

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИЙ И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 535.341

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ПЛАЗМОНИКИ С. Г. РАУТИАНА

© В. П. Драчев

*Сколковский Институт науки и технологий,
121205, Москва, Большой бульвар 30, стр. 1
E-mail: V.Drachev@skoltech.ru*

Рассмотрены резонансные свойства локального поля фрактальных кластеров металлов. Исследуются эффекты гигантского комбинационного рассеяния, усиления фотолюминесценции и нелинейных откликов. Демонстрируется, что модель Раутиана, основанная на квантовой теории нелинейности, предлагает более точное описание, чем предыдущие теории. Среди научных результатов теории Раутиана и его учеников можно выделить следующие: металлические наночастицы с диаметром < 30 нм демонстрируют дискретные энергетические уровни в отличие от полупроводниковых квантовых точек; теория Раутиана предоставляет точное описание линейной части диэлектрической проницаемости, соответствующее классической модели Друде; кубическая нелинейная восприимчивость по модели Раутиана совпадает с экспериментом, указывая на вклад электронов проводимости.

Ключевые слова: плазмоника, нелинейная оптика, наночастицы металла.

DOI: 10.15372/AUT20240103

EDN: PIRAZF

Введение. Среди крупных результатов, полученных Сергеем Глебовичем Раутианом и под его руководством, можно отметить гигантские нелинейно-оптические отклики фрактальных кластеров. Доклад на Школе по нелинейной фотонике 2023 г. и представленная статья приурочены к 95-летию С. Г. Раутиана и посвящены его вкладу в нелинейную спектроскопию насыщения вырожденного электронного газа в сферических частицах металла [1] и важным последствиям этой теории.

Сферические частицы металлов являются классическим объектом исследований, начиная с работ М. Фарадея [2], Р. А. Зигмонди [3] по систематизации экспериментов алхимиков по синтезу коллоидов и способов их изучения методом темнопольной микроскопии. Теория оптических свойств частиц получила развитие в работах М. Гарнетта [4], Г. Ми [5]. Диэлектрическая функция металлов в квазистатическом представлении Друде — Зоммерфельда определяется вкладом свободных и связанных электронов, т. е. внутрizonными и межзонными переходами:

$$\varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} + \sum_j \frac{\Omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}, \quad (1)$$

где $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 n_e / m}$; Γ — плазменная частота и константа релаксации электронов проводимости; e , m , n_e — заряд, масса, концентрация электронов; ω_j , γ_j , Ω_j — резонансная частота, константа релаксации и сила j -го осциллятора Лоренца. Для металлической частицы нужно учесть фактор локального поля внутри частицы

$$f_B(\omega) = \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h} \quad (2)$$

и снаружи

$$f_c(\omega) = \frac{R^3}{(R+d)^3} \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h}, \quad (3)$$

а также размерный эффект увеличения константы релаксации [6]:

$$\Gamma(R) = \Gamma_\infty + Av_F/R. \quad (4)$$

Здесь ε_h — диэлектрическая проницаемость окружающей среды; R, d — радиус частицы и расстояние от её поверхности; v_F — скорость электронов с энергией Ферми; Γ_∞ — константа релаксации объёмного металла и A — зависящая от геометрии константа. С резонансными свойствами фактора локального поля (2) и (3) связаны эффекты гигантского комбинационного рассеяния, усиления фотолюминесценции и нелинейно-оптических откликов.

В наноплазмонике наблюдается постепенный переход от фундаментальных исследований к более прикладным с применением к разнообразным дисциплинам [7]. Потенциальные применения плазмоники нацелены на использование света для получения либо новых, либо более быстрых эффектов, с меньшим энергопотреблением или меньшего размера. Параллельно с этим достигнуто лучшее понимание недостатков плазмоники и способов извлекать выгоду из её преимуществ для достижения ценных результатов, недостижимых другими способами. Плазмоника может дополнять другие технологии, что активно обсуждается на примере полупроводниковой электроники и диэлектрической фотоники.

Электрические свойства полупроводников позволяют реализовать наноразмерные элементы для микроэлектроники. Высокая прозрачность диэлектриков облегчает передачу информации на большие расстояния с высокой скоростью передачи данных. Полупроводниковая электроника ограничена в скорости из-за тепловых проблем и проблем задержки в соединениях резистор—конденсатор—индуктивность, а фотоника — в размерах закона дифракции. Плазмонные устройства имеют размер электроники и скорость фотоники и могут взаимодействовать с фотонными устройствами с одинаковой скоростью и электронными компонентами аналогичного размера, увеличивая синергию между этими технологиями. Следуя логике согласования различных технологий и улучшения контроля над размером, формой и расположением плазмонных структур вплоть до атомного масштаба, плазмоника будет эффективно взаимодействовать с наномеханикой, наномagnetизмом, нанобиологией и, в конечном счёте, с химией. На малых масштабах квантовые, нелокальные, нелинейные и сверхбыстрые явления будут играть всё большую роль в построении плазмонных устройств [8]. Многочисленные разработки, как ранние, так и последних лет, поддерживают интерес к наноплазмонике.

Цель данного обзора — представить теорию нелинейной спектроскопии насыщения вырожденного электронного газа в сферических частицах металла и её следствия для наноплазмоники.

Теория нелинейного отклика сферических наночастиц металла. Гигантское усиление нелинейных процессов фрактальными кластерами металлов изучалось в лаборатории С. Г. Раутиана, начиная с 1988 г. [9–17]. Работы С. Г. Раутиана с коллегами инициировали многочисленные публикации, которые продолжили развитие как экспериментальных подходов, так и теорию нелинейности фрактальных кластеров металлов, представленных в первых работах [9–12]. Квантовая теория нелинейности, существовавшая на тот момент (HRF) [18], оставляла много вопросов. Теория HRF не описывала линейную часть восприимчивости в предельном случае, а сравнение нелинейной восприимчивости

с экспериментом показывает несовпадение частотной зависимости, что предполагало отсутствие вклада электронов проводимости в нелинейный отклик. Квантовая теория Раутиана лишена недостатков теории HRF и объясняет причины различия в моделях. Далее мы кратко представим основные моменты модели Раутиана, сравнение с экспериментом и последствия теории для нелинейно-оптических применений.

Решение уравнения Шрёдингера в бесконечной сферической яме:

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < R; \\ \infty, & r > R, \end{cases} \quad (5)$$

для волновой функции электронов:

$$\psi_{nlm} = \frac{C_{nl} Y_{lm}(\theta, \varphi) J_{l+1/2}(\alpha_{nl} r/R)}{\sqrt{r}}, \quad (6)$$

где константа нормализации

$$C_{nl} = \frac{\sqrt{2}}{R |J_{l+3/2}(\alpha_{nl})|}, \quad (7)$$

α_{nl} — $(n+1)$ -й корень функции Бесселя первого рода $J_{l+1/2}(z)$. Собственные значения энергии состояния nl

$$E_{nl} = E_0 \alpha_{nl}^2, \quad E_0 = \frac{\hbar^2}{2mR^2}, \quad (8)$$

вблизи энергии Ферми (E_F) $\alpha_{nl} = \sqrt{E_F/E_0} \approx 120$ для заполненных состояний в металле (в серебре $E_F \approx 5,58$ эВ, $E_0 \approx 0,38$ мэВ для частиц $R = 10$ нм). Критическим параметром дискретного набора энергетических уровней является расстояние между соседними уровнями в сравнении с шириной уровня ($2\Gamma_{nl}$), которую можно оценить как константу релаксации электронов, $\Gamma \approx 20$ мэВ для серебра. Расстояние между уровнями i и j с квантовыми числами $n_i l_i$ и $n_j l_j$

$$E_j - E_i = E_0(\alpha_j^2 - \alpha_i^2) = (\sqrt{E_0 E_j} + \sqrt{E_0 E_i})(\alpha_j - \alpha_i). \quad (9)$$

Расстояние между соседними уровнями вблизи энергии Ферми

$$\delta E_F \approx 2\sqrt{E_0 E_F} = 92 \text{ мэВ}. \quad (10)$$

Здесь численное значение приведено для Ag и превышает ширину уровня. Отметим важную деталь для металлических квантовых точек по сравнению с полупроводниковыми (рис. 1). Расстояние между соседними уровнями обратно пропорционально радиусу частиц для металла, $\delta E_F \sim R^{-1}$, тогда как для полупроводников расстояние между уровнями вблизи дна зоны проводимости обратно пропорционально квадрату радиуса и, следовательно, уменьшается быстрее при увеличении радиуса, $\delta E_0 \sim R^{-2}$.

Недиагональный элемент радиуса между состояниями i и j :

$$r_{ij} = \frac{4R\alpha_i\alpha_j}{(\alpha_i^2 - \alpha_j^2)^2} (\delta_{l_i, l_j-1} + \delta_{l_i, l_j+1}). \quad (11)$$

Максимальная величина достигается при минимальной разности в знаменателе, т. е. $|\alpha_i - \alpha_j| = 1$.

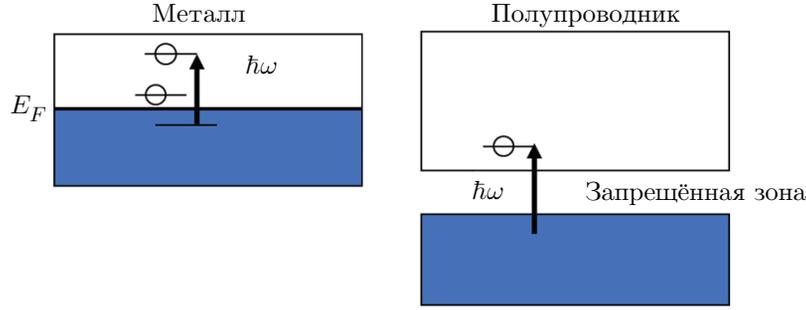


Рис. 1. Схематическая зонная структура для металлической и полупроводниковой квантовых ям. Расстояние между уровнями для металла определяется активными уровнями при высокой энергии и обратно пропорционально радиусу частиц. Два типа переходов, нерезонансные и резонансные, дают сравнимый вклад в оптический отклик

Далее в работе С. Г. Раутиана [1] решается кинетическое уравнение для матрицы плотности с целью нахождения дипольного момента частицы $\langle d(t) \rangle = \text{Tr} \hat{d} \rho = \sum_{ij} d_{ji} \rho_{ij}$. Гамильтониан взаимодействия электронов с полем излучения выбран в виде $V = -\mathbf{dE}$, чему посвящено большое внимание в [1], и мы обсудим позже. Кинетическое уравнение для матрицы плотности имеет вид [19, 20]

$$\dot{\rho}_{ij} + (\Gamma_{ij} + i\omega_{ij})\rho_{ij} = 2i \sum_l (G_{il}\rho_{lj} - \rho_{il}G_{lj}) \cos \omega t + \delta_{ij}\Gamma_j N_j. \quad (12)$$

Здесь $G_{\alpha\beta} = d_{\alpha\beta}E/(2\hbar)$, ω — частота поля, $\omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$ — частота перехода, Γ_{ij} — постоянные релаксации когерентности, $\Gamma_j = \Gamma_{jj}$ — константы релаксации населённости, N_j — населённости состояний, $j = n_j l_j M_j$,

$$d_{\alpha\beta} = (n_\alpha l_\alpha \| d \| n_\beta l_\beta) = \frac{4eR\alpha_\alpha \alpha_\beta \sqrt{l_{\max}^{\alpha\beta}} \delta_{l_\alpha l_\beta \pm 1}}{(\alpha_\alpha^2 - \alpha_\beta^2)^2}, \quad (13)$$

$l_{\max}^{\alpha\beta} = \max(l_\alpha, l_\beta)$. Решение кинетического уравнения даёт дипольный момент, разложенный на линейную и нелинейную части. Само решение имеет к тому же важное методическое значение и подробно изложено в оригинальной статье [1]. Заинтересованному читателю будет полезно пройти путь от кинетического уравнения (12) к дипольному моменту металлической квантовой точки:

$$d_i = -\frac{e^2 N}{m\omega^2} \left\{ F_1 \left(1 - i \frac{2\Gamma_2}{\omega} \right) - ig_1 \frac{\delta E_F}{\hbar\omega} - A_i \left(\frac{eR}{\hbar\omega} \right)^2 I_0 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} \left[F_3 \left(1 - i \frac{2\Gamma_2}{\omega} \right) - ig_3 \left(\frac{\omega^2}{2\Gamma_2} \right)^2 \left(\frac{\delta E_F}{\hbar\omega} \right)^5 \right] \right\} E_i. \quad (14)$$

Здесь e , m , N — заряд, масса и количество электронов в частице соответственно, ω , $I_0 = \sum |E_i|^2$ — частота и интенсивность излучения, $A_i = 2/5$ для линейной поляризации излучения, Γ_1 , Γ_2 — константы релаксации населённости и когерентности, принятые одинаковыми для всех уровней. Параметр $\frac{\delta E_F}{\hbar\omega} = \frac{1}{R\omega} \sqrt{\frac{2E_F}{m}}$ определяет размерную часть

линейного и нелинейного дипольного момента. Функции $F_{1,3}$ и $g_{1,3}$ будут представлены ниже.

Теория Раутиана включает ряд приближений. Одночастичное приближение не учитывает межэлектронное взаимодействие согласно представлению о вырожденном электронном газе. Модель свободных электронов незаменима в нелинейном случае.

Не учитываются шероховатости поверхности, которые могут вносить свой вклад, поскольку длина волны электрона $\lambda_e = \hbar/\sqrt{2mE_F} \approx 75$ пм, и электроны будут «чувствовать» любую шероховатость. Дипольное приближение предполагает $R \ll \lambda$. Пределы применимости модели исследовались теоретически и численно группой В. А. Маркеля [21], где показано, что аналитические формулы, полученные С. Г. Раутианом, на удивление хорошо работают в широком диапазоне параметров. Авторы [21] предлагают включать потенциал Хартри в кинетическое уравнение для лучшего выполнения предельного случая больших размеров частиц и рассматривают этот подход как дальнейшее развитие теории Раутиана. Аналитические результаты теории Раутиана позволяют их использовать в последующих работах, например, для теории субволновой модуляционной неустойчивости в цепочке металлических частиц [22].

Следствия теории Раутиана. Обсудим важные следствия теории Раутиана в сравнении с экспериментальными данными для кубической восприимчивости частиц серебра в стекле [23]. Для небольшой объёмной фракции частиц p с нелинейной восприимчивостью $\chi_m^{(3)}$ результирующая восприимчивость композита

$$\chi^{(3)} = pf(\omega)^2 |f(\omega)|^2 \chi_m^{(3)}, \quad (15)$$

где фактор локального поля $f(\omega)$ внутри частицы определён выше (2). Однако в нелинейном случае фактор локального поля также зависит от интенсивности из-за эффекта насыщения, что может быть учтено феноменологически [24, 25].

Диэлектрическая функция и фактор локального поля образуют систему связанных уравнений [24, 25]:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_m^{(1)} + 12\pi\chi_m^{(3)} |f(\omega)|^2 I_0, \quad (16)$$

$$f(\omega) = \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_m^{(1)} + 12\pi\chi_m^{(3)} |f(\omega)|^2 I_0 + 2\varepsilon_h}. \quad (17)$$

Как следует из (14), для диэлектрической функции с учётом вклада межзонных переходов, ε_d , имеем для линейной поляризации

$$\varepsilon_m^{(1)} = \varepsilon_d - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \left\{ F_1 \left(1 - i \frac{2\Gamma_2}{\omega} \right) - ig_1 \frac{\delta E_F}{\hbar\omega} \right\}, \quad (18)$$

$$\chi_m^{(3)} = \frac{1}{30\pi} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \left\{ \left(\frac{eR}{\hbar\omega} \right)^2 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} \left[F_3 \left(1 - i \frac{2\Gamma_2}{\omega} \right) - ig_3 \left(\frac{\omega}{2\Gamma_2} \right)^2 \left(\frac{\delta E_F}{\hbar\omega} \right)^5 \right] \right\}. \quad (19)$$

Функции F_1 и F_3 появляются в теории Раутиана вследствие суммирования по нерезонансным переходам в окрестности энергии Ферми, они не зависят от длины волны и слабо зависят от размера частиц. В нашем случае $F_1 \approx 0,95$ и $F_3 \approx 0,30$. Функции g_1 и g_3 отвечают интегрированию по резонансным переходам [1]

$$g_1(\omega) = 0,765 \frac{E_F}{\hbar\omega} \int_{1-\hbar\omega/E_F}^1 x^{3/2} \left(x + \frac{\hbar\omega}{E_F} \right)^{1/2} dx,$$

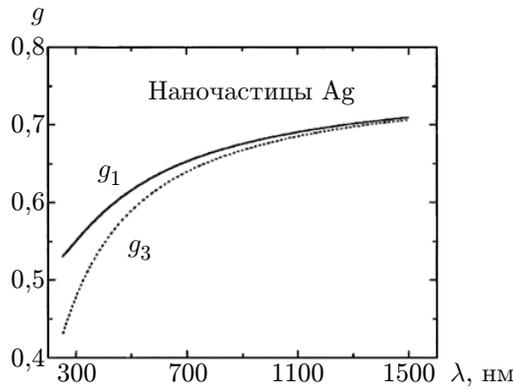


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость g_1 и g_3 от длины волны [25]

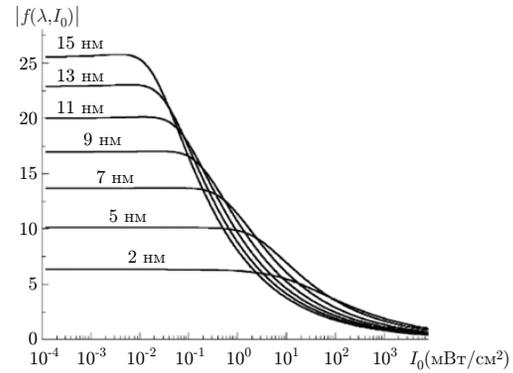


Рис. 3

Рис. 3. Фактор локального поля для частиц радиуса от 2 до 15 нм в зависимости от интенсивности [24]

$$g_3(\omega) = 0,765 \frac{E_F}{\hbar\omega} \int_{1-\hbar\omega/E_F}^1 x^{5/2} \left(x + \frac{\hbar\omega}{E_F}\right)^{3/2} dx. \quad (20)$$

Рис. 2 иллюстрирует зависимость g_1 и g_3 от длины волны. На рис. 3 показан эффект насыщения фактора локального поля при увеличении интенсивности падающего поля для частиц разного размера. Для сравнения с экспериментом вычислялось отношение кубической восприимчивости к поглощению $\chi_{eff}^{(3)}/\alpha$. Коэффициент поглощения также пропорционален объёмной фракции металла p : $\alpha = p\omega |f(\omega)|^2 \varepsilon''/nc$, где ε'' — мнимая часть диэлектрической проницаемости, $n = (\varepsilon_h)^{1/2}$. Отношение $\chi_{eff}^{(3)}/\alpha$ не зависит от объёмной фракции металла.

Сильное различие в двух моделях является важным результатом, связанным с отличием формы гамильтониана [18], выраженного через импульс электрона и векторный потенциал поля. Матричные элементы гамильтонианов отличаются на множитель ω_{nm}/ω , т. е. отношение частоты перехода к частоте поля. Для резонансных переходов обе формы дают одинаковые результаты и разные результаты для нерезонансных переходов. Теория Раутиана объясняет важность использования гамильтониана в форме дипольного момента и напряжённости электрического поля в случае существенно многоуровневой системы частиц металла. В этом случае оба вклада, резонансный и нерезонансный, дают сравнимые вклады и есть возможность просуммировать их по отдельности [1]. Сравнение на рис. 4 подтверждает правоту теории Раутиана.

Ещё одно следствие квантовой теории связано с фундаментальным вопросом — возможно ли наблюдать дискретный спектр в оптическом отклике наночастиц металла? Действительно, несмотря на дискретность уровней (т. е. расстояние между соседними уровнями больше, чем их ширина), количество переходов при поглощении исчисляется тысячами (рис. 5). Однако дискретность можно наблюдать, если мы рассмотрим специальный нелинейный процесс — антистоксовое излучение при двухфотонном возбуждении с двойным резонансом, т. е. оба фотона в резонансе. В работе [15] изучен как раз такой случай.

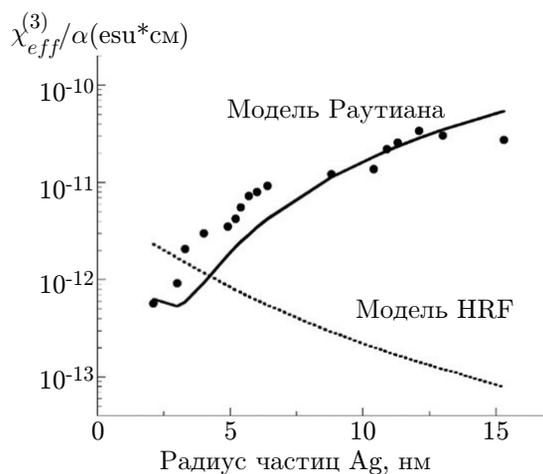


Рис. 4. Зависимость $\chi_{eff}^{(3)}/\alpha$ от размера частиц [24]. Сравнение экспериментальных данных [23] (точки) с теорией Раутиана (сплошная кривая) и с теорией HRF [18] (пунктирная кривая)

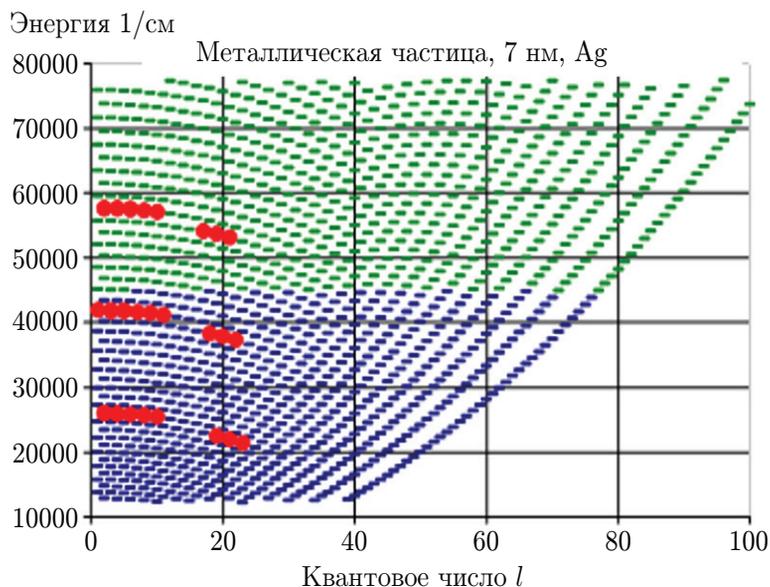


Рис. 5. Диаграмма уровней для частицы серебра радиуса 7 нм: синие уровни ниже энергии Ферми, зелёные — выше; красные точки — немногочисленные двойные резонансы для излучения 15823 cm^{-1} ; вертикальная ось — энергия в обратных сантиметрах, горизонтальная ось — квантовое число l

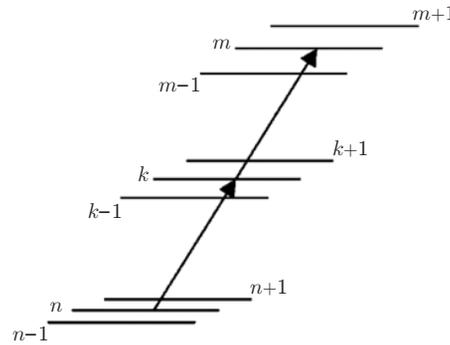


Рис. 6. Схема уровней возбуждения [15]

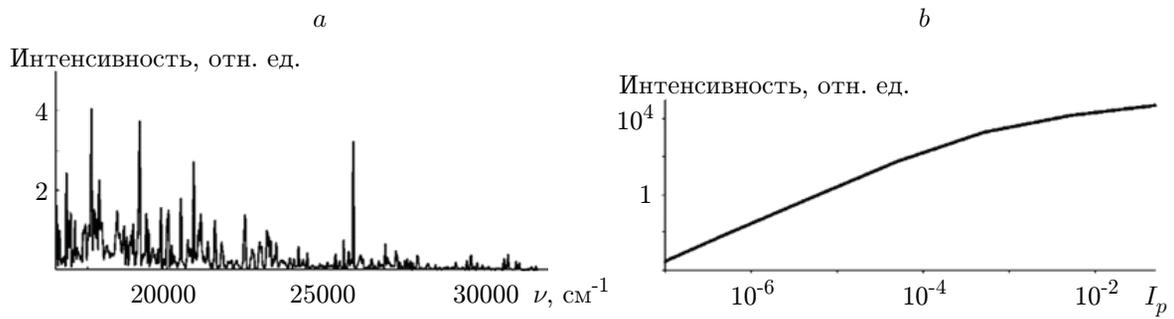


Рис. 7. Спонтанное антистоксовое излучение при двухфотонном возбуждении: спектр антистоксового излучения (а), зависимость от интенсивности возбуждения (б). Радиус частицы 10 нм, $\Gamma_1 = 5 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_2 = 20 \text{ см}^{-1}$ [15]

Схема уровней возбуждения показана на рис. 6. Спонтанное излучение выражается как сумма разрешённых переходов:

$$I_{sp} = \sum \hbar \omega_{ml} A_{ml} g_m \rho_{mm} (1 - \rho_{ll}) J(\omega_e, \omega_{ml}, \Gamma_2), \quad (21)$$

где коэффициент Эйнштейна $A_{ml} = 4\omega_{ml}^3 |d_{ml}|^2 / (3\hbar c^3 g_m)$, выраженный через матричный элемент дипольного момента и частоту перехода $m-l$, и статвес верхнего уровня. Частотный профиль $J(\omega_e, \omega_{ml}, \Gamma_2)$, определяемый константой релаксации когерентности, предполагается Лоренцевым. Решение для матрицы плотности и анализ экспериментов сделаны в [15]. Здесь мы проиллюстрируем на рис. 7 расчётный дискретный антистоксовый спектр при возбуждении 15823 см^{-1} . Таким образом, теория Раутиана, применённая к процессу антистоксова излучения, даёт возможность наблюдать дискретные спектры от металлических частиц с сотнями тысяч свободных электронов.

Заключение. Сформулируем ключевые следствия теории Раутиана:

1. Состояние энергии металлических наночастиц образуют дискретные уровни для частиц с диаметром $< 30 \text{ нм}$. Для сравнения в полупроводниковых квантовых точках дискретность проявляется для размеров диаметром $< 3 \text{ нм}$.

2. Дипольные моменты нерезонансных переходов имеют тот же порядок, что и резонансные.

3. Нерезонансные переходы отвечают за друдевскую часть диэлектрической проницаемости.

4. Резонансные переходы дают размерные эффекты в диэлектрической проницаемости.
5. Теория Раутиана даёт линейную часть диэлектрической проницаемости в точном соответствии с классической моделью Друде в отличие от других квантовых теорий.
6. Причина отличия альтернативных теорий заключается в выборе гамильтониана взаимодействия электронов с полем.
7. Кубическая нелинейная восприимчивость, рассчитанная по модели Раутиана, показывает хорошее совпадение с экспериментом.
8. Таким образом, наблюдаемая нелинейность отвечает вкладу электронов проводимости. Другие теории давали противоположный вывод.
9. Нелинейность приводит к насыщению фактора локального поля.
10. Фактор усиления гигантского комбинационного рассеяния по сравнению с комбинационным рассеянием также насыщается при больших полях.

Примечательно, что современные обзоры по нелинейным плазмонным наноконпози-там [8] указывают на важность теории Раутиана как одной из немногих теоретических работ, основанных на единой квантовой теории. Значительные достижения в последнее время появились в области нелинейной оптики плазмонных композитов и метаматериалов, такие как разработка полностью оптической коммутации и устройства модуляции [26], оптические насыщающиеся поглотители [27, 28] и технологии синхронизации лазерных мод [29]. Такие системы на основе металлических наноструктур, встроенные в диэлектрические матрицы, представляют интерес из-за своей способности локализовать электромагнитное поле на наномасштабе [30]. Тем не менее, например, фазовые переключатели в таких средах ограничены либо сильным поглощением, либо насыщением локального поля. Несмотря на эти ограничения, многочисленные исследования продемонстрировали уникальный потенциал разработки эффективной нелинейности третьего порядка на основе плазмонных наноконпози-тов, а также новые применения с использованием волноводных свойств оптических вихрей и сверхбыстрой спектроскопии [30]. Здесь перечислены области, где теория Раутиана находит своё применение [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Раутиан С. Г.** Нелинейная спектроскопия насыщения вырожденного электронного газа в сферических частицах металла // ЖЭТФ. 1997. **112**, № 3. С. 836–855.
2. **Faraday M.** The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1857. **147**, Iss. 147. P. 145–181. DOI: 10.1098/rst—1857.0011.
3. **Zsigmondy R.** Colloids and the ultramicroscope: A manual of colloid chemistry and ultramicroscopy. 1st ed. / tr. by Jerome Alexander. N. Y.: John Wiley, 1909. 245 p.
4. **Maxwell G. J. C.** Colours in metal glasses and in metallic films // The Royal Society Publishing. 1904. **203**, Iss. 359–371. P. 385–420.
5. **Mie G.** Contributions to the Optics of Turbid Media, Particularly of Colloidal Metal solutions // Annalen der Physik. 1908. **330**, Iss. 3. P. 377–445. DOI: 10.1002/andp.19083300302.
6. **Kreibig U., Vollmer M.** Optical Properties of Metal Clusters. Berlin — Heidelberg: Springer, 1995. 535 p. DOI: 10.1007/978-3-662-09109-8.
7. **Brongersma M. L.** Introductory lecture: Nanoplasmonics // Faraday Discussions. 2015. **178**, N 9. P. 9–36.
8. **Agiotis L., Meunier M.** Nonlinear Propagation of Laser Light in Plasmonic Nanocomposites // Laser Photon. Rev. 2022. **16**, Iss. 10. 2200076. DOI: 10.1002/lpor.202200076.

9. **Rautian S. G., Safonov V. P., Chubakov P. A. et al.** Surface-enhanced parametric scattering of light by silver // *JETP Lett.* 1988. **47**, N 4. P. 243–246.
10. **Rautian S. G., Safonov V. P., Chubakov P. A. et al.** Giant parametric light scattering by silver clusters // *JETP Lett.* 1988. **47**, N 4. P. 200–203.
11. **Butenko A. V., Chubakov P. A., Danilova Yu. E. et al.** Nonlinear optics of metal fractal clusters // *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters.* 1990. **17**, Iss. 4. P. 283–289.
12. **Danilova Y. E., Lepeshkin N. N., Rautian S. G., Safonov V. P.** Excitation localization and nonlinear optical processes in colloidal silver aggregates // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications.* 1997. **241**, Iss. 1–2. P. 231–235.
13. **Drachev V. P., Perminov S. V., Rautian S. G., Safonov V. P.** Giant nonlinear optical activity in an aggregated silver nanocomposite // *JETP Lett.* 1998. **68**, N 8. P. 651–656.
14. **Drachev V. P., Perminov S. V., Rautian S. G. et al.** Polarization effects in nanoaggregates of silver caused by local and nonlocal nonlinear-optical responses // *JETP Lett.* 2002. **94**, N 5. P. 901–915.
15. **Drachev V. P., Khaliullin E. N., Kim W. et al.** Quantum size effect in two-photon excited luminescence from silver nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2004. **69**, Iss. 3. 035318. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.035318.
16. **Perminov S. V., Drachev V. P., Rautian S. G.** Optics of metal nanoparticle aggregates with light induced motion // *Opt. Express.* 2007. **15**, Iss. 14. P. 8639–8648.
17. **Perminov S. V., Drachev V. P., Rautian S. G.** Optical bistability driven by the light-induced forces between metal nanoparticles // *Opt. Lett.* 2008. **33**, Iss. 24. P. 2998–3000.
18. **Nache F., Ricard D., Flytzanis C.** Optical nonlinearities of small metal particles: Surface-mediated resonance and quantum size effects // *JOSA B.* 1986. **3**, Iss. 12. P. 1647–1655.
19. **Раутиан С. Г., Смирнов Г. И., Шалагин А. М.** Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул / Отв. ред. Ю. Е. Нестерихин. Новосибирск: Наука, 1979. 310 с.
20. **Rautian S. G., Shalagin A. M.** Kinetic problems of nonlinear spectroscopy. Amsterdam — Netherlands: North-Holland, 1991. 439 p.
21. **Govyadinov A. A., Panasyuk G. Y., Schotland J. C., Markel V. A.** Theoretical and numerical investigation of the size-dependent optical effects in metal nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2011. **84**, Iss. 15. 155461.
22. **Noskov R. E., Belov P. A., Kivshar Yu. S.** Subwavelength Modulational Instability and Plasmon Oscillons in Nanoparticle Arrays // *Phys. Rev. Lett.* 2012. **108**, Iss. 9–2. 093901.
23. **Uchida K., Kaneko S., Omi S. et al.** Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass: Copper and silver particles // *JOSA B.* 1994. **11**, Iss. 7. P. 1236–1243.
24. **Drachev V. P., Buin A. K., Nakotte H., Shalaev V. M.** Size Dependent $\chi(3)$ for Conduction Electrons in Ag Nanoparticles // *Nano Lett.* 2004. **4**, Iss. 8. P. 1535–1539.
25. **Buin A. K., de Chatel P. F., Nakotte H. et al.** Saturation effect in the optical response of Ag-nanoparticle fractal aggregates // *Phys. Rev. B.* 2006. **73**, Iss. 3–15. 035438.
26. **Xie Z. T., Sha Y., Wu J. et al.** Ultrafast dynamic switching of optical response based on nonlinear hyperbolic metamaterial platform // *Opt. Express.* 2022. **30**, Iss. 21. P. 37815–37815.
27. **Drachev V. P., Kildishev A. V., Borneman J. D. et al.** Engineered nonlinear materials using gold nanoantenna array // *Sci. Rep.* 2018. **8**. 780.

-
28. **Dadhich B. K., Bhattacharya S., Ballav S. et al.** Femtosecond-Laser-Induced Saturable Absorption and Optical Limiting of Hollow Silver Nanocubes: Implications for Optical Switching and Bioimaging // ACS Appl. Nano Mater. 2020. **3**, Iss. 11. P. 11620–11629.
 29. **Pu G., Zhang L., Hu W., Yi L.** Automatic mode-locking fiber lasers: Progress and perspectives // Sci. China Inf. Sci. 2020. **63**, Iss. 6. 160404.
 30. **Litchinitser N. M.** Nonlinear optics in metamaterials // Adv. Phys.: X. 2018. **3**, Iss. 1. P. 702–719.

Поступила в редакцию 10.01.2024

После доработки 12.01.2024

Принята к публикации 12.01.2024
