

## Влияние поверхностных квантовых эффектов на оптические характеристики пары плазмонных наночастиц

© Ю.А. Еремин, В.В. Лопушенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119991 Москва, Россия

e-mail: lopushnk@cs.msu.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

В окончательной редакции 04.09.2023 г.

Принята к публикации 06.09.2023 г.

На примере плазмонной пары золотых наночастиц методом дискретных источников проведен анализ влияния возникающих квантовых эффектов пространственной нелокальности и расщепления электронного облака вблизи поверхности на сечение экстинкции и интенсивность поля в зазоре между частицами. При этом пространственная нелокальность описывается в рамках теории обобщенного нелокального отклика, в то время как расщепление электронного облака учитывается с помощью теории мезоскопических граничных условий с параметрами Фейбельмана. Установлено, что мезоскопические граничные условия приводят к восстановлению амплитуды плазмонного резонанса по сравнению с объемным эффектом нелокальности.

**Ключевые слова:** метод дискретных источников, эффект нелокальности, мезоскопические граничные условия, параметры Фейбельмана.

DOI: 10.61011/OS.2023.08.56308.5402-23

### Введение

Процессы, возникающие при взаимодействии света с плазмонными металлическими наноструктурами, вызывают все больший интерес у исследователей и технологов, так как обнаруженные эффекты находят широкое применение в различных областях науки и техники, включая физику, биологию и медицину. Плазмонные структуры позволяют манипулировать светом на наноразмере и дают возможность получать сильные, очень концентрированные и локализованные электромагнитные поля. Это достигается за счет локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ПР) — хорошо известного явления, возникающего в металлических наноструктурах из-за коллективных колебаний свободных электронов под действием внешнего электромагнитного поля. Плазмонный резонанс приводит к возрастанию интенсивности поля на несколько порядков при определенной частоте внешнего возбуждения, что позволяет не только получать гигантское усиление поля вблизи структуры, но и концентрировать и удерживать его в объемах, намного превосходящих рэлеевский предел. Эти свойства плазмонных наноструктур легли в основу многочисленных практических приложений [1,2].

Интерес к металлическим структурам с наощелевыми характеристиками вызван в основном их применением в важных приложениях в спектроскопии, связанными, в частности, с экспериментальными результатами, полученными при исследовании поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния на одиночных молекулах [3]. Предельный уровень чувствительности, достигаемый в таких структурах, определяется именно

наличием локализованных поверхностных плазмонных резонансов, связанных с присутствием нанощели, внутри которой усиление напряженности электрического поля может достигать нескольких порядков [4]. Примером реализации подобной плазмонной структуры могут служить парные частицы (dimer) из благородных металлов. Они формируются таким образом, чтобы зазор между ними был минимален. Отметим, что современные технологии синтеза позволяют получить субнанометровый зазор  $\sim 1$  nm между наночастицами [5]. Парные частицы используются для расшифровки спектров отдельных молекул и реализации биосенсоров с широким спектром практического использования [6–8].

Уменьшение размеров частиц из благородных металлов приводит к возникновению в них квантовых эффектов, таких как объемная нелокальность и выход свободных электронов за пределы поверхности частиц [9,10]. При исследовании парных наночастиц принято выделять три режима зазоров в зависимости от размера щели  $\delta$  [11].

1. При  $\delta \geq 2$  nm классическая теория Максвелла дает в основном те же результаты, что и приближение нелокального отклика.

2. При  $2$  nm  $\geq \delta \geq 0.5$  nm появляются сильные нелокальные эффекты, причем как локальное, так и нелокальное описание предсказывают одинаковое качественное поведение оптических характеристик, но возникают существенные количественные различия как в амплитуде ПР, так и его положении в частотной области.

3. При  $\delta \leq 0.5$  nm основную роль играют квантовые эффекты, такие как выход электронов за пределы ме-

талла и туннелирование электронов между наночастицами [12].

Важно отметить, что в случае парных частиц использование чисто квантовых методов исследования, как, например, теория функционала плотности, зависящей от времени, TDDFT [13], представляется неэффективным в связи со значительным объемом металлической наноструктуры, что требует гигантских затрат вычислительных мощностей и времени [14]. Поэтому в данном случае большее распространение получили квазиклассические подходы. Среди них следует выделить гидродинамическую теорию Друде и ее обобщение — теорию обобщенного нелокального отклика (GNOR) [15,16]. Эта теория позволяет учесть два объемных квантовых эффекта: появление продольных полей внутри плазмонных наночастиц и затухание Ландау. GNOR дает результаты, совпадающие с другими теориями и экспериментом [17], однако она не учитывает выброс электронов за поверхность, что может оказаться критическим при анализе спектральных характеристик полей в субнанометровом зазоре парных наночастиц [18,19].

Для учета поверхностного квантового эффекта в последнее время разработаны функции поверхностного отклика (SRF) — параметры Фейбельмана [20]. Эти параметры входят в так называемые „мезоскопические“ граничные условия [21], которые представляют собой обобщение классических условий сопряжения полей на границах раздела сред с различными характеристиками с учетом возникновения индуцированных поверхностных зарядов и токов, при этом поле внутри среды описывается классическими уравнениями Максвелла. Этот подход рассматривается как недостающее звено, связывающее чисто квантовое описание эффектов с квазиклассическим [10,22].

В настоящей работе на основе модификации метода дискретных источников (МДИ) [23,24] исследуется влияние квантовых объемных и поверхностных эффектов на оптические характеристики пары двух золотых сфероидальных наночастиц, в том числе и на интенсивность поля в зазоре между ними. При этом рассматриваются две модели: теория GNOR [16] и теория с мезоскопическими граничными условиями — SRF [22]. Напомним, что МДИ представляет собой численно-аналитический метод, в рамках которого поля в окрестности поверхностей рассеивающей структуры представляют собой аналитические функции. Поэтому наличие поверхностной дивергенции в мезоскопических граничных условиях [22] не представляет особых сложностей для численной реализации новой вычислительной схемы МДИ.

### Постановка граничной задачи дифракции

Будем рассматривать задачу дифракции поля плоской  $P$ -поляризованной электромагнитной волны  $\{\mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0\}$  на

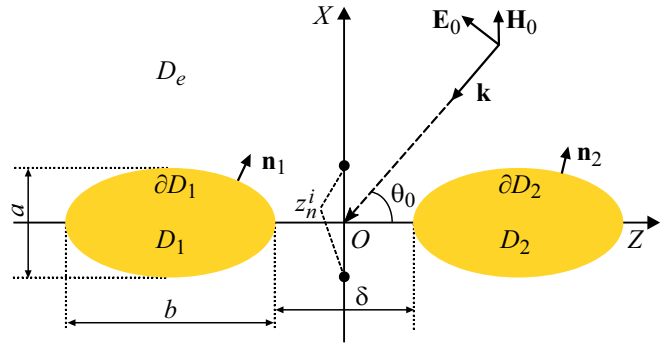


Рис. 1. Геометрия задачи.

паре идентичных осесимметричных однородных наночастиц, имеющих общую ось вращения (рис. 1). Как установлено в [23], наиболее заметный ПР возникает именно в случае  $P$ -поляризации. Внутренние области частиц обозначим как  $D_{1,2}$ , а внешнюю область будем обозначать как  $D_e$ . Соответствующие гладкие поверхности частиц обозначим  $\partial D_{1,2} \in C^{(2,r)}$ . Будем полагать, что все среды немагнитные, а зависимость от времени выбрана в виде  $\exp(j\omega t)$ .

При размерах частиц менее 20 nm внутри них возникает объемная нелокальность [15], что приводит к возникновению продольных (безвихревых) полей вдобавок к классическим поперечным (бездивергентным). Следуя работе [24], мы будем в этом случае использовать теорию GNOR.

Перейдем к описанию теории SRF и рассмотрим математическую постановку задачи дифракции с мезоскопическими граничными условиями.

Во внешней области рассеянное поле  $\{\mathbf{E}_e, \mathbf{H}_e\}$  удовлетворяет системе уравнений Максвелла вида

$$\text{rot} \mathbf{H}_e = jk \varepsilon_e \mathbf{E}_e; \text{rot} \mathbf{E}_e = -jk \mathbf{H}_e; \text{ в } D_e. \quad (1)$$

Внутри частиц полное поле  $\{\mathbf{E}_i, \mathbf{H}_i\}$  удовлетворяет классической системе уравнений Максвелла

$$\text{rot} \mathbf{H}_i = jk \varepsilon_i \mathbf{E}_i; \text{rot} \mathbf{E}_i = -jk \mathbf{H}_i; \text{ в } D_i. \quad (2)$$

На поверхности частиц выполняются следующие граничные условия:

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_i \times (\mathbf{E}_i(P) - \mathbf{E}_e(P) - \mathbf{E}_0(P)) = \\ - d_{\perp} \mathbf{n}_i \times \nabla \{ \mathbf{n}_i \cdot (\mathbf{E}_i(P) - \mathbf{E}_e(P) - \mathbf{E}_0(P)) \}, \\ \mathbf{n}_i (\mathbf{H}_i(P) - \mathbf{H}_e(P) - \mathbf{H}_0(P)) = \\ - j\omega d_{\parallel} \{ \mathbf{n}_i \times [\mathbf{D}_i(P) - \mathbf{D}_e(P) - \mathbf{D}_0(P)] \} \times \mathbf{n}_i; P \in \partial D_i. \end{aligned} \quad (3)$$

На бесконечности рассеянное поле удовлетворяет условиям излучения Сильвера-Мюллера [25]

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r (\sqrt{\varepsilon_e} \mathbf{E}_e \times \frac{\mathbf{r}}{r} - \mathbf{H}_e) = 0; r = |\mathbf{M}|. \quad (4)$$

Здесь  $\epsilon_{e,i}$  — диэлектрические проницаемости сред в соответствующих областях,  $\mathbf{n}_i$  — единичные внешние нормали к поверхностям  $\partial D_i$  соответственно при этом  $\text{Im}\epsilon_e = 0, \text{Im}\epsilon_i \leq 0, k = \frac{\omega}{c}, \mathbf{D}$  — смещение электрического поля.

Параметры Фейбельмана  $d_{\perp}, d_{\parallel}$  для плоского интерфейса ( $y = 0$ ) формально определяются следующим образом [10]:

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

где  $\rho(x, \omega)$  — плотность индуцированных внешним полем поверхностных зарядов, а  $J(x, \omega)$  — токов. Считается, что на границе раздела металл-диэлектрик нормальная компонента тока свободных зарядов обращается в нуль, следовательно  $d_{\parallel}(\omega) = 0$  [22]. Величина  $d_{\perp}(\omega)$  является комплексной, вещественная часть соответствует центру масс электронного облака индуцированных зарядов, мнимая описывает затухание Ландау. Для золота  $d_{\perp} \sim 1$  nm.

Будем полагать, что граничная задача дифракции (1)–(4) разрешима единственным образом. В случае однородной сферы это установлено в работе [26].

### Метод дискретных источников

Для решения граничной задачи дифракции (1)–(4) будем использовать метод дискретных источников (МДИ) [23,24], который представляет собой строгий численно-аналитический поверхностно-ориентированный метод. В рамках МДИ представление для приближенного решения в каждой из областей  $D_{1,2,e}$  строится как конечная линейная комбинация полей мультиполей низшего порядка, распределенных вдоль оси симметрии частицы [23]. Это представление удовлетворяет системе уравнений Максвелла всюду вне разрывов характеристик среды и условиям излучения на бесконечности в явном аналитическом виде. Соответствующие амплитуды ДИ определяются из граничных условий, заданных на поверхностях раздела различных сред  $\partial D_{1,2}$ . МДИ позволяет оценивать погрешность полученного решения путем вычисления невязки полей на поверхностях частиц. Последнее обстоятельство дает возможность с заданной точностью рассчитывать оптические характеристики полей в зазоре между частицами.

Начнем с построения приближенного решения граничной задачи (1)–(4) для случая  $P$ -поляризации падающей плоской волны. Именно в этом случае возникает наиболее заметный ПР [23]. Поле внешнего возбуждения в этом случае может быть записано как

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_0 &= (\mathbf{e}_x \cos \theta_0 + \mathbf{e}_z \sin \theta_0) \chi(x, z); \\ \mathbf{H}_0 &= -\sqrt{\epsilon_e} \mathbf{e}_y \chi(x, z), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\chi(x, z) = \exp\{-jk_e(x \sin \theta_0 - z \cos \theta_0)\}$ ,  $k_e = k\sqrt{\epsilon_e}$ , а  $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$  — декартов базис.

Будем строить поля в областях  $D_{1,2,e}$  на основе векторных потенциалов, индуцированных источниками, распределенными вдоль оси симметрии рассеивателя. Потенциалы могут быть записаны в следующем виде [23]:

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

Здесь соответствующие функции имеют вид

$$\begin{aligned} Y_m^i(\xi, z_n^i) &= h_m^{(1)}(k_i R_{z_n^i}) \left( \frac{\rho}{R_{z_n^i}} \right)^m, \\ Y_m^e(\xi, z_n^e) &= h_m^{(2)}(k_e R_{z_n^e}) \left( \frac{\rho}{R_{z_n^e}} \right)^m, \end{aligned}$$

где  $h_m^{(1,2)}$  — сферические функции Ханкеля,  $k_{i,e} = k\sqrt{\epsilon_{i,e}}$ ,  $\xi = (\rho, z), \rho^2 = x^2 + y^2, R_{z_n^i}^2 = \rho^2 + (z - z_n^i)^2, \{z_n^\alpha\}_{n=1}^{N_\alpha^m}$  — координаты дискретных источников. Особенность применения МДИ для случая анализа парных частиц заключается в представлении приближенного решения для внутренних полей [23]. Если в классической схеме метода внутренние поля представляются через сферические функции Бесселя [24], а  $\{z_n^i\}$  располагаются внутри  $D_i$ , то в нашем случае для их представления используются функции Ханкеля  $h_m^{(1)}$ , а источники располагаются вне  $D_i$  — в комплексной плоскости, проходящей через начало координат и перпендикулярной оси вращения. То есть координаты  $z_n^i$  являются комплексными:  $\text{Re}z_n^i = 0$ , а  $\text{Im}z_n^i$  располагаются симметрично относительно оси вращения  $OZ$  [23], принимая как положительные, так и отрицательные значения (рис. 1).

С учетом вышесказанного представления полей в случае  $P$ -поляризации приобретают следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_\alpha^N &= \sum_{m=0}^M \sum_{n=1}^{N_\alpha^m} \left\{ p_{mn}^\alpha \frac{j}{k\epsilon_\alpha} \text{rotrot} \mathbf{A}_{mn}^{1,\alpha} + q_{mn}^\alpha \frac{j}{\epsilon_\alpha} \text{rot} \mathbf{A}_{mn}^{2,\alpha} \right\} \\ &+ \sum_{n=1}^{N_\alpha^0} r_n^\alpha \frac{j}{k\epsilon_\alpha} \text{rotrot} \mathbf{A}_n^{3,\alpha}, \\ \mathbf{H}_\alpha^N &= \frac{j}{k} \text{rot} \mathbf{E}_\alpha^N, \quad \alpha = i, e. \end{aligned} \quad (6)$$

Легко убедиться, что построенные поля (6) удовлетворяют всем условиям граничной задачи дифракции (1)–(4), за исключением граничных условий (3). Неизвестные амплитуды дискретных источников  $\mathbf{P}_m^N = \{p_{mn}^\alpha, q_{mn}^\alpha, r_n^\alpha\}, \alpha = i, e$  как раз и определяются непосредственно из этих граничных условий.

После определения амплитуд дискретных источников можно вычислять рассеянное поле, используя представление (6). Важной характеристикой, описывающей реакцию рассеивателя на внешнее возбуждение, служит диаграмма направленности рассеянного поля. Она определяется как [25]

$$\mathbf{E}_e(M)/|\mathbf{E}^0(M)| = \frac{\exp(-jk_e r)}{r} \mathbf{F}(\theta, \varphi) + O(r^{-2}), \quad r \rightarrow \omega.$$

Следуя асимптотике рассеянного поля (6), компоненты  $\theta, \varphi$  диаграммы направленности для  $P$ -поляризации принимают следующий вид:

$$F_\theta^P(\theta, \varphi) = j \sum_{m=0}^M (j \sin \theta)^m \cos(m+1)\varphi \sum_{n=1}^{N_e^m} \{p_{mn}^e \cos \theta + q_{mn}^e\} \times \exp\{jk_e z_n^e \cos \theta\} - j \sin \theta \sum_{n=1}^{N_e^0} r_n^e \exp\{jk_e z_n^e \cos \theta\}, \quad (7)$$

$$F_\varphi^P(\theta, \varphi) = -j \sum_{m=0}^M (j \sin \theta)^m \sin(m+1)\varphi \times \sum_{n=1}^{N_e^m} \{p_{mn}^e + q_{mn}^e \cos \theta\} \exp\{jk_e z_n^e \cos \theta\}.$$

Еще одной важной характеристикой при исследовании дифракции на наноразмерных структурах является сечение экстинкции, именно эта величина показывает, какую энергию структура забирает на поглощение и рассеяние из поля плоской волны. Отметим, что сечение экстинкции превосходит сечение рассеяния на несколько порядков. Применительно к рассматриваемой задаче дифракции сечение экстинкции будет определяться соотношением

$$\sigma_{\text{ext}}^P(\theta_0) = -\frac{4\pi}{k_e} \text{Im} F_\theta^P(\pi - \theta_0, \pi). \quad (8)$$

Размерность сечения экстинкции  $\text{nm}^2$ . Кроме того, мы будем анализировать также поведение коэффициента усиления (КУ) поля в зазоре между частицами в области длин волн  $\lambda$ :

$$F(\lambda) = |\mathbf{E}_e^N + \mathbf{E}^0|^2 / |\mathbf{E}^0|^2. \quad (9)$$

Эта величина безразмерная.

## Численные результаты

Перейдем к обсуждению результатов численного моделирования. Квантовые параметры для модели GNOR для золота возьмем из работы [16]:

$$\hbar\omega_p = 9.02 \text{ eV}, \quad \hbar\gamma = 0.071 \text{ eV}, \quad v_F = 1.39 \cdot 10^{12} \text{ } \mu\text{m/s},$$

$$D = 8.62 \cdot 10^8 \text{ } \mu\text{m}^2/\text{s}.$$

В качестве составляющих пару частиц будем рассматривать вытянутые сфероиды, которые часто встречаются в приложениях [8]. Зафиксируем эквиобъемный диаметр каждой из частиц  $D = 15 \text{ nm}$  и будем менять соотношение осей сфероидов  $r = b/a$ . Зазор между частицами обозначим как  $\delta$  и предположим, что частицы находятся в воде ( $n_e = 1.33$ ). Коэффициент преломления золотой оболочки вычислялся с учетом частотной дисперсии материала [27]. В свою очередь значения параметра Фейбельмана  $d_\perp$  для золота были взяты из экспериментальных данных [28].

Поскольку значения  $d_\perp$  существенно зависят от характеристик внешней по отношению к металлу среды, мы использовали коррекцию значений  $d_\perp$ , измеренных для границы раздела сред золото-воздух. Коррекция основана на соотношении

$$\varepsilon_i + 2\varepsilon_e - \frac{2}{R} (\varepsilon_i - \varepsilon_e) d_\perp = 0,$$

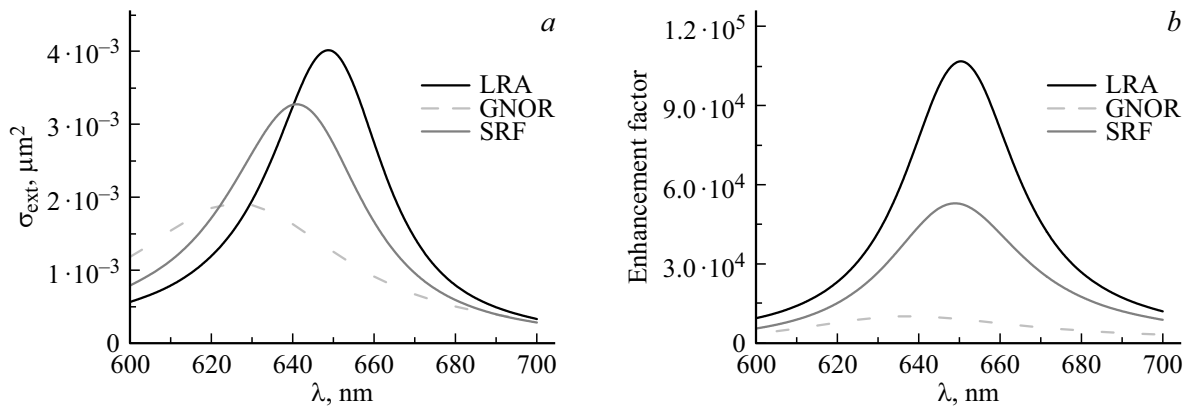
полученном в случае ПР для сферы радиуса  $R$  в работе [26]. Из последнего соотношения следует, что

$$d_\perp = 0.5R \frac{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e}{\varepsilon_i - \varepsilon_e}. \quad (10)$$

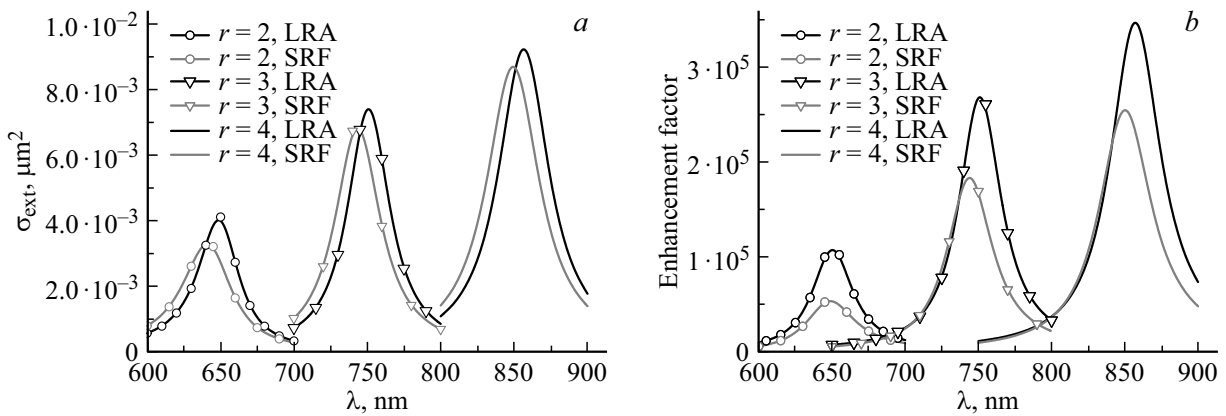
К сожалению, из (10) нельзя определить „численное“ значение параметра  $d_\perp$ , так как он зависит от радиуса сферы, но можно скорректировать экспериментально полученные значения  $d_\perp^0$  для границы металл-воздух на случай металл-диэлектрик, например для воды. Для этого достаточно записать соотношение (10) для двух различных сред и исключить радиус сферы. Получится

$$d_\perp = d_\perp^0 \frac{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e}{(\varepsilon_i - \varepsilon_e)} \frac{(\varepsilon_i - 1)}{\varepsilon_i + 2}. \quad (11)$$

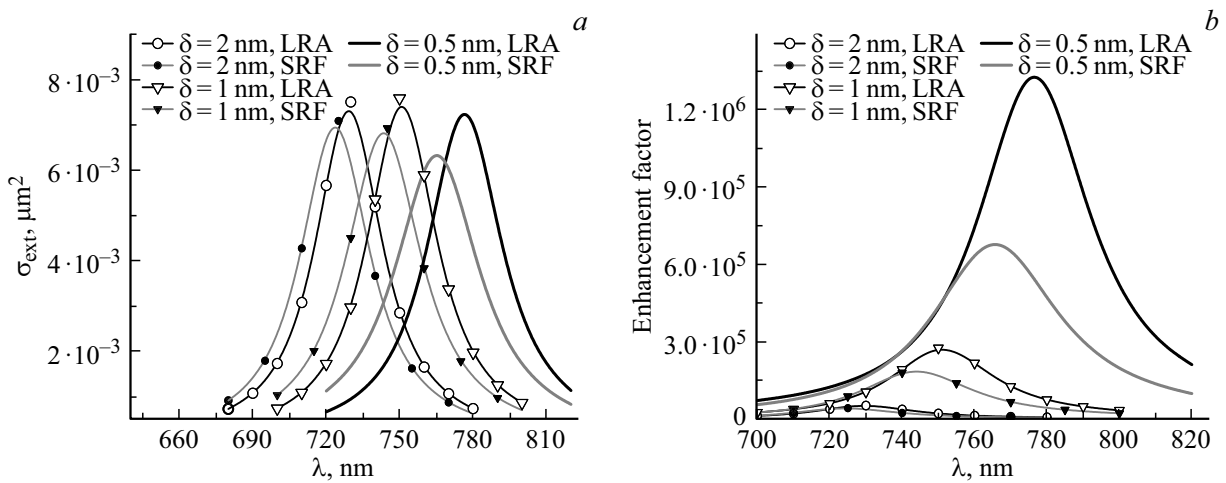
На рис. 2 приведены результаты решения задачи дифракции плоской волны на парных сфероидах с соотношением осей  $r = 2$  и зазором между ними  $\delta = 1 \text{ nm}$ , при этом угол падения плоской волны был взят равным  $90^\circ$ . Как было ранее установлено в работе [23], при этом угле падения достигается максимальное значение амплитуды ПР. На рис. 2, а представлены графики сечения экстинкции (8) для локального случая (LRA), объемного нелокального (GNOR) и случая мезоскопических граничных условий (SRF). В результате тестов на сходимость результатов по невязке для параметров, соответствующих рис. 2, а, удалось установить следующее. Относительная невязка поля в сеточной норме  $L_2$  на поверхности частиц  $\Delta \leq 0.5\%$  гарантирует три верных знака сечения экстинкции  $\sigma_{\text{ext}}^P$  для случаев LRA и SRF. Что касается случая GNOR, то для него значение невязки  $\Delta \sim 0.5\%$  гарантирует погрешность результатов того же порядка  $\Delta\sigma_{\text{ext}}^P \sim 0.5\%$ . При этом в приведенных на рис. 2, а результатах погрешность GNOR составляла единицу третьего знака сечения экстинкции. Более подробная информация о соотношении погрешности результатов



**Рис. 2.** Сравнение локального (LRA) и объемного нелокального (GNOR) подходов со случаем мезоскопических граничных условий (SRF) для пары сфероидов с соотношением осей  $r = 2$  и зазором между ними  $\delta = 1$  nm при падении плоской волны под углом  $90^\circ$ : сечение экстинкции (a), коэффициент усиления в зазоре (b).



**Рис. 3.** Расчеты с применением мезоскопических граничных условий (SRF) в сравнении с локальным случаем (LRA) для пары сфероидов с различным соотношением осей:  $r = 2, 3, 4$ ; зазор  $\delta = 1$  nm; угол падения  $\theta_0 = 90^\circ$ , эквивалентный диаметр  $D = 15$  nm. Сечение экстинкции (a), коэффициент усиления в зазоре (b).



**Рис. 4.** Сравнение результатов, полученных с помощью мезоскопических граничных условий (SRF) и классической теории (LRA) для пары сфероидов с различным зазором между ними:  $\delta = 0.5, 1, 2$  nm; соотношение осей  $r = 3$ , угол падения  $\theta_0 = 90^\circ$ , эквивалентный диаметр  $D = 15$  nm. Сечение экстинкции (a), коэффициент усиления в зазоре (b).

решения задач дифракции для нанобъектов с поверхностной невязкой содержится в работе [29].

На рис. 2, *b* для пары сфероидов с теми же параметрами приведены результаты для КУ поля в зазоре (9). Из результатов, показанных на рисунках, видно, что в сравнении с объемным эффектом нелокальности GNOR использование мезоскопических граничных условий приводит к существенному восстановлению амплитуды ПР и уменьшению сдвига в коротковолновую область. Это особенно заметно на графиках КУ поля в зазоре. Отметим, что последний результат не является неожиданным, так как параметр Фейбельмана описывает поверхностный эффект нелокальности, который играет существенную роль при сближении частиц.

На рис. 3 приведены результаты расчетов, полученные при фиксированном зазоре  $\delta = 1$  nm между частицами с различным соотношением полуосей. Во всех случаях эквивалентный диаметр каждой из частиц был постоянен,  $D = 15$  nm. Рисунок 3, *a* демонстрирует поведение сечения экстинкции. Очевидно, что при увеличении вытянутости сфероидов возрастает амплитуда, но смещение в частотной области меняется незначительно. Амплитуда ПР для поверхностного квантового эффекта оказывается немного меньше, чем в классическом случае, а смещение в коротковолновую область составляет менее 10 nm.

На рис. 3, *b* показаны аналогичные результаты для КУ. В этом случае изменение вытянутости частиц приводит к существенному смещению положения ПР в области длин волн. Например, положение ПР при деформации от  $r = 2$  до  $r = 4$  меняется на 200 nm! Как и ранее, амплитуда ПР для SRF оказывается меньше, чем в классическом случае, а снижение составляет от 30% до 50%.

На рис. 4 приведены результаты расчетов, полученные при фиксированной вытянутости сфероидов  $r = 3$  и изменяющейся величине зазора между частицами  $\delta = 2, 1, 0.5$  nm.

На рис. 4, *a* построены графики сечения экстинкции, а на рис. 4, *b* — соответствующие графики КУ интенсивности в зазоре. Из рис. 4, *a* видно, что уменьшение зазора ведет к небольшому снижению значений ПР и заметному его смещению в длинноволновую область спектра. Амплитуда ПР для случая SRF снижается не более, чем на 15% по сравнению с классическим случаем. Более заметные изменения можно видеть на рис. 4, *b*, где изображены аналогичные кривые для КУ. В этом случае уменьшение зазора влечет за собой увеличение величины ПР практически на порядок при смещении в область длинных волн почти на 50 nm. При этом снижение величины ПР для поверхностной нелокальности может достигать 50% при сдвиге порядка 10 nm.

После рассмотрения полученных результатов следует сделать одно общее замечание. В благородных металлах (золоте, серебре) расщепление электронного облака вблизи поверхности происходит так, что его центр располагается внутри металла (так называемый *spill in*)

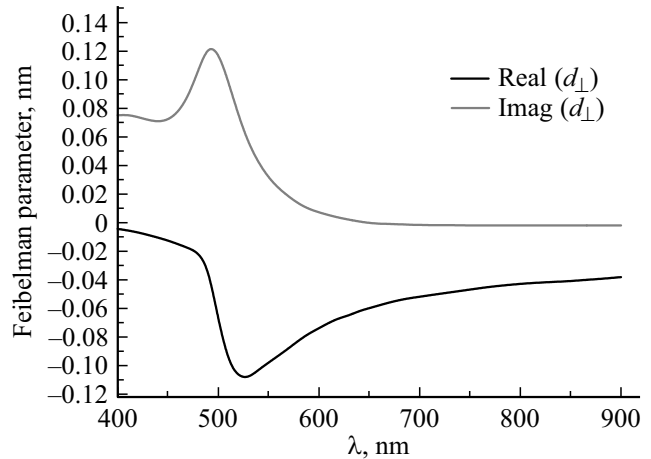


Рис. 5. Экспериментально измеренные действительная и мнимая части параметра Фейбельмана  $d_{\perp}$  [28].

(см. рис. 5) в отличие от металлов щелочной группы (натрий), у которых наблюдается выход электронного облака наружу (*spill out*). Именно поэтому в случае парных частиц Na не удается достоверно описывать результаты при  $\delta < 1.5$  nm [19]. В нашем случае смещение центра электронного облака происходит внутрь частиц, так как  $\text{Re}d_{\perp} < 0$ , что и приводит фактически к „уменьшению“ размера частицы и соответственно „увеличению“ ширины зазора  $\delta$ . Эти обстоятельства влекут за собой снижение амплитуды ПР и сдвиг в коротковолновую область (*blue shift*) в случае поверхностных квантовых эффектов.

## Заключение

В работе получены следующие основные результаты.

1. Метод Дискретных источников был адаптирован к исследованию влияния поверхностных квантовых эффектов, описываемых мезоскопическими граничными условиями с параметрами Фейбельмана.

2. В результате сравнительного анализа объемной и поверхностной нелокальности установлено, что учет поверхностных квантовых эффектов приводит к восстановлению амплитуды ПР. Сходная картина уже отмечалась для изолированных сфер в работе [30].

3. Показано, что поверхностный квантовый эффект по сравнению с классическим локальным случаем приводит к уменьшению амплитуды ПР и небольшому смещению в область коротких волн. Данное обстоятельство является следствием эффекта вдавливания электронного облака, индуцированного внешним полем, внутрь частиц, что соответствует уменьшению размера частиц и увеличению размера зазора.

## 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 № 075-15-2022-284.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M. Pelton, G. Bryant. *Introduction to Metal-Nanoparticle Plasmonics* (John Wiley & Sons, 2013).
- [2] *Modern Plasmonics (Handbook of Surface Science)*. Vol. 4, ed. by A.A. Maradudin, J.R. Sambles, W.L. Barnes (Elsevier, Amsterdam, 2014).
- [3] Y. Qiu, C. Kuang, X. Liu, L. Tang. *Sensors*, **22**, 4889 (2022). DOI: 10.3390/s22134889
- [4] H.-M. Kim, J.-H. Park, S.-K. Lee. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **261**, 120034 (2021). DOI: 10.1016/j.saa.2021.120034
- [5] M. Zhang, Y. Xu, X. Peng, H. Chen, H. Wang. *Chem. Commun.*, **58**, 7932 (2022). DOI: 10.1039/D2CC00801G
- [6] A.I. López-Lorente. *Analytica Chimica Acta*, 1168, 338474 (2021). DOI: 10.1016/j.aca.2021.338474
- [7] H. Zhou, Q. Yu, H. Wang, W. Zhu, J. Liu, Z. Wang. *Talanta*, **233**, 122515 (2021). DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122515
- [8] S. Farooq, D. Rativa, Z. Said, R.E. De Araujo. *Applied Thermal Engineering*, **218**, 119212 (2023). DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2022.119212
- [9] H.M. Baghramyan, C. Ciraci. *Nanophotonics*, **11** (11), 2473 (2022). DOI: 10.1515/nanoph-2021-0707
- [10] N.A. Mortensen. *Nanophotonics*, **10** (10), 2563 (2021). DOI: 10.1515/nanoph-2021-0156
- [11] R. Esteban, A. Zugarramurdi, P. Zhang, P. Nordlander, F.J. García-Vidal, A.G. Borisov, J. Aizpurua. *Faraday Discussions*, **178**, 151 (2015). DOI: 10.1039/C4FD00196F
- [12] W. Zhu, R. Esteban, A.G. Borisov, J.J. Baumberg, P. Nordlander, H.J. Lezec, J. Aizpurua, K.B. Crozier. *Nature Commun.*, **7**, 11495 (2016). DOI: 10.1038/ncomms11495
- [13] C.A. Ullrich. *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications* (OUP Oxford, 2011).
- [14] R. Sinha-Roy, P. García-González, H.-C. Weissker, F. Rabiloud, A.I. Fernández-Domínguez. *ACS Photonics*, **4**, 1484 (2017). DOI: 10.1021/acsp Photonics.7b00254
- [15] C. David, F.J. García de Abajo. *J. Phys. Chem. C*, **115** (40), 19470 (2011). DOI: 10.1021/jp204261u
- [16] N.A. Mortensen, S. Raza, M. Wubs, T. Søndergaard, S.I. Bozhevolnyi. *Nature Commun.*, **5**, 3809 (2014). DOI: 10.1038/ncomms4809
- [17] M. Kupresak, X. Zheng, A.E. Vandenbosch, V.V. Moshchalkov. *Appl. Phys. Rev.*, **3** (1), 1900172 (2020). DOI: 10.1002/adts.201900172
- [18] H.M. Baghramyan, F. Della Sala, C. Ciraci. *Phys. Rev. X*, **11**, 011049 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevX.11.011049
- [19] 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
- [20] P.J. Feibelman. *Prog. Surf. Sci.*, **12**, 287 (1982). DOI: 10.1016/0079-6816(82)90001-6
- [21] Y. Yang, D. Zhu, W. Yan, A. Agarwal, M. Zheng, J.D. Joannopoulos, P. Lalanne, T. Christensen, K.K. Berggren, M. Soljačić. *Nature*, **576**, 248 (2019). DOI: 10.1038/s41586-019-1803-1
- [22] P.E. Stamatopoulou, C. Tserkezis. *Optical Materials Express*, **12** (5) 1869 (2022). DOI: 10.1364/OME.456407
- [23] Н.В. Гришина, Ю.А. Еремин, А.Г. Свешников. *Опт. и спектр.*, **113** (4), 484 (2012). [N.V. Grishina, Yu.A. Eremin, A.G. Sveshnikov. *Opt. Spectrosc.*, **113** (4), 440 (2012). DOI: 10.1134/S0030400X12100049].
- [24] Ю.А. Еремин, В.В. Лопушенко. *Опт. и спектр.*, **130** (10), 1596 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.10.53632.3849-22 [Yu.A. Eremin, V.V. Lopushenko. *Opt. Spectrosc.*, **130** (10), 1336 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.10.54873.3849-22].
- [25] Д. Колтон, Р. Кресс. *Методы интегральных уравнений в теории рассеяния* (Мир, М. 1987). [D. Colton, R. Kress. *Integral Equation Methods in Scattering Theory* (John Wiley & Son, New York, 1983)].
- [26] P.A.D. Gonçalves, T. Christensen, N. Rivera, A.-P. Jauho, N.A. Mortensen, M. Soljačić. *Nat. Commun.*, **11**, 366 (2020). DOI: 10.1038/s41467-019-13820-z
- [27] P.B. Johnson, R.W. Christy. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4370
- [28] R.A. Echarrri, 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
- [29] Yu.A. Eremin, N.L. Tsitsas, M. Kouroubalakis, G. Fikioris. *J. Comput. Appl. Mathematics*, **417**, N114556 (2022). DOI: 10.1016/j.cam.2022.114556.
- [30] Q. Zhou, P. Zhang, X.-W. Chen. *Phys. Rev. B*, **105**, 125419 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.125419