19

Исследование особенностей поведения оптических характеристик парных наночастиц при учете квантовых эффектов

© Ю.А. Еремин, В.В. Лопушенко ¶

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

¶e-mail: lopushnk@cs.msu.ru

Поступила в редакцию 08.05.2025 г.
В окончательной редакции 02.07.2025 г.
Принята к публикации 03.07.2025 г.

На основе метода дискретных источников проведен сравнительный анализ поведения оптических характеристик парных серебряных и натриевых наночастиц с нанометровым зазором между ними. Учет возникающих квантовых эффектов проводился на основе мезоскопических граничных условий с использованием параметров Фейбельмана. Установлено, что наличие квантового эффекта в серебре приводит к снижению амплитуды плазмонного резонанса и его сдвигу в коротковолновую область, тогда как для натриевых частиц наблюдается возрастание амплитуды плазмонного резонанса и сдвиг в длинноволновую область, который может превышать 35 nm. Исследование распределения интенсивности поля на поверхности частиц на частоте плазмонного резонанса показало, что максимумы достигаются на концах частиц, а абсолютный максимум располагается вблизи зазора. При этом на расстояниях порядка 10 nm вдоль поверхности частиц изменение интенсивности может достигать четырех порядков величины, что весьма существенно, если учесть, что подобное расстояние составляет всего 1.5% длины волны излучения в окружающей среде.

Ключевые слова: парные наночастицы, серебро и натрий, квантовые эффекты, мезоскопические граничные условия, параметры Фейбельмана, метод дискретных источников.

DOI: 10.61011/OS.2025.07.61113.8146-25

Введение

Нанооптика переживает бурный рост, обусловленный прогрессом в оптической физике и появлением перспективных нанотехнологий. Ключевым фактором является концентрация световой энергии в объеме, намного превышающем дифракционный предел Рэлея и достигающим нанометрового масштаба [1]. Локализация света в сверхмалых объемах стала возможной благодаря поверхностным плазмонам, присутствующим в металлических наноструктурах. Современные нанотехнологии позволяют создавать ультратонкие наноструктуры, открывая перспективы для изготовления элементов с размерами порядка 1 nm и даже меньше [2].

Локализованный поверхностный плазмонный резонанс (ПР) является основополагающим инструментом для управления светом в наномасштабе. Он значительно усиливает взаимодействие света с веществом на наноуровне, способствуя концентрации светового поля в сверхмалых объемах. В частности, в парах наночастиц формируются „горячие точки“ в нанозазорах, где интенсивность света возрастает на порядки. Такого рода структуры находят широкое применение в различных технологиях, включая управление наноматериалами посредством оптических градиентных сил, спектроскопическую визуализацию отдельных молекул, а также плазмонный катализ для управления химическими реакциями [3–5].

Усиление поля и смещение положения ПР в частотной области достигается посредством использования различных материалов парных частиц, их размеров и формы, а также размеров зазоров. Результаты исследований оптических характеристик парных частиц в зависимости от их параметров дают ценную информацию для поверхностно усиленной рамановской спектроскопии (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) и достижения существенного роста коэффициента усиления поля, что, в свою очередь, оказывается весьма полезным для многочисленных биосенсорных приложений [6,7]. Разработка инновационных биосенсоров уже привела к значительному расширению спектра их использования в различных областях, в том числе в медицинской диагностике. В клинической практике они дают возможность проведения ранней диагностики заболеваний, особенно при низких концентрациях патогенов, что критически важно для своевременного лечения онкологических и сердечно-сосудистых заболеваний [8].

Следует отметить, что индуцированная внешним полем оптическая горячая точка в зазоре между частицами критически зависит от их структурных параметров, материала и величины зазора, которые должны быть подобраны с высокой точностью. Удовлетворение всех необходимых требований является сложной технологической задачей, решаемой с помощью современных методов нанопроизводства, особенно если требуется изготовление миллионов идентичных структур [9,10].

Оптический отклик плазмонных структур размерами в несколько нанометров может демонстрировать заметную зависимость от квантовых эффектов, связанных с

квантово-механической природой электронного газа в плазмонных материалах [11]. Влияние неклассических эффектов становится ощутимым, когда характерный размер элементов системы снижается до 10 nm. При этом такие эффекты, как пространственная нелокальность, смещение электронного облака и затухание Ландау, начинают играть значительную роль [12,13].

Расчеты, выполняемые в рамках теории функционала плотности, зависящей от времени (time-dependent density-functional theory, TDDFT), теоретически обладают высокой точностью и находят применение в многочисленных исследованиях. Тем не менее, их использование ограничено металлическими кластерами с размерами до нескольких нанометров. Это связано с тем, что вычислительная сложность TDDFT быстро возрастает с увеличением размера исследуемых объектов, делая ее непрактичной для более крупных систем, представляющих реальный интерес [14]. В качестве эффективной альтернативы для учета ключевых неклассических эффектов, таких как пространственная нелокальность, перетекание электронов и затухание Ландау, предлагается подход, использующий функции поверхностного отклика (surface response functions, SRF), включающие d-параметры Фейбельмана [15]. Такой подход существенно упрощает математическое описание процессов, сводя его к решению классических уравнений Максвелла внутри структуры с постановкой так называемых мезоскопических граничных условий на их поверхности [16].

В настоящей работе исследуется влияние неклассических эффектов на оптические характеристики ближнего поля идентичных парных частиц (dimer), состоящих из серебра (Ag) и натрия (Na), с помощью мезоскопических граничных условий. Выбор материала частиц обусловлен существенными различиями в поведении плазмона для указанных металлов. Так, если для серебра имеет место перетекание свободных электронов, индуцированных внешним возбуждением, внутрь объема частицы (spill in), то в натрии плазмон выходит за пределы поверхности частицы (spill out) [17]. При моделировании мы использовали метод дискретных источников [18,19]. Как было установлено ранее, этот метод позволяет получать результаты для ближнего поля, в том числе и внутри субнанометрового зазора, с гарантированной точностью [20].

Постановка задачи дифракции

Будем рассматривать задачу дифракции поля P-поляризованной плоской электромагнитной волны $\{\mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0\}$, на паре осесимметричных соосных однородных идентичных наночастиц с гладкими границами. Для простоты изложения будем обозначать их внутреннюю суммарную область как D_i, а общую границу $-\partial D_i \in C^{(2,\beta)}$. Среды в D_i и $D_e = R^3/(\overline{D_i})$ предполагаются немагнитными, а их диэлектрические проницаемости равны ε_i и ε_e соответственно. Пусть плоская волна распространяется под углом $\pi - \theta_0$ к оси симметрии OZ, тогда можно записать представления для соответствующих полей как

$$\mathbf{E}_0 = (\mathbf{e}_x \cos\theta_0 + \mathbf{e}_z \sin\theta_0)\chi(x,z), \quad \mathbf{H}_0 = -\sqrt{\varepsilon_e}\mathbf{e}_y\chi(x,z), \tag{1}$$

где $\chi(x,z) = \exp\{-jk_e(x\sin\theta_0 - z\cos\theta_0)\}$, $k_e = k\sqrt{\varepsilon_e}$, $k = 2\pi/\lambda$, $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ — декартов базис. Временная зависимость выбрана в виде $\exp(j\omega t)$.

Принимая во внимание принятые обозначения, задачу дифракции с мезоскопическими граничными условиями на поверхности рассеивателя можно записать в следующем виде:

$$\operatorname{rot}\mathbf{H}_{e,i} = jk\varepsilon_{e,i}\mathbf{E}_{e,i}, \quad \operatorname{rot}\mathbf{E}_{e,i} = -jk\mathbf{H}_{e,i} \text{ в } D_{e,i}, \tag{2}$$

$$\mathbf{n}_i \times (\mathbf{E}_i(P) - \mathbf{E}_e(P) - \mathbf{E}_0(P)) = -d_\perp \mathbf{n}_i \times \nabla\{\mathbf{n}_i \cdot (\mathbf{E}_i(P) - \mathbf{E}_e(P) - \mathbf{E}_0(P))\},$$

$$P \in D_i, \quad \mathbf{n}_i \times (\mathbf{H}_i(P) - \mathbf{H}_e(P)) = \mathbf{n}_i \times \mathbf{H}_0(P), \tag{3}$$

$$\lim_{r\to\infty} r\left(\mathbf{H}_e(M) \times \frac{\mathbf{r}}{r} - \sqrt{\varepsilon_e}\mathbf{E}_e(M)\right) = 0. \tag{4}$$

Здесь $\mathbf{r}$ — радиус-вектор точки $M(x,y,z) \in D_e$, $r = |\mathbf{r}|$, $\mathbf{n}_i$ — единичная внешняя нормаль к поверхностям ∂D_i, $d_\perp$ — параметр Фейбельмана. Отметим, что в граничных условиях (3) существенным является предположение, что поверхность частиц ∂D_i является границей раздела металл-диэлектрик. Поэтому в (3) присутствует только один параметр Фейбельмана [16]. Мы будем полагать, что существует единственное решение поставленной задачи (2)–(4).

Метод дискретных источников

Метод дискретных источников (МДИ) представляет собой численно-аналитический поверхностно-ориентированный метод. В рамках МДИ электромагнитные поля записываются в виде конечных линейных комбинаций полей, генерируемых мультиполями низшего порядка, распределенными вдоль общей оси вращения частиц [18]. Построенное таким образом приближенное решение удовлетворяет аналитически как системе уравнений Максвелла внутри и снаружи рассеивателей (2), так и условиям излучения (4). Неизвестные амплитуды дискретных источников (ДИ) определяются из мезоскопических граничных условий (3).

В основу представления приближенного решения для случая P-поляризации внешнего возбуждения положены следующие векторные потенциалы:

$$\mathbf{A}^{1,\alpha}_{mn} = Y^\alpha_m(\xi, z^\alpha_n)\{e_\rho \cos[(m+1)\varphi] - \mathbf{e}_\varphi \sin[(m+1)\varphi]\},$$

$$\alpha = i, e,$$

$$A_m n^{2,\alpha} = Y^\alpha_m(\xi, z^\alpha_n)\{\mathbf{e}_\rho \sin[(m+1)\varphi] + \mathbf{e}_\varphi \cos[(m+1)\varphi]\},$$

$$A^{3,\alpha}_n = Y^\alpha_0(\xi, z^\alpha_n)\mathbf{e}_z,$$

где $m = \overline{0, M}$ — номер азимутальной гармоники, $n = \overline{1, N_m^\alpha}$ — индекс ДИ для m-й гармоники в среде $\alpha = i, e$. Кроме того, здесь введены функции

$$Y_m^i(\xi, z_n^i) = j_m(k_i R_{z_n^i}) \left(\frac{\rho}{R_{z_n^i}} \right)^m,$$

$$Y_m^e(\xi, z_n^e) = h_m^{(2)}(k_e R_{z_n^e}) \left(\frac{\rho}{R_{z_n^e}} \right)^m,$$

где j_m — сферические функции Бесселя, $h_m^{(2)}$ — сферические функции Ханкеля, удовлетворяющие условиям излучения, $k_{i,e} = k\sqrt{\varepsilon_{i,e}}$, $\xi = (\rho, z)$, $\rho^2 = x^2 + y^2$, $R_{z_n}^2 = \rho^2 + (z - z_n)^2$, $\{z_n^\alpha\}_{n=1}^{N^\alpha}$ — координаты ДИ, $(\mathbf{e}_\rho, \mathbf{e}_\varphi, \mathbf{e}_z)$ — базис цилиндрической системы координат. Важно учесть, что ДИ для представления внешнего поля $\{\mathbf{E}_e, \mathbf{H}_e\}$ располагаются строго во внутренней области D_i.

С помощью указанных векторных потенциалов представления для решения граничной задачи (2)-(4) могут быть записаны как

$$\mathbf{E}_\alpha^N = \sum_{m=0}^{M} \sum_{n=1}^{N_m^\alpha} \left\{ p_{mn}^\alpha \frac{j}{k\varepsilon_\alpha} \operatorname{rot}\operatorname{rot} \mathbf{A}_{mn}^{1,\alpha} + q_{mn}^\alpha \frac{1}{\varepsilon_\alpha} \operatorname{rot} \mathbf{A}_{mn}^{2,\alpha} \right\} + \sum_{n=1}^{N_0^\alpha} r_n^\alpha \frac{j}{k\varepsilon_\alpha} \operatorname{rot}\operatorname{rot} \mathbf{A}_n^{3,\alpha},$$

$$\mathbf{H}_\alpha^N = \frac{j}{k} \operatorname{rot} \mathbf{E}_\alpha^N, \quad \alpha = i, e. \tag{5}$$

Для того, чтобы воспользоваться осевой симметрией рассеивателя, мы разлагаем поле плоской волны (1) в ряд Фурье по азимутальной переменной φ, используя формулу

$$\exp\{\pm jx\cos\varphi\} = \sum_{m=0}^{\infty} (2 - \delta_{0m})(\pm j)^m J_m(x)\cos(m\varphi), \tag{6}$$

в которой J_m — цилиндрическая функция Бесселя, δ_{0m} — символ Кронекера. Тогда благодаря аксиальной симметрии парных частиц и представлению решения (5) в виде конечной суммы ряда Фурье по φ удовлетворение мезоскопическим граничным условиям (3) сводится к последовательному сшиванию гармоник Фурье полей на образующих поверхности ∂D_i посредством обобщенного метода коллокаций [21]. Сшивание каждой гармоники полей производится в точках коллокаций, распределенных на образующей поверхности вращения частиц, а амплитуды ДИ $\{p_{mn}^\alpha, q_{mn}^\alpha, r_n^\alpha\}$, $\alpha = i, e$ определяются для отдельных гармоник с номерами m.

Контроль погрешности приближенного решения (5) осуществляется путем вычисления поверхностной невязки граничных условий (3) как в точках коллокаций, так и в промежуточных точках. При этом поле плоской волны выбирается в виде (1), чтобы исключить погрешность ее аппроксимации рядом (6).

Численные результаты

Будем рассматривать плазмонную структуру, состоящую из пары идентичных металлических вытянутых наносфероидов эквиобъемного диаметра $D = 12\,\text{nm}$ с соотношением осей $b/a = 2.5$ каждый. В этом случае большая ось каждого сфероида, лежащая на оси симметрии OZ, будет равна $b = 22.2\,\text{nm}$, а меньшая ось имеет размер $a = 8.8\,\text{nm}$. В итоге толщина каждого сфероида оказывается меньше 10 nm. Внешнее возбуждение, P-поляризованная плоская волна (1), распространяется перпендикулярно оси симметрии сфероидов, при этом $\theta_0 = 90^\circ$, а вектор электрического поля параллелен большей оси сфероидов. Как было установлено ранее, при подобном способе возбуждения плазмонный резонанс достигает максимальной амплитуды [20]. В качестве внешней среды выберем свободное пространство с показателем преломления $n_e = 1.0$ и диоксид кремния SiO_2 с $n_e = 1.46$.

Мы будем рассматривать серебряные (Ag) и натриевые (Na) частицы, для которых параметры Фейбельмана (ПФ) вычисляются с помощью квантовых величин, определенных следующим образом [22]:

$$\text{Ag: } \hbar\omega_p = 9.17\,\text{eV}, \quad \hbar\gamma = 0.021\,\text{eV},$$

$$v_F = 1.39 \cdot 10^{12}\,\mu\text{m/s}, \quad \mathscr{D} = 9.62 \cdot 10^8\,\mu\text{m}^2/\text{s},$$

$$\text{Na: } \hbar\omega_p = 5.89\,\text{eV}, \quad \hbar\gamma = 0.100\,\text{eV},$$

$$v_F = 1.06 \cdot 10^{12}\,\mu\text{m/s}, \quad \mathscr{D} = 2.67 \cdot 10^8\,\mu\text{m}^2/\text{s},$$

здесь ω_p — плазменная частота металла, γ — скорость затухания Друде, v_F — скорость Ферми, $\mathscr{D}$ — коэффициент диффузии электронов и $\hbar$ — приведенная постоянная Планка. Показатель преломления серебра с учетом частотной дисперсии был взят из базы данных [23], а для натрия требуемые значения были вычислены посредством наиболее часто используемой формулы Друде [15]:

$$\varepsilon_i = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - j\gamma)}.$$

В работе [24] для вычисления ПФ, отвечающего благородным металлам, была получена аналитическая формула следующего вида:

$$d_\perp(\omega) = -j\,\frac{\varepsilon_i \varepsilon_e}{\varepsilon_i - \varepsilon_e} \frac{\sqrt{\beta^2 + \mathscr{D}(\gamma + j\omega)}}{\omega_p \sqrt{\varepsilon_b}} \left(\frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_i} - 1 \right)^{1.5}, \tag{7}$$

где $\varepsilon_b = \varepsilon_i + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - j\gamma)}$, $\beta^2 = \frac{3}{5} v_F^2$, v_F — скорость Ферми. Значения ПФ, которые дает эта формула, хорошо согласуются с данными, полученными экспериментальным путем [25]. Для натриевых частиц, расположенных в свободном пространстве, мы будем применять формулу для вычисления ПФ

$$d_\perp^0(\omega) = j\,\frac{\xi}{\sqrt{\varepsilon_i}},$$

которая используется для щелочных металлов [16]. Здесь ξ — длина корреляции пространственной нелокальности в модели GNOR [16], $\xi^2(\omega) = \varepsilon_b \frac{\beta^2 + \mathscr{D}(\gamma + j\omega)}{\omega(\omega - j\gamma)}$. В случае другой внешней среды ПФ пересчитывается по формуле

$$d_\perp(\omega) = d_\perp^0(\omega) \frac{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e}{(\varepsilon_i - \varepsilon_e)} \frac{(\varepsilon_i - 1)}{\varepsilon_i + 2}, \qquad (8)$$

как это предложено в [20].

Нас будут интересовать ближние поля, в частности, распределение интенсивности поля вдоль образующей поверхностей наночастиц на длине волны, соответствующей ПР:

$$E(z) = |\mathbf{E}_e^N(z) + \mathbf{E}_0(z)|^2 / |\mathbf{E}_0(z)|^2, \qquad (9)$$

здесь z — горизонтальная координата вдоль оси вращения, принимающая значения

$$-b - 0.5\delta \le z \le b + 0.5\delta,$$

где b — большая ось сфероида, а δ — зазор между сфероидами.

Также мы будем исследовать частотную зависимость коэффициента усиления интенсивности поля непосредственно в горячей точке с координатой $z = 0$, т. е. центре промежутка между частицами:

$$F(\lambda) = |\mathbf{E}_e^N + \mathbf{E}_0|^2 / |\mathbf{E}_0|^2. \qquad (10)$$

Важно дополнительно отметить, что для серебра величина $\mathrm{Re} d_\perp$, вычисленная по формуле (7), получается отрицательной, что соответствует вдавливанию электронного облака внутрь объема частиц (spill in). Однако для натрия вещественная часть ПФ, как это следует из (8), положительна, что соответствует выходу электронов за поверхность металла (spill out).

С целью получения количественных оценок влияния квантовых эффектов на оптические характеристики парных наночастиц на графиках, приведенных ниже, будут представлены как результаты, полученные с помощью мезоскопических граничных условий, использующих функции поверхностного отклика (srf), так и результаты расчетов в рамках классического локального подхода (local response approximation, lra).

На рис. 1, *a* приведены кривые зависимости коэффициента усиления поля в зазоре (10) от длины волны для пар серебряных и натриевых частиц, располагающихся в воздухе на расстоянии $\delta = 2\,\mathrm{nm}$ друг от друга. Ясно видно, что в серебряных парах классический подход (lra) предсказывает амплитуду ПР, превосходящую амплитуду ПР, полученную с помощью мезоскопической теории (srf), т. е. учет квантового эффекта приводит к снижению амплитуды ПР (damping) и его небольшому сдвигу в область коротких волн (blue shift). Однако в натриевых частицах учет квантового эффекта (srf) влечет за собой рост амплитуды ПР (enhancement) и его сдвиг в область длинных волн (red shift). Отметим, что при уменьшении зазора до $\delta = 1\,\mathrm{nm}$ (рис. 1, *b*) у пары Na наблюдается рост амплитуды ПР в 4 раза, а его сдвиг достигает 35 nm по сравнению с классическим случаем (lra).

Похожие результаты можно видеть на рис. 2, где приведены графики коэффициента усиления поля в зазоре для тех же частиц, но располагающихся в плотной среде SiO_2 на расстояниях $\delta = 2\,\mathrm{nm}$ (рис. 2, *a*) и $\delta = 1\,\mathrm{nm}$ (рис. 2, *b*) соответственно. Увеличение плотности внешней среды естественно влечет за собой сдвиг ПР в длинноволновую область. В этом случае ПР для частиц Na при учете квантового эффекта (srf) оказывается больше ПР, полученного в рамках классического подхода (lra) в широком диапазоне частот. В то же время для частиц Ag ПР ведет себя аналогично предыдущему случаю, когда частицы располагались в воздухе. Подобный аномальный эффект для Na ранее не наблюдался и упоминания о нем в литературе отсутствуют. Следует также отметить, что для Na основной пик ПР располагается в инфракрасной (ИК) области, что может быть использовано в некоторых практических приложениях, связанных с биосенсорами.

Перейдем к рассмотрению результатов, связанных с анализом поведения интенсивности поля на поверхности частиц. На рис. 3, *a* представлены кривые зависимости относительной интенсивности (9) от координаты z по оси вращения, вычисленные вдоль поверхности частиц в сечении $\varphi = 0^\circ$ для парных сфероидов Ag и Na на длине волны ПР. Частицы располагаются в воздухе на расстоянии $\delta = 2\,\mathrm{nm}$ друг от друга. Из рисунка видно, что интенсивность принимает максимальные значения на полюсах сфероидов, а абсолютный максимум достигается непосредственно вблизи зазора. Интересно заметить, что интенсивность поля в центре зазора ($z = 0$) оказывается в 2–4 раза меньше, чем на ближайших полюсах сфероидов. Более выраженные особенности поведения интенсивности поля на поверхности можно видеть на рис. 3, *b*, соответствующему зазору, уменьшенному до $\delta = 1\,\mathrm{nm}$. Здесь интенсивность поля в центре зазора для Na при учете квантового эффекта (srf) снижается в 3 раза по сравнению со значениями на ближайших полюсах сфероидов.

Аналогичные результаты, связанные с распределением интенсивности поля вдоль поверхности частиц, расположенных в более плотной среде SiO_2, показаны на рис. 4. Относительная интенсивность, соответствующая зазору $\delta = 2\,\mathrm{nm}$, приведена на рис. 4, *a*, где, как и раньше, можно видеть, что интенсивность достигает своих максимумов на полюсах сфероидов, причем абсолютный максимум находится вблизи зазора. Сходные графики можно наблюдать на рис. 4, *b*, который соответствует вдвое уменьшенному зазору $\delta = 1\,\mathrm{nm}$.

Интересно отметить одно общее обстоятельство для всех случаев, связанных с рассмотрением интенсивности полного поля на поверхности сфероидов. Оно заключается в том, что вне зависимости от материала частиц, величины зазора и плотности внешней среды интенсивность, вычисленная с учетом квантового эффекта (srf),

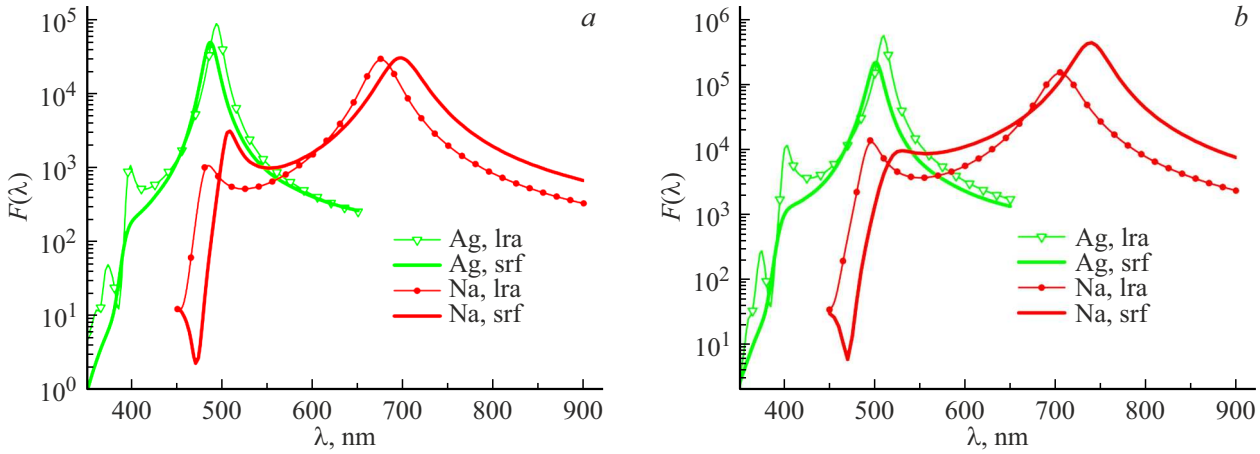

Рис. 1. Сравнение локального (lra) и мезоскопического (srf) подходов для пар серебряных и натриевых сфероидов с различными зазорами, расположенных в воздухе, при расчете коэффициента усиления поля (10) в центре зазора: $\delta = 2\,(a)$, 1 nm (b).

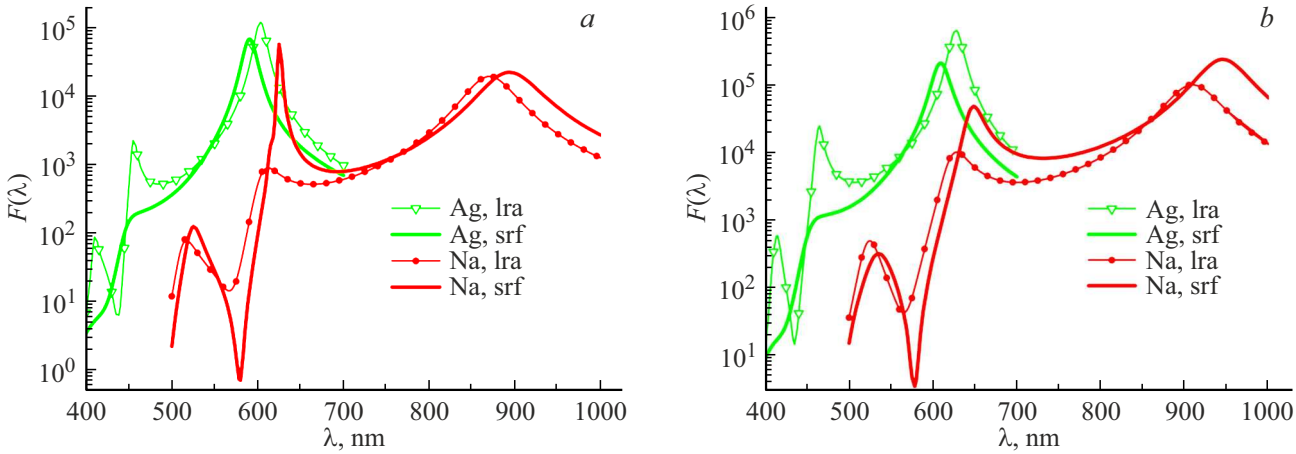

Рис. 2. Значения коэффициента усиления поля (10) в парных серебряных и натриевых частицах с различными зазорами, расположенных в среде SiO_2: $\delta = 2$ (a), 1 nm (b). Приведены результаты, полученные с помощью локального (lra) и мезоскопического (srf) подходов.

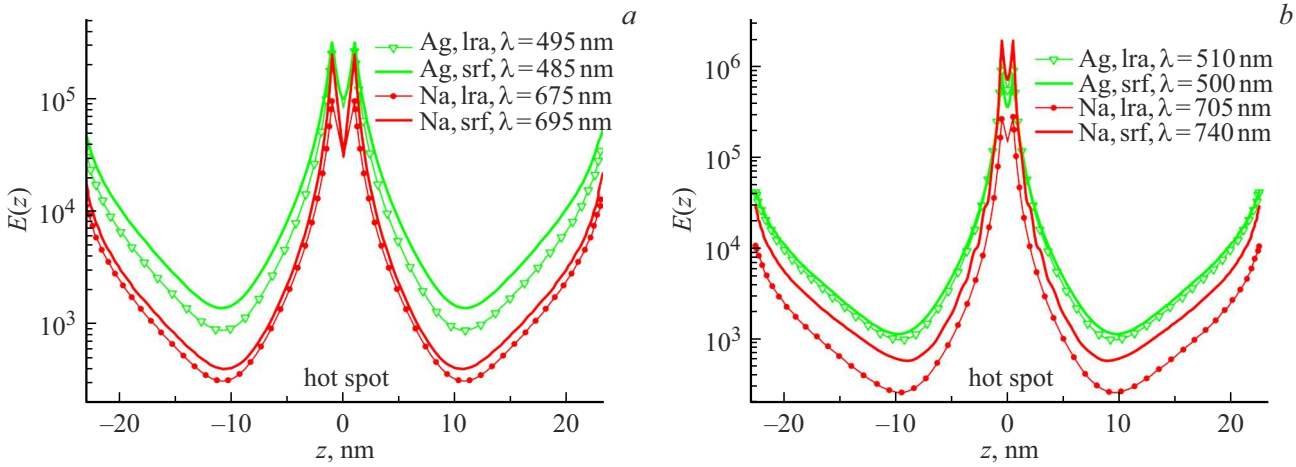

Рис. 3. Распределение интенсивности поля (9) вдоль образующих сфероидов в локальном (lra) и мезоскопическом (srf) случаях, вычисленное для пар серебряных и натриевых сфероидов с различными зазорами, расположенных в воздухе: $\delta = 2$ (a), 1 nm (b).

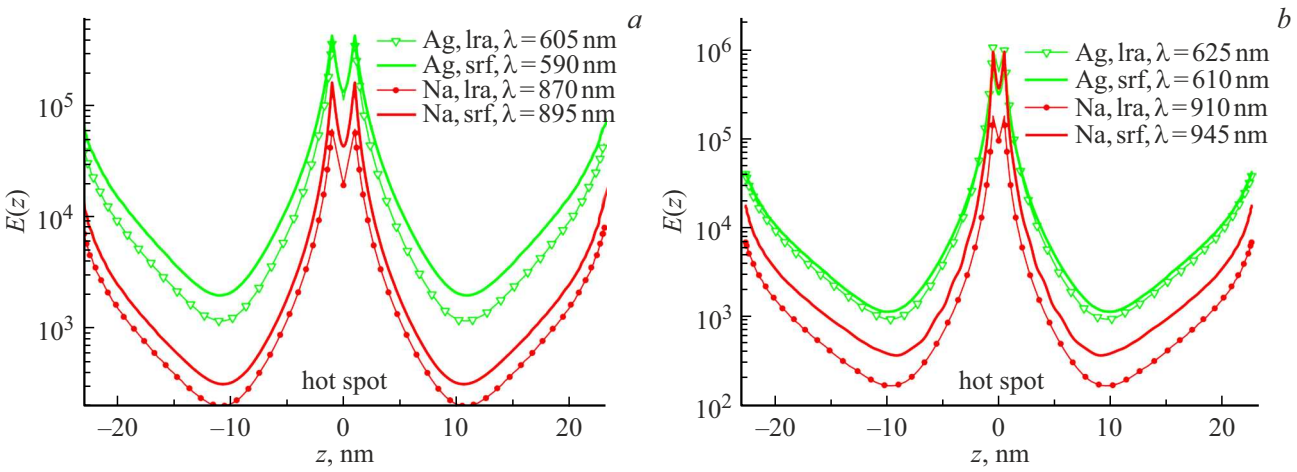

Рис. 4. Сравнение значений интенсивности поля (9) вдоль образующих сфероидов, полученных в локальном (lra) и мезоскопическом (srf) случаях для парных серебряных и натриевых частиц, расположенных в среде SiO_2 с различными зазорами: $\delta = 2$ (a), 1 nm (b).

почти всюду превышает интенсивность, полученную посредством классической модели (lra). Если для натриевых частиц это представляется естественным, принимая во внимание, что электроны выходят за пределы частиц, создавая плазмонный слой у поверхности, то для серебра подобный эффект ранее не наблюдался и не отмечен в литературе. Лишний раз подчеркнем, что сравнение классического и квантового случаев производится на различных длинах волн.

Стоит обратить внимание на еще одно важное обстоятельство, характеризующее плазмонные поля. Рассматривая на рис. 4, b результаты, полученные для натриевых частиц с учетом квантового эффекта, легко видеть, что на расстоянии 10 nm от середины частицы к полюсу сфероида интенсивность возрастает на 4 порядка. При этом указанное расстояние составляет всего 1.5% от длины волны излучения в окружающей среде.

Остановимся на некоторых аспектах численной реализации МДИ. Во всех рассмотренных примерах выбор параметров МДИ осуществлялся следующим образом. Количество гармоник M в представлении решения (5) определялось соотношением меньшей оси сфероида a, длины волны λ и угла падения волны θ_0 и равнялось $M = 1$, т.е. учитывались не зависящая от φ гармоника и гармоники с номерами $m = 0, 1$. Число координат дискретных источников N_m^α для m-й гармоники в среде $\alpha = i$, e выбиралось одинаковым для всех гармоник и сред, и было приблизительно в два раза меньше числа точек коллокаций L. Для вытянутого вдоль оси OZ одиночного сфероида ($b > a$), расположенного в начале координат, N дискретных источников на оси OZ имеют координаты

$$z_i = \sqrt{b^2 - a^2}\cos\theta_i,$$

где $\theta_i = \frac{\pi}{2N} + \frac{\pi(i-1)}{N}$, $i = 1, \ldots, N$. Число точек коллокаций L выбиралось исходя из соотношения между длиной образующей и длиной волны, а при расчете частотных зависимостей — минимальной длиной волны. Это значение сохранялось во всем частотном диапазоне. Поскольку число точек коллокаций было приблизительно в два раза больше числа ДИ, полученные системы уравнений получались переопределенными. Координаты точек коллокаций на образующей вытянутого вдоль оси OZ одиночного сфероида ($b > a$) выбирались как

$$\rho_l = a\sin\theta_l, \quad z_l = b\cos\theta_l,$$

$$\theta_l = \frac{\pi}{2L} + \frac{\pi(l-1)}{L}, \quad l = 1, \ldots, L.$$

Как было установлено ранее [26], такой выбор позволяет обеспечить равномерное уменьшение невязки на поверхности при увеличении L.

Для иллюстрации деталей расчетов рассмотрим принципиально новые результаты, представленные на рис. 2, a, b для двух различных зазоров $\delta = 1, 2$ nm. При вычислении коэффициента усиления (КУ) для частиц Na с зазором $\delta = 2$ nm (рис. 2, a) при учете квантового эффекта (srf) в режиме ПР, соответствующем длине волны внешнего возбуждения $\lambda = 905$ nm, общее число точек коллокаций на образующих сфероидов равнялось 196, а число ДИ — 120, что обеспечило невязку граничных условий, вычисленную в норме l_2, величиной $1.03 \cdot 10^{-4}$ и 3 верных знака КУ. Аналогичный результат для КУ, соответствующий паре частиц Na с зазором $\delta = 1$ nm (рис. 2, b) в режиме ПР ($\lambda = 945$ nm) был получен при числе точек коллокаций на образующих и числе ДИ, равных соответственно 264 и 156. В этом случае невязка составила $7.0 \cdot 10^{-5}$, что дает также 3 верных знака КУ.

Заключение

Сформулируем основные результаты работы.

На основе МДИ проведен сравнительный анализ оптических характеристик серебряных и натриевых пар

идентичных наночастиц с нанометровым зазором между ними. Учет возникающих квантовых эффектов проводился на основе мезоскопических граничных условий с параметрами Фейбельмана, полученных из аналитических представлений.

Было установлено, что учет квантового эффекта для парных частиц Ag приводит к снижению амплитуды ПР при его сдвиге в коротковолновую область на 5–10 nm, в то время как для пар Na наблюдается возрастание амплитуды ПР, а его сдвиг в длинноволновую область может превышать 35 nm. Подобный результат является принципиально новым и ранее нигде в литературе не встречался.

При исследовании распределения интенсивности поля на поверхности сфероидальных наночастиц было установлено, что максимумы достигаются на полюсах сфероидов, а абсолютный максимум располагается вблизи зазора. При этом на расстоянии 10 nm вдоль поверхности частиц изменение интенсивности может достигать 4 порядков величины, что весьма впечатляет, если учесть, что столь малое расстояние составляет всего 1.5% от длины волны падающего излучения в окружающей среде. Данное обстоятельство также нигде ранее в литературе не отмечалось.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации программы Московского центра фундаментальной и прикладной математики по соглашению № 075-15-2025-345.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J.W.M. Chon, K. Iniewski. *Nanoplasmonics: Advanced Device Applications* (CRC Press, Boca Raton, 2018). DOI: 10.1201/9781315216423
[2] S.J. Bauman, A.A. Darweesh, M. Furr, M. Magee, C. Argyropoulos, J.B. Herzog. ACS Appl. Mater. Interfaces, **14**, 15541 (2022). DOI: 10.1021/acsami.2c01335
[3] C. Pin, S. Ishida, G. Takahashi, K. Sudo, T. Fukaminato, K. Sasaki. ACS Omega, **3** (5), 4878 (2018). DOI: 10.1021/acsomega.8b00282
[4] T. Yamamoto, H. Yamane, N. Yokoshi, H. Oka, H. Ishihara, Y. Sugawara. ACS Nano, **18** (2), 1724 (2024). DOI: 10.1021/acsnano.3c10924
[5] L. Nan, J. Giráldez-Martínez, A. Stefancu, L. Zhu, M. Liu, A.O. Govorov, L. VazquezBesteiro, E. Cortés. NanoLett., **23** (7), 2883 (2023). DOI: 10.1021/acs.nanolett.3c00219
[6] Y. Yu, T.H. Xiao, Y.Z. Wu, W.J. Li, Q.G. Zeng, L. Long, Z.Y. Li. Adv. Photonics, **2** (1), 014002 (2020). DOI: 10.1117/1.AP.2.1.014002
[7] C.E. Garrab, M. Zekriti. Physica B: Condensed Matter, **686** (3-4), 416071 (2024). DOI: 10.1016/j.physb.2024.416071
[8] Y. Zheng, X. Song, Z. Fredj, S. Bian, M. Sawan. Anal. Chim. Acta, **1244** (4), 340860 (2023). DOI: 10.1016/j.aca.2023.340860
[9] Q. Pei, X. Zheng, J. Tan, Y. Luo, S. Ye. J. Phys. Chem. Lett., **15** (20), 5390 (2024). DOI: 10.1021/acs.jpclett.4c00964
[10] H.-H. Jeong, M.C. Adams, J.-P. Günther. ACS Nano, **13**, 11453 (2019). DOI: 10.1021/acsnano.9b04938
[11] W. Zhu, R. Esteban, A.G. Borisov, J. Baumberg, P. Nordlander, H. Lezec, J. Aizpurua, K.B. Crozier. Nat. Commun., **7** (1), 11495 (2016). DOI: 10.1038/ncomms11495
[12] C. David, F.J. García de Abajo. J. Phys. Chem. C, **115** (40), 19475 (2011). DOI: 10.1021/jp204261u
[13] C. Tserkezis, W. Yan, W. Hsieh, G. Sun, J.B. Khurgin, M. Wubs, N.A. Mortensen. Int. J. Mod. Phys. B, **31** (24), 1740005 (2017). DOI: 10.1142/S0217979217400057
[14] A. Babaze, E. Ogando, P.E. Stamatopoulou, C. Tserkezis, N.A. Mortensen, J. Aizpurua, A.G. Borisov, R. Esteban. Optics Express, **30** (12), 21159 (2022). DOI: 10.1364/OE.456338
[15] P.E. Stamatopoulou, C. Tserkezis. Optical Materials Express, **12** (5), 1869 (2022). DOI: 10.1364/OME.456407
[16] N.A. Mortensen. Nanophotonics, **10** (10), 2563 (2021). DOI: 10.1515/nanoph-2021-0156
[17] M. Khalid, O. Morandi, Mallet E., P-A. Hervieux, G. Manfredi, A. Moreau, C. Cirací. Phys. Rev. B, **104**, 155435 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.104.155435
[18] Ю.А. Еремин, А.Г. Свешников. Журн. вычислит. мат. мат. физ., **61** (4), 34 (2021). DOI: 10.31857/S0044466921040049 [Yu.A. Eremin, A.G. Sveshnikov. Computat. Math. Math. Phys., **61** (4), 564 (2021). DOI: 10.1134/S0965542521040047].
[19] Н.В. Гришина, Ю.А. Еремин, А.Г. Свешников. Опт. и спектр., **113** (4), 484 (2012). DOI: 10.21883/OS.2020.09.49881.141-20 [N.V. Grishina, Yu.A. Eremin, A.G. Sveshnikov. Opt. Spectrosc., **113** (4), 440 (2012). DOI: 10.1134/S0030400X12100049].
[20] Ю.А. Еремин, В.В. Лопушенко. Опт. и спектр., **131** (8), 1142 (2023). DOI: 10.61011/OS.2023.08.56308.5402-23 [Yu.A. Eremin, V.V. Lopushenko. Opt. Spectrosc., **131** (8), 1084 (2023). DOI: 10.61011/EOS.2023.08.57294.5402-23].
[21] Н.С. Бахвалов. *Численные методы* (Наука, М., 1975).
[22] S. Raza, S.I. Bozhevolnyi, M. Wubs, N.A. Mortensen. J. Phys.: Condens. Matter., **27**, 183204 (2015). DOI: 10.1088/0953-8984/27/18/183204
[23] P.B. Johnson, R.W. Christy. Phys. Rev. B, **6**, 4370 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4370
[24] M.H. Eriksen, C. Tserkezis, N.A. Mortensen, J.D. Cox. Nanophotonics, **13** (15), 2751 (2024). DOI: 10.1515/nanoph-2023-0575
[25] A.R. Echarri, P.A.D. Gonçalves, C. Tserkezis, F.J. García de Abajo, N.A. Mortensen, J.D. Cox. Optica, **8** (5), 710 (2021). DOI: 10.1364/OPTICA.412122
[26] Yu.A. Eremin, N.L. Tsitsas, M. Kouroublakis, G. Fikioris. J. Comp. Appl. Math., **417**, 114556 (2023). DOI: 10.1016/j.cam.2022.114556