1/2 \int_{V_{np}} f(\mathbf{u}_i) \mathbf{u}_i^2 d^3 \mathbf{r}$, где $f(\mathbf{u}_i)$ — переменный нелинейный коэффициент жесткости.

Потенциальная энергия взаимодействия электромагнитного поля с частицей есть $\Pi_2 = \int_{V_{np}} \{ -\mathbf{j}_{tot} \cdot \mathbf{A} + \rho_{tot} \psi \} d^3 \mathbf{r}$, где $\rho_{tot} = \rho^+ + \rho$ — полная зарядовая плотность, $\mathbf{j}_{tot} = \rho^+ \mathbf{v}_i + \mathbf{j}$ — полный ток. Потенциалы поля считаются определенными на актуальной конфигурации: $\psi(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}, t)$, $\mathbf{A}(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}, t)$. Кулоновским и обменным взаимодействиями в первом приближении пренебрегаем. Окончательно имеем функцию Лагранжа в виде: $L = T - \Pi_1 - \Pi_2 = \int_{V_{np}} \Lambda(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}, \mathbf{v}_i, \mathbf{v}, \mathbf{u}\nabla, t) d^3 \mathbf{r}$. Варьируя функционал действия по двум введенным обобщенным координатам, получаем систему двух уравнений Эйлера–Лагранжа. Первое уравнение полностью совпадает по форме с (21). Второе уравнение есть

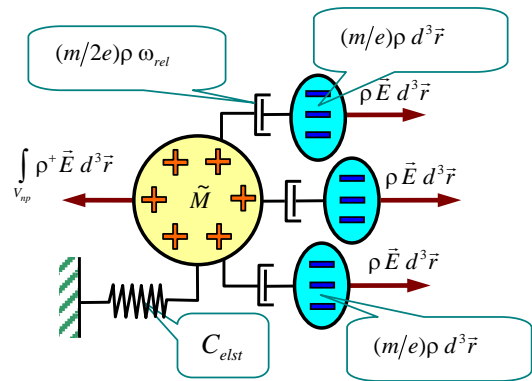


Рис. 3. «Реологическая» модель плазмонного димера (показана «половина» димера)

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \Lambda}{\partial \mathbf{v}_i} - \frac{\partial \Lambda}{\partial \mathbf{u}_i} = 0. \quad (33)$$

Преобразуя (33), получаем

$$\frac{m^+ \rho^+}{e^+} \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} + \mathbf{u}_i f + \nabla_{u_i} f \cdot \mathbf{u}_i^2 = \rho^+ \left(-\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla_{u_i} \psi \right) + \rho^+ \mathbf{v}_i \times (\nabla_{u_i} \times \mathbf{A}) - \rho^+ \mathbf{v} \cdot \nabla_u \mathbf{A} - \rho \nabla_{u_i} \psi + \nabla_{u_i} (\mathbf{j} \cdot \mathbf{A}), \quad (34)$$

где $\bar{\nabla}_{u_i} = \partial / \partial \mathbf{u}_i$. Пренебрежем в уравнении (34) нелинейной составляющей упругой силы, а также слагаемыми, содержащими векторный потенциал. В результате приходим к уравнению

$$(m^+ \rho^+ / e^+) (\partial^2 \mathbf{u}_i / \partial t^2) + \mathbf{u}_i f = (\rho^+ + \rho) \mathbf{E}. \quad (35)$$

Характер продольной (по отношению к оси симметрии молекулы) моды позволяет ограничиться исследованием поступательного движения ионного остова. Тогда интегрирование (35) по объему наночастицы дает уравнение движения

$$\tilde{M} (\partial^2 \mathbf{u}_i / \partial t^2) + C_{elst} \mathbf{u}_i = \int_{V_{np}} (\rho^+ + \rho) \mathbf{E} d^3 \mathbf{r}, \quad (36)$$

где $\tilde{M} = \int_{V_{np}} (m^+ \rho^+ / e^+) d^3 \mathbf{r}$ — масса остова, $C_{elst} = f V_{np}$ — коэффициент жесткости вмещающей среды (материальная константа упругой среды при условии, что $f = \text{const}$). Существование нулевой гармоники поля (см. раздел 3) приводит к появлению статической составляющей $\rho^+ \mathbf{E}_0$ в правой части (36). Анализ переменной составляющей $\rho \mathbf{E}_0$ на первой гармонике электронной плотности не содержателен ввиду инерционности остова по отношению к колебаниям на оптической частоте. В результате можем анализировать уравнение (36) только с правой частью: $\rho^+ \int_{V_{np}} \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}$. Решение задачи Коши для него

тривиально и при нулевых начальных условиях имеет вид: $\mathbf{u}_i(t) = \frac{\rho^+ (1 - \cos \omega_c t)}{2 C_{elst}} \int_{V_{np}} \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}$, где $\omega_c^2 = C_{elst} / \tilde{M}$ — квадрат собственной частоты колебаний остова.

Рассмотренная простейшая модель движения позволяет оценивать упругие свойства материала на «наноструктурном» уровне. Поскольку собственная частота ω_c есть спектроскопически измеряемая величина [17], по ее измеренному значению и массе остова без труда находится оценка коэффициента жесткости C_{elst} .

Рассмотрим следующий пример — молекулу из наночастиц серебра диаметром $D = 60$ нм. По значению радиуса атома серебра и в предположении, что от каждого атома в коллективное пользование поступает по одному валентному электрону, получаем оценку числа электронов газа на уровне 10^7 . Заметим, что значение порядка $10^7 \div 10^8$ следует и из классической формулы $\omega_{pl}^2 = Ne^2 / (\epsilon_0 m)^{-1}$ для плазменной частоты, которая считается известной из экспериментов [13–15]. Тот же порядок имеет и число ионов. По значению массы атома Ag (107,868 а.е.м.) находим оценку массы ионного остова на уровне 10^{-18} кг. Принимая $\omega_c = 10^{11}$ рад/с, получаем $C_{elst} \approx 10^4$ кг/с² (порядок величины ω_c выбран по результатам работы [17], где авторами экспериментально исследовались механические колебания системы из двух наноцилиндров, нанесенных методом электронно-лучевой литографии на стеклянную подложку). Для сравнения коэффициент жесткости резины, измеренный на макроскопических образцах, составляет порядка 10^3 кг/с².

Оценим силы $\rho^+ \int_{V_{np}} \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}$. Будем считать, что величина зазора между частицами в молекуле составляет $l_{gap} = 3,0$ нм. Пусть напряженность электрического поля в падающей волне составляет $E_{inc} = 10^5$ В/м. Предположим, что МНЧ работают в условиях локализованного плазмонного резонанса, для которого выполняется соотношение $\epsilon_{2r}(\omega) + 2\epsilon_{1r}(\omega) = 0$. Если внешняя среда обладает диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{1r} = 1,0$, тогда в материале частицы необходимо иметь $\epsilon_{2r} = -2$. В терминах модели Друде уравнению локализованного плазмонного резонанса можно удовлетворить,

выбрав: $\omega = 4,5 \cdot 10^{14}$ Гц, $\omega_{pl} = 7,8 \cdot 10^{14}$ Гц, $\omega_{rel} = 2,0 \cdot 10^{13}$ Гц. И тогда имеем $\tilde{\epsilon}_{2r} \approx -1,998 + 0,133i$. При таких параметрах возникают условия для сильного концентрирования поля в частицах и межчастичном зазоре. Можно считать, что в режиме локализованного плазмонного резонанса молекула подобна резонансному LC контуру, при этом зазор и примыкающие к нему «обкладки» выполняют функцию конденсатора.

Использование компьютерного моделирования выявило максимальное значение коэффициента концентрации поля $n = |\mathbf{E}_{scat} + \mathbf{E}_{inc}|_S \cdot |\mathbf{E}_{inc}|_S^{-1}$ на уровне значения ≈ 200 в зазоре между частицами; распределение $10 \lg n$ по поверхности частиц показано на рисунке 2, а. Компьютерное моделирование выполнялось с помощью семейства численно-аналитических методов, предложенных автором данной статьи и опубликованных в [16, 18, 19]. Следует отметить, что аналогичные количественные оценки приводились и рядом других авторов. Например, в [13] значение $n^2 \approx 10^5$ было получено численным методом Т-матриц. В работах [20, 21] строились теории эффекта концентрации и были получены аналитические выражения для определения n . В [20] для димера из сфероидальных плазмонных частиц были выведены точные аналитические зависимости для n на основе строгого решения краевой задачи для системы Максвелла в квазистатическом приближении. По этим зависимостям было получено значение $n \approx 10^3$ для случая близко расположенных сфероидов. В [21] авторами были продемонстрированы оценки вида $n^2 \sim a^{-p}$, где a — ширина зазора и p находится в диапазоне $0,9 \div 1,5$ в зависимости от формы частиц и типа плазмонных мод. Таким образом, при сделанных предположениях получаем в зазоре между частицами напряженность электрического поля на первой гармонике порядка $E \cong 10^7$ В/м. При условиях, что $\rho^+ = Ne$ и напряженность поля «нулевой» гармоники составляет 10% от напряженности поля первой, получено $\rho^+ \int_{V_{np}} \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \approx 10^{-9}$ Н. Следует заметить, что более обоснованного предположения о величине напряженности не удастся сделать ввиду отсутствия экспериментальных данных.

Для анализа полученной оценки рассмотрим гипотетический трехмерный плазмонный кристалл с кубической решеткой, построенной из изучаемых МНЧ. Проведем внутри кристалла произвольное поперечное сечение. Полагая величину плотности частиц в сечении на уровне 10^{14} м^{-2} и умножая на силу взаимодействия между ними, получаем оценку сжимающего напряжения $\approx 0,1$ МПа. Такой уровень напряжений следует считать достаточно высоким, поскольку нижняя граница предела текучести для кристаллического серебра составляет около 10 МПа.

5. Прикладные аспекты

Назовем некоторые идеи практического использования обсуждаемых эффектов. Например, возможность управления внутренними силами в материале. Как известно, жесткость и прочность конструкционных материалов полностью определяются их кристаллическим строением и силами, действующими на атомном уровне. Путем армирования материала упорядоченными структурами из плазмонных МНЧ, обладающих волновыми свойствами в световом диапазоне, можно создавать материалы с управляемой жесткостью и прочностью. В таком композите силовое взаимодействие между МНЧ создается при включении источника света, интенсивность которого является контролируемым параметром. Тем самым можно добиться нужного распределения сил притяжения между наноскопическими «плазмонными атомами». На тех же принципах возможно создание вычислительных и телекоммуникационных устройств, датчиков физических величин (температуры, давления, кинематических характеристик), а также химических анализаторов. Примечательно, что такие анализаторы фактически имеются в природе. Известно, что в некоторых природных твердых растворах благородные (плазмонные) металлы встречаются именно в «наночастичной» форме. В этой связи представляется возможным использование эффекта гигантского комбинационного (рамановского) рассеяния для получения информации о веществе, окружающем металлические наночастицы.

6. Заключение

В работе предложена теоретическая модель для объяснения нелинейных эффектов умножения частоты и смешения гармоник, имеющих место в кластерах МНЧ. В основу рассмотрения положены уравнения динамики континуума (газа), выведенные из принципа наименьшего действия Гамильтона–Остроградского. Использованный подход сохраняет преемственность с теорией Друде. На основе данной модели исследован эффект поляризационного взаимодействия в кластерах МНЧ, а также порождаемое им движение частиц в податливой вмещающей среде. Приведены количественные оценки межчастичных сил и предложены идеи практического использования композитов, содержащих кластеры МНЧ.

Литература

1. *Bharadwaj P., Deutsch B., Novotny L.* Optical antennas // *Adv. Opt. Photon.* – 2009. – V. 1, N. 3. – P. 438-483. DOI
2. *Lippitz M., van Dijk M.A., Orrit M.* Third-harmonic generation from single gold nanoparticles // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5, N. 4. – P. 799-802. DOI
3. *Bachelier G., Butet J., Russier-Antoine I., Jonin C., Benichou E., Brevet P.-F.* Origin of optical second-harmonic generation in spherical gold nanoparticles: Local surface and nonlocal bulk contributions // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82. – 235403. DOI
4. *Слэтер Дж.* Диэлектрики, полупроводники, металлы. – М.: Мир, 1969. – 647 с.
5. *Drachev V.P., Chettiar U.K., Kildishev A.V., Yuan H.-K., Cai W., Shalaev V.M.* The Ag dielectric function in plasmonic metamaterials // *Opt. Express.* – 2008. – V. 16, N. 2. – P. 1186-1195. DOI
6. *Amendola V., Bakr O.M., Stellacci F.* A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: effect of shape, size, structure, and assembly // *Plasmonics.* – 2010. – V. 5, N. 1. – P. 85-97. DOI
7. *Маделунг О.* Теория твердого тела. – М.: Наука, 1980. – 416 с.
8. *Шриффер Дж.* Теория сверхпроводимости. – М.: Наука, 1970. – 312 с.
9. *Клеммон Ф., Доуэрти Дж.* Электродинамика частиц и плазмы. – М.: Мир, 1996. – 528 с.
10. *Kohn W.* Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals // *Rev. Mod. Phys.* – 1999. – V. 71, N. 5. – P. 1253-1266. DOI
11. *Bauer D., Ceccherini F.* Time-dependent density functional theory applied to nonsequential multiple ionization of Ne at 800 nm // *Opt. Express.* – 2001. – V. 8, N. 7. – P. 377-382. DOI
12. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика: гидродинамика. – М.: Наука, 1986. – Т. 6. – 736 с.
13. *Stout B., Auger J.C., Devilez A.* Recursive T matrix algorithm for resonant multiple scattering: applications to localized plasmon excitations // *JOSA A.* – 2008. – V. 25. – P. 2549-2557. DOI
14. *Romero I., Aizpurua J., Bryant G.W., Garcia de Abajo F.J.* Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers // *Opt. Express.* – 2006. – V. 14, N. 21. – P. 9988-9999. DOI
15. *Letnes P.A., Simonsen I., Mills D.L.* Substrate influence on the plasmonic response of clusters of spherical nanoparticles // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83, N. 7. – 075426. DOI
16. *Serebrennikov A.M.* Multipolar resonant particle modes as elementary excitations in chain waveguides: Theory, dispersion relations and mathematical modeling // *Opt. Commun.* – 2011. – V. 284, N. 21. – P. 5043-5054. DOI
17. *Schumacher T., Kratzer K., Molnar D., Hentschel M., Giessen H., Lippitz M.* Nanoantenna-enhanced ultrafast nonlinear spectroscopy of a single gold nanoparticle // *Nat. Commun.* – 2011. – V. 2. – Article number: 333. DOI
18. *Serebrennikov A.M.* A novel semi-analytic method for the analysis of scattering by dielectric objects immersed in uniform media // *Comput. Phys. Commun.* – 2010. – V. 181, N. 6. – P. 1087-1095. DOI
19. *Серебренников А.М.* Математическое моделирование мультипольных взаимодействий в цепочках частиц с помощью одного численно-аналитического метода // *Вестник ПГТУ. Электротехника, информационные технологии, системы управления.* – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2011. – № 5. – С. 121-135.
20. *Guzatov D.V., Klimov V.V.* Optical properties of a two-nanospheroid cluster: analytical approach // LANL e-print. – 2010. – 45 p. (URL: <http://lanl.arXiv.org:1010.5760v1>)
21. *McMahon J.M., Gray S.K., Schatz G.C.* Fundamental behavior of electric field enhancements in the gaps between closely spaced nanostructures // LANL e-print. – 2010. – 9 p. (URL: <http://lanl.arXiv.org:1008.2490v2>)

Поступила в редакцию 17.05.12; опубликована в электронном виде 25.04.13