

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правх рукописи

МУШИН ФЕДОР ЮРЬЕВИЧ

**ОПТИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
НАНОСТРУКТУР С ПЛАЗМОННЫМИ КОМПОНЕНТАМИ И  
КВАНТОВЫМИ ИЗЛУЧАТЕЛЯМИ**

1.3.6 – оптика

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук, доцент  
Чмерева Татьяна Михайловна

Оренбург - 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> .....	4
<b>1 Влияние плазмонных нанобъектов на фотофизические процессы в молекулах и квантовых точках</b> .....	13
1.1 Спонтанное излучение и поглощение света молекулами и квантовыми точками вблизи металлических поверхностей.....	13
1.2 Влияние наночастиц на безызлучательный перенос энергии в донорно-акцепторной паре .....	22
1.3 Нелинейный оптический отклик систем с плазмонными составляющими .....	27
1.4 Генерация света молекулами красителя в присутствии плазмонных наночастиц .....	32
1.5 Генераторы локализованных и бегущих плазмонов .....	35
<b>2 Оптические процессы с участием возбужденных молекул и квантовых точек в присутствии сферических наночастиц с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой</b> .....	41
2.1 Локализованные плазмоны в металлической сферической оболочке.....	41
2.2 Плазмон-экситонное взаимодействие в системе «наночастица – квантовая точка» .....	46
2.3 Влияние локализованных плазмонов на излучательные и безызлучательные процессы в КТ.....	52
2.4 Кинетика энергообмена между квантовой точкой и сферической наночастицей с плазмонной оболочкой.....	55
2.5 Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии в донорно-акцепторной паре молекул вблизи оболочечной наночастицы .....	58
<b>3 Влияние наночастиц золота и серебра на оптические свойства органических красителей</b> .....	65
3.1 Экспериментальное исследование люминесценции окрашенных эритрозином полимерных пленок с плазмонными наночастицами .....	65

3.2 Квантовомеханическая модель влияния плазмонных наночастиц на люминесценцию молекул красителя.....	72
3.3 Экспериментальное исследование генерационных свойств родамина 6Ж в водных растворах с плазмонными наночастицами .....	84
3.4 Теоретическая модель влияния плазмонных наночастиц на порог генерации света молекулами красителя .....	87
<b>4 Генерация второй гармоники монослоем сферических плазмонных наночастиц структуры «ядро-оболочка» .....</b>	<b>94</b>
4.1 Слоистая частица в электрическом поле плоской волны .....	94
4.2 Нелинейная поверхностная поляризация частицы.....	98
4.3. Нелинейная поляризация монослоя слоистых наночастиц .....	102
4.4 Генерируемая монослоем слоистых наночастиц вторая гармоника .....	107
<b>5 Спазер на основе слоистого цилиндра .....</b>	<b>112</b>
5.1 Поверхностные плазмон-поляритоны в металлическом цилиндре с диэлектрическим сердечником.....	112
5.2 Генератор одномерных осесимметричных поверхностных плазмон-поляритонов с трехуровневой активной средой .....	120
5.3 Расчеты динамики спазера .....	128
<b>Заключение .....</b>	<b>133</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>136</b>
<b>Благодарность .....</b>	<b>155</b>

## **Введение**

### **Актуальность**

В современных исследованиях в области оптики большое внимание уделяется структурам, содержащим плазмонные и экситонные компоненты: металлические нанобъекты различной геометрии, квантовые точки и молекулы органических красителей. Интерес к таким структурам в первую очередь обусловлен перспективой создания на их основе сверхминиатюрных оптоэлектронных устройств, которые будут востребованы в нанoeлектронике, нанооптике, биофизике, медицине и других отраслях науки и техники. Несмотря на то, что плазмоника является устоявшейся областью науки, теоретические основы которой были заложены еще в начале XX века, в настоящее время продолжается ее интенсивное развитие, поскольку корректное теоретическое описание фотофизических явлений, происходящих в наноразмерных системах с плазмонными составляющими и квантовыми излучателями, все еще представляет собой актуальную научную проблему [1].

Благодаря колебаниям электронов проводимости в металле вблизи плазмонных наночастиц образуется усиленное по сравнению с полем падающего оптического излучения электрическое поле. В ближнем поле увеличивается поглощение света молекулами и квантовыми точками, сокращается время жизни их возбужденных состояний, усиливается или ослабляется люминесценция, изменяется скорость безызлучательного переноса энергии в донорно-акцепторной паре [2-5]. Большинство теоретических и экспериментальных работ посвящено влиянию плазмонных наночастиц на оптическое поглощение и флуоресценцию органических молекул. Фосфоресценция молекул красителя в присутствии наночастиц менее изучена, несмотря на то, что усиление фосфоресценции важно для повышения чувствительности люминесцентного анализа.

Наиболее ярко взаимодействие квантовых излучателей с плазмонными наночастицами проявляется в резонансных условиях, когда частота перехода в

квантовом излучателе близка к частоте плазмонного резонанса, которая зависит от размера, формы и структуры наночастицы. В этом случае возможно возникновение режима сильной плазмон-экситонной связи, который может быть использован для приготовления запутанных состояний с целью передачи квантовой информации, а также для управления скоростью и выходом химических реакций [6]. Необходимую частоту плазмонного резонанса можно получить в двухслойных наночастицах (с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой или, наоборот, с металлическим ядром и диэлектрической оболочкой) путем варьирования в процессе синтеза размеров ядра частицы или ее оболочки. Теоретическое исследование плазмон-экситонного взаимодействия в системе «квантовый излучатель - слоистая наночастица» остается актуальной задачей для оптимизации работы устройств, конструкция которых основана на двухслойных наночастицах: спазеров и биосенсоров [7].

При взаимодействии лазерного излучения с металлическими поверхностями и нанообъектами возникает генерация оптических гармоник. Это важный с прикладной точки зрения эффект, лежащий в основе метода исследования микроструктур и границ раздела сред. В последнее время появились теоретические и экспериментальные работы, посвященные нелинейному оптическому отклику плазмонных наночастиц [8]. Однако особенности генерации второй гармоники двухслойными наночастицами изучены недостаточно.

С развитием наноэлектроники и нанофотоники одномерные плазмонные наноструктуры стали привлекать все большее внимание исследователей, поскольку такие структуры легко комбинировать с другими оптическими и электрическими компонентами оптоэлектронных устройств [9]. Плазмонные наноструктуры с цилиндрической симметрией могут служить волноводами, оптическими антеннами, резонаторами плазмонных нанолазеров и спазеров [7]. В большинстве теоретических моделей спазера рассматривается двухуровневая активная среда и сферическая наночастица-резонатор. Разработка моделей спазера с другими конфигурациями резонатора и выход за рамки двухуровневого описания активной среды является одной из основных задач квантовой нано-

плазмоники.

В данной диссертационной работе исследовались фотофизические процессы в квантовых излучателях в присутствии металлических наночастиц: излучательная и безызлучательная релаксация возбужденных квантовых точек, безызлучательный перенос энергии в донорно-акцепторной паре, флуоресценция и фосфоресценция молекул органических красителей. Изучены генерация одномерных осесимметричных поверхностных плазмонов в спазере на основе слоистого цилиндра и генерация второй оптической гармоники монослоем наночастиц. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования соответствуют современным задачам наноплазмоники.

### **Цель работы**

Выявить особенности и установить закономерности оптических и нелинейно-оптических процессов, таких как флуоресценция, фосфоресценция, вынужденное излучение, межмолекулярный безызлучательный перенос энергии, генерация одномерных осесимметричных плазмон-поляритонов и генерация второй оптической гармоники, протекающих в структурах с плазмонными компонентами и квантовыми излучателями.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Теоретически исследовать плазмон – экситонное взаимодействие в двухкомпонентной системе, состоящей из наночастицы с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой и квантовой точки. Установить зависимость скорости спонтанного излучения системы и безызлучательного переноса энергии от квантовой точки к наночастице от геометрических и электродинамических параметров системы. Описать кинетику обмена энергией между квантовой точкой и наночастицей. В трехкомпонентной структуре, состоящей из слоистой наночастицы и донорно-акцепторной пары молекул, определить условия для наиболее эффективного переноса энергии между молекулами.

2. Экспериментально исследовать влияние серебряных и золотых наночастиц на флуоресценцию и фосфоресценцию молекул эритрозина в полимерной

матрице и на вынужденное излучение молекул родамина 6G в водном растворе. Разработать математические модели данных оптических процессов, учитывающие изменение скоростей излучательных и безызлучательных электронных переходов в молекуле красителя вблизи наночастицы. Сравнить результаты расчетов по разработанным моделям с экспериментальными данными.

3. Разработать теоретическую модель, позволяющую рассчитать интенсивность второй гармоники, возникающей при отражении света от границы раздела двух прозрачных диэлектриков, вблизи которой расположен неупорядоченный монослой сферических наночастиц с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой. Изучить влияние параметров модели на спектральное положение и величину максимумов интенсивности второй гармоники.

4. Провести теоретическое исследование генерации одномерных осесимметричных поверхностных плазмон-поляритонов спазером на основе цилиндрической нанопроволоки с диэлектрическим сердечником и плазмонной оболочкой, активная среда которого содержит трехуровневые квантовые излучатели. Определить условия генерации плазмонов с большей или с меньшей частотой и с обеими частотами одновременно.

### **Научная новизна работы**

1. Теоретически исследовано плазмон-экситонное взаимодействие в объединенной системе, состоящей из квантовой точки и наночастицы с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой. Выявлены условия, при которых плазмон-экситонное взаимодействие является слабым ( $\sim 10$  мэВ) и промежуточным ( $\sim 100$  мэВ).

2. Экспериментально установлено, что наличие плазмонных наночастиц в окрашенной эритрозином пленке поливинилового спирта приводит к увеличению поглощения света молекулами и сокращению времени жизни флуоресценции. Обнаружено, что по мере роста концентрации наночастиц сначала наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, которое после достижения максимума сменяется уменьшением. Разработана теоретическая модель

для расчета интенсивности флуоресценции и фосфоресценции молекулы красителя в присутствии плазмонной наночастицы. Получено качественное согласие результатов расчетов с экспериментальными данными.

3. Предложена математическая модель, позволяющая рассчитать интенсивность второй гармоники при отражении света от монослоя сферических двухслойных наночастиц, расположенного вблизи границы раздела двух оптически прозрачных сред. Выявлена зависимость спектрального положения максимумов интенсивности второй гармоники от геометрических и электродинамических параметров системы.

4. Рассмотрена возможность генерации одномерных осесимметричных поверхностных плазмон-поляритонов в нанопроволоке круглого сечения с диэлектрическим сердечником и серебряной оболочкой. Впервые предложена теоретическая модель спазера на основе слоистой нанопроволоки с трехуровневой активной средой.

### **Практическая значимость работы**

1. Результаты расчетов скорости безызлучательного переноса энергии от квантовой точки к оболочечной плазмонной наночастице и скорости спонтанного излучения квантовой точки вблизи наночастицы, а также временного поведения населенностей плазмонного и экситонного состояний могут быть использованы при анализе работы фотоэлектронных устройств, содержащих квантовые точки и плазмонные наночастицы. При разработке оптоэлектронных устройств, принцип работы которых базируется на плазмон-ускоренном переносе энергии между компонентами функциональной наносистемы, могут оказаться полезными результаты исследования безызлучательного переноса энергии в донорно-акцепторной паре молекул, расположенных вблизи оболочечной наночастицы.

2. Результаты проведенного в работе исследования влияния плазмонных наночастиц на люминесценцию и вынужденное излучение органических молекул важны с прикладной точки зрения, поскольку усиление излучательных и минимизация безызлучательных процессов является одним из основных усло-

вий создания оптических наноустройств. Кроме того, усиление флуоресценции молекул вблизи плазмонных наночастиц является одним из способов повышения чувствительности люминесцентного анализа.

3. Результаты теоретического исследования генерации излучения удвоенной частоты монослоем плазмонных наночастиц, расположенным на плоской границе двух оптически прозрачных сред, могут быть востребованы при разработке новых источников электромагнитного излучения, включающих в свою структуру ансамбли двухслойных плазмонных наночастиц.

4. Результаты расчетов динамики спазера с трехуровневой усиливающей средой, генерирующего низкочастотные осесимметричные плазмон-поляритоны в полой серебряной наночастице нанометрового радиуса, могут быть полезными при разработке спазеров на основе цилиндрических нанопроволок.

### **Методология и методы исследования**

В значительной степени методология исследований включала в себя разработку и численную реализацию теоретических моделей изучаемых оптических процессов. При построении моделей использовались квантовомеханическая теория возмущений, формализмы матрицы плотности и вторичного квантования. При изучении оптического отклика органических молекул в присутствии плазмонных наночастиц методология исследования носила комплексный характер, объединяя теоретические и экспериментальные исследования. В экспериментах использовались люминесцентная спектроскопия, абсорбционная спектроскопия и время-разрешенная флуориметрия.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Скорости радиационных и безызлучательных переходов в квантовых точках, расположенных вблизи плазмонной слоистой наночастицы, зависят от радиуса диэлектрического ядра частицы. При радиальной ориентации дипольного момента электронного перехода в квантовой точке, находящейся в режиме слабого конфайнмента, оптимальных значениях ее радиуса и расстояния от по-

верхности слоистой наночастицы реализуется промежуточное ( $\sim 100$  мэВ) плазмон-экситонное взаимодействие. Это приводит к затухающим колебаниям в кинетике обмена энергией электронного возбуждения между квантовой точкой и наночастицей.

2. Механизм влияния плазмонных наночастиц на фосфоресценцию (переход  $T_1 \rightarrow S_0$ ) молекул красителя такой же, как на флуоресценцию (переход  $S_1 \rightarrow S_0$ ), поскольку к триплетному состоянию  $T_1$  молекулы из-за спин-орбитального взаимодействия подмешивается синглетное состояние  $S_1$ . В диапазоне расстояний 4-8 нм между молекулой и поверхностью серебряной наночастицы, где скорость спонтанного излучения молекулы и скорость безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от молекулы к наночастице являются величинами одного порядка, наблюдается наибольшее усиление люминесценции.

3. Монослой плазмонных сферических наночастиц со структурой «ядро-оболочка», расположенный вблизи границы раздела двух оптически прозрачных сред, является источником отраженной волны удвоенной частоты. Спектральные положения и величины максимумов интенсивности отраженной второй гармоники зависят от размера диэлектрического ядра частицы и электродинамических характеристик ядра частицы, ее оболочки и окружающей среды.

4. Спазер на основе слоистой нанопроволоки круглого сечения с трехуровневой усиливающей средой генерирует одномерные осесимметричные поверхностные плазмон-поляритоны с двумя различными частотами, равными частотам переходов между возбужденными и основным состояниями в трехуровневой системе. Основными параметрами трехуровневой системы и нанопроволоки, влияющими на характеристики спазера, являются скорость перехода между возбужденными состояниями трехуровневой системы и радиус диэлектрического сердечника нанопроволоки.

### **Апробация работы и публикации**

Результаты работы докладывались на X (2021), XI (2022), XII (2023), XIII

(2024) Международной конференции по фотонике и информационной оптике, НИЯУ МИФИ, г. Москва; Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Теория и практика инновационных исследований в области естественных наук», ОГУ, г. Оренбург, (2022); Всероссийской научно-методической конференции (с международным участием) «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры», ОГУ, г. Оренбург (2022, 2023, 2024, 2025); Международной научной конференции «Химическая физика молекул и полифункциональных материалов», ОГУ, г. Оренбург, (2020, 2022, 2024); Всероссийской научной конференции с международным участием «Невская фотоника-2023», Университет ИТМО, Санкт-Петербург, (2023); XXVIII (2021), XXIX (2022), XXX (2023), XXXI (2024), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», МГУ, г. Москва.

Всего по теме диссертационного исследования опубликовано 26 работ.

#### **Участие в научных проектах**

Грант Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2024-550

#### **Достоверность результатов**

Достоверность результатов проведенных экспериментальных исследований обеспечивается использованием стандартных апробированных методик, компьютерной обработкой полученных данных, воспроизводимостью результатов измерений. Теоретические результаты получены с использованием проверенных методов и согласуются с результатами других авторов.

#### **Личный вклад**

Оригинальные результаты, представленные в работе, получены либо автором лично, либо при его непосредственном участии. Разработка математических моделей проводилась совместно с научным руководителем. Автор само-

стоятельно выполнял все численные расчеты в рамках разработанных математических моделей и анализировал поведение моделей в зависимости от параметров. Он также лично проводил экспериментальные исследования по влиянию плазмонных наночастиц на оптический отклик молекул красителя. Автор принимал активное участие в обсуждении и интерпретации полученных результатов.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация включает введение, 5 глав, заключение, список литературы, благодарность. Общий объем составляет 155 страниц, включая 75 рисунков, 4 таблицы и список литературы из 150 наименований.

# **1 Влияние плазмонных нанобъектов на фотофизические процессы в молекулах и квантовых точках**

## **1.1 Спонтанное излучение и поглощение света молекулами и квантовыми точками вблизи металлических поверхностей**

Исследования флуоресценции молекулы или квантовой точки (КТ) вблизи плазмонной наночастицы (НЧ) открывают широкие возможности практического применения наблюдаемых эффектов в спектроскопии, фотонике, биосенсорике и для улучшения разрешающей способности флуоресцентной микроскопии. Колебания электронов проводимости в металлических НЧ приводят к усилению электрического поля вблизи НЧ по сравнению с полем падающего света. Этим объясняются уникальные оптические свойства плазмонных наночастиц. В ближнем поле НЧ меняются спектральные характеристики органических молекул и квантовых точек, например, наблюдается усиление или ослабление люминесценции.

Проблеме теоретического описания влияния плазмонных НЧ на спонтанное излучение атомов и молекул посвящены работы [3,10-12]. Так в работе [10] были получены относительно простые выражения для изменения ширины линии и скорости спонтанного излучения атома, расположенного вблизи нанотел различной формы: наносферы, кругового цилиндра, наноотверстия. В [11] получены явные аналитические выражения для скоростей электрических (E1) и магнитных (M1) дипольных переходов в атоме, расположенном вблизи сферической границы раздела, для различных ориентаций электрических и магнитных дипольных моментов. Когда молекула расположена близко к поверхности металла, сигнал флуоресценции гасится за счет передачи энергии возбуждения молекулы металлу. В работе [12] разработана микроскопическая модель флуоресценции квантового излучателя вблизи небольшой металлической наночастицы. Показано, что при расположении излучателя вблизи НЧ из-за нелокаль-

ных и квантово-размерных эффектов дистанционная зависимость скорости передачи энергии от излучателя к НЧ слабее, чем в случае расположения излучателя вблизи плоской металлической поверхности. В [3] представлен систематический теоретический анализ общего усиления/подавления люминесценции флуорофоров вблизи сферических наночастиц серебра. Подход учитывает локальное усиление интенсивности, изменение излучательной и безызлучательной скорости перехода в молекуле флуорофора, поляризацию света, положение молекулы и ориентацию ее дипольного момента. Максимальное усиление флуоресценции, превышающее 50 раз, прогнозируется для диаметра наночастиц 50 нм, оптимальная длина волны возбуждения составляет 370 нм, как видно из рисунка 1.1. Также в работе [3] приведены результаты экспериментов с меченым изотиоцианатом флуоресцеина бычьим сывороточным альбумином (FITC-BSA), которые подтвердили теоретические предсказания. Усиление флуоресценции FITC-BSA вблизи наночастиц серебра демонстрирует рисунок 1.2.

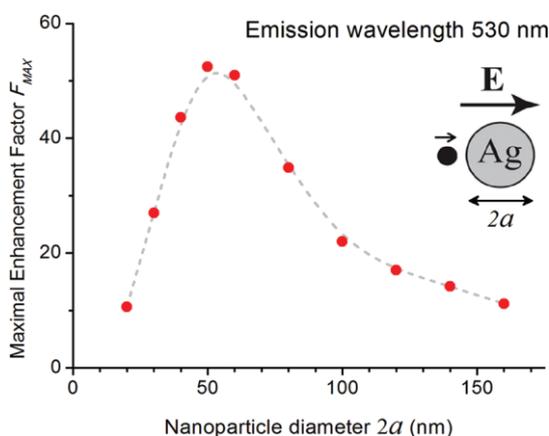


Рисунок 1.1 - Максимальные значения коэффициента усиления люминесценции  $F_{MAX}$  в зависимости от диаметра наночастицы серебра [3]

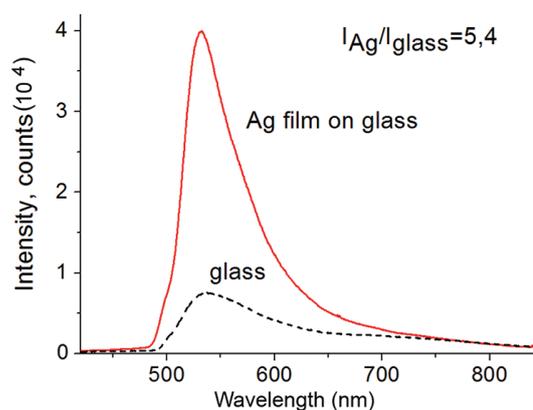


Рисунок 1.2 - Спектр люминесценции FITC-BSA на образце, содержащем три слоя полиэлектролита, на подложке из чистого стекла (пунктирная линия) и на стеклянной подложке, покрытой серебром (сплошная линия) [3]

Изучение эффектов резонансного взаимодействия экситона в полупроводниковой квантовой яме и локализованных плазмонов в сферической металлической наночастице [13] показало, что если уровень энергии экситона расположен ниже энергии плазмона, то экситон-плазмонное взаимодействие может привести к локализации экситона как целого в окрестности наночастицы. В ре-

зонансных условиях происходит увеличение силы осциллятора локализованного экситонного перехода на несколько порядков. Авторами работы [14] разработана теория, позволяющая моделировать взаимодействие молекул с локализованными поверхностными плазмонами в металлических наночастицах. Каждая молекула представлялась точечным диполем, расположенным на сфере небольшого радиуса. Влияние молекул на поверхностные плазмонные резонансы описывалось через частотно-зависимую фоновую диэлектрическую проницаемость.

В работе [15] представлены экспериментальное и теоретическое исследование скорости флуоресценции одиночной молекулы в зависимости от ее расстояния до наночастицы золота, облученной лазером. Авторы впервые экспериментально показали, что с уменьшением расстояния между молекулой и наночастицей усиление флуоресценции сменяется ее подавлением. Усиление или подавление флуоресценции обусловлено конкуренцией следующих эффектов: изменением вблизи наночастицы скоростей возбуждения и спонтанного излучения молекулы, а также наличием безызлучательной передачи энергии возбуждения от молекулы к наночастице.

В [16] обнаружено усиление флуоресценции (рисунок 1.3) и комбинационного рассеяния света в молекулах цианиновых красителей, нанесенных на композитную структуру на основе наночастиц серебра и тонкой защитной пленки кремния (AgNPs/Si). В [17] показано, что на интенсивность флуоресценции гибрида квантовая точка-Au могут влиять количество Au и значение pH гибридного раствора.

Явление усиления флуоресценции можно максимизировать при оптимальном значении pH 8,5.

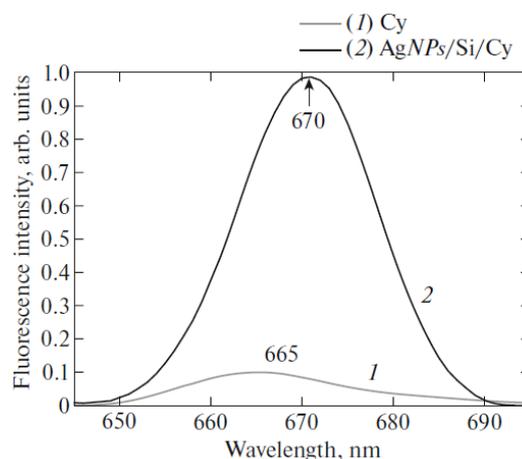


Рисунок 1.3 - Нормированные спектры флуоресценции тонкой пленки цианинового красителя (1) и тонкой пленки цианинового красителя на поверхности серебра с кремнием (2). Длина волны возбуждения составляет 590 нм. [16]

Результаты исследования влияния локализованного поверхностного плазмонного резонанса наночастиц золота и серебра на излучательную способность органических красителей 2-4-Диметиламиностирил-1-метилпиридиниума и Родамина В в полимерной матрице на основе акрилатов, сформированной на поверхности островковых металлических пленок с помощью метода УФ литографии, приведены в работе [18]. Показано, что наличие плазмонного резонанса значительно усиливает как оптическое поглощение, так и интенсивность флуоресценции органических красителей в полимерной матрице. Авторами работы [19] исследована флуоресценция субмонослойных молекул родамина 6G вблизи наночастиц золота. Расстояние от молекул до наночастиц регулировалось толщиной прослойки от 1,5 до 21 нм из полиметилметакрилата (ПММА). Было обнаружено, что интенсивность излучения молекул родамина 6G на длине волны 562 нм увеличивается при наличии прослойки по сравнению со случаем ее отсутствия, а затем снижается по мере увеличения толщины ПММА. В работе [20] выполнено экспериментальное и теоретическое исследование усиления плазмонного поглощения пленки, содержащей родамин 6G, которая тоньше, чем длина ее поглощения, с использованием периодического массива нанопилиндров. Результаты экспериментов показывают, что спектрально интегрированная интенсивность флуоресценции увеличивается до 3,78 раз.

Фотолюминесценцию можно усилить и настроить с помощью поверхностных плазмонов. Традиционные методы создания перестраиваемых флуорофоров либо малоэффективны, либо сложны и плохо управляемы. Авторы работы [21] предлагают оптическую настройку и улучшение флуоресценции путем модификации плазмонных мод. Для этого использованы наночастицы золота на зеркале в качестве плазмонного резонатора, а чувствительные полимеры - в качестве прокладок и эмиттеров в нанозазорах. Показана возможность оптической настройки плазмонных резонансов с помощью лазерного облучения, которое модифицирует нанозазоры. Таким образом, пики флуоресценции полимеров смещаются соответственно плазмонным резонансам. Такая плазмонная селекция флуоресценции методом оптической настройки, по мнению авторов,

открывает новые возможности для фотонных устройств с приложениями мультиплексного зондирования и полноцветных дисплеев.

В обзоре [22] представлены текущие разработки в области дизайна металлических наноструктур для эффективного усиления флуоресцентного сигнала с использованием распространяющихся и локализованных поверхностных плазмонов, а также обобщаются текущие реализации биосенсоров для обнаружения следовых количеств биомаркеров, токсинов и патогенов, которые имеют отношение к медицинской диагностике и контролю пищевых продуктов.

В зависимости от интенсивности взаимодействия между квантовыми излучателями и плазмонами выделяют слабую связь или эффект Парселла, промежуточную связь или интерференцию Фано и сильную связь или расщепление Раби [23]. Эффект Парселла заключается в изменении скорости спонтанного излучения эмиттера вблизи наночастицы по сравнению со скоростью излучения в свободном пространстве. Интерференция Фано приводит к асимметричной форме спектров поглощения и люминесценции, а также к появлению дополнительного пика в этих спектрах [24]. Расщепление Раби также приводит к двухпиковым спектрам поглощения, рассеяния и люминесценции [23]. Изучению режимов промежуточной и сильной связи полупроводниковой квантовой точки (КТ) с металлической НЧ посвящены работы [23-25]. В работе [24] теоретически показано, что на интенсивность взаимодействия КТ с НЧ влияют их размеры. В работе [23] в системе, состоящей из КТ в зазоре между золотой НЧ и серебряной пленкой, экспериментально продемонстрирована возможность реализации всех трех типов плазмон-экситонной связи. Динамика обмена энергией между КТ и НЧ теоретически исследовалась в работе [25].

В работе [26] исследовалась кинетика обмена энергией между плазмонной и экситонной подсистемами в слоистой структуре, состоящей из монослоя J-агрегатов, расположенного над плоской металлической поверхностью. Авторами показано, что временная зависимость передачи энергии между компонентами системы «металл–диэлектрик–молекулярный слой» имеет характер затухающих колебаний, которые зависят от подготовленного начального состояния,

ряда релаксационных параметров, частоты Раби и отстройки от резонанса.

Наряду с исследованием оптических свойств однородных металлических НЧ активно изучаются НЧ со структурой «ядро-оболочка». Влияние формы и покрытия НЧ золота на эффективность безызлучательного переноса энергии от молекул родамина 6G к наночастицам впервые было исследовано в [27]. Особенности влияния монодисперсных НЧ Ag/SiO<sub>2</sub> типа ядро-оболочка (рисунок 1.4а) с диаметром ядра 17 нм и толщиной диэлектрической оболочки в пределах 0–40 нм на фотолюминесценцию КТ CdSe/ZnS, исследованы в работе [28]. Рисунок 1.4б демонстрирует немонотонную зависимость интенсивности люминесценции КТ от толщины диэлектрической оболочки НЧ: с ростом толщины интенсивность сначала увеличивается, а затем убывает.

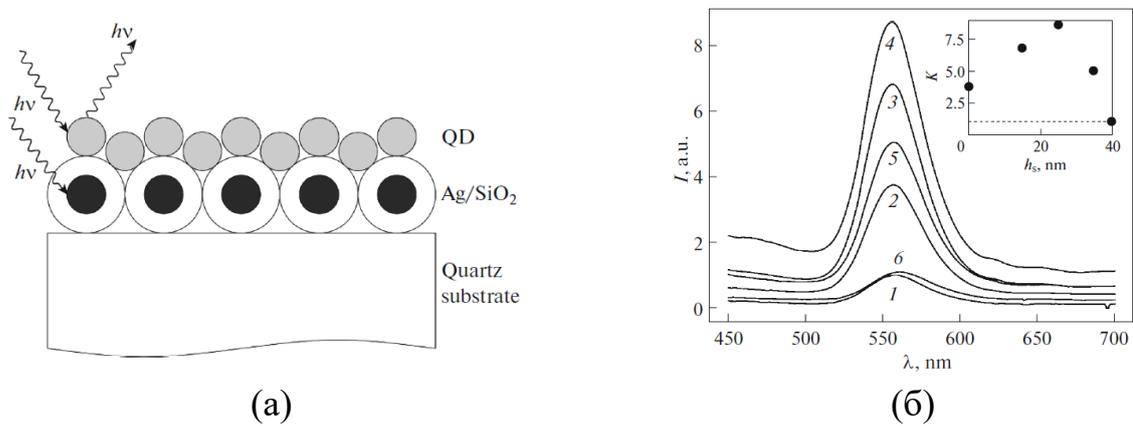


Рисунок 1.4 - Принципиальная схема структуры, использованной для изучения плазмонного усиления люминесценции КТ вблизи слоя металлических НЧ (а). Спектры ФЛ КТ CdSe/ZnS (1) в отсутствие плазмонных частиц и (2–6) вблизи плазмонных частиц с толщиной оболочки  $h_s =$  (2) 0, (3) 15, (4) 25, (5) 35 и (6) 40 нм (б). На вставке (б) показан график зависимости коэффициента К усиления интенсивности люминесценции от толщины оболочки [28]

Синтез и фотофизическое исследование нового типа НЧ в форме стержней с золотым ядром и полистироловой (ПС) оболочкой, полученных методом эмульсионной полимеризации при нейтральном рН, представлен в [29]. Толщиной оболочки ПС можно управлять, варьируя условия синтеза. Наблюдалось снижение интенсивности флуоресценции и времени жизни родамина 800, что указывает на передачу энергии от родамина к золотым наностержням. Авторы [30] сообщают о разработке гибридных НЧ с золотым ядром и кремнеземной оболочкой точной толщины (от 7 до 13 нм), на поверхности которой адсорби-

рован перилендиимидный краситель. Такая система позволяет эффективно избежать тушения флуоресценции и демонстрирует увеличение эмиссии в 5-30 раз без изменения времени затухания флуоресценции красителя.

С целью создания плазмонного солнечного элемента с усиленным фото-током авторами [31] исследуется возможность внедрения плазмонных нанооболочек в ультратонкий микрокристаллический кремниевый солнечный элемент. Авторами предложена концептуальная схема солнечного элемента и проведен анализ эффективности поглощения в зависимости от полярного угла/длины волны.

Внедрение усиливающей среды в оболочку металлической НЧ приводит к существенному увеличению эффективности оптических процессов. В работе [32] экспериментально продемонстрировано, что включение молекул красителя в оболочку золотой НЧ приводит к усилению рэлеевского рассеяния раствора оболочечных НЧ и увеличению пропускания. Авторами работы [33] предложен и теоретически исследован новый биомолекулярный датчик, состоящий из золотой сферической нанооболочки и кварцевого ядра с усилением. Расчеты показали, что эффективность рассеяния света и добротность плазмонного резонанса могут быть значительно улучшены путем введения надлежащего коэффициента усиления.

Влияние магнитного поля на спонтанное излучение эмиттеров экспериментально и теоретически исследовалось в работах [34-36]. В работе [34] обнаружено и исследовано влияние магнитного поля на экситонное излучение пленок ZnO, образованных хаотично упакованными наностержнями и покрытых НЧ Ag, при комнатной температуре. На некоторых участках пленок, подвергнутых воздействию магнитного поля  $\sim 1$  Тл, наблюдалось слабо зависящее от уровня возбуждения усиление интенсивности экситонного излучения на несколько процентов. В то же время на некоторых других участках тех же пленок эффект был незначительным или отсутствовал. В [35, 36] на основе специально созданной теоретической модели рассчитаны спектры люминесценции и скорости безызлучательного переноса энергии от экситонно-активированной КТ к

слоистой НЧ во внешнем магнитном поле. Показано, что намагничивание электронной плазмы металлической части нанокompозита во внешнем магнитном поле приводит к расщеплению полос плазмонного резонанса.

Усиление флуоресценции молекул в присутствии плазмонных НЧ может быть использовано для повышения разрешающей способности ближнепольного оптического микроскопа. Например, в работе [37] показано, что модифицированную золотую плазмонную наноантенну в виде галстука-бабочки можно успешно использовать в сочетании с флуоресцентной микроскопией полного внутреннего отражения.

Большинство теоретических и экспериментальных работ посвящено изучению влияния плазмонных НЧ на флуоресценцию органических молекул. Работ, в которых рассматривается влияние НЧ на фосфоресценцию, гораздо меньше. В одной из первых работ [38], посвященных влиянию плазмонных НЧ на фосфоресценцию, было обнаружено двукратное увеличение квантового выхода фосфоресценции после добавления агрегированных золотых НЧ в полимерную пленку, содержащую 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphine platinum(II). В пленках, легированных неагрегированными частицами, наблюдалось гашение фосфоресценции.

В [39] показано, что водные растворы, содержащие НЧ золота, вызывают значительное увеличение выхода триплетов метиленового синего, полученных при лазерном возбуждении с длиной волны 650 нм, в результате взаимодействий полей поверхностных плазмонов, которые можно описать как эффекты антенны передатчика-приемника. Авторы работы [40] использовали полимер PDDA для сборки золотых НЧ в агрегаты. С помощью спектроскопии поглощения в УФ-видимом диапазоне контролировалось триплетное состояние бенгальского розового. Авторы обнаружили увеличение интенсивности фосфоресценции до 10 раз. Усиление фосфоресценции красителя вблизи агрегатов НЧ чувствительно к концентрации полимера и размеру НЧ. Усиление фосфоресценции 2,5-дигексилокси-4-бромбензальдегида (Br6A) – безметаллового орга-

нического люминофора, благодаря возбуждению поверхностного плазмона в наночастицах серебра обнаружено в работе [41]. Усиление эмиссии и уменьшение времени жизни наблюдалось во флуоресценции и фосфоресценции, что позволяет предположить, что механизм усиления фосфоресценции молекул вблизи наночастиц аналогичен механизму усиления флуоресценции.

В работе [4] экспериментально изучена дистанционная зависимость кинетики возбужденных синглетных и триплетных состояний молекул эозина. Слоистые пленки красителя были приготовлены по технологии Ленгмюра-Блоджетт на поверхности островковых пленок серебра (рисунок 1.5). Плазмонный эффект проявляется в увеличении интенсивности и уменьшении времени жизни флуоресценции, замедленной флуоресценции и фосфоресценции пленок красителей с НЧ металлов. Рисунок 1.6 демонстрирует, что оптимальное расстояние между слоем красителя и пленкой серебра, на котором достигается максимальное усиление всех типов люминесценции, равно 6-8 нм и примерно совпадает с фёрстеровским радиусом безызлучательного индуктивно-резонансного процесса.

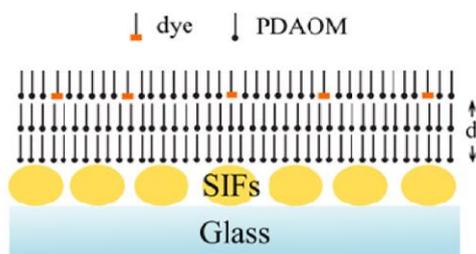


Рисунок 1.5 - Пленки амфифильного полимера (N,N-диаллил-ноктадециламин-альт-малеиновая кислота) (PDAOM) последовательно нанесенные на чистое стекло и стекло с SiFs методом Ленгмюра-Блоджетт [4]

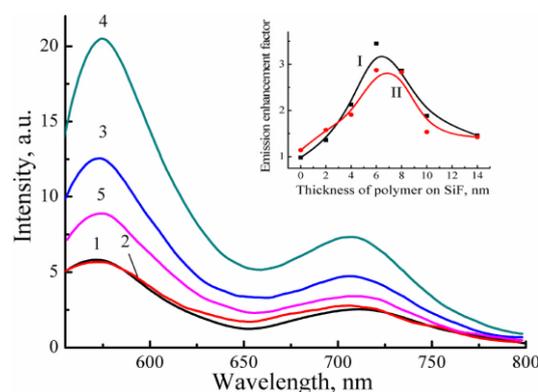


Рисунок 1.6 - Люминесценция эозин децилового эфира на стекле (1) и SiFs (2-5), нанесенных на пленки с различной толщиной полимера PDAOM: 2-0 нм, 3-4 нм, 4-6 нм и 5-14 нм. На вставке показана зависимость усиления интенсивности флуоресценции (I) и фосфоресценции (II) от расстояния [4]

## 1.2 Влияние наночастиц на безызлучательный перенос энергии в донорно-акцепторной паре

Впервые на изменение скорости фёрстеровского переноса энергии (FRET) в присутствии нанокристаллов было указано в работе [42]. В рамках классической теории переноса энергии Фёрстера-Декстера и приближении диполь-дипольного взаимодействия молекул, было обнаружено, что скорость передачи энергии в донорно-акцепторной паре может быть увеличена на несколько порядков. А именно, когда частоты молекулярных переходов донора и акцептора лежат вблизи собственной частоты нанокристалла, происходит увеличение излучения молекулы акцептора. Увеличение FRET происходит за счет эффекта плазмонного усиления электрических полей внутри наноразмерной структуры. В то же время отмечается [42], что нанокристаллы металлов приводят к увеличению потерь энергии в процессе FRET. Из-за сильной диссипации энергии в металле экспериментальное наблюдение FRET в присутствии плазмонных нанообъектов требует особых условий.

Авторами работы [43] развита теория безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между КТ

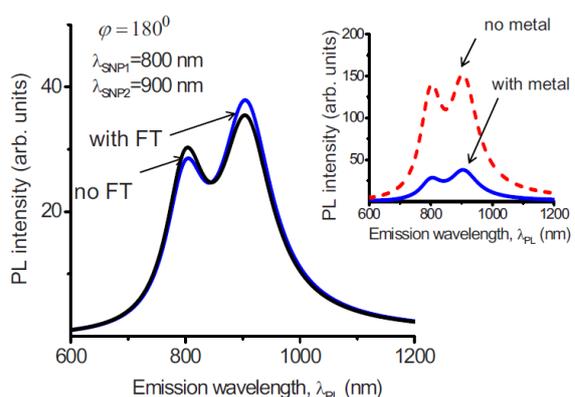


Рисунок 1.7 - Сравнение люминесценции пары полупроводниковых КТ в присутствии золотых НЧ [43]

и электронного возбуждения между КТ в присутствии плазмонной сферической НЧ. Расчеты, выполненные авторами, показывают, что в случае FRET на металлическую НЧ, увеличивается интенсивность свечения в полосе акцептора, как видно из рисунка 1.7. Однако при этом снижается интенсивность люминесценции комплекса «донор-акцептор-золотая НЧ», что иллюстрирует вставка на рисунке 1.7.

В работе [44] развита теория FRET между молекулами вблизи металлической наноструктуры. Авторы показывают, что в широком диапазоне парамет-

ров, в том числе в ближнем поле, в FRET преобладает плазмонно-усиленный радиационный канал переноса, а не прямой безызлучательный механизм переноса. Численные расчеты, выполненные для молекул вблизи НЧ Ag, показывают, что скорость переноса очень чувствительна к взаимному положению молекул.

Теория FRET взаимодействия между парой двухуровневых молекул донора и акцептора, дипольные моменты перехода которых радиально направлены по отношению к НЧ, представлена в работе [45]. Авторами исследованы наносистемы, представленные мономером наносферы, мономером наноболочки и парными наносферами (димерами). Расчеты, приведенные в работе, показывают, что и мономер наноболочки, и димеры усиливают диполь-дипольное взаимодействие, однако конфигурация димеров наиболее благоприятна из-за возможности настройки спектральных характеристик и более выраженного FRET эффекта.

В теоретическом исследовании [46] рассматривается резонансный перенос энергии между молекулами донора – 7-метоксикумарин-4-уксусная кислота и акцептора – кумарин 6, расположенными диаметрально противоположно по отношению к металлической НЧ. Отмечается, что и при радиальной, и при касательной ориентации дипольных моментов перехода молекул скорость FRET возрастает, однако наиболее выраженный эффект наблюдается для радиальной ориентации.

В работах [47-49] изучался процесс усиления FRET в присутствии слоистых НЧ. В [47] получены выражения для дипольной поляризуемости НЧ с учетом и без учета вырождения электронного газа проводящих компонентов. Установлено существенное влияние многослойных НЧ на кинетику распада возбужденных синглетных состояний донорных молекул. В [48] показано, что плазмонные моды порядка выше дипольных играют решающую роль в переносе энергии от донора к акцептору вблизи слоистой НЧ. Модель FRET на сферической НЧ ядро-оболочка представлена в [49].

В работе [50] показано, что вариация геометрических и электродинамических параметров НЧ со структурой ядро-оболочка позволяет управлять скоростью FRET.

В [51] показано, что плазмонные НЧ существенно усиливают FRET только тогда, когда молекулы донора и акцептора находятся далеко друг от друга. Когда обе молекулы расположены близко ( $\sim 1$  нм), вклад плазмонного канала во FRET становится малым. Авторами продемонстрировано, что если в ядро НЧ добавить оптическое усиление (КТ или молекулы красителя), то эффективность безызлучательного переноса энергии между донором и акцептором увеличивается на несколько порядков, по сравнению со случаем неактивного диэлектрического ядра (рисунок 1.8).

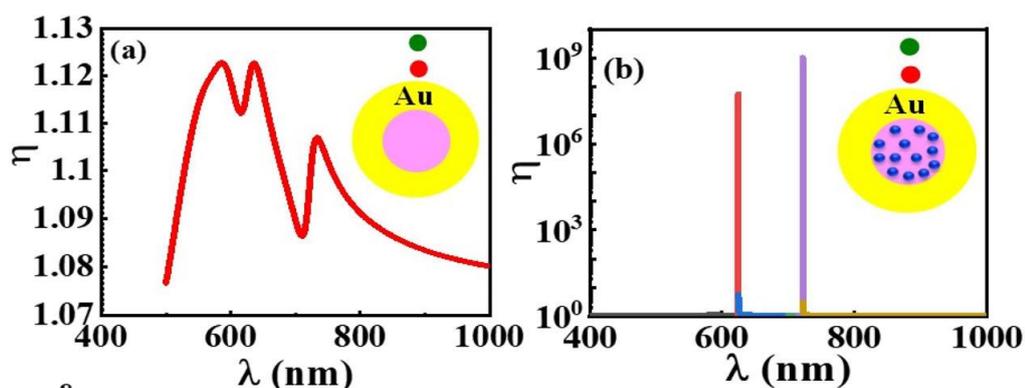


Рисунок 1.8 - Спектральная зависимость коэффициента эффективности переноса в присутствии золотых НЧ ( $\eta$ ) для случая расположения молекул акцептора-донора на оси z (a) и случая-добавления оптического усиления в ядро НЧ (б) [51]

Экспериментально увеличение скорости FRET наблюдалось в работах [5, 52-56].

Некоторые особенности донорно-акцепторного переноса энергии в присутствии металлической нанопленки экспериментально продемонстрированы в [52]. Впервые обнаружен вклад в скорость безызлучательного переноса энергии в донорно-акцепторной паре поверхностного плазмон-поляритона (поверхностной плазмон-связанной эмиссии SPCE). Установлено, что наличие плазмонов существенно ускоряет перенос энергии, о чем свидетельствуют результаты затухания интенсивности флуоресценции.

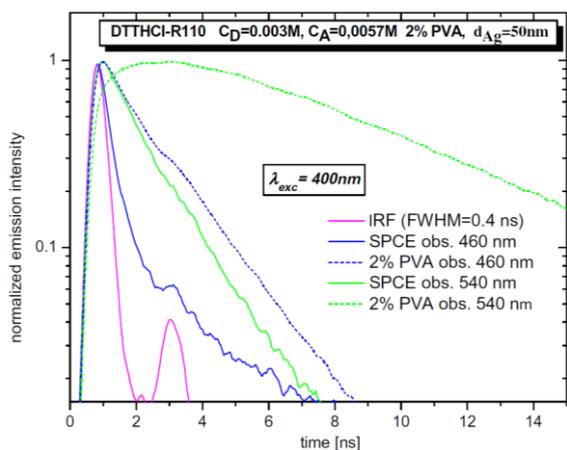


Рисунок 1.9 - Сравнение интенсивности флуоресценции донора и акцептора в присутствии и в отсутствие SPCE [52]

в присутствии и в отсутствие SPCE соответственно; зеленая сплошная и пунктирная линии отвечают затуханию флуоресценции акцептора в присутствии и в отсутствие SPCE соответственно.

В работе [5] экспериментально продемонстрировано увеличение скорости FRET в присутствии плазмонной НЧ. Чтобы молекулы донора, акцептора и НЧ находились в непосредственной близости друг от друга, они размещались в обратной мицелле. Авторами показано, что эффективность переноса энергии от донора (акридиновый оранжевый) к акцептору (бенгальский розовый) в присутствии серебряной НЧ растет, по сравнению с образцами, не содержащими НЧ металла, как следует из рисунка 1.10.

Экспериментально повышение эффективности межмолекулярной передачи энергии наблюдалось, когда молекулы и НЧ золота прикреплялись к противоположным поверхностям ДНК-оригами [53]. Авторами сделан вывод, что ДНК-оригами является универсальной платформой для изучения взаимодействий между молекулами и плазмонными НЧ в целом и усиления FRET в част-

В частности, в присутствии металла время нарастания интенсивности флуоресценции акцептора при возбуждении донора сокращается в несколько раз, как показано на рисунке 1.9. На этом рисунке розовая сплошная линия соответствует инструментальной функции отклика IRF. Синяя сплошная и пунктирная линии отвечают затуханию флуоресценции донора

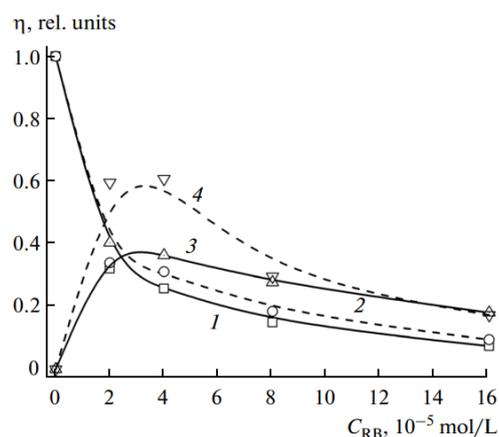


Рисунок 1.10 - Квантовый выход флуоресценции отдельных компонентов бинарной донорно-акцепторной пары в растворе обратных мицел с НЧ и без них: 1 – донор без НЧ, 2 – донор с НЧ, 3 – акцептор без НЧ, 4 – акцептор с НЧ [5]

ности.

Влияние НЧ углерода (фуллеренов, нанотрубок) и металлов (Ni, Co, Cu, Ag) на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами органических красителей (акрилового оранжевого в качестве донора и нильского синего в качестве акцептора) в спиртовых растворах поливинилбутирала обнаружено в работе [54].

Из рисунка 1.11 видно, что с увеличением концентрации НЧ интенсивность люминесценции донора снижается, а акцептора растет.

Фотолюминесценция (ФЛ) гибридной структуры, состоящей из нанопровода из светоизлучающего материала, с внедренными в него золотыми НЧ, и КТ CdSe/ZnS экспериментально исследована в работе [55]. Для

нанопровода с золотыми НЧ интенсивность ФЛ уменьшилась по сравнению с нанопроводом без НЧ из-за эффекта тушения люминесценции золотыми НЧ. Интенсивность ФЛ резко возросла, когда КТ были прикреплены к поверхности нанопровода с НЧ. Усиление ФЛ в гибридной структуре возникло из-за FRET между КТ и нанопроводом, которому способствовала связь локализованных плазмонов НЧ с КТ. Кроме того, авторами отмечается, что скорость переноса энергии между КТ и нанопроводом увеличилась в присутствии золотых НЧ. По мнению авторов [55] эти наблюдения подтверждают идею о FRET-эффекте с плазмонной поддержкой в гибридных наносистемах.

Проблеме повышения качества изображения, создаваемого сканирующим ближнепольным оптическим микроскопом с модулем FRET, посвящена работа [56]. Авторами рассматриваются плазмонно-резонансные антенны – специально сформированные металлические наноструктуры, с помощью которых возможно добиться улучшения разрешения ближнепольного оптического микро-

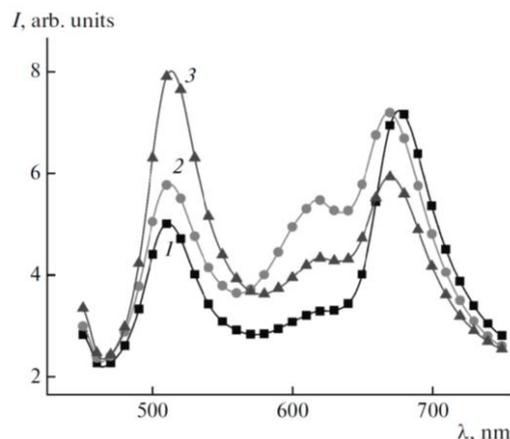


Рисунок 1.11 - Спектры люминесценции этанольных растворов акрилового оранжевого и нильского синего с добавлением поливинилбутирала концентрацией 10% и многокомпонентной смеси НЧ и двустенных углеродных нанотрубок (концентрации 100 (1), 50 (2) и 25 (3) %) [54]

скопа за счет эффекта FRET и повысить качество изображений нанообъектов благодаря сигналам повышенной интенсивности, получаемым с помощью плазмонного резонанса в антеннах. В [56] приведены результаты теоретических исследований межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения вблизи металлических поверхностей: плоской, цилиндрической и сферической.

### **1.3 Нелинейный оптический отклик систем с плазмонными составляющими**

С момента создания лазеров стало понятно, что интенсивность лазерного излучения достаточна для того, чтобы изменить оптические отклики систем с линейных на нелинейные. Оптический процесс является линейным, если вероятность его протекания пропорциональна первой степени интенсивности внешней световой волны. Вероятность протекания нелинейных процессов пропорциональна интенсивности падающей волны в степени большей, чем единица. Проявление интереса у исследователей к нелинейной оптике началось с открытия эффекта генерации второй гармоники (ГВГ) [57]. В настоящее время множество теоретических исследований [58-65] нелинейно-оптических свойств металлических наночастиц заложили основу современной нелинейной наноплазмоники.

В работах [58,59] на основе гидродинамической теории электронного газа выполнено теоретическое описание процесса ГВГ металлической поверхностью. Рассмотрение вклада электронов проводимости в процесс ГВГ, позволило авторам [58] выделить три канала, ответственных за вклад во вторую гармонику. Отмечается, что процесс ГВГ определяется тремя компонентами поверхностного тока: объёмным, поверхностным нормальным и тангенциальным, причем основной вклад во вторую гармонику вносит тангенциальный ток. Авторами [59] представлены выражения для феноменологических параметров Рудника и Штерна [58], которые определяют компоненты тензора нелинейной

поверхностной восприимчивости.

Автор работы [60] показал, что ГВГ плоской поверхностью можно рассматривать как излучение, исходящее от нелинейного поляризационного слоя, индуцированного падающей на поверхность волной. Автор считал, что тонкий слой с нелинейной поляризацией внедрен между двумя диэлектрическими средами. Граничные условия для нормальных и тангенциальных составляющих напряженностей электрического и магнитного полей удвоенной частоты содержат при этом компоненты вектора нелинейной поляризации тонкого слоя. Эти условия позволяют получить напряженность электрического поля отраженной и прошедшей второй гармоники (ВГ).

В работе [61] вычислены нелинейные дипольный и квадрупольный моменты, индуцируемые в небольшой диэлектрической сфере неоднородным монохроматическим электрическим полем. Авторы показали, что в зависимости от соотношения размера сферы и пространственного масштаба изменения поля в излучении ВГ может преобладать либо дипольное, либо квадрупольное рассеяние.

Процесс ГВГ как нелинейно-оптический эффект второго порядка запрещен в дипольном приближении в среде с инверсионной симметрией. На поверхности инверсионная симметрия обязательно нарушается. Авторами теоретического исследования [62] представлена электромагнитная теория ГВГ малыми сферическими частицами, состоящими из centrosymmetric материала. Источником нелинейности является межфазная область, где нарушается инверсионная симметрия. Отклик поверхности описывается общим тензором поверхностной нелинейной восприимчивости для изотропной поверхности.

Авторами [63] представлена теория нелинейного рассеяния света сферическими частицами с использованием исходных волн произвольной частоты и направления, основанная на сочетании линейного рассеяния Ми и теории взаимности. Теория, представленная в этой работе, расширяет существующую теорию, применяемую к рассеянию ВГ, допуская неколлинеарность волн возбуждения неравной частоты.

В работах [64,65] предложен численный метод, основанный на поверхностных интегральных уравнениях, для оценки рассеяния ВГ металлическими НЧ произвольной формы с учетом как нелокальных объемных, так и локально-поверхностных источников ВГ, индуцированных электромагнитным излучением на основной частоте. По мнению авторов [65] этот метод открывает путь к лучшему пониманию процесса генерации ВГ в НЧ произвольной формы, а также может оказать большое влияние на разработку новых наноплазмонных устройств с усиленным излучением ВГ, включая, например, датчики, исследующие физические и химические свойства поверхности.

В работе [66] экспериментально изучена ГВГ поверхностью металла. С помощью изотропной модели поверхности проанализированы экспериментальные результаты и определены величина и относительная фаза элементов тензора поверхностной восприимчивости второго порядка для термически испаренного золота и напыленных серебра, меди, алюминия и тантала.

Существует ряд очевидных преимуществ практического применения ГВГ [66-75] в качестве поверхностного зонда. Среди них можно выделить простоту экспериментальной установки, применимость ко всем оптически прозрачным поверхностям, способность отделять сигнал ВГ от входного сигнала и фоновой люминесценции или рассеяния с помощью пространственной и спектральной фильтрации, способность осуществлять неразрушающее дистанционное зондирование поверхности на месте в пикосекундном или субпикосекундном масштабе времени.

В работе [67] показано, что ГВГ можно использовать для изучения реконструкции поверхности. Группой исследователей изучена поверхность Si(III) в вакууме, которая имеет структуру  $(2 \times 1)$ . При отжиге она трансформируется в структуру  $(7 \times 7)$ . Поскольку ГВГ имеет почти мгновенный отклик, его можно использовать для отслеживания структурной трансформации поверхности. С помощью ГВГ в работах [68,69] исследованы ориентационные упорядоченности жидкокристаллических ячеек. В еще одной экспериментальной работе [70]

авторами сообщается о ГВГ путем облучения монослоев НЧ Ga, внедренных в матрицу SiOx, фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны 800 нм. Как отмечается в работе, усиление ГВГ, вызванное плавлением, наблюдается в ответ на фазовый переход.

Эксперименты, направленные на различение возможных механизмов ГВГ в литографически приготовленных массивах металлических НЧ, описаны в [71]. В эксперименте используются две геометрии образца. В первой геометрии НЧ остаются открытыми для воздуха, создавая асимметричную локальную диэлектрическую среду с подложкой на одной стороне и воздухом на другой. Во второй геометрии массив НЧ покрывался тем же материалом, из которого изготовлена подложка. Таким образом создавалась centrosymmetric среда, в которой любая наблюдаемая ГВГ может быть связана не с асимметрией в среде, а с нелокальными механизмами или механизмами замедления в частицах. Также в работе наблюдались тепловые эффекты, которые приводят к изменению формы частиц и синему смещению плазмонного резонанса, как следует из рисунка 1.12.

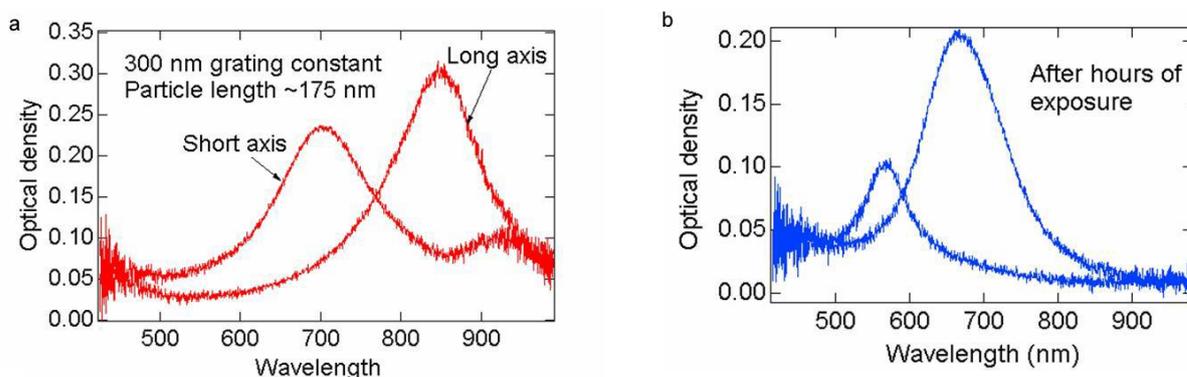


Рисунок 1.12 - Спектры поглощения массива НЧ до лазерного облучения (а), после нескольких часов воздействия (б) [71]

ГВГ сферическими наночастицами золота размером 150 нм исследована экспериментально и теоретически в работе [72]. Была показана возможность различения локального поверхностного и нелокального объемного вклада в ГВГ. Путем сопоставления экспериментальных данных с аналитическими выражениями для электрических полей, рассчитанных с помощью моделирования

методом конечных элементов, произведена оценка параметров Рудника и Штерна, определяющих относительную эффективность нелинейных источников.

В экспериментальной работе [73] изучены процессы ГВГ в структурах, представленных массивами НЧ золота, включающих как нецентросимметричные частицы с нелинейным оптическим откликом второго порядка (активные частицы), так и центросимметричные частицы без отклика второго порядка (пассивные частицы). Плазмонные резонансы активных и пассивных частиц имеют разные длины волн, однако пассивные частицы изменяют электромагнитные моды структуры таким образом, что ГВГ активными частицами усиливается.

В работе [74] авторами исследуется оптическая ГВГ на метаповерхностях, где нецентросимметричные НЧ золота V-образной формы упорядочены в регулярные конфигурации массивов. Отмечается, что вопреки ожиданиям, существенное усиление сигнала ГВГ наблюдается при уменьшении плотности частиц в массиве, что иллюстрирует рисунок 1.13.

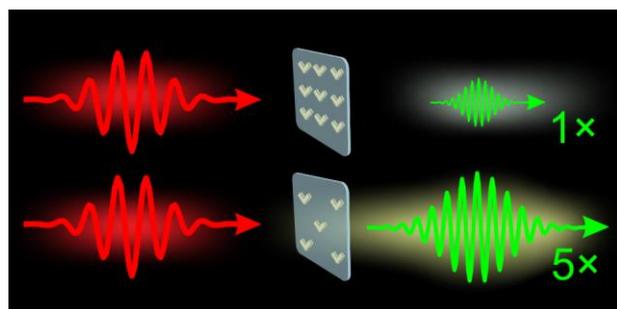


Рисунок 1.13 - Иллюстрация нелинейного оптического отклика двух систем с различной поверхностной плотностью НЧ золота V-образной формы [74]

В обзоре, выполненном авторами [75], отмечается, что последние разработки в области нелинейных эффектов открывают возможности для проектирования нелинейных субволновых источников света и создания больших эффективных оптических нелинейностей в наномасштабе. Это может иметь значение для разработки новых нелинейных фотонных устройств, работающих за дифракционным пределом.

## 1.4 Генерация света молекулами красителя в присутствии плазмонных наночастиц

Генерация света молекулами органического красителя лежит в основе лазеров на красителях. Лазеры на красителях появились после открытия нескольких сотен лазерно-активных материалов. В отличие от других типов лазеров они обладают рядом преимуществ [76]: относительно простой способ настраивать лазерное излучение в широком диапазоне длин волн; возможность использовать активную среду лазера в различных агрегатных состояниях. Особенно удачными считаются лазеры на растворах красителей. В настоящее время [77] для накачки лазеров на красителях в основном используются импульсные и непрерывные лазеры, а также короткоимпульсные лампы-вспышки. В одной из первых работ [78] по изучению генерации лазера на красителях, представленных полиметилметакрилатными стержнями, содержащими родаминовые красители (родамин 6Ж и родамин В), авторами обнаружено снижение интенсивности свечения в твердом теле по сравнению с регистрируемым сигналом для тех же красителей в жидком растворе. Лазерная система, предложенная в работе [79], применялась для демонстрации возможности использования chirпированных импульсов в измерении времен релаксации в конденсированных средах с высоким временным разрешением. В ходе исследования радиационных свойств лазера на красителе, который диспергирован в сильно рассеивающей среде (коллоидной суспензии частиц диоксида титана) [80], авторы обнаружили, что излучение от таких систем может проявлять спектральные и временные свойства, характерные для многомодового лазерного генератора, даже если системы не содержат внешнего резонатора. Спектроскопические параметры, влияющие на свойства лазерного воздействия, подробно описываются авторами работы [81].

Характеристики лазера на смеси красителей родамина В и кислотного синего 7 с распределенной обратной связью и передачей энергии исследованы теоретически и экспериментально авторами работы [82]. Изучено поведение

донорно-акцепторной пары в зависимости от длительности импульса, мощности накачки и концентрации молекул красителей. Экспериментально достигнута перестраиваемость в спектральном диапазоне 565–680 нм.

В исследовании [83] авторами изучены оптическая нелинейность третьего порядка и ограничения оптической мощности антрахиноновых красителей. Исследования нелинейной рефракции показали саморасфокусирующее поведение красителей. Авторами обнаружено, что с увеличением концентрации красителей кислотно-синего 25 и кислотно-синего 80 регистрируется снижение значений порога генерации. Авторами работы [84] с помощью метода Z-сканирования изучены свойства нелинейного оптического отклика водных растворов красителя родамина В различной концентрации такие как, нелинейный показатель преломления и нелинейный коэффициент поглощения. Авторами обнаружено, что образцы демонстрируют отрицательный показатель преломления, саморасфокусировку для всех концентраций и двухфотонное поглощение.

В последние годы интерес исследователей вызывает генерация света лазерами на красителях при наличии металлических и диэлектрических НЧ в активной среде, поскольку эти частицы влияют на спонтанные и индуцированные переходы в молекулах органического красителя [85-90].

В одной из первых работ [85] авторами рассмотрена сильно рассеивающая среда, представленная перхлоратом родамина 640 (Rh640) и НЧ  $\text{TiO}_2$  в метаноле. Авторами обнаружено, что порог стимулированного излучения зависит от концентрации как лазерного красителя, так и рассеивающих частиц.

В работе [86] авторами продемонстрирована возможность улучшения характеристик лазеров на красителях родаминовой группы путем добавления НЧ золота и алюминия. Порог генерации при наличии НЧ золота ниже, чем

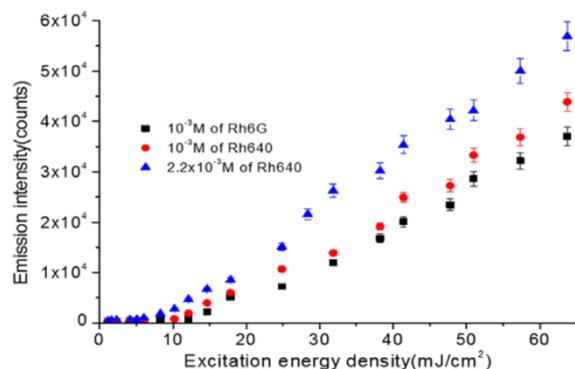


Рисунок 1.14 - Интенсивность пика излучения лазеров на красителях (Rh640 (1 мМ и 2,2 мМ) и Rh6G (1 мМ)) с аналогичной концентрацией Au ( $8 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ) [86]

при наличии НЧ алюминия, и снижается с ростом концентрации красителя, как видно из рисунка 1.14.

В работе [87] авторами показано, что плазмонные золотые нанозвезды являются эффективными центрами рассеяния света, демонстрируя сильное усиление поля на своих концах, что способствует очень узкой полосе пропускания и усиленной когерентной случайной генерации с низким порогом генерации.

Лазер на красителях, созданный авторами [88], содержал оптическое волокно, на торце которого была пленка полидиметилсилоксана, легированная родамином 6G и серебряными нанопроводами. Пленка действует как активный волноводный слой, а серебряные нанопровода обеспечивают трехмерную плазмонную обратную связь. Плазмонный резонанс серебряных нанопроводов значительно повышает эффективность накачки лазера. Большая часть выходной энергии лазера на красителях концентрируется в небольшом угловом диапазоне вдоль оси оптического волокна.

Влияние НЧ серебра на спонтанные и вынужденные переходы в молекулах

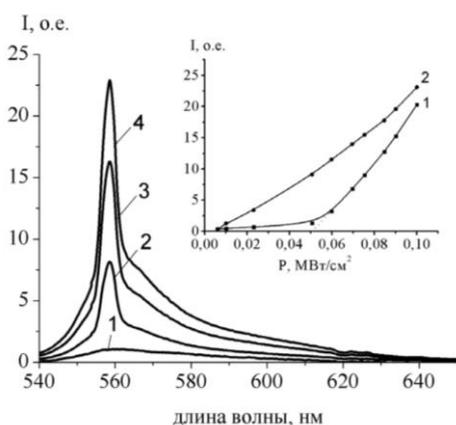


Рисунок 1.15 - Спектры излучения водного раствора родамина при разных интенсивностях накачки: 1 – 0,01; 2 – 0,03; 3 – 0,04; 4 – 0,05  $\text{МВт/см}^2$ . На вставке приведена зависимость интенсивности излучения от интенсивности накачки: 1 – чистый раствор родамина; 2 – раствор родамина с  $10^{-4}$  моль/л серебряных НЧ [89]

лах родамина 6Ж в водных растворах исследовано в [89]. Обнаружено, что с ростом концентрации НЧ имеет место немонотонное изменение интенсивности флуоресценции красителя, при этом длительность флуоресценции сохраняется. С ростом концентрации НЧ наблюдается монотонное уменьшение оптической плотности водных растворов красителя. Кроме того, при добавлении серебряных НЧ в раствор красителя наблюдалось увеличение интенсивности излучения, усиленного индуцированными переходами, и сужение полосы лазерной генерации на длине волны 559 нм, как показано на рисунке 1.15.

При добавлении НЧ в этанольный раствор мероцианинового красителя авторами работы [90] наблюдалось увеличение сечения поглощения, интенсивности и длительности флуоресценции красителя, а также снижение порога генерации вынужденного излучения мероцианина. В результате, в присутствии НЧ серебра авторами получена лазерная генерация при концентрации красителя ( $10^{-4}$  моль/л). При такой концентрации генерация не возникает в отсутствие НЧ. Отмечается, что плотность мощности накачки лазера в первом случае ниже, чем во втором. На рисунке 1.16 изображены спектры излучения красителя мероцианина в этаноле с добавлением НЧ при различных плотностях мощности оптической накачки: 15,75 (1), 25,25 (2) и 28,75 (3) МВт/см<sup>2</sup>. Авторами отмечается, что увеличение мощности накачки приводит к появлению узкой полосы с максимумом на длине волны 673 нм, и при достижении источником накачки мощности около 29 МВт/см<sup>2</sup> (Рисунок 1.16, кривая 3) наступает режим генерации.

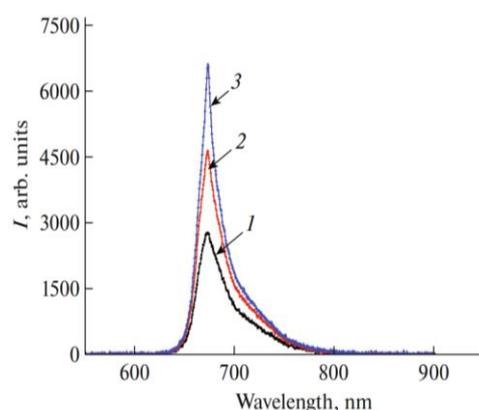


Рисунок 1.16 - Спектры излучения мероцианинового красителя [90]

### 1.5 Генераторы локализованных и бегущих плазмонов

В последнее время большое количество исследовательских работ было направлено на создание нанолазеров. Принципиально новым подходом в миниатюризации лазеров является подход, основанный на использовании плазмонных полей вместо фотонных [91]. Плазмонный нанолазер может работать в темновом режиме, когда излучения в дальней зоне не возникает, а генерируются сильные ближние поля. Устройство, которое генерирует локализованные или бегущие плазмоны, называют – спазер. Впервые введен термин «квантовый генератор» для поверхностных плазмонов, и рассмотрено явление усиления поверхностных плазмонов в работе [92]. В процессе исследования спазеров [93-

109] возникла область науки, являющаяся синтезом плазмоники и лазерной физики – квантовая наноплазмоника.

В статье [93] рассматривается спазер, представляющий собой металлическую сферическую оболочку внутри, или вне которой расположена активная среда. Усиливающая среда возбуждается внешним источником, который создает в ней электронно-дырочные пары. Эти пары релаксируют, образуя экситоны. Экситоны распадаются в основное состояние, генерируя плазмоны в нанооболочке. В работе дается вывод уравнений спазера, приводятся и анализируются стационарные решения.

Спазер, который состоит из сферических серебряных НЧ, внедренных внутрь сферы, образованной молекулами красителя, теоретически изучен в [94]. Молекула красителя описывается трехуровневой моделью, в которой частота перехода между двумя нижними энергетическими уровнями близка к поверхностной плазмонной частоте наносферы. В отличие от двухуровневой модели спазера, трехуровневая модель учитывает конечное время релаксации между высокими энергетическими уровнями усиливающей среды. Эти релаксационные процессы влияют как на порог спазера, так и на количество генерируемых плазмонов в режиме непрерывной волны. Если для двухуровневой модели спазера число генерируемых плазмонов имеет линейную зависимость от коэффициента усиления, то для трехуровневой модели эта зависимость становится квадратичной.

В работе [95] исследовано усиление поверхностных плазмонов в НЧ серебра, соединенной с внешне управляемой трехуровневой активной средой. Показано, что квантовая когерентность значительно улучшает генерацию поверхностных плазмонов.

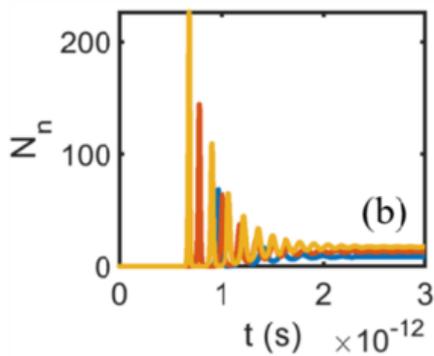


Рисунок 1.17 - Временная эволюция числа плазмонов при частоте накачки 8 ТГц, и различной скорости перехода между высокими уровнями активной среды  $\gamma_{32}=4\cdot 10^{11}$  (синий),  $6\cdot 10^{11}$  (красный),  $11\cdot 10^{11}$  (золотой)  $\text{с}^{-1}$  [96]

В статье [96] изучается спазер, состоящий из металлической НЧ, окруженной большим количеством КТ. Первоначально число плазмонов демонстрирует затухающие периодические колебания, как видно из рисунка 1.17, амплитуда которых зависит от силы электрон-фононного взаимодействия.

В работе [97] рассмотрен трехуровневый спазер, использующий молекулы в триплетном состоянии. За счет продления времени жизни верхнего состояния и контроля передачи энергии показана высокая компенсация усиления. Потенциально такой спазер может стать люминесцентным зондом нового поколения для супермультиплексного биологического анализа без помех, вызванных короткоживущим фоновым излучением.

Кроме плазмонных резонаторов сферической формы в ряде работ анализируются спазеры с другой формой резонатора. Так, в работе [98] авторами предложен спазер, генерирующий 1D плазмон, движущийся по каналу в металле. В работе [99] теоретически изучен спазер, который генерирует поверхностные плазмоны в графеновой чешуйке. Выполнен последовательный вывод уравнений динамики спазера, начиная с уравнений Максвелла-Блоха. Найдены выражения для параметров уравнений через физические параметры системы и приведены их характерные численные значения. Генератор плазмон поляритонов на плоской поверхности рассмотрен в [100].

В [101] рассматривается система, в которой одна КТ CdSe оптически возбуждена в непосредственной близости от серебряного нанопровода (Рисунок 1.18a). Возбуждение от КТ передается поверхностным плазмонам в нанопроводе, в результате чего концы провода светятся. Неклассические фотонные корреляции между излучением от КТ и излучением концов нанопровода показывают, что последнее происходит из-за генерации одиночных квантованных

плазмонов. Результаты исследования большого количества подобных устройств показывают, что эффективная связь сопровождается увеличением спонтанного излучения КТ в хорошем соответствии с теоретическими прогнозами, как видно из рисунка 1.18b.

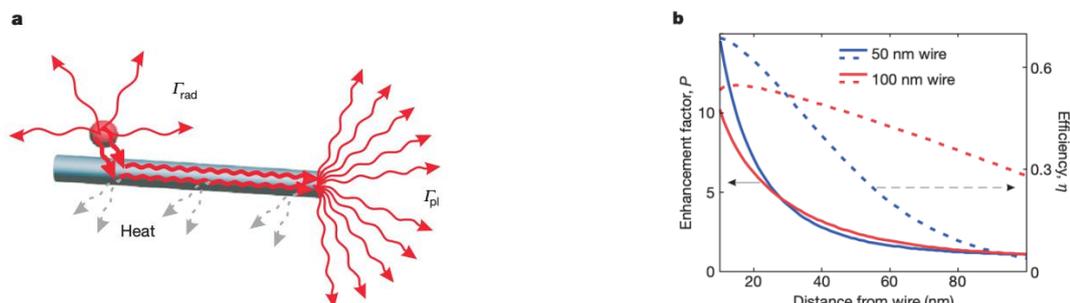


Рисунок 1.18 - КТ вблизи нанопровода (а). Зависимость коэффициента усиления  $P$  (сплошная линия) и эффективности излучения в поверхностные плазмоны (пунктирная линия) от расстояния между КТ и поверхностью нанопровода [101]

В обзоре [102] внимание авторов сфокусировано на последних передовых отчетах об использовании серебряного плазмонного волновода для дистанционного возбуждения поверхностных каталитических реакций.

Теоретическому изучению рассеяния света многослойными плазмонными нанопроволоками посвящена работа [103], в которой показано, что такие структуры могут демонстрировать как усиление, так и подавление режима рассеяния. Авторы представили оптимизированную конструкцию нанопроволоки, которая одновременно проявляет свойства сверхрассеяния и маскировки на разных длинах волн в видимом спектре. В [104] авторы описали различные новые плазмонные и метаматериальные устройства, основанные на цилиндрических структурах со строением «ядро-оболочка» для эффективного управления взаимодействием свет-материал. Авторами [105] изучена структура оптического диэлектрического волновода с тонкой металлической оболочкой. Показано, что использование квазиантисимметричной моды  $HE_{11}$  позволяет построить линию передачи с субволновым поперечным сечением и достаточно большой длиной распространения 4,2 мкм. В работе [106] проанализированы особенности распространения поверхностных ТГц волн ТМ поляризации в коаксиальной волноводной структуре, состоящей из центрального проводника, выполненного из

металла или полупроводника, промежуточного слоя диэлектрика и нанесенного на его внешнюю поверхность монослоя графена.

Авторы работы [107] сообщили о первой экспериментальной реализации 1D-плазмонной нанополости, состоящей из серебряной нанопроволоки, покрытой тонким слоем  $\text{SiO}_2$ , и функционализированной КТ CdSe на ее поверхности. Авторы считают, что изучаемая ими система является интересным кандидатом для исследований коллективного спонтанного излучения в одиночную плазмонную моду (сверхизлучение), статистики фотонов и свойств временной когерентности излучения в слабосвязанных экситон-плазмонных системах.

В работе [108] авторами показано, что, используя НЧ диаметром 44 нм с золотым ядром и легированной красителем кремниевой оболочкой, можно полностью преодолеть потерю локализованных поверхностных плазмонов за счет усиления и реализовать спазер. Спазирование поверхностных плазмонных поляризонов при комнатной температуре на длине волны 1,46 мкм было продемонстрировано авторами работы [109] путем размещения КТ InGaAs, вокруг плазмонного волновода с золотой пленкой. Проходящий сигнал приобретает сужение, ожидаемую поперечно-магнитную поляризацию и зеркальную обратную связь, как видно из рисунка 1.19.

Авторы [110] сообщают о первой демонстрации широкополосных настраиваемых одномодовых плазмонных нанолазеров, излучающих полный видимый спектр. Эти нанолазеры основаны на одной металлооксидно-полупроводниковой наноструктурной платформе, состоящей из полупроводниковых наностержней InGaN/GaN, закрепленных на эпитаксиальной Ag пленке, покрытой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В частности, полностью цветное лазерование в субдифракционных плазмонных резонаторах достигается с помощью нового меха-

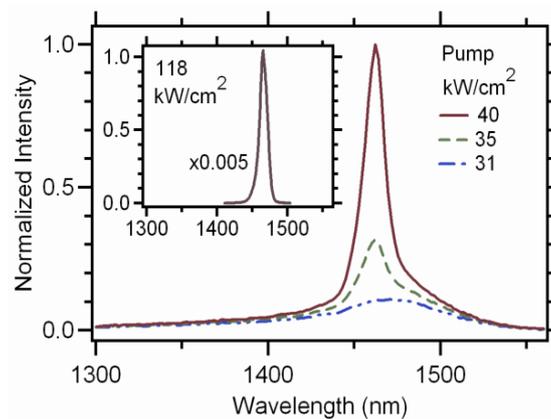


Рисунок 1.19 - Спектр излучения КТ при различных интенсивностях накачки. На вставке приведен спектр при интенсивности накачки 118 кВт/см<sup>2</sup> [109]

низма, основанного на свойстве слабой зависимости от размера, присущей спазерам. Кроме того, авторы успешно снизили пороги генерации в режиме непрерывной волны до сверхмалых значений для всех трех основных цветов и четко продемонстрировали возможность «беспорогового» лазинга для синего плазмонного нанолазера.

Таким образом, на основе проделанного анализа литературных данных можно определить круг нерешенных теоретических и экспериментальных задач, касающихся плазмон-экситонного взаимодействия в системе «квантовый излучатель – слоистая НЧ», влияния плазмонных НЧ на спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики молекул красителя, генерации плазмонов в слоистой цилиндрической нанопроволоке и ГВГ оболочечными НЧ. Решению этих задач и посвящена данная диссертационная работа.

## 2 Оптические процессы с участием возбужденных молекул и квантовых точек в присутствии сферических наночастиц с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой

### 2.1 Локализованные плазмоны в металлической сферической оболочке

Потенциал электрического поля, возникающего при колебаниях электронного газа металлической сферической оболочки (рисунок 2.1), в квазистатическом приближении удовлетворяет уравнению Лапласа, которое имеет следующее решение:

$$\varphi(r, \theta, \alpha, t) = \sum_{LM} Y_{LM}(\theta, \alpha) e^{-i\omega t} \begin{cases} a_{LM} r^L, & r < R_1, \\ b_{LM} r^L + \frac{c_{LM}}{r^{L+1}}, & R_1 \leq r < R_2, \\ \frac{d_{LM}}{r^{L+1}}, & r \geq R_2, \end{cases} \quad (2.1)$$

где  $R_1$  – внутренний радиус оболочки частицы;  $R_2$  – внешний радиус оболочки частицы,  $Y_{LM}(\theta, \alpha)$  – сферическая функция.

На внутренней и внешней поверхностях оболочки потенциал и нормальная составляющая вектора электрической индукции поля должны быть непрерывными, т. е.

$$\begin{aligned} \varphi|_{r \rightarrow R_1-0} &= \varphi|_{r \rightarrow R_1+0}, \quad \varphi|_{r \rightarrow R_2-0} = \varphi|_{r \rightarrow R_2+0}, \\ \varepsilon_1 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R_1-0} &= \varepsilon_2(\omega) \frac{\partial \varphi}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R_1+0}, \quad \varepsilon_2(\omega) \frac{\partial \varphi}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R_2-0} = \varepsilon_3 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R_2+0}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где  $\varepsilon_1$  – диэлектрическая постоянная ядра частицы;  $\varepsilon_2(\omega)$  – диэлектрическая функция металлической оболочки;  $\varepsilon_3$  – диэлектрическая постоянная среды, окружающей частицу.

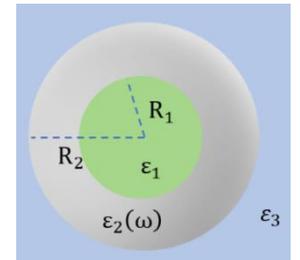


Рисунок 2.1 - Схематическая структура слоистой НЧ

Подставим потенциал (2.1) в условия непрерывности (2.2), получим систему однородных линейных уравнений относительно неизвестных коэффициентов  $a_{LM}$ ,  $b_{LM}$ ,  $c_{LM}$ ,  $d_{LM}$ :

$$\begin{cases} a_{LM} R_1^L = b_{LM} R_1^L + \frac{c_{LM}}{R_1^{L+1}}, \\ b_{LM} R_2^L + \frac{c_{LM}}{R_2^{L+1}} = \frac{d_{LM}}{R_2^{L+1}}, \\ \varepsilon_1 a_{LM} L R_1^{L-1} = \varepsilon_2(\omega) b_{LM} L R_1^{L-1} - \varepsilon_2(\omega) \frac{c_{LM}(L+1)}{R_1^{L+2}}, \\ \varepsilon_2(\omega) b_{LM} L R_2^{L-1} - \varepsilon_2(\omega) \frac{c_{LM}(L+1)}{R_2^{L+2}} = -\varepsilon_3 \frac{d_{LM}(L+1)}{R_2^{L+2}}. \end{cases} \quad (2.3)$$

Система (2.3) имеет решения, когда определитель, составленный из коэффициентов при неизвестных равен нулю. Раскрыв определитель, и подставив диэлектрическую проницаемость металла в обобщенной модели Друде  $\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty - \omega_p^2 / \omega^2$ , получим уравнение для определения собственных частот плазмонных мод в металлической оболочке:

$$\begin{aligned} & \left( \varepsilon_\infty L + \varepsilon_3(L+1) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} L \right) \left( \varepsilon_1 L + \varepsilon_\infty(L+1) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} (L+1) \right) R_2^{2L+1} = \\ & = L(L+1) \left( \varepsilon_\infty - \varepsilon_1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \left( \varepsilon_\infty - \varepsilon_3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) R_1^{2L+1}. \end{aligned}$$

Приведем его к биквадратному уравнению, раскрыв скобки и умножив на  $(\omega^2 / \omega_p^2)^2$ :

$$\begin{aligned} & \left[ (\varepsilon_\infty L + \varepsilon_3(L+1))(\varepsilon_1 L + \varepsilon_\infty(L+1)) R_2^{2L+1} - (\varepsilon_\infty - \varepsilon_1)(\varepsilon_\infty - \varepsilon_3) L(L+1) R_1^{2L+1} \right] \left[ \frac{\omega^2}{\omega_p^2} \right]^2 - \\ & - \left[ (\varepsilon_\infty L + \varepsilon_3(L+1))(L+1) R_2^{2L+1} + (\varepsilon_1 L + \varepsilon_\infty(L+1)) L R_2^{2L+1} - L(L+1)(\varepsilon_\infty - \varepsilon_1) R_1^{2L+1} - \right. \\ & \left. - L(L+1)(\varepsilon_\infty - \varepsilon_3) R_1^{2L+1} \right] \left[ \frac{\omega^2}{\omega_p^2} \right] + L(L+1)(R_2^{2L+1} - R_1^{2L+1}) = 0. \end{aligned}$$

Решение полученного уравнения может быть записано в виде [111]:

$$\frac{\omega_{L\pm}^2}{\omega_p^2} = \frac{1}{2} \left( A_L + B_L \pm \sqrt{(A_L - B_L)^2 + \frac{4L(L+1)}{\Delta_L^2} (\varepsilon_1 L + \varepsilon_3 (L+1))^2 (R_1 R_2)^{2L+1}} \right), \quad (2.4)$$

где

$$\Delta_L = (\varepsilon_\infty L + \varepsilon_3 (L+1))(\varepsilon_1 L + \varepsilon_\infty (L+1))R_2^{2L+1} - (\varepsilon_\infty - \varepsilon_1)(\varepsilon_\infty - \varepsilon_3)L(L+1)R_1^{2L+1},$$

$$A_L = L \left\{ (\varepsilon_1 L + \varepsilon_\infty (L+1))R_2^{2L+1} - (\varepsilon_\infty - \varepsilon_3)(L+1)R_1^{2L+1} \right\} / \Delta_L,$$

$$B_L = (L+1) \left\{ (\varepsilon_\infty L + \varepsilon_3 (L+1))R_2^{2L+1} - L(\varepsilon_\infty - \varepsilon_1)R_1^{2L+1} \right\} / \Delta_L.$$

Заметим, что при  $R_1 \rightarrow 0$  корень  $\omega_{L-}^2 = \omega_p^2 L / (\varepsilon_\infty L + \varepsilon_3 (L+1))$  соответствует частоте локализованных плазмонов в однородной сферической частице.

На рисунке 2.2 изображены зависимости частот локализованных плазмонов от радиуса ядра наночастицы, рассчитанные по формуле (2.4). Внешний радиус НЧ был равен 10 нм и  $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 2$ . Оболочка на-

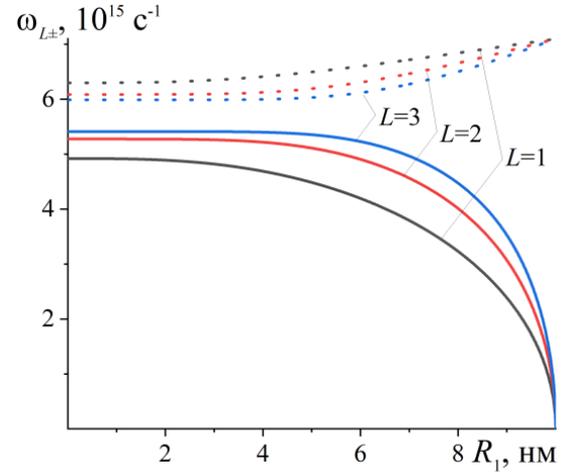


Рисунок 2.2 - Зависимость собственных частот локализованных плазмонов при  $L=1, 2, 3$  от радиуса ядра НЧ

ночастицы предполагалась серебряной. Сплошные кривые соответствуют  $\omega_{L-}$  (низкочастотные плазмоны), пунктирные –  $\omega_{L+}$  (высокочастотные плазмоны).

Для каждой частоты (2.4) выразим коэффициенты  $b_{LMj}$ ,  $c_{LMj}$ ,  $d_{LMj}$  через  $a_{LMj}$ :

$$b_{LMj} = \frac{\varepsilon_1 L + \varepsilon_2(\omega_{Lj})(L+1)}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)} a_{LMj}, \quad c_{LMj} = \frac{(\varepsilon_2(\omega_{Lj}) - \varepsilon_1)LR_1^{2L+1}}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)} a_{LMj},$$

$$d_{LMj} = \left( \frac{\varepsilon_1 L + \varepsilon_2(\omega_{Lj})(L+1)}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)} R_2^{2L+1} + \frac{(\varepsilon_2(\omega_{Lj}) - \varepsilon_1)L}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)} R_1^{2L+1} \right) a_{LMj},$$

где  $j = "+", "-"$ .

Чтобы получить напряженность поля плазмона в формализме вторичного квантования для состояния с определенными значениями  $L, M, j$  вычислим усредненную по времени энергию электромагнитного поля по формуле [112]:

$$\bar{W}_{LMj} = \frac{1}{4\pi} \left\{ \varepsilon_1 \int_{r < R_1} \mathbf{E}_{LMj} \mathbf{E}_{LMj}^* d\mathbf{r} + \frac{d(\omega \varepsilon_2(\omega))}{d\omega} \Big|_{\omega_{Lj}} \int_{R_1 < r < R_2} \mathbf{E}_{LMj} \mathbf{E}_{LMj}^* d\mathbf{r} + \varepsilon_3 \int_{r > R_2} \mathbf{E}_{LMj} \mathbf{E}_{LMj}^* d\mathbf{r} \right\}, \quad (2.5)$$

где напряженность электрического поля имеет вид:

$$\mathbf{E}_{LMj} = -a_{LMj} e^{-i\omega_{Lj} t} \begin{cases} \sqrt{L(2L+1)} r^{L-1} \mathbf{Y}_{LM}^{L-1}(\theta, \alpha), & r < R_1, \\ \left( \frac{\varepsilon_1 L + \varepsilon_2(\omega_{Lj})(L+1)}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)} \sqrt{L(2L+1)} r^{L-1} \mathbf{Y}_{LM}^{L-1}(\theta, \alpha) + \right. \\ \left. \frac{(\varepsilon_2(\omega_{Lj}) - \varepsilon_1) L R_1^{2L+1}}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)} \sqrt{(L+1)(2L+1)} \frac{\mathbf{Y}_{LM}^{L+1}(\theta, \alpha)}{r^{L+2}} \right), & R_1 \leq r < R_2, \\ \left( \frac{\varepsilon_1 L + \varepsilon_2(\omega_{Lj})(L+1)}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)} R_2^{2L+1} + \frac{(\varepsilon_2(\omega_{Lj}) - \varepsilon_1) L}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)} R_1^{2L+1} \right) \times \\ \times \sqrt{(L+1)(2L+1)} \frac{\mathbf{Y}_{LM}^{L+1}(\theta, \alpha)}{r^{L+2}} & r \geq R_2. \end{cases}$$

В результате вычисления интегралов, входящих в выражение (2.5), получим:

$$\bar{W}_{LMj} = \frac{1}{8\pi} F_{Lj} (a_{LMj} a_{LMj}^* + a_{LMj}^* a_{LMj}), \quad (2.6)$$

где

$$F_{Lj} = \varepsilon_1 L R_1^{2L+1} + \left( \varepsilon_2(\omega_{Lj}) + 2 \frac{\omega_p^2}{\omega_{Lj}^2} \right) \left[ \left( \frac{\varepsilon_1 L + \varepsilon_2(\omega_{Lj})(L+1)}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)} \right)^2 L (R_2^{2L+1} - R_1^{2L+1}) + \right.$$

$$+ \left[ \left( \frac{(\varepsilon_2(\omega_{Lj}) - \varepsilon_1) L R_1^{2L+1}}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)} \right)^2 (L+1) \left( \frac{1}{R_1^{2L+1}} - \frac{1}{R_2^{2L+1}} \right) \right] +$$

$$+ \varepsilon_3 \left( \frac{\varepsilon_1 L + \varepsilon_2(\omega_{Lj})(L+1)}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)} R_2^{2L+1} + \frac{(\varepsilon_2(\omega_{Lj}) - \varepsilon_1) L}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)} R_1^{2L+1} \right)^2 \frac{L+1}{R_2^{2L+1}}.$$

Приравняем среднюю энергию локализованного плазмона с характеристиками  $L, M, j$  (2.6) к энергии гармонического осциллятора с частотой  $\omega_{Lj}$  [112]:

$$\bar{W}_{LMj} = \frac{1}{8\pi} F_{Lj} (a_{LMj} a_{LMj}^* + a_{LMj}^* a_{LMj}) = \frac{1}{2} \hbar \omega_{Lj} (\hat{a}_{LMj} \hat{a}_{LMj}^+ + \hat{a}_{LMj}^+ \hat{a}_{LMj}),$$

получим связь между коэффициентами  $a_{LMj}$ ,  $a_{LMj}^*$  и соответствующими им операторами уничтожения  $\hat{a}_{LMj}$  и рождения  $\hat{a}_{LMj}^+$  локализованного плазмона

$$a_{LMj} = \sqrt{\frac{4\pi\hbar\omega_{Lj}}{F_{Lj}}} \hat{a}_{LMj} \quad \text{и} \quad a_{LMj}^* = \sqrt{\frac{4\pi\hbar\omega_{Lj}}{F_{Lj}}} \hat{a}_{LMj}^+.$$

Таким образом, выражение для оператора напряженности поля плазмона в формализме вторичного квантования запишется в виде [112-114]:

$$\hat{\mathbf{E}}(r, \theta, \alpha, t) = - \sum_{LMj} \sqrt{\frac{4\pi\hbar\omega_{Lj}(2L+1)}{F_{Lj}}} \times$$

$$\begin{cases} \sqrt{L} r^{L-1} \left( \mathbf{Y}_{LM}^{L-1}(\theta, \alpha) \hat{A}_{LMj}(t) + \mathbf{Y}_{LM}^{L-1*}(\theta, \alpha) \hat{A}_{LMj}^+(t) \right), & r \leq R_1, \\ \left( K_{Lj} \sqrt{L} r^{L-1} \mathbf{Y}_{LM}^{L-1}(\theta, \alpha) + N_{Lj} R_1^{2L+1} \sqrt{(L+1)} \frac{\mathbf{Y}_{LM}^{L+1}(\theta, \alpha)}{r^{L+2}} \right) \hat{A}_{LMj}(t) + \text{э.с.}, & R_1 < r \leq R_2, \\ \frac{G_{Lj}}{r^{L+2}} \sqrt{L+1} \left( \mathbf{Y}_{LM}^{L+1}(\theta, \alpha) \hat{A}_{LMj}(t) + \mathbf{Y}_{LM}^{L+1*}(\theta, \alpha) \hat{A}_{LMj}^+(t) \right), & r > R_2. \end{cases} \quad (2.7)$$

$$\text{где } G_{Lj} = \frac{\varepsilon_1 L + \varepsilon_2(\omega_{Lj})(L+1)}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)} R_2^{2L+1} + \frac{(\varepsilon_2(\omega_{Lj}) - \varepsilon_1) L}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)} R_1^{2L+1},$$

$$K_{Lj} = \frac{\varepsilon_1 L + \varepsilon_2(\omega_{Lj})(L+1)}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)}, \quad N_{Lj} = \frac{(\varepsilon_2(\omega_{Lj}) - \varepsilon_1) L}{\varepsilon_2(\omega_{Lj})(2L+1)}, \quad \hat{A}_{LMj}(t) = \hat{a}_{LMj} e^{-i\omega_{Lj}t} \quad \text{и}$$

$$\hat{A}_{LMj}^+(t) = \hat{a}_{LMj}^+ e^{i\omega_{Lj}t}.$$

## 2.2 Плазмон-экситонное взаимодействие в системе «наночастица – квантовая точка»

Используя оператор напряженности электрического поля слоистой НЧ (2.7), можно вычислить оператор, описывающий взаимодействие электрона в КТ с электрическим полем поверхностного плазмона [13,115]:

$$\hat{V} = -e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}') \quad (2.8)$$

где  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор, определяющий положение электрона в КТ,  $e$  – заряд электрона,  $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$  – напряженность поля плазмона НЧ в месте расположения электрона. Как видно из рисунка 2.3, координаты электрона КТ в системе с началом координат в центре НЧ связаны с координатами электрона в системе с началом в центре КТ простыми соотношениями:

$$r' = \sqrt{r^2 + d^2 + 2rd \cos \theta},$$

$$\sin \theta' = r \sin \theta / \sqrt{r^2 + d^2 + 2rd \cos \theta}, \quad \alpha' = \alpha.$$

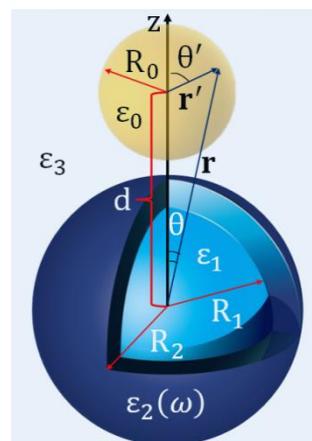


Рисунок 2.3 - Квантовая точка вблизи наночастицы

Электроны в КТ могут переходить между энергетическими уровнями внутри зоны или между различными зонами. Энергия перехода может безызлучательно переноситься на НЧ, в которой возникают локализованные плазмоны. Также эта энергия может передаваться фононам КТ. Поскольку энергия внутрizonного перехода существенно отличается от энергии плазмонных мод, вероятность переходов, сопровождающихся рождением плазмона, мала. Поэтому внутрizonные переходы преимущественно происходят из-за взаимодействия электронов с фононами (квантами колебаний кристаллической решетки). Электроны, оказавшиеся в высоковозбужденном состоянии в КТ, быстро релаксируют до нижнего возбужденного состояния  $1s$ . Когда энергия перехода электрона между зоной проводимости и валентной зоной в КТ совпадает с энергией локализованного плазмона, вероятность передачи энергии от КТ к НЧ может превосходить вероятности других безызлучательных процессов. Как видно из

рисунка 2.2, в области оптических частот это имеет место для низкочастотного плазмона при определенных радиусах ядра НЧ. Поэтому дальнейшие расчеты будут проводиться для низкочастотных локализованных плазмонов без использования индекса "j" в формулах, это может упростить моделирование и анализ процессов, связанных с локализованными плазмонами.

Для перехода системы "КТ+НЧ" из начального состояния  $|i\rangle = \Psi^c(\mathbf{r})|0_{LM}\rangle$ , где электрон находится в зоне проводимости и нет плазмона, в конечное состояние  $|f\rangle = \Psi^v(\mathbf{r})|1_{LM}\rangle$ , где электрон находится в валентной зоне и образуется локализованный плазмон с определенными квантовыми числами L и M, матричный элемент взаимодействия (2.8) можно представить следующим образом

$$V_{fi}^{vc}(LM) = -\beta \int_{V_{QD}} \Psi_{1s}^v(\mathbf{r}) e \mathbf{r}_{vc} \cdot \mathbf{E}_{LM}^*(\mathbf{r}') \Psi_{1s}^c(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.9)$$

где  $e \mathbf{r}_{vc}$  – дипольный матричный элемент перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону,  $\mathbf{E}_{LM}^*(\mathbf{r}')$  – компонента напряженности низкочастотного плазмонного поля (2.7) в области  $r' > R_2$ , соответствующая квантовым числам L и M,  $\beta$  – множитель, учитывающий отличие диэлектрической проницаемости КТ от проницаемости окружающей среды. В качестве огибающей функции  $\Psi_{1s}^{v(c)}$  может быть выбрана волновая функция электрона в центрально-симметричной прямоугольной яме с бесконечно высокими стенками [113]

$$\Psi_{nlm}^{c(v)}(r, \theta, \alpha) = \sqrt{\frac{2}{R_0^3}} \frac{j_l(\xi_{nl} r / R_0)}{j_{l+1}(\xi_{nl})} Y_{lm}(\theta, \alpha),$$

где  $j_l(x)$  – сферическая функция Бесселя,  $R_0$  – радиус КТ.

В режиме слабого конфайнмента в квантовой точке возможно образование экситонов Ванье-Мотта. При этом в результате перехода КТ из экситонного состояния в основное может возникнуть локализованный плазмон, и матричный элемент оператора (2.8) в этом случае записывается следующим образом:

$$V_{fi}^{ex}(LM) = -\beta \Phi_{1s}(0) \int_{V_{QD}} \psi_{1s}(\mathbf{r}) \mathbf{e}_{\mathbf{r}_{vc}} \cdot \mathbf{E}_{LM}^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r}, \quad (2.10)$$

где  $\Phi_{1s}(0) = 1/\sqrt{\pi R_{ex}^3}$  – водородоподобная функция, вычисленная в начале координат и описывающая относительное движение электрона и дырки,  $R_{ex}$  – радиус экситона,  $\psi_{1s}(\mathbf{r})$  – огибающая функция, описывающая движение экситона, как целого.

Значения интегралов в (2.8) и (2.9) оказываются такими же, как в случае нахождения КТ в однородном поле, величина которого равна полю наночастицы в центре КТ. В силу этого коэффициент, учитывающий изменение однородного внешнего поля внутри КТ, может быть взят в виде  $\beta = 3\epsilon_3/(\epsilon_0 + 2\epsilon_3)$ . Стоит так же отметить, что это справедливо лишь для огибающих функций  $s$ -состояния.

Если энергия локализованного плазмона приблизительно равна энергии электронного перехода КТ, то возможно смешивание экситонного и плазмонного состояний, и волновая функция такого гибридного состояния имеет следующий вид:  $\Psi = C_{LM} \psi_1 |0_{LM}\rangle + D_{LM} \psi_0 |1_{LM}\rangle$ , где  $\psi_0$  и  $\psi_1$  – волновые функции основного и первого возбужденного состояния КТ,  $C_{LM}$  и  $D_{LM}$  – коэффициенты, определяющие вклад экситона и плазмона в гибридное состояние:

$$C_{LM}^{\pm} = \frac{V_{fi}^{vc(ex)}(LM)}{E_{LM}^{\pm} - E_{vc(ex)}} D_{LM}^{\pm}, \quad D_{LM}^{\pm} = \frac{E_{LM}^{\pm} - E_{vc(ex)}}{\sqrt{(E_{LM}^{\pm} - E_{vc(ex)})^2 + |V_{fi}^{vc(ex)}(LM)|^2}}.$$

Путем решения задачи на собственные значения оператора Гамильтона в данном случае получается известное выражение для энергии гибридного состояния [111]:

$$E_{LM}^{\pm} = \frac{1}{2} \left( E_{vc(ex)} + \hbar\omega_L \pm \sqrt{(E_{vc(ex)} - \hbar\omega_L)^2 + 4|V_{fi}^{vc(ex)}(LM)|^2} \right) \quad (2.11)$$

где  $E_{vc(ex)}$  – энергия первого возбужденного состояния КТ в режиме сильного (vc) и слабого (ex) конфайнмента.

Расчеты выполнялись при следующих параметрах модели: радиус НЧ  $R_2 = 10$  нм, энергия объемного плазмона серебра  $\hbar\omega_{pl} = 9.0$  эВ, высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_\infty = 3.7$ . Для КТ в режиме сильного конфайнмента в расчетах использовались характеристики объемного полупроводника, близкие к характеристикам CdSe: ширина запрещенной зоны  $E_g = 1.7$  эВ, эффективные массы электрона и дырки  $m_e = 0.13m_0$  и  $m_h = 0.45m_0$ , где  $m_0$  – масса свободного электрона, диэлектрическая постоянная  $\epsilon_0 = 6$ , переходный матричный элемент  $r_{vc} = 0.6$  нм. Поскольку радиус экситонов Ванье-Мотта в объемном полупроводнике CdSe составляет  $\sim 6$  нм, то в КТ с радиусом, меньшим радиуса экситона, реализуется режим сильного конфайнмента. В режиме слабого конфайнмента использовались параметры CuCl: радиус экситона Ванье-Мотта  $R_{ex} = 0.7$  нм,  $E_g = 3.3$  эВ,  $m_e = 0.5m_0$  и  $m_h = 1.6m_0$ ,  $\epsilon_0 = 5.95$  [115].

Т. к. величина переходного матричного элемента обратно пропорциональна ширине запрещенной зоны [116], то для этого случая  $r_{vc} = 0.3$  нм. Радиус КТ в обоих случаях составлял  $R_0 = 3$  нм. Диэлектрическая постоянная среды, окружающей систему,  $\epsilon_3 = 2$ . В расчетах предполагалось, что вектор дипольного момента перехода  $e\mathbf{r}_{vc}$  направлен вдоль оси  $z$ , соединяющей центры КТ и НЧ.

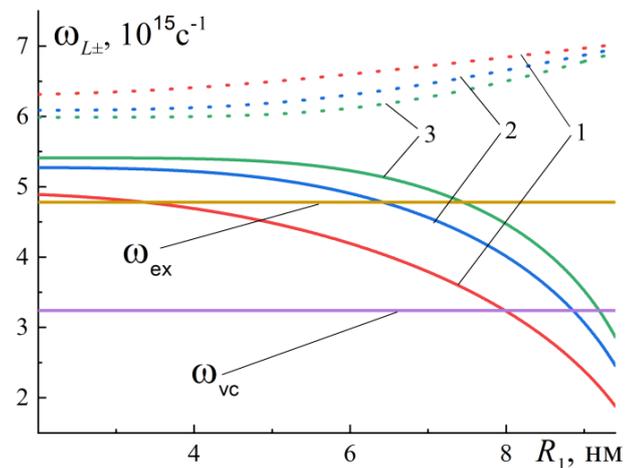


Рисунок 2.4 - Зависимости частот локализованных плазмонов от радиуса ядра НЧ при разных значениях  $L = 1(1), 2(2), 3(3)$ , и  $\epsilon_1 = 2$

На рисунке 2.4 горизонтальные прямые соответствуют частоте  $\omega_{vc}$  перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону для КТ в режиме силь-

ного конфайнмента и частоте  $\omega_{ex}$  перехода КТ из экситонного состояния в основное в режиме слабого конфайнмента. Как видно из рисунка, частота  $\omega_{L+}$  превосходит частоты  $\omega_{vc}$  и  $\omega_{ex}$ , поэтому процессы, обусловленные взаимодействием электрона КТ с высокочастотным плазмоном, маловероятны. При некоторых значениях  $R_1$  частоты  $\omega_{vc}$  и  $\omega_{ex}$  совпадают с частотами  $\omega_{L-}$  локализованных плазмонов низкочастотной ветви. Поэтому эти плазмоны и будут давать основной вклад в рассматриваемые в дальнейшем излучательный и безизлучательный процессы. В силу этого, значения энергии  $E_{LM}^{\pm}$  гибридных состояний, энергии локализованного плазмона  $\hbar\omega_L$  считались при  $L = 1$  и  $M = 0$ .

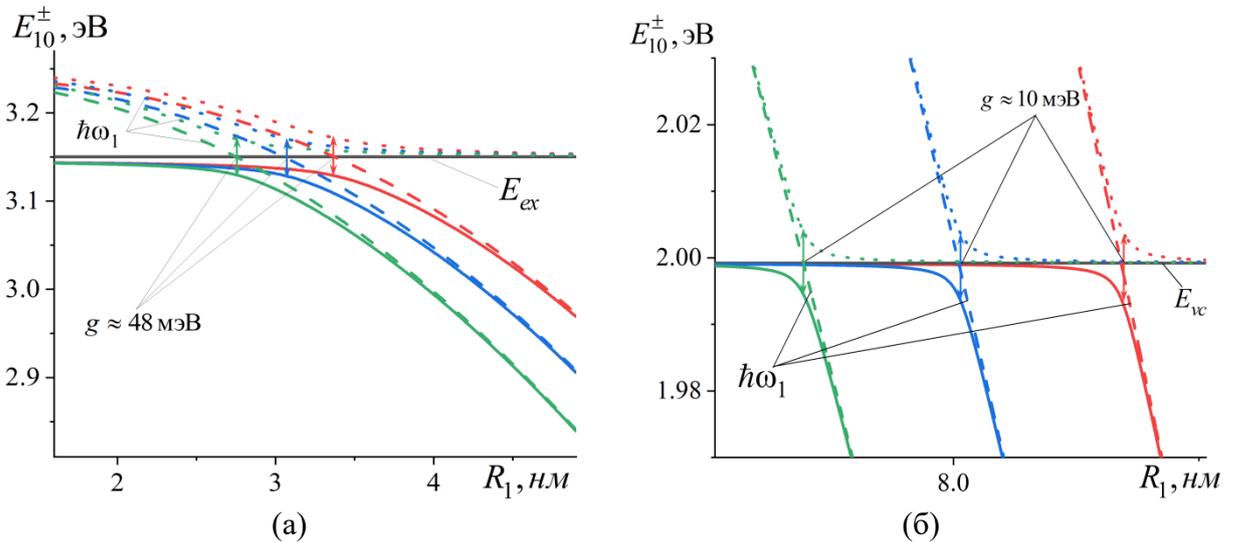


Рисунок 2.5 - Зависимость энергий гибридных состояний в случае слабого (а) и сильного (б) конфайнмента от радиуса ядра НЧ при  $\epsilon_1=2; 3; 4$  (красные, зеленые и синие кривые, соответственно); радиус КТ  $R_0 = 3$  нм,  $d=15$  нм

На рисунках 2.5 представлены графики зависимостей от радиуса ядра НЧ следующих величин: энергии локализованного плазмона  $\hbar\omega_1$ , энергии экситонного перехода  $E_{ex}$  (рисунок 2.5 а), межзонного перехода  $E_{vc}$  (рисунок 2.5 б), и энергий  $E_{10}^{\pm}$  гибридных состояний.

Величина  $g = 2 \left| V_{fi}^{vc(ex)}(LM) \right|$ , вычисленная при радиусе ядра НЧ  $R_1 = R$ , удовлетворяющем равенству  $\hbar\omega_1(R) = E_{vc(ex)}$ , есть расщепление Раби. Если величина расщепления Раби  $g \sim 10$  meV, то плазмон-экситонное взаимодействие

считается слабым (эффект Парсела), при  $g \sim 100$  мэВ выделяют случай промежуточного взаимодействия, случай  $g > 200$  мэВ относят к сильному плазмон-экситонному взаимодействию [117].

На рисунке 2.6 изображены зависимости расщепления Раби от радиуса  $R_0$  КТ при разных значениях диэлектрической проницаемости ядра НЧ  $\epsilon_1$ . Из рисунка видно, что расщепление Раби не сильно зависит от диэлектрической постоянной ядра частицы. При выбранных параметрах модели плазмон-экситонное взаимодействие можно считать слабым как в случае сильного, так и слабого конфайнмента.

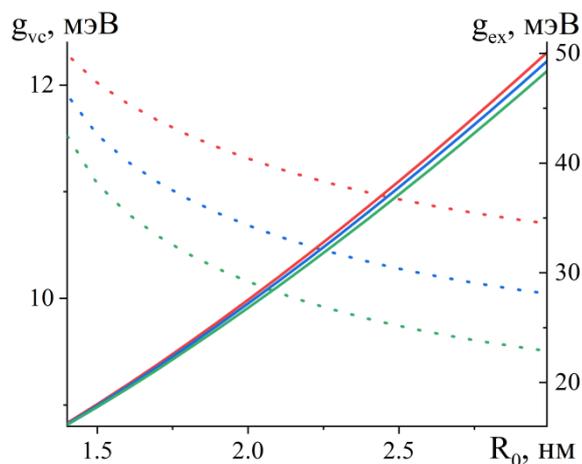


Рисунок 2.6 - Зависимость расщепления Раби от радиуса КТ в режиме сильного (пунктирные линии) и слабого (сплошные линии) конфайнмента. Цветовая характеристика такая же, как на рисунке 2.5

На рисунке 2.7 приведены дистанционные зависимости величины расщепления Раби  $g_{vc(ex)}$ , рассчитанные

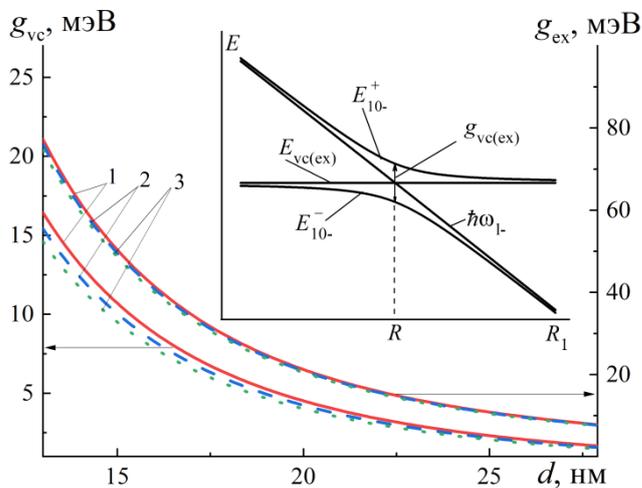


Рисунок 2.7 - Зависимости величины расщепления Раби от расстояния между центрами НЧ и КТ. На врезке качественно показано расщепление Раби. Цветовая характеристика такая же, как на рисунке 2.6

Как видно из рисунка, с увеличением расстояния  $d$  между центрами НЧ и КТ от 15 до 25 нм расщепление Раби уменьшается примерно в 4.5 раза, а изменение диэлектрической проницаемости ядра НЧ незначительно влияет на величину

расщепления Раби  $g_{vc(ex)}$ , рассчитанные для разных значений диэлектрической постоянной ядра частицы. На врезке качественно показаны зависимости энергий  $E_{10\pm}^{\pm}$  гибридных состояний, энергии низкочастотного локализованного плазмона  $\hbar\omega_{1-}$  и энергии межзонного или экситонного перехода  $E_{vc(ex)}$  от радиуса ядра НЧ, и отмечено расщепление Раби.

расщепления. В указанном диапазоне расстояний  $d$  взаимодействие НЧ с КТ в режиме сильного конфайнмента является слабым, тогда как для КТ в режиме слабого конфайнмента плазмон-экситонное взаимодействие можно считать слабым при  $d > 20$  нм. Кроме того, следует отметить, что  $g_{vc}$  не зависит от радиуса КТ, тогда как  $g_{ex}$  растет с ростом радиуса КТ.

При выбранных параметрах модели оказывается, что для КТ в режиме сильного конфайнмента плазмон-экситонное взаимодействие слабое, а для слабого конфайнмента может быть промежуточным и даже сильным [118].

### 2.3 Влияние локализованных плазмонов на излучательные и безызлучательные процессы в КТ

Если плазмон-экситонное взаимодействие слабое, то скорости излучательных и безызлучательных процессов в системе "КТ+НЧ" можно рассчитывать с использованием золотого правила Ферми. Таким образом, скорость безызлучательного переноса энергии от возбужденной КТ к НЧ определяется следующим выражением:

$$U_{vc(ex)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{LM} |V_{fi}^{vc(ex)}(LM)|^2 \delta(\hbar\omega_L - E_{vc(ex)})$$

где  $\delta(\hbar\omega_L - E_{vc(ex)})$  – дельта-функция, которая выражает закон сохранения энергии и в расчетах заменяется лоренцианом.

На рисунке 2.8 представлены зависимости скоростей  $U_{vc(ex)}$  от радиуса ядра НЧ. Сплошные кривые – КТ с радиусом  $R_0 = 3$  нм в режиме слабого, штриховые – сильного конфайнмента. Обозначение цветом такое же, как на рисунке 2.7. Положения пиков на рисунке 2.8 соответствуют точкам пересечения частот  $\omega_{vc(ex)}$  с частотами локализованных плазмонов разной мультипольности, как видно из рисунка 2.4. С ростом диэлектрической постоянной ядра НЧ ско-

рость переноса энергии уменьшается незначительно, а ее максимальное значение сдвигается в сторону меньших  $R_1$ .

Для определения скорости излучательного перехода в системе «КТ+НЧ» необходимо вычислить матричный элемент оператора дипольного момента этой системы между состояниями с волновой функцией

$$|i\rangle = C_{1M}\Psi_1|0_{1M}\rangle + D_{1M}\Psi_0|1_{1M}\rangle \quad \text{и}$$

функцией невозбужденного состояния  $\Psi_0|0_{LM}\rangle$ . Т. к. оператор дипольного момента системы складывается из операторов дипольных моментов НЧ и

КТ  $\hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{p}}^{NP} + \hat{\mathbf{p}}^{QD}$ , то для матричного элемента справедливо выражение

$$\mathbf{p}_{fi} = C_{1M}\mathbf{p}_{fi}^{QD} + D_{1M}\mathbf{p}_{fi}^{NP}.$$

Для КТ в режиме сильного конфайнмента матричный элемент дипольного момента межзонного перехода электрона определяется формулой

$$\mathbf{p}_{fi}^{QD} = 3\varepsilon_3\mathbf{e}\mathbf{r}_{vc}/(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_3).$$

Для КТ в режиме слабого конфайнмента матричный элемент дипольного момента экситонного перехода равен:

$$\mathbf{p}_{fi}^{QD} = 6\varepsilon_3\mathbf{e}\mathbf{r}_{vc}\sqrt{2R_0^3/\pi^2R_{ex}^3}/(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_3) [119].$$

Вне НЧ потенциал электрического поля плазмона при  $L = 1$  совпадает с потенциалом поля диполя, оператор дипольного момента которого в формализме вторичного квантования имеет вид:

$$\hat{\mathbf{p}}_{NP}(t) = \varepsilon_3\sqrt{\frac{3\hbar\omega_1}{F_1}}G_1\sum_M(\hat{A}_{1M}(t)\mathbf{e}_M + \hat{A}_{1M}^\dagger(t)\mathbf{e}^M),$$

где  $\mathbf{e}_M$  и  $\mathbf{e}^M$  - ковариантный и контравариантный циклические орты. Тогда матричный элемент дипольного момента перехода НЧ из состояния с одним

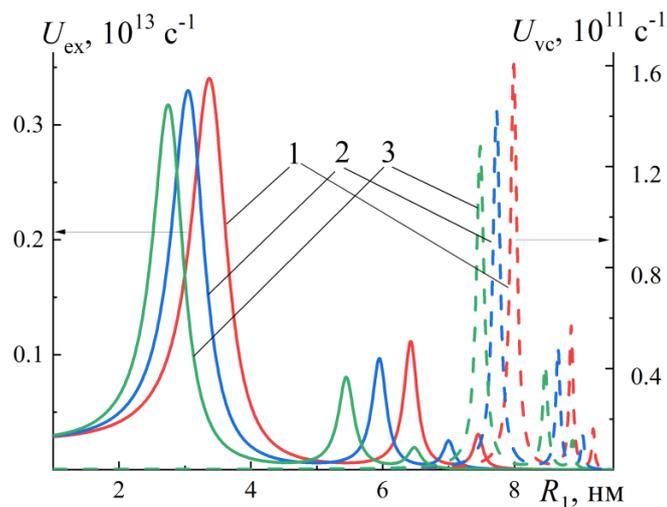


Рисунок 2.8 - Скорости переноса энергии от возбужденной КТ к НЧ для разных значений  $\varepsilon_1 = 2(1), 3(2), 4(3)$

локализованным плазмоном в состояние без плазмонов имеет вид

$$\mathbf{p}_{fi}^{NP} = \varepsilon_3 \sqrt{3\hbar\omega_1/F_1 G_1} \mathbf{e}_M.$$

Из рисунков 2.5 видно, что при радиусе ядра частицы  $R_1 < R$  энергия  $E_{1M}^-$  гибридного состояния близка к энергии электронного перехода в КТ, а при

$R_1 > R$  к ней близка энергия  $E_{1M}^+$

второго гибридного состояния.

Поэтому при вычислении матричного элемента  $\mathbf{p}_{fi}$  дипольного

момента системы в области  $R_1 < R$  необходимо использовать

коэффициенты  $C_{1M}^-$  и  $D_{1M}^-$ , тогда

как в области  $R_1 > R$  – коэффици-

циенты  $C_{1M}^+$  и  $D_{1M}^+$ . Тем самым

будет учтено изменение переход-

ного дипольного момента КТ в присутствии НЧ. Кроме того, следуя работам

[13, 111], при расчете переходного дипольного момента системы необходимо

ввести мнимую часть в частоту плазмона  $\omega_L \rightarrow \omega_L - i/\tau_p$ , чтобы учесть дисси-

пацию энергии в металле.

Знание  $\mathbf{p}_{fi}$  позволяет определить скорости оптических переходов в системе «КТ+ НЧ». Однако, чтобы продемонстрировать влияние НЧ на скорость

спонтанного излучения КТ, достаточно рассмотреть фактор  $f = |\mathbf{p}_{fi}|^2 / |\mathbf{p}_{fi}^{OD}|^2$ .

На рисунке 2.9 изображены зависимости фактора  $f$  от радиуса ядра НЧ для КТ в режиме слабого и сильного конфайнмента при использовании значения време-

ни жизни локализованного плазмона  $\tau_p = 25$  фс [2]. Как следует из рисунка 2.9,

скорость спонтанного излучения КТ в присутствии НЧ может возрастать в десятки раз.

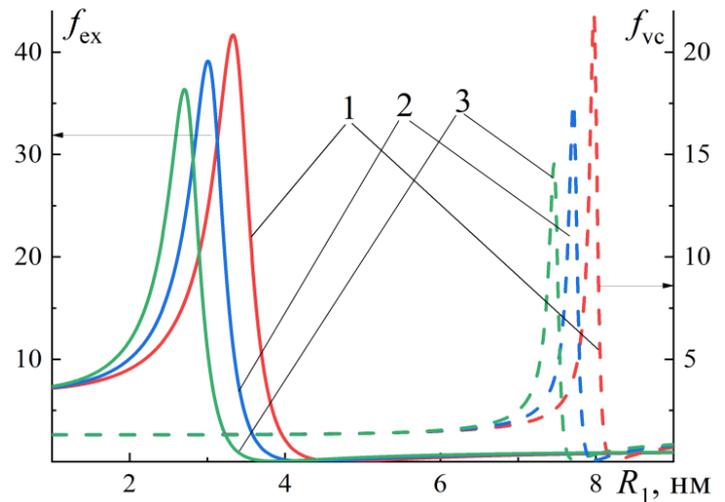


Рисунок 2.9 - Зависимость фактора  $f$  от радиуса ядра НЧ для разных значений  $\varepsilon_1$ . Обозначения кривых, такие же, как на Рисунок 2.8

## 2.4 Кинетика энергообмена между квантовой точкой и сферической наночастицей с плазмонной оболочкой

Исследование динамики обмена энергией между КТ и низкочастотными плазмонами оболочечной НЧ необходимо проводить с использованием квантовомеханического формализма матрицы плотности. Данный подход учитывает релаксационные процессы, возникающие из-за случайных переходов в системе и взаимодействия системы с термостатом. При рассмотрении системы «КТ + НЧ» возможны следующие состояния объединенной системы:  $|1\rangle = \psi_0|1_{1M}\rangle$  – невозбужденная КТ и один дипольный плазмон,  $|2\rangle = \psi_1|0_{1M}\rangle$  – возбужденная КТ и отсутствие плазмона,  $|3\rangle = \psi_0|0_{1M}\rangle$  – невозбужденные КТ и НЧ [119]. В формализме матрицы плотности ее диагональные элементы определяют относительную населенность состояний, недиагональные элементы задают связь между состояниями. Третье состояние вводится для сохранения нормировки матрицы плотности  $\rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33} = 1$ . Когда энергии возбуждения КТ и НЧ превосходят тепловую энергию, равновесные значения диагональных элементов матрицы плотности равны  $\rho_{11}^e = 0$ ,  $\rho_{22}^e = 0$  и  $\rho_{33}^e = 1$ . Система уравнений для элементов матрицы плотности объединенной системы «КТ+НЧ» может быть записана в векторной форме [26]

$$\frac{d\mathbf{\rho}(t)}{dt} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{\rho}(t), \quad (2.12)$$

где  $\mathbf{\rho}$  – вектор-столбец с компонентами  $(\rho_{11}, \rho_{22}, \rho_{12}, \rho_{21})$ , зависящими от времени,  $\mathbf{A}$  – матрица, элементы которой определяют скорости обмена энергией между КТ и НЧ и скорости релаксационных процессов в системе:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\tau_p} & 0 & i\frac{V_{21}}{\hbar} & -i\frac{V_{12}}{\hbar} \\ 0 & -\frac{1}{\tau_{ex}} & -i\frac{V_{21}}{\hbar} & i\frac{V_{12}}{\hbar} \\ i\frac{V_{12}}{\hbar} & -i\frac{V_{12}}{\hbar} & -\frac{1}{T_2} - i\frac{\Delta E}{\hbar} & 0 \\ -i\frac{V_{21}}{\hbar} & i\frac{V_{21}}{\hbar} & 0 & -\frac{1}{T_2} + i\frac{\Delta E}{\hbar} \end{pmatrix}.$$

Здесь  $\tau_p$  – время жизни локализованного плазмона,  $\tau_{ex}$  – время жизни возбужденной КТ,  $T_2$  – время поперечной релаксации, характеризующее быстроту затухания недиагональных элементов матрицы плотности,  $\Delta E = \hbar\omega_1 - E_{vc(ex)}$  – разность энергии локализованного плазмона и энергии возбуждения КТ. Матричный элемент  $V_{12} = V_{21}^*$  отвечает переходу энергии от КТ к НЧ и определяется формулой (2.9) или (2.10).

Решение векторного уравнения (2.12) можно получить с помощью теоремы Сильвестра [26]

$$\rho(t) = \left[ \sum_k e^{\lambda_k t} \prod_{j \neq k} \frac{\mathbf{A} - \lambda_j \mathbf{I}}{(\lambda_k - \lambda_j)} \right] \rho(0), \quad (2.13)$$

где  $\lambda_j$  – собственные значения матрицы  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{I}$  – единичная матрица, индексы  $i$  и  $j$  пробегает значения от 1 до 4. Поскольку время жизни локализованного плазмона много меньше времени жизни возбужденной КТ, то при импульсном возбуждении системы начальным состоянием можно считать состояние  $|2\rangle$  с возбужденной КТ, тогда  $\rho(0) = (0, 1, 0, 0)$ . В работах [26, 118] подробно анализировались решения (2.13) для ряда частных случаев, отвечающих различным соотношениям между временами релаксации. В работе [26] на основе модифицированного уравнения Джонсона-Меррифильда был выполнен анализ кинетики населенностей состояний  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$  при произвольных соотношениях между временами релаксации и ненулевой отстройке  $\Delta E$ . В данной работе проведен

численный анализ решения (2.13) для различных параметров системы «КТ+НЧ».

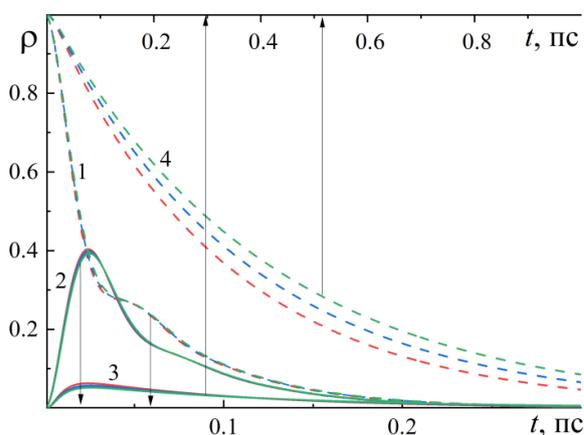


Рисунок 2.10 - Кинетика населенностей экситонной (1, 4) и плазмонной (2, 3) подсистем для КТ в режиме слабого (1,2) и сильного (3,4) конфайнмента

На рисунке 2.10 изображены временные зависимости населенностей экситонного (штриховые кривые) и плазмонного (сплошные кривые) состояний для КТ в режиме слабого (кривые 1, 2) и сильного (кривые 3, 4) конфайнмента. Кривые получены при тех же параметрах модели, как на рисунке 2.9 при нулевой отстройке от резонанса  $\Delta E = 0$ . Время жизни  $\tau_{ex}$  возбужденной КТ

принималось равным 1 нс для КТ в режиме сильного конфайнмента и 10 пс – для КТ в режиме слабого конфайнмента. Поскольку время поперечной релаксации, как правило, мало  $T_2 < \tau_p, \tau_{ex}$  [120], в расчетах использовалось  $T_2 = 10$  фс. Расстояние между центрами НЧ и КТ принималось равным 13 нм.

На рисунке 2.11 приведены кинетики населенностей экситонной (сплошные кривые) и плазмонной (штриховые кривые) подсистем для КТ в режиме слабого конфайнмента. КТ, имеющие разный радиус, расположены в непосредственном контакте с поверхностью НЧ. Стоит отметить, что с увеличением радиуса КТ растет плазмон экситонное взаимодействие, и кинетика населенности экситонной подсистемы

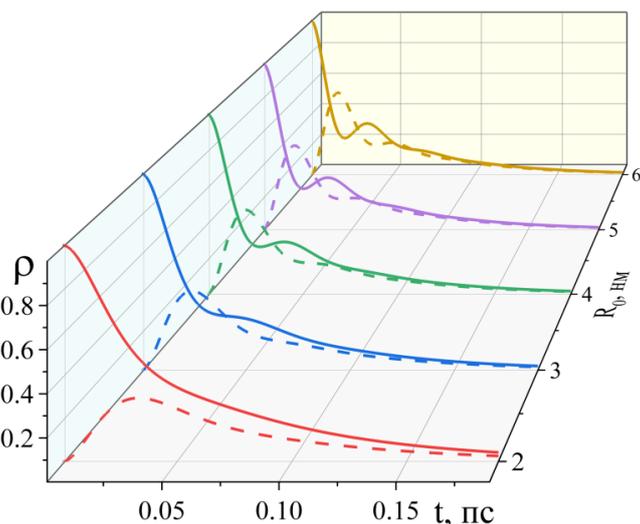


Рисунок 2.11 - Кинетика населенностей экситонной (сплошные кривые) и плазмонной (штриховые кривые) подсистем для КТ разных радиусов в режиме слабого конфайнмента

меняется с чисто релаксационной на осцилляционно-релаксационную.

## 2.5 Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии в донорно-акцепторной паре молекул вблизи оболочечной наночастицы

Для расчета скорости передачи энергии от донора к акцептору предложена модель, которая использует формализм вторичного квантования для описания электрического поля локализованного плазмона в проводящей оболочке НЧ, а также второй порядок теории возмущений для определения скорости передачи энергии между донором и акцептором.

Скорость передачи энергии от молекулы-донора к молекуле-акцептору в присутствии плазмонной НЧ может быть определена с использованием обобщенной теории Фёрстера. В этой теории учитываются два механизма передачи энергии: прямой диполь-дипольный и опосредованный через локализованные плазмоны [121, 122].

$$U_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \int |V_{DA} + V_{D-NP-A}(\omega)|^2 G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega, \quad (2.14)$$

где  $G_D(\omega)$  и  $G_A(\omega)$  – функции распределения по частотам в спектрах испускания донора и поглощения акцептора,  $V_{DA} = \langle \Psi_{A1} \Psi_{D0} | \hat{V}_{d-d} | \Psi_{A0} \Psi_{D1} \rangle$  – матричный элемент оператора  $\hat{V}_{d-d}$  энергии диполь-дипольного взаимодействия молекул [120],  $\Psi_{D0}$ ,  $\Psi_{A0}$  – волновые функции невозбужденных электронных состояний молекул донора и акцептора,  $\Psi_{D1}$ ,  $\Psi_{A1}$  – волновые функции первых возбужденных состояний. Составной матричный элемент  $V_{D-NP-A}(\omega)$ , определяется формулой

$$V_{D-NP-A}(\omega) = \sum_{LMj} \frac{\langle 0_{LMj} | \Psi_{A1} | \hat{V}_{A-NP} | \Psi_{A0} | 1_{LMj} \rangle \langle 1_{LMj} | \Psi_{D0} | \hat{V}_{D-NP} | \Psi_{D1} | 0_{LMj} \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{Lj} + i\hbar/\tau_p}, \quad (2.15)$$

в которую входят матричные элементы операторов энергии взаимодействия дипольного момента  $\mathbf{p}^D$  донора  $\hat{V}_{D-NP} = -\mathbf{p}^D \mathbf{E}$  и дипольного момента  $\mathbf{p}^A$  ак-

цептора  $\hat{V}_{A-NP} = -\mathbf{p}^A \mathbf{E}$  с электрическим полем  $\mathbf{E}$  локализованного плазмона. В (2.15) использованы следующие обозначения:  $|1_{LMj}\rangle$  и  $|0_{LMj}\rangle$  – волновые функции состояний с одним локализованным плазмоном и без плазмона,  $\omega_{Lj}$  и  $\tau_p$  – частота и время жизни локализованного плазмона. Если диэлектрическая функция металла задается в рамках обобщенной модели Друде  $\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty - \omega_p^2 / \omega^2$ , где  $\omega_p$  – плазменная частота и  $\varepsilon_\infty$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость металла, то для частот локализованных плазмонов в квазистатическом приближении справедливо выражение (2.4). Суммирование в (2.15) ведется по квантовым числам  $L$  и  $M$ , характеризующим плазмон, и по индексу  $j$ , указывающему его тип низко- или высокочастотный.

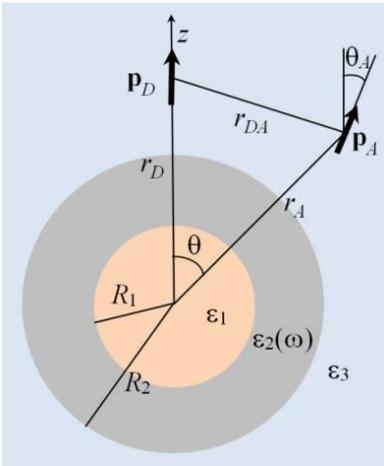


Рисунок 2.12 - Донор-акцепторная пара вблизи НЧ

лами. Ориентация вектора  $\mathbf{p}^A$  определяется углами  $\theta_A$  и  $\alpha_A$ . При такой геометрии матричный элемент  $V_{DA}$  оператора энергии диполь-дипольного взаимодействия донора и акцептора записывается в виде

$$V_{DA} = \frac{p_{01}^D p_{10}^A}{\varepsilon_3 r_{DA}^3} \left[ \cos \theta_A \left( 1 - \frac{3}{2} \frac{(r_A \cos \theta - r_D)^2}{r_{DA}^2} \right) - \frac{3r_A}{r_{DA}^2} (r_A \cos \theta - r_D) \sin \theta_A \sin \theta \cos(\alpha_A - \alpha) \right],$$

где  $r_{DA}$  – расстояние между молекулами,  $p_{01}^D$  и  $p_{10}^A$  – матричные элементы оператора дипольного момента перехода в молекулах донора и акцептора.

Скалярное произведение  $\mathbf{p}^D \mathbf{Y}_{LM}^{L+1*}(0, \alpha_D)$ , возникающее в матричном элементе  $\langle 1_{LMj} | \psi_{D0} | \hat{V}_{D-NP} | \psi_{D1} | 0_{LMj} \rangle$ , входящем в (2.15), имеет простой вид

$$\mathbf{p}^D \mathbf{Y}_{LM}^{L+1*}(0, \alpha_D) = -p^D \sqrt{\frac{L+1}{4\pi}} \delta_{M,0},$$

где  $p^D$  – модуль вектора  $\mathbf{p}^D$ ,  $\delta_{M,0}$  – символ

Кронеккера, появление которого показывает, что в результате дезактивации донора рождается локализованный плазмон с квантовым числом  $M=0$ . Поэтому матричный элемент  $\langle 0_{LMj} | \psi_{A1} | \hat{V}_{A-NP} | \psi_{A0} | 1_{LMj} \rangle$  также следует вычислять при

$M=0$ . Используя циклические компоненты вектора  $\mathbf{p}^A$  и шарового вектора  $\mathbf{Y}_{L0}^{L+1}(\theta, \alpha)$ , для составного матричного элемента (2.14) получим

$$V_{D-NP-A}(\omega) = \sqrt{4\pi} p_{01}^D p_{10}^A \sum_{Lj} \frac{\omega_{Lj}(2L+1)}{F_{Lj}(\omega - \omega_{Lj} + i/\tau_p)} \sqrt{\frac{(L+1)^3}{2L+3}} \frac{G_{Lj}^2}{(r_D r_A)^{L+2}} \times$$

$$\times \left[ \sqrt{L+1} \cos \theta_A Y_{L+1,0}(\theta, \alpha) + \frac{\sqrt{L+2}}{2} \sin \theta_A \left( e^{i\alpha_A} Y_{L+1,-1}(\theta, \alpha) - e^{-i\alpha_A} Y_{L+1,1}(\theta, \alpha) \right) \right]$$

В частном случае радиально ориентированного вектора  $\mathbf{p}^A$  выражение для составного матричного элемента упрощается

$$V_{D-NP-A} = p_{01}^D p_{10}^A \sum_{Lj} \frac{\omega_{Lj}(2L+1)(L+1)^2}{F_{Lj}(\omega - \omega_{Lj} + i/\tau_p)} \frac{G_{Lj}^2}{(r_D r_A)^{L+2}} P_L(\cos \theta),$$

где  $P_L(\cos \theta)$  – полином Лежандра.

При проведении расчетов параметры, характеризующие НЧ, были такими же, как на рисунке 2.11. Радиус и диэлектрическая постоянная ядра НЧ варьировались в следующих пределах:  $3 \leq R_1 \leq 7$  нм,  $2 \leq \epsilon_1 \leq 4$ . Диэлектрическая проницаемость среды, окружающей НЧ, составляла  $\epsilon_d = 2$ .

Для анализа вклада плазмонного механизма в процесс передачи энергии вычислялась функция  $f(\omega)$ , представляющая собой отношение квадрата модуля

матричного элемента взаимодействия между молекулами донора и акцептора в присутствии НЧ к квадрату матричного элемента только диполь-дипольного взаимодействия  $f(\omega) = |V_{DA} + V_{D-NP-A}(\omega)|^2 / |V_{DA}|^2$ .

На рисунке 2.13 показана частотная зависимость усредненного по направлениям  $\mathbf{p}^A$  фактора  $\langle f(\omega) \rangle$  при разных радиусах  $R_1$  ядра НЧ. Расстояния от молекул донора и акцептора до центра НЧ были равны  $r_D = r_A = 15$  нм, угол, определяющий положение акцептора,  $\theta = \pi/4$ , диэлектрическая постоянная ядра НЧ  $\epsilon_1 = 2$ . Каждая кривая на рисунке 2.12 имеет несколько максимумов. Так, например, на кривой 1 максимум на частоте  $\omega \approx 4,8 \text{ фс}^{-1}$  обусловлен вкладом

дипольного низкочастотного локализованного плазмона, частота которого задается формулой (2.4) при  $j = "-"$ . В максимумы в диапазоне  $5,0 - 5,5 \text{ фс}^{-1}$  дают вклад низкочастотные плазмоны более высокой мультипольности.

Максимумы в диапазоне  $6,0 - 6,7 \text{ фс}^{-1}$ , обусловленные высокочастотными плазмонами ( $j = "+"$ ),

на два порядка меньше, причем дипольному плазмону соответствует наибольшая частота. Из рисунка видно, что с ростом  $R_1$  максимумы, обусловленные низкочастотными плазмонами, сдвигаются в сторону низких частот, и их величина уменьшается, максимумы, обусловленные высокочастотными плазмонами, наоборот, сдвигаются в сторону более высоких частот, и их величина увеличивается. Такое поведение связано с зависимостью плазмонной частоты  $\omega_{Lj}$  (2.4) от  $R_1$ . С ростом  $R_1$  частота низкочастотной плазмонной ветви уменьшается, а высокочастотной растет.

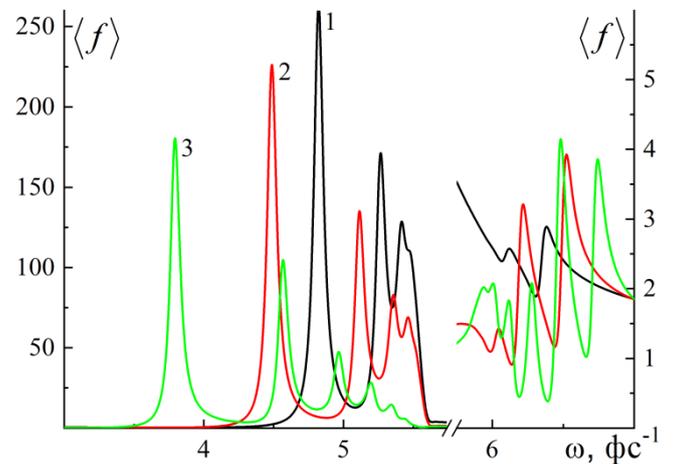


Рисунок 2.13 - Частотная зависимость усредненного фактора  $\langle f \rangle$  при радиусах ядра НЧ  $R_1 = 3$  (1), 5 (2), 7 (3) нм

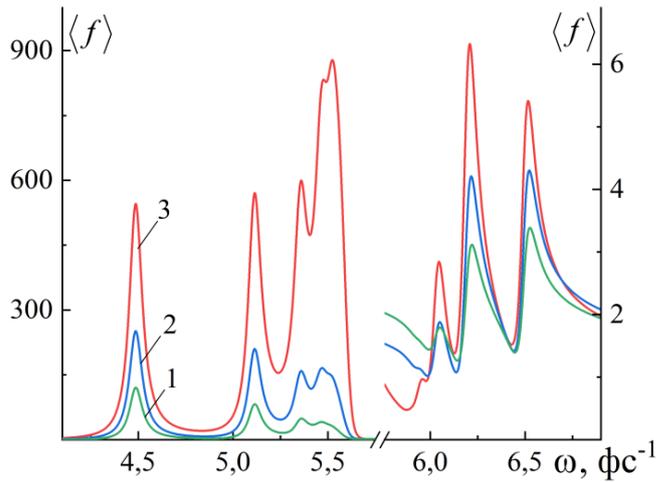


Рисунок 2.14 - Частотная зависимость усредненного фактора  $\langle f \rangle$  при расстояниях от D-A пары до центра НЧ  $r_D = r_A = 15$  (1), 14 (2), 13 (3) нм

разных расстояниях  $r_D = r_A$  от донорно-акцепторной пары до поверхности НЧ и неизменном расстоянии между молекулами в паре  $r_{DA} = 10$  нм. Радиус ядра наночастицы  $R_1 = 5$  нм, его диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_1 = 2$ . Из рисунка можно увидеть, что с увеличением расстояния от молекулы до НЧ вклад плазмонного механизма в перенос энергии уменьшается. При малых расстояниях вклад плазмонов с высокими мультипольностями в скорость переноса энергии становится сравнимым с вкладом дипольного плазмона, о чем было отмечено в работе [48].

Для достижения максимальной скорости передачи энергии по плазмонному каналу необходимо, чтобы частота, на которую приходится наибольшее перекрытие спектров испускания донора и поглощения акцептора, была близка к частоте, на которой фактор  $\langle f(\omega) \rangle$  имеет наибольшее значение. Например, согласно рисунку 2.12, это условие выполняется, когда максимальное перекрытие приходится на частоту около  $4,5 \text{ fs}^{-1}$ , при условии, что радиус ядра НЧ равен  $R_1 = 5$  нм. При расчете скорости переноса энергии (2.14) предполагается, что функции распределения по частотам в спектрах испускания донора  $G_D(\omega)$  и поглощения акцептора  $G_A(\omega)$  имеют лоренцеву форму, а полуширина опреде-

Кроме того, проведенные расчеты зависимости фактора  $f(\omega)$  от  $\epsilon_1$  ядра НЧ показывают, что увеличение  $\epsilon_1$  от 2 до 4 приводит к сдвигу всех максимумов в сторону меньших частот, при этом величина низкочастотных максимумов уменьшается, а высокочастотных растет.

На рисунке 2.14 представлена частотная зависимость  $\langle f(\omega) \rangle$  при

ляется параметром  $\gamma_D = \gamma_A = 0.2 \text{ фс}^{-1}$ . Максимум функции  $G_D(\omega)$  приходится на частоту  $\omega_D = 4.7 \text{ фс}^{-1}$  ( $\lambda \approx 400 \text{ нм}$ ), а максимум  $G_A(\omega)$  – на частоту  $\omega_A = 4.2 \text{ фс}^{-1}$  ( $\lambda \approx 450 \text{ нм}$ ). Примером донора может служить антрацен, акцептора – рибофлавин [123]. Матричные моменты дипольных моментов перехода были взяты равными  $p_{01}^D = p_{01}^A \approx 5 \cdot 10^{-18} \text{ СГСЭ} \cdot \text{см}$ .

На рисунке 2.15 изображена зависимость усредненной по направлениям  $\mathbf{p}^A$  скорости переноса энергии (2.15) от местоположения акцептора, если донор располагается на расстоянии  $r_D = 12 \text{ нм}$ . Зеленая область вокруг точечного донора, в которой кроме диполь-дипольного взаимодействия между молекулами могут играть

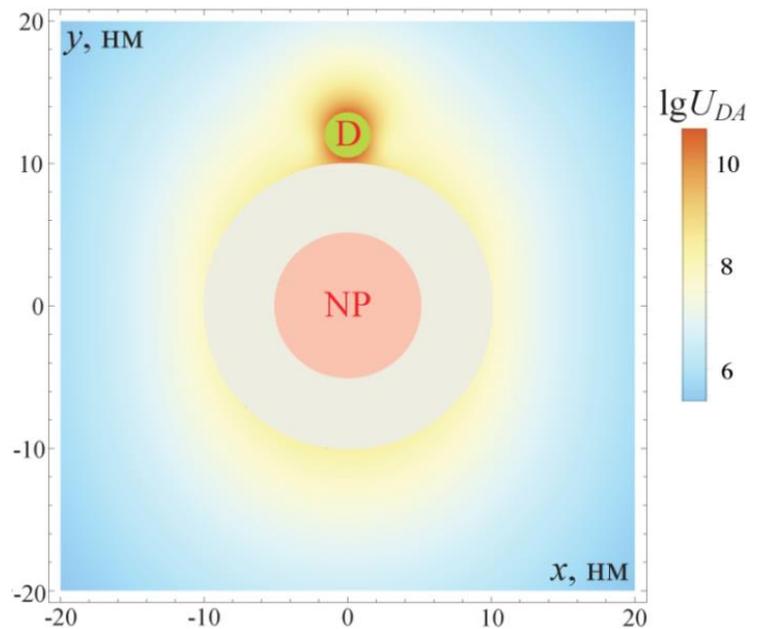


Рисунок 2.15 - Скорость безызлучательного переноса энергии зависит от местоположения акцептора

роль взаимодействие более высоких мультиполей и обменное взаимодействие, из расчетов исключалась. Изображение показывает, что наибольшая скорость переноса наблюдается в областях, близких к донору (где преобладает диполь-дипольный механизм), а также вблизи поверхности НЧ (где преобладает плазмонный механизм).

Таким образом, в данной главе было проведено теоретическое исследование взаимодействия плазмонов и экситонов в объединенной системе, состоящей из квантовой точки и сферической наночастицы с плазмонной оболочкой. Расчеты показали, что при сильном конфинменте взаимодействие является слабым, но при слабом конфинменте изменение геометрических характеристик системы может привести к промежуточному взаимодействию. При опре-

деленных радиусах ядра НЧ наблюдается резкое увеличение скоростей передачи энергии от КТ к НЧ и спонтанного излучения КТ. Это происходит благодаря равенству частот плазмона и электронного перехода в КТ.

Проведенное теоретическое исследование межмолекулярного безызлучательного переноса энергии показало, что вариация геометрических и электродинамических характеристик НЧ позволяет добиваться оптимальных условий, обеспечивающих эффективный перенос энергии в донорно-акцепторной паре молекул или полупроводниковых квантовых точек, расположенных вблизи НЧ.

Выполненное исследование безызлучательных и излучательных процессов в молекулах и квантовых точках в присутствии НЧ с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой, а также временного поведения населенностей экситонных состояний может быть полезным с практической точки зрения. Полученные результаты могут быть востребованы, например, при анализе работы фотоэлектронных устройств, содержащих КТ и плазмонные НЧ, или при разработке фотоэлектронных устройств, принцип работы которых базируется на плазмон-ускоренном переносе энергии между компонентами функциональной наносистемы.

### 3 Влияние наночастиц золота и серебра на оптические свойства органических красителей

#### 3.1 Экспериментальное исследование люминесценции окрашенных эритрозином полимерных пленок с плазмонными наночастицами

С развитием молекулярной электроники и фотоники особенно важными становятся исследования, направленные на изучение оптического отклика молекул органических красителей вблизи плазмонных наночастиц. Это связано с возможным использованием наноструктур, содержащих наночастицы и молекулы люминофора, в качестве ключевых компонентов фотодиодов, лазеров, спазеров, различных сенсоров и датчиков.

В данной главе исследуются особенности влияния НЧ золота и серебра на оптические свойства окрашенных эритрозином пленок поливинилового спирта (ПВС) и генерационные свойства родамина 6G в водных растворах.

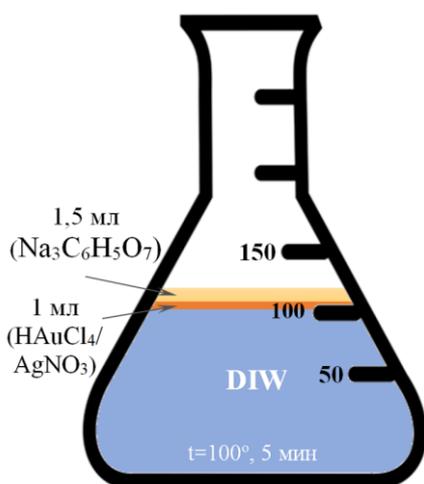


Рисунок 3.1 - Синтез НЧ цитратным методом

Синтез наночастиц был осуществлен методом цитратного восстановления Туркевича-Френса, который изначально был разработан для получения золотых НЧ [124], а затем стал применяться для синтеза серебряных НЧ [125]. Водный раствор цитрата натрия ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ ) с концентрацией 80 мМ был использован в качестве восстановителя и стабилизатора поверхности металла. Источник атомов серебра - водный раствор нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) с концен-

трацией 50 мМ, а атомов золота - водный раствор тетрахлораурата натрия ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) с такой же концентрацией. Синтез осуществлялся в стеклянной колбе (рисунок 3.1) при режиме термостатирования ( $t=100^\circ$ ) на магнитной мешалке MR Hei-Standard.

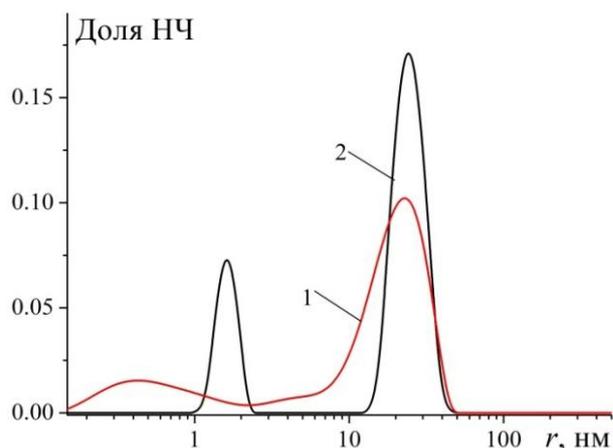


Рисунок 3.2 - Распределение НЧ золота (1) и серебра (2) по радиусам

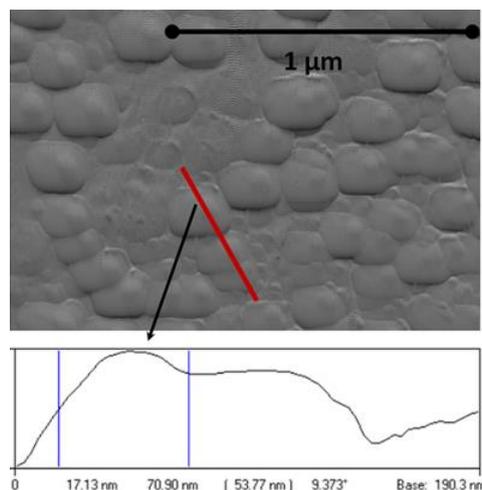


Рисунок 3.3 - АСМ изображение и профиль поперечного сечения серебряных наночастиц на слюдяной подложке

Измерение размеров синтезированных золотых и серебряных НЧ осуществлялись методом динамического рассеяния света. Распределение НЧ по размерам показано на рисунке 3.2. Из рисунка видно, что наибольшее число НЧ попадает в диапазон радиусов от 20 до 30 нм. Данные размеры были подтвер-

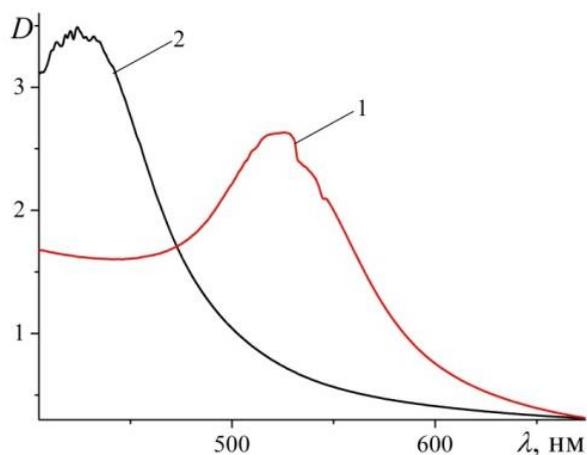


Рисунок 3.4 - Спектры поглощения водных растворов НЧ золота (1) и серебра (2)

наблюдаются максимумы на длинах волн 525 нм и 420 нм для НЧ золота и НЧ серебра, соответственно. Эти максимумы соответствуют плазмонным резонансам в НЧ.

Были исследованы окрашенные эритрозином пленки ПВХ, содержащие золотые или серебряные НЧ. Эритрозин обладает высоким квантовым выходом в триплетное состояние и идеально подходит для изучения фосфоресценции. Однако возбужденное триплетное состояние молекулы может быть эффективно

подтверждены с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), как следует из Рисунок 3.3, на котором приведены микрофотография серебряных НЧ на слюдяной подложке и профиль поперечного сечения НЧ [126].

В спектрах поглощения растворов синтезированных НЧ золота (1) и серебра (2), представленных на рисунке 3.4,

подавлено кислородом. Поэтому для наблюдения фосфоресценции были использованы кислородонепроницаемые пленки ПВС.

Подготовка экспериментальных образцов включала в себя приготовление базового раствора объемом 2 мл. Затем этот раствор был вылит на подготовленную стеклянную подложку и подвергался выдерживанию при комнатной температуре в течение 2-3 суток. В базовом растворе объемное содержание эритрозина концентрации  $10^{-5}$  М составляло 5%, а содержание 4%-го по массе водного раствора ПВС - 80%. В оставшиеся 15% входили раствор синтезированных НЧ и дистиллированная вода в различных пропорциях, соответствующих таблице 3.1. Тем самым было соблюдено равенство концентрации полимера и красителя во всех образцах, что позволило изменять только содержание НЧ, варьируя долю воды. Образец 1 не содержал НЧ, в образцах 2-7 объемное содержание воды уменьшалось, а объемное содержание раствора НЧ соответственно увеличивалось от 2.5% до 15% с шагом 2.5%. В результате выдерживания образцов при комнатной температуре наблюдался рост концентрации как красителя, так и НЧ примерно в 30 раз, вследствие усыхания по объему полимерной пленки.

Таблица 3.1 - Экспериментальные образцы

Раствор	Обр.1	Обр.2	Обр.3	Обр.4	Обр.5	Обр.6	Обр.7
А) ПВС, с = 4% (по массе), мл	1,6						
Б) Эритрозин, с = $10^{-5}$ М, мл	0.1						
В) НЧ, с = $6 \cdot 10^{-9}$ М, мл	-	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3
Деионизированная вода, мл	0.3	0.25	0.2	0.15	0.1	0.05	0

Спектры оптического поглощения образцов в видимом диапазоне были получены на спектрофотометре Т70. На рисунке 3.5 представлены спектры оптического поглощения образцов, содержащих золотые (а) и серебряные (б) НЧ [126]. Отмечается заметное увеличение поглощения системы в целом при до-

бавлении НЧ в окрашенную пленку ПВХ. Максимумы, приходящиеся на области 530 нм, в спектрах поглощения выражены ярче и охватывают большую спектральную область для образцов с золотыми НЧ, по причине близкого расположения полос поглощения золотых НЧ и эритрозина.

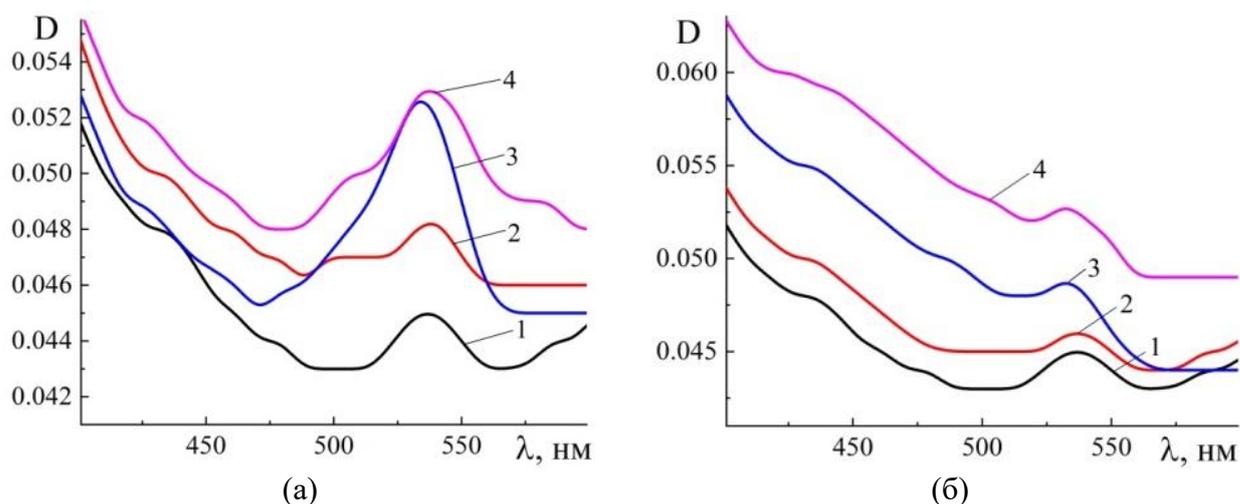


Рисунок 3.5 - Спектры оптического поглощения эритрозина в пленке ПВХ при отсутствии (1) и наличии (2 - 4) наночастиц золота (а) и серебра (б). Объемная доля раствора наночастиц в базовом растворе для приготовления образцов составляла 2.5% (2), 7.5% (3) и 12.5% (4)

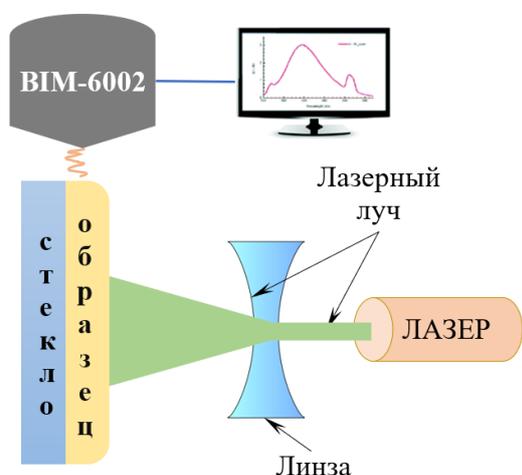


Рисунок 3.6 - Схема спектрофлуориметрической экспериментальной установки

Для регистрации спектров люминесценции образцов была реализована спектрофлуориметрическая установка, схема которой изображена на рисунке 3.6. Источником активации свечения молекул красителя служил твердотельный лазер YAG:Nd<sup>3+</sup>, работающий на длине волны 532 нм, сигнал люминесценции снимался CCD спектрометром ВМ-6002, установленным вблизи боковой грани пленки.

На рисунке 3.7 приведены измеренные спектры люминесценции пленок ПВХ, окрашенных органическим красителем, с добавлением золотых и серебряных НЧ. Зависимость относительного изменения квантовых выходов флуо-

ресценции и фосфоресценции эритрозина от объемного содержания НЧ в базовом растворе для приготовления образцов изображена на рисунке 3.8.

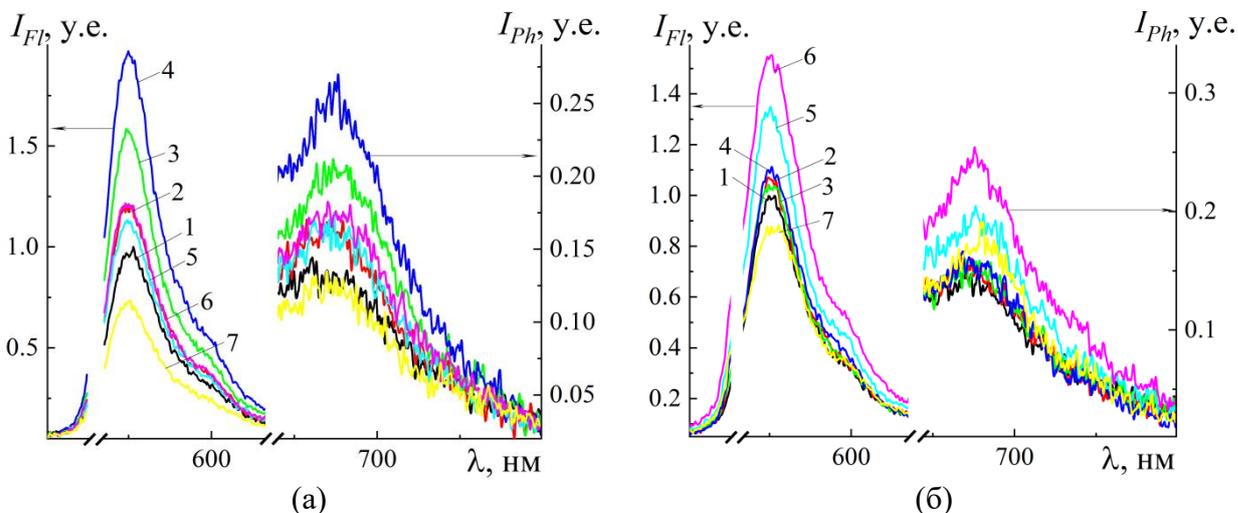


Рисунок 3.7 - Спектры люминесценции эритрозина в пленке ПВХ при отсутствии (1) и наличии (2-7) наночастиц золота (а) и серебра (б). Нумерация кривых соответствует номерам образцов в таблице 3.1

Как видно из рисунка 3.7, интенсивность люминесценции немонотонно меняется с ростом концентрации НЧ в пленке. С увеличением концентрации НЧ в образцах сначала наблюдается рост, а затем снижение интенсивности сигналов флуоресценции и фосфоресценции [126, 127]. Максимальное увеличение интенсивности достигает  $\sim 1.7$  раза. Вблизи НЧ помимо увеличения скорости спонтанного излучения молекулы красителя появляется дополнительный канал дезактивации возбуждения молекулы - безызлучательный перенос энергии от возбужденной молекулы к НЧ. При малых расстояниях между молекулой и поверхностью НЧ доминирует безызлучательный перенос энергии возбуждения молекулы на НЧ. С ростом расстояния между молекулой и НЧ скорость спонтанного излучения начинает

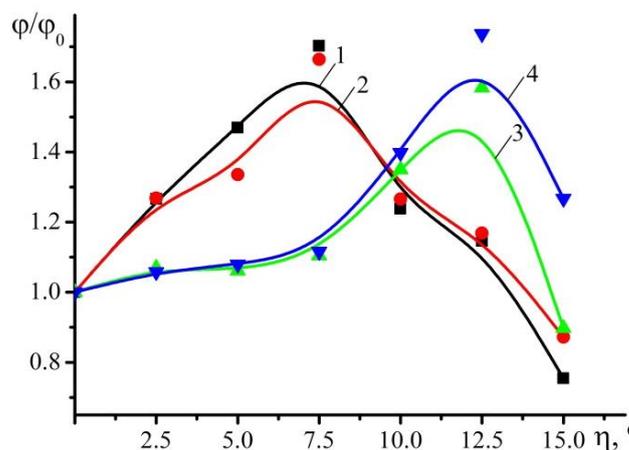


Рисунок 3.8 - Зависимость относительного изменения квантового выхода флуоресценции (1, 3) и фосфоресценции (2, 4) эритрозина в пленке ПВХ от объемной доли раствора наночастиц золота (1, 2) и серебра (3, 4) в базовом растворе для приготовления образцов

увеличивается. При больших расстояниях между молекулой и поверхностью НЧ доминирует спонтанное излучение молекулы красителя. С ростом расстояния между молекулой и НЧ скорость спонтанного излучения молекулы красителя увеличивается, а скорость безызлучательного переноса энергии от возбужденной молекулы к НЧ уменьшается.

превосходить скорость тушения. Поэтому при некоторых концентрациях НЧ в пленке между НЧ и молекулами устанавливаются оптимальные расстояния, что приводит к росту интенсивности флуоресценции. Из-за роста скорости дипольных переходов  $S_1 \rightarrow S_0$  квантовый выход молекулы в триплетное состояние снижается. Однако благодаря увеличению скорости спонтанного излучения при переходе молекулы из триплетного состояния в основное усиление фосфоресценции также наблюдается.

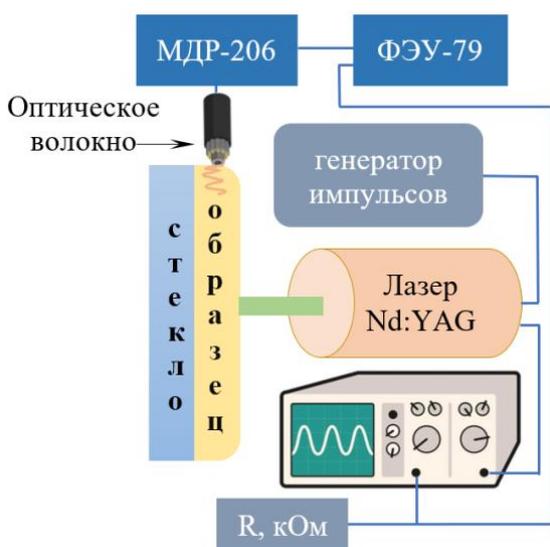


Рисунок 3.9 - Схема спектрохронографической экспериментальной установки

На рисунке 3.9 изображена спектрохронографическая установка, позволяющая регистрировалась кинетику затухания фосфоресценции. Чтобы избежать фотодеструкции красителя, была использована система линз, позволяющая расширить лазерный пучок и уменьшить его интенсивность. Для регистрации кинетики необходим источник, работающий в импульсном режиме. Для возбуждения молекул красителя использовалась вторая гармоника (532 нм) импульсного YAG :Nd<sup>3+</sup> – лазера с частотой следования импульсов 1 Гц.

Монохроматор МДР-206 был настроен на узкий диапазон длин волн, что позволило выделить узкий участок спектра, соответствующий максимуму полосы фосфоресценции образцов ~ 670 нм. Далее сигнал поступал на ФЭУ-79, после чего регистрировался осциллографом GDS-840С и передавался на компьютер.

Влияние наночастиц на время жизни фосфоресценции продемонстрировано на рисунке 3.10. Кинетические кривые для всех образцов построены на левых рисунках. На каждом из правых рисунков приведены две кинетические кривые в полулогарифмическом масштабе. Первая кривая соответствует образ-

цу без НЧ, а вторая образцу, показывающему наибольшее увеличение интенсивности сигнала флуоресценции.

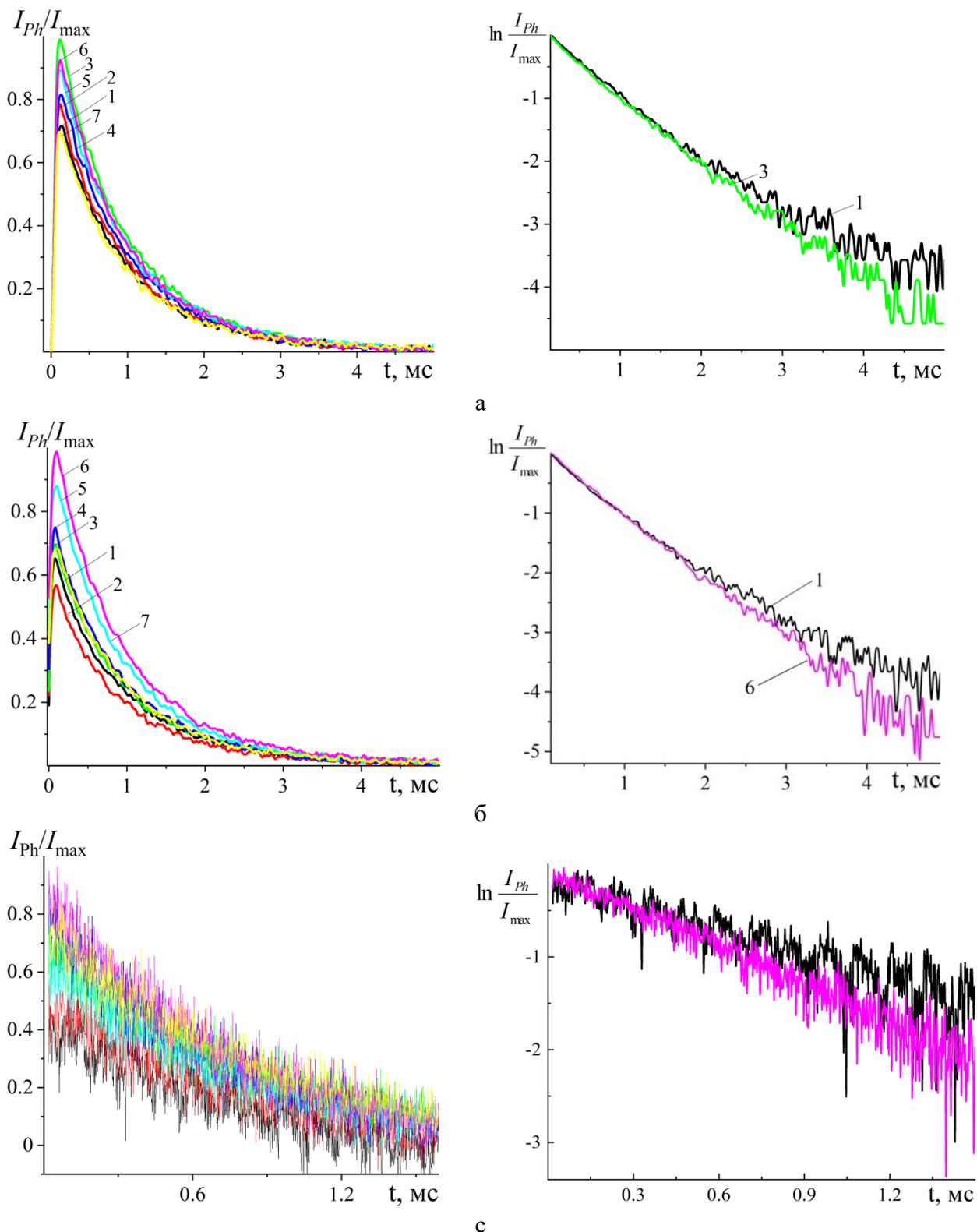


Рисунок 3.10 - Кинетика затухания флуоресценции эритрозина в пленке ПВХ при отсутствии и наличии НЧ золота (а) и серебра (б и с) и соответствующие этим кривым сигналы флуоресценции красителя в полулогарифмическом масштабе.

Как видно из рисунков 3.10, кинетика затухания фосфоресценции является практически экспоненциальной. Времена жизни триплетного состояния эритрозина определялись по прямолинейным участкам кинетических кривых, находящихся в диапазоне от 1.5 до 2.5 мс. Время жизни триплетного состояния эритрозина в пленке ПВС без НЧ, найденное по кривой 1 составляет  $\tau_{p0} \sim 1080 \pm 60$  мкс, а при оптимальных концентрациях НЧ (кривая 4 на Рисунок 3.10а и кривая 6 на Рисунок 3.10б и 3.10с) оно сокращается до  $\tau_p \sim 990 \pm 50$  мкс (Au) и  $950 \pm 50$  мкс (Ag).

Таким образом, в ходе экспериментов были изучены оптическое поглощение, спектры люминесценции и кинетика затухания фосфоресценции молекул эритрозина в пленке ПВС при различных концентрациях НЧ. Результаты показывают, что с увеличением концентрации НЧ время жизни фосфоресценции уменьшается, оптическое поглощение увеличивается, а интенсивность люминесценции сначала возрастает, достигает максимума при определенной концентрации НЧ, а затем уменьшается. Следует отметить, что полученные экспериментальные результаты влияния плазмонных НЧ на люминесценцию красителя качественно согласуются с результатами других авторов [4, 41].

### **3.2 Квантовомеханическая модель влияния плазмонных наночастиц на люминесценцию молекул красителя**

В данном разделе приведены теоретические результаты исследования влияния плазмонных НЧ на флуоресценцию и фосфоресценцию молекул эритрозина. Выполнены квантовомеханические расчеты скоростей спонтанного излучения молекулы и поглощения света молекулой в присутствии плазмонной НЧ, а также безызлучательного переноса энергии от возбужденной молекулы к НЧ.

Сначала рассмотрим электрические дипольные переходы между синглетными состояниями молекулы  $S_1$  и  $S_0$ . Тогда выражение для оператора энергии

взаимодействия молекулы с электрическим полем локализованного плазмона НЧ принимает вид:

$$\hat{V} = -e\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) \cdot \sum_i \mathbf{r}_i, \quad (3.1)$$

где  $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t)$  – оператор напряженности поля локализованного плазмона в месте расположения молекулы,  $\mathbf{r}_i$  – радиус-вектор, определяющий положение  $i$ -ого электрона молекулы,  $e$  – заряд электрона. Выражение для оператора  $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t)$  в квазистатическом приближении в рамках формализма вторичного квантования приобретает вид

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = -\sum_{lm} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_l^3}{Rl\omega_p^2}} \sqrt{(l+1)(2l+1)} \frac{R^{l+1}}{r^{l+2}} \left( \mathbf{Y}_{lm}^{l+1}(\theta, \alpha) \hat{C}_{lm}(t) + \mathbf{Y}_{lm}^{l+1*}(\theta, \alpha) \hat{C}_{lm}^+(t) \right),$$

где  $\hat{C}_{lm}(t) = \hat{c}_{lm} e^{-i\omega_l t}$  и  $\hat{C}_{lm}^+(t) = \hat{c}_{lm}^+ e^{i\omega_l t}$  – операторы уничтожения и рождения локализованного плазмона НЧ,  $R$  – радиус НЧ,  $\mathbf{Y}_{lm}^{l+1}(\theta, \alpha)$  – шаровой вектор. Если диэлектрическая функция металла задается в рамках обобщенной модели Друде без учета частоты столкновений электронов

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_\infty - \omega_p^2 / \omega^2, \quad (3.2)$$

где  $\omega_p$  и  $\varepsilon_\infty$  – плазменная частота и высокочастотная диэлектрическая проницаемость металла, соответственно, то частота локализованного плазмона  $l$ -мультипольности дается формулой

$$\omega_l = \omega_p \sqrt{l / (\varepsilon_\infty l + \varepsilon_d (l+1))}, \quad (3.3)$$

в которой  $\varepsilon_d$  – диэлектрическая постоянная среды, окружающей НЧ.

Знание матричного элемента оператора  $\hat{V}$ , задаваемого формулой (3.1), позволяет вычислить вероятности разрешенных квантовых переходов в моле-

куле между состояниями  $|1\rangle = |S_0|1_{lm}\rangle$  и  $|2\rangle = |S_1|0_{lm}\rangle$ , на которые влияет присутствие НЧ. Состояние  $|1\rangle$  - это состояние, в котором молекула не возбуждена  $|S_0\rangle$ , а в НЧ существует один плазмон, характеризуемый квантовыми числами  $l$  и  $m$ . В состоянии  $|2\rangle$  молекула находится в первом возбужденном синглетном состоянии  $|S_1\rangle$ , и нет плазмонов в НЧ. В результате вычисления для матричного элемента получается выражение [128]

$$V_{12}^S(lm|r, \theta, \alpha) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_l^3}{Rl\omega_p^2}} \sqrt{(l+1)(2l+1)} \frac{R^{l+1}}{r^{l+2}} \mathbf{d}_{01} \cdot \mathbf{Y}_{lm}^{l+1*}(\theta, \alpha), \quad (3.4)$$

где  $\mathbf{d}_{01} = \langle S_0 | e \sum_i \mathbf{r}_i | S_1 \rangle$  - дипольный момент перехода молекулы  $S_1 \rightarrow S_0$ , верхний индекс «S» обозначает возбужденное синглетное состояние молекулы.

Вероятность в единицу времени  $W_{NP}^S$  безызлучательного переноса энергии от возбужденной молекулы к плазмонной НЧ в рамках квантовомеханической теории возмущений определяется золотым правилом Ферми, подстановка в которое матричного элемента (3.4) приводит к следующему выражению [128]

$$W_{NP}^S(r, \theta) = \frac{4\pi^2}{\hbar\omega_p^2} \sum_{lm} \frac{\omega_l^3 (l+1)(2l+1) R^{2l+1}}{lr^{2l+4}} \left| \mathbf{d}_{01} \cdot \mathbf{Y}_{lm}^{l+1*}(\theta, \alpha) \right|^2 \delta\left(\omega_l - \frac{E_{S_1}}{\hbar}\right). \quad (3.5)$$

Дельта-функция в формуле (3.5) выражает закон сохранения энергии при квантовом переходе и в расчетах, как правило, заменяется лоренцианом

$$\delta\left(\omega_l - \frac{E_{S_1}}{\hbar}\right) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_{S_1} + \gamma_p}{\left(\omega_l - \frac{E_{S_1}}{\hbar}\right)^2 + (\gamma_{S_1} + \gamma_p)^2}, \text{ где } \gamma_{S_1} \text{ и } \gamma_p - \text{ обратные времена жизни}$$

возбужденных состояний молекулы и локализованного плазмона, соответственно,  $E_{S_1}$  - энергия возбужденного  $S_1$ -состояния молекулы.

Введение гибридного состояния объединенной системы «молекула + НЧ» и использование квантовомеханической теории возмущений при наличии двух

близких уровней энергии позволяет рассчитать скорости спонтанного излучения молекулы в присутствии наночастицы [111]. В таком случае гибридное состояние представляет собой суперпозицию двух состояний  $\Psi = C_{lm}|1\rangle + D_{lm}|2\rangle$ . Тогда решение задачи на собственные значения оператора Гамильтона объединенной системы «молекула + НЧ» приводит к двум значениям энергии гибридного состояния

$$E_{lm}^{S\pm}(r, \theta) = \frac{1}{2} \left( E_{S_1} + \hbar\omega_l \pm \sqrt{(E_{S_1} - \hbar\omega_l)^2 + 4|V_{12}^S(lm|r, \theta, \alpha)|^2} \right). \quad (3.6)$$

Коэффициенты  $C_{lm}$  и  $D_{lm}$  определяют вклад молекулярного возбуждения и локализованного плазмона в гибридное состояние системы «молекула + НЧ», и для них справедливы следующие выражения

$$C_{lm}^{S\pm}(r, \theta, \alpha) = \frac{V_{12}^S(lm|r, \theta, \alpha)}{E_{lm}^{S\pm}(r, \theta) - \hbar\omega_l} D_{lm}^{S\pm}(r, \theta), \quad D_{lm}^{S\pm}(r, \theta) = \left( 1 + \frac{|V_{12}^S(lm|r, \theta, \alpha)|^2}{(E_{lm}^{S\pm}(r, \theta) - \hbar\omega_l)^2} \right)^{-1/2}. \quad (3.7)$$

Вычисление матричного элемента оператора дипольного момента объединенной системы  $\hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{p}}^{NP} + e \sum_i \mathbf{r}_i$ , являющегося суммой операторов дипольных электрических моментов НЧ и молекулы, позволяет определить скорости спонтанного излучения системы «молекула + НЧ». Величина матричного элемента между начальным  $|i\rangle = \Psi$  ( $l = 1$ ) гибридным состоянием и конечным  $|f\rangle = |S_0|0_{lm}\rangle$  основным состоянием системы приводит к выражению  $\mathbf{p}_{fi}^S(r, \theta, \alpha) = C_{lm}^S(r, \theta, \alpha)\mathbf{p}_{01}^{NP} + D_{lm}^S(r, \theta)\mathbf{d}_{01}$  [111, 114]. Однако, из двух гибридных состояний выбирается такое, энергия (3.6) которого близка к энергии электронного перехода в молекуле. Тем самым учитывается изменение переходного дипольного момента молекулы в присутствии НЧ.

В формализме вторичного квантования оператор дипольного момента НЧ записывается в виде [21, 128]

$$\hat{\mathbf{p}}_{NP}(t) = \varepsilon_d \sum_m \sqrt{\frac{3\hbar\omega_1^3 R^3}{2\omega_p^2}} (\hat{C}_{1m}(t)\mathbf{e}_m + \hat{C}_{1m}^+(t)\mathbf{e}^m), \quad (3.8)$$

где  $\mathbf{e}_m$  и  $\mathbf{e}^m$  – ковариантный и контравариантный циклические орты,  $m$  принимает значения 0 и  $\pm 1$ . Справедливость формулы (3.8) следует из выражения для потенциала электрического поля диполя  $\hat{\phi}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{p}}^{NP} \cdot \mathbf{r} / (\varepsilon_d r^3)$ , вычисление скалярного произведения векторов  $\mathbf{r} = \sqrt{4\pi/3} r \sum_{m'} Y_{1m'}(\theta, \alpha) \mathbf{e}^{m'}$  и  $\hat{\mathbf{p}}^{NP}(t)$  в котором приводит к оператору потенциала электрического поля дипольного ( $l = 1$ ) плазмона вне НЧ, записанному во вторичном квантовании [111, 128]

$$\hat{\phi}(r, \theta, \alpha, t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_1^3 R^3}{\omega_p^2}} \frac{1}{r^2} \sum_m (Y_{1m}(\theta, \alpha) \hat{C}_{1m}(t) + Y_{1m}^*(\theta, \alpha) \hat{C}_{1m}^+(t))$$

Тем самым матричный элемент дипольного момента перехода НЧ из состояния с одним локализованным дипольным плазмоном, характеризуемым квантовым числом  $m$ , в состояние без плазмонов имеет вид  $\mathbf{p}_{01}^{NP} = \varepsilon_d \sqrt{3\hbar\omega_1^3 R^3 / 2\omega_p^2} \mathbf{e}_m$ .

Знание матричного элемента  $\mathbf{p}_{fi}^S$  суммарного дипольного момента позволяет определить вероятность в единицу времени  $W_{sp}^S(r, \theta, \alpha)$  спонтанного излучения молекулы в присутствии НЧ

$$W_{sp}^S(r, \theta, \alpha) = \frac{4\omega_{fi}^3 \sqrt{\varepsilon_d}}{3\hbar c^3} \left| \mathbf{p}_{fi}^S(r, \theta, \alpha) \right|^2, \quad (3.9)$$

где  $\omega_{fi}$  – частота перехода системы из гибридного состояния в основное,  $c$  – скорость света в вакууме. Кроме того, знание  $\mathbf{p}_{if}^S$  позволяет рассчитать скорость  $W_{abs}(r, \theta, \alpha)$  поглощения света молекулой в присутствии НЧ [129]

$$W_{abs}(r, \theta, \alpha) = \frac{4\pi^2 I}{3\hbar^2 c \sqrt{\epsilon_d}} \left| \mathbf{p}_{if}^S(r, \theta, \alpha) \right|^2 \delta(\omega_{if} - \omega), \quad (3.10)$$

где  $I$  – интенсивность возбуждающего света,  $\omega$  – его частота.

Теперь рассмотрим влияние НЧ на переходы молекулы из триплетного состояния  $T_1$  в основное состояние  $S_0$ . Из-за спин-орбитального взаимодействия в молекуле к триплетному состоянию подмешиваются синглетные состояния. Если допустить смешение состояния  $T_1$  только с одним синглетным состоянием  $S_1$  и не учитывать верхних компонент триплета, которые, как указывается в [130], не наблюдаются, то в первом порядке теории возмущений волновая функция молекулы в состоянии  $T_1$  будет иметь вид

$$|T_1'\rangle = |T_1\rangle + \frac{\langle S_1 | H_{SO} | T_1 \rangle}{E_{T_1} - E_{S_1}} |S_1\rangle, \quad (3.11)$$

где  $E_{T_1}$  – энергия возбуждения  $T_1$ -состояния молекулы,  $|T_1\rangle$  – волновая функция молекулы в  $T_1$ -состоянии без учета спин-орбитального взаимодействия,  $\langle S_1 | H_{SO} | T_1 \rangle$  – матричный элемент оператора спин-орбитального взаимодействия.

Использование функции (3.11) при вычислении дипольного момента перехода  $T_1 \rightarrow S_0$  дает

$$\left\langle S_0 \left| e \sum_i \mathbf{r}_i \right| T_1' \right\rangle = \frac{\langle S_1 | H_{SO} | T_1 \rangle}{E_{T_1} - E_{S_1}} \mathbf{d}_{01}.$$

Поэтому, чтобы рассчитать скорости излучательного и безызлучательного переходов молекулы из триплетного в основное синглетное состояние в присутствии НЧ, можно воспользоваться формулами (3.4) – (3.9), в которых следует заменить дипольный момент  $\mathbf{d}_{01}$  перехода  $S_1 \rightarrow S_0$  на  $\left\langle S_0 \left| e \sum_i \mathbf{r}_i \right| T_1' \right\rangle$  и энергию  $E_{S_1}$  на  $E_{T_1}$ . В результате такой замены матричный элемент оператора взаимо-

действия триплет-возбужденной молекулы с электрическим полем плазмона будет равен [128]

$$V_{12}^T(lm|r, \theta, \alpha) = A_{TS} V_{12}^S(lm|r, \theta, \alpha), \quad \text{где } A_{TS} = \frac{\langle S_1 | H_{SO} | T_1 \rangle}{E_{T_1} - E_{S_1}}. \quad (3.12)$$

Формула скорости  $W_{NP}^T(r, \theta)$  безызлучательного переноса энергии от молекулы в состоянии  $T_1$  к НЧ будет отличаться от формулы (3.5) только дополнительным множителем  $|A_{TS}|^2$  и энергией  $E_{T_1}$  в аргументе дельта-функции. Также при расчете скорости  $W_{sp}^T(r, \theta, \alpha)$  спонтанного излучения триплет-возбужденной молекулы в присутствии НЧ в формуле (3.9) следует добавить множитель  $|A_{TS}|^2$  и соответствующим образом изменить частоту перехода системы «молекула + НЧ» из гибридного состояния в основное.

Матричный элемент оператора спин-орбитального взаимодействия  $\langle S_1 | H_{SO} | T_1 \rangle$  может быть записан следующим образом [130]

$$\langle S_1 | H_{SO} | T_1 \rangle = \frac{1}{2} \zeta_{\mu\nu K} c_{r\mu K}^* c_{s\nu K},$$

где  $c_{r\mu K}$  и  $c_{s\nu K}$  – коэффициенты разложения  $r$  и  $s$  молекулярных орбиталей, отождествляемых с волновыми функциями  $S_1$  и  $T_1$  состояний, по атомным орбиталям  $\mu$  и  $\nu$ , локализованным на тяжелом ядре  $K$ , дающем наибольший вклад в спин-орбитальное взаимодействие;  $\zeta_{\mu\nu K}$  – фактор спин-орбитальной связи. Величины  $c_{r\mu K}$ ,  $c_{s\nu K}$  и  $\zeta_{\mu\nu K}$  можно рассчитать методами квантовой химии, и тем самым определить матричный элемент  $\langle S_1 | H_{SO} | T_1 \rangle$  и коэффициент  $A_{TS}$  в формуле (3.12).

С другой стороны квадрат модуля коэффициента  $A_{TS}$  можно найти из формулы, связывающей излучательные скорости дезактивации синглетного  $W_{sp0}^S$  и триплетного  $W_{sp0}^T$  состояний молекулы в отсутствие НЧ [130]

$$W_{sp0}^T = W_{sp0}^S \left( \frac{\omega_P}{\omega_F} \right)^3 \left| \frac{\langle S_1 | H_{SO} | T_1 \rangle}{E_{S_1} - E_{T_1}} \right|^2,$$

где  $\omega_P$  и  $\omega_F$  – частоты максимумов франк-кондоновских факторов для переходов  $T_1 \rightarrow S_0$  и  $S_1 \rightarrow S_0$ , соответственно. В данной модели использовался именно этот подход.

При расчете интенсивности флуоресценции и фосфоресценции молекулы можно воспользоваться упрощенной трехуровневой схемой Яблонского, содержащей энергию основного синглетного состояния (уровень 1), энергию первого возбужденного синглетного состояния (уровень 2) и энергию первого возбужденного триплетного состояния (уровень 3). Населенности этих уровней являются решениями системы дифференциальных уравнений [131]

$$\begin{cases} \dot{N}_1 = -k_{12}N_1 + k_{21}N_2 + k_{31}N_3, \\ \dot{N}_2 = k_{12}N_1 - k_{21}N_2 - k_{23}N_2, \\ \dot{N}_3 = k_{23}N_2 - k_{31}N_3, \\ N_1 + N_2 + N_3 = 1. \end{cases} \quad (3.13)$$

В системе (3.13) введены обозначения:  $k_{12} = W_{abs}$  – скорость возбуждения,  $k_{21} = W_{sp}^S + W_{NP}^S + k_{21}^{nr}$  – скорость перехода  $S_1 \rightarrow S_0$ ,  $k_{21}^{nr}$  – скорость безызлучательных переходов с уровня  $S_1$ , на которые не влияет присутствие НЧ,  $k_{23}$  – скорость интеркомбинационной конверсии,  $k_{31} = W_{sp}^T + W_{NP}^T + k_{31}^{nr}$  – скорость перехода  $T_1 \rightarrow S_0$ ,  $k_{31}^{nr}$  – скорость неоптических переходов с уровня  $T_1$ , не зависящая от наличия или отсутствия НЧ. В отсутствии НЧ из скоростей  $k_{21}$  и  $k_{31}$  исчезают скорости безызлучательного переноса энергии от молекулы к НЧ  $W_{NP}^S$  и  $W_{NP}^T$ .

В стационарном состоянии населенности уровней постоянны, и система (3.13) становится системой алгебраических уравнений, которая имеет следующее решение [128]

$$N_1 = \frac{k_{31}(k_{21} + k_{23})}{k_{31}(k_{21} + k_{23}) + k_{12}(k_{23} + k_{31})},$$

$$N_2 = \frac{k_{12}k_{31}}{k_{31}(k_{21} + k_{23}) + k_{12}(k_{23} + k_{31})},$$

$$N_3 = \frac{k_{12}k_{23}}{k_{31}(k_{21} + k_{23}) + k_{12}(k_{23} + k_{31})}.$$

Населенностям  $N_2$  и  $N_3$  пропорциональны интенсивности флуоресценции и фосфоресценции

$$I_F = \hbar\omega_F W_{sp}^S N_2, \quad I_P = \hbar\omega_P W_{sp}^T N_3 \quad (3.14)$$

Расчеты по представленной теоретической модели были проведены для серебряных НЧ радиусом 20 нм [128]. В расчетах использовались параметры Друде на оптических частотах: энергия объемного плазмона  $\hbar\omega_{pl} = 9,0$  эВ, высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_\infty(Ag) = 4,45$ , время жизни локализованного плазмона  $\tau_p = 40$  фс [2]. Характеристики молекулы красителя были близкими к характеристикам эритрозина:  $\omega_F = 3,36 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ,  $\omega_P = 2,79 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  и  $d_{01} = 6,3$  Д.

При проведении расчетов предполагалось, что дипольный момент перехода в молекуле  $\mathbf{d}_{01}$  параллелен оси  $z$  сферической системы координат с началом в центре НЧ. Напряженность электрического возбуждающего поля также параллельна оси  $z$ . В этом случае можно считать, что в поглощении кванта света и спонтанном излучении объединенной системы «молекула + НЧ» участвуют дипольные локализованные плазмоны с магнитным квантовым числом  $m = 0$ .

На рисунке 3.11. изображены результаты расчетов по формулам (3.5) и (3.9) дистанционных зависимостей скорости безызлучательного переноса энергии  $W_{NP}^S(r, \theta)$  от молекулы к НЧ и скорости спонтанного излучения  $W_{sp}^S(r, \theta)$  молекулы при радиальной ( $\theta = 0$ , Рисунок 3.12 а) и тангенциальной ( $\theta = \pi/2$ , Рисунок 3.12 б) ориентации переходного дипольного момента  $\mathbf{d}_{01}$  относительно поверхности НЧ [128]. Горизонтальной прямой показана скорость спонтанного излучения молекулы  $W_{sp0}^S$  в отсутствие НЧ.

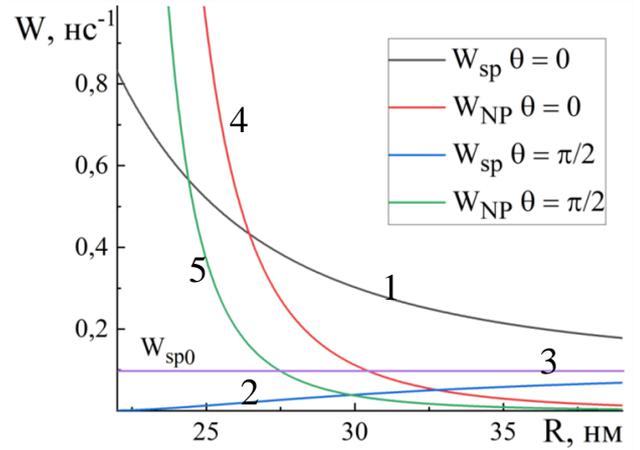


Рисунок 3.11 - Зависимости скорости спонтанного излучения молекулы в присутствии НЧ  $W_{sp}^S(r, 0)$  (1) и  $W_{sp}^S(r, \pi/2)$  (3) и скорости переноса энергии от молекулы к НЧ  $W_{NP}^S(r, 0)$  (2) и  $W_{NP}^S(r, \pi/2)$  (4) от расстояния между молекулой и центром НЧ

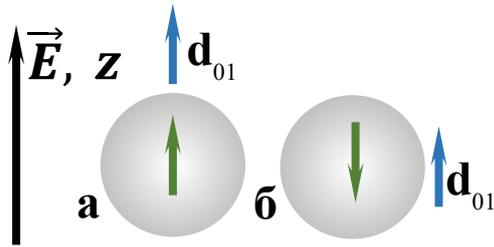


Рисунок 3.12 - Радиальная (а) и касательная (б) ориентации дипольного момента перехода молекулы (синий вектор) по отношению к НЧ и диполь-изображение (зеленый вектор)

(рисунок 3.12) [10, 11]. При малых расстояниях  $\Delta r \approx 1 - 2$  нм между молекулой и поверхностью НЧ скорость безызлучательного переноса энергии  $W_{NP}^S(r, 0)$  от молекулы к НЧ на несколько порядков превосходит скорость спонтанного излучения  $W_{sp}^S(r, 0)$ . Однако при  $\Delta r \approx 7$  нм имеет место пересечение кривых 1 и 4, т. е. скорость спонтанного излучения сравнивается со скоростью тушения. При дальнейшем увеличении  $\Delta r$  скорость спонтанного излучения превосходит ско-

Из рисунка 3.11 видно, что при радиальной ориентации  $\mathbf{d}_{01}$  скорость спонтанного излучения вблизи НЧ (кривая 1) превосходит скорость излучения в среде без НЧ. В случае тангенциальной ориентации (кривая 2) – наоборот, что объясняется наведением в этом случае в НЧ дипольного момента, противоположного по направлению моменту  $\mathbf{d}_{01}$

рость тушения. Поэтому, как ранее отмечалось в работе [21], в изменении интенсивности флуоресценции молекулы вблизи НЧ ключевую роль играют ориентация переходного дипольного момента и расстояние между молекулой и НЧ. Для скоростей спонтанного излучения  $W_{sp}^T(r, \theta)$  триплет-возбужденной молекулы и тушения  $W_{NP}^T(r, \theta)$  триплетного возбуждения наночастицей дистанционные зависимости являются аналогичными.

При вычислении интенсивностей флуоресценции и фосфоресценции молекулы в отсутствие НЧ использовались следующие значения параметров  $W_{0abs} = 10^3 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{23}^0 = 8 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ ,  $W_{0sp}^S = 10^8 \text{ c}^{-1}$ ,  $W_{0sp}^T = 60 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{21}^{nr} = 10^6 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{31}^{nr} = 1.1 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ . При таких значениях квантовые выходы флуоресценции  $\eta_F = 0.11$ , фосфоресценции  $\eta_P = 0.046$  и интеркомбинационной конверсии  $\eta_{ST} = 0.89$ . Значения квантовых выходов согласуются со значениями, приведенными в работе [132] для эритрозина в различном полимерном окружении.

На рисунке 3.13 представлены отношения квантовых выходов молекулярной люминесценции в присутствии НЧ  $\eta_F = W_{sp}^S / (W_{sp}^S + W_{NP}^S + k_{21}^{nr})$  и  $\eta_P = W_{sp}^T \eta_{ST} / (W_{sp}^T + W_{NP}^T + k_{31}^{nr})$  к квантовым выходам в отсутствие НЧ  $\eta_{F0}$  и  $\eta_{P0}$  [133].

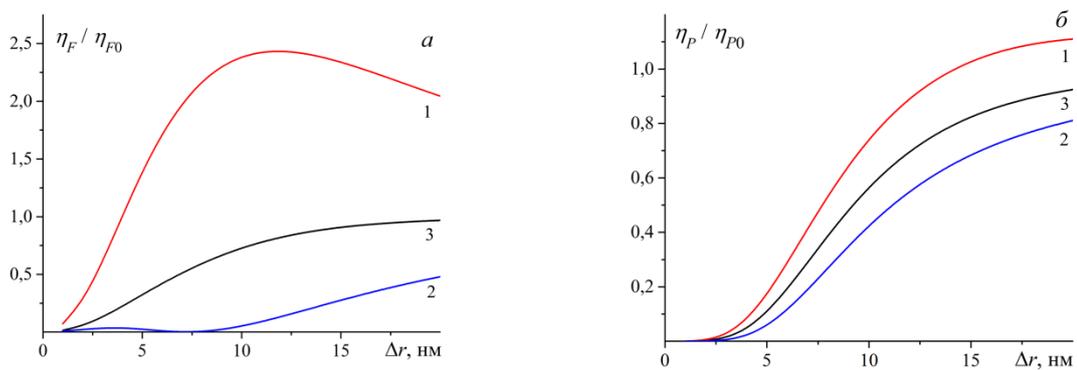


Рисунок 3.13 - Зависимости квантовых выходов флуоресценции (а) и фосфоресценции (б) от расстояния между молекулой и поверхностью НЧ при различных полярных углах, определяющих местоположение молекулы  $\theta = 0$  (1),  $\pi/2$  (2), и усреднении по телесному углу (3).

Из рисунка 3.13 видно, что наибольшее увеличение квантового выхода флуоресценции наблюдается для радиально ориентированных  $\mathbf{d}_{01}$  в молекуле, отстоящей от поверхности НЧ на  $\Delta r \sim 10$  нм, а незначительный рост квантового выхода фосфоресценции приходится на  $\Delta r \sim 20$  нм.

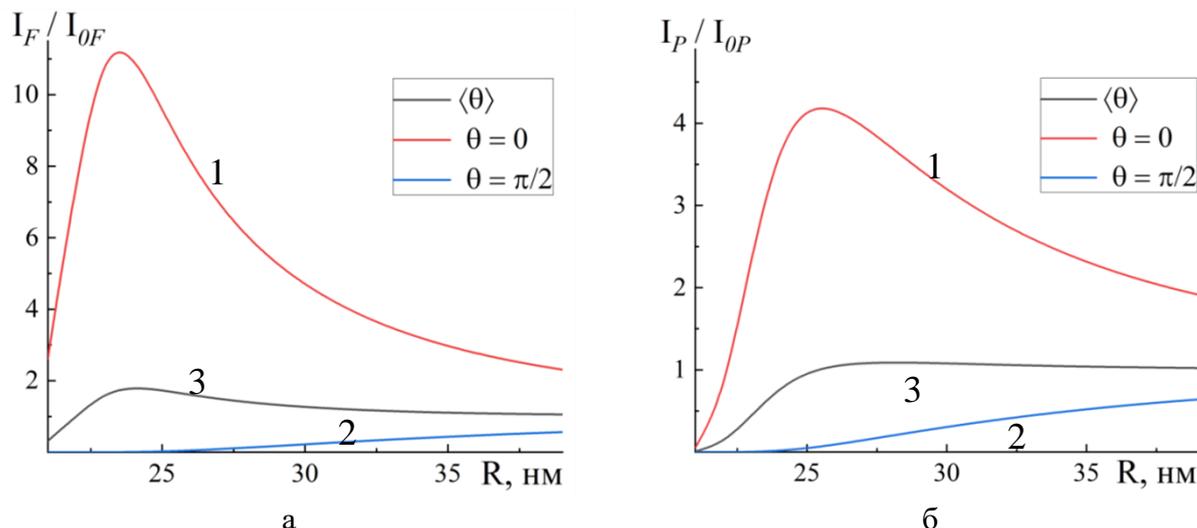


Рисунок 3.14 - Зависимости относительной интенсивности флуоресценции  $I_F(r, \theta)/I_{F0}$  и фосфоресценции  $I_P(r, \theta)/I_{P0}$  молекулы от расстояния между молекулой и центром НЧ при  $\theta = 0$  (1),  $\pi/2$  (2) и усреднении по углу  $\theta$  (3)

На рисунке 3.14 приведены рассчитанные по формулам (3.12) дистанционные зависимости отношения интенсивностей флуоресценции  $I_F(r, \theta)$  и фосфоресценции  $I_P(r, \theta)$  молекулы в присутствии серебряной НЧ к соответствующим интенсивностям  $I_{F0}$  и  $I_{P0}$  в однородной среде без НЧ [128].

Из рисунка 3.14а видно, что максимальное усиление флуоресценции имеет место при радиальной ориентации переходного дипольного момента молекулы и расстоянии  $\Delta r \approx 4$  нм от поверхности НЧ (кривая 1). При касательной ориентации дипольного момента (кривая 2) наблюдается тушение флуоресценции. При усреднении по полярному углу (кривая 3) интенсивность флуоресценции увеличивается до 2 раз по сравнению со случаем отсутствия НЧ.

Из рисунка 3.14б следует, что по сравнению с флуоресценцией интенсивность фосфоресценции возрастает меньше, и максимум увеличения интенсивности приходится на расстояние  $\Delta r \approx 7-8$  нм от поверхности НЧ для кривой 3.

Выполненное теоретическое исследование [128] позволило выявить оптимальные для увеличения интенсивности люминесценции расстояния между молекулой и НЧ. Результаты теоретического исследования качественно объясняют наблюдаемые экспериментально изменения спектров люминесценции и времяразрешенных сигналов фосфоресценции эритрозина в присутствии плазмонных НЧ.

### 3.3 Экспериментальное исследование генерационных свойств родамина 6Ж в водных растворах с плазмонными наночастицами

В работах [89-90, 134] сообщается, что наличие НЧ благородных металлов в активной среде лазера на красителях приводит к изменению порога и улучшению качества генерации лазерного излучения. В данном

Таблица 3.2. Образцы водных растворов Р6Ж

№	H <sub>2</sub> O, мл	НЧ Au/Ag, мл	Р6Ж, (С=1мМ) мл
1	1.5	0	0.5
2	1.25	0.25	
3	1	0.5	
4	0.75	0.75	
5	0.5	1	

параграфе приведены результаты экспериментального исследования влияния НЧ золота и серебра на вынужденное излучение молекул родамина 6Ж (Р6Ж) в водных растворах [135].

НЧ золота и серебра были синтезированы по методике, описанной в пункте 3.1. Для изучения влияния плазмонных НЧ на спонтанное и вынужденное излучение Р6Ж были подготовлены образцы водных растворов объемом 2 мл каждый. Четвертая часть этого объема приходилась на водный раствор красителя концентрации 1 мМ. В остальную часть объема образца вода и водный раствор синтезированных НЧ входили в разных пропорциях, приведенных в таблице 3.2.

Регистрация излучения образцов осуществлялась посредством экспериментальной установки, схема которой изображена на рисунке 3.15. Для возбуждения молекул красителя использовался импульсный твердотельный лазер YAG:Nd<sup>3+</sup>, работающий на длине волны 532 нм и генерирующий импульсы длительностью 10 нс. Интенсивность излучения лазера варьировалась с помощью длительности накачки,

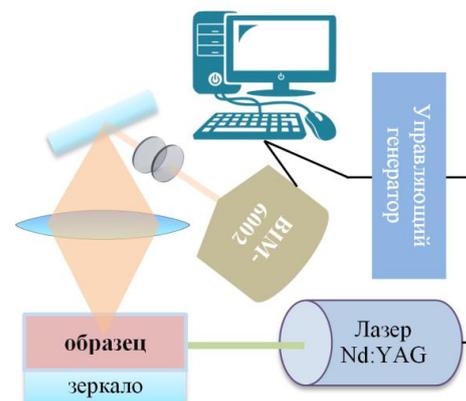


Рисунок 3.15 - Экспериментальная схема регистрации излучения образцов

которая изменялась от 90 до 200 мкс с шагом 10 мкс. Соответствие между длительностью накачки и интенсивностью лазерного излучения дано в таблице 3.3.

Таблица 3.3 Значения плотности энергии, соответствующие определенной величине длительности импульса лазера YAG:Nd<sup>3+</sup>

t, мкс	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
P, МВт/см <sup>2</sup>	20,0	42,0	80,0	123,5	164,6	205,8	249,3	289,3	323,4	346,9	358,7	364,6

Раствор красителя помещался в стеклянную кювету объемом 2.5 мл. Кювета, одна большая грань которой располагалась вблизи глухого зеркала, служила резонатором. Лазерный луч попадал в кювету через боковую грань.

Сигнал свечения красителя собирался линзой и после прохождения спектрально-нейтрального фильтра попадал в ПЗС спектрометра ВМ-6002.

На рисунке 3.16 представлены спектры излучения образцов при постоянной мощности накачки, равной 210 МВт/см<sup>2</sup>. Без НЧ в растворе (кривая 1) наблюдается флуоресценция красителя. Наличие НЧ золота в растворе приводит к появлению в спектре узкого пика (кривая 3), который с ростом объемной доли НЧ в растворе сначала растет (кривая 4), а затем уменьшается (кривая 5). На рисунке 3.17 показаны зависимости от плотности мощности накачки максимумов интенсивностей и полуширин линий излучения образцов. Для всех образцов наблюдается сужение полосы излучения с ростом интенсивности возбуждающего лазерного импульса [135].

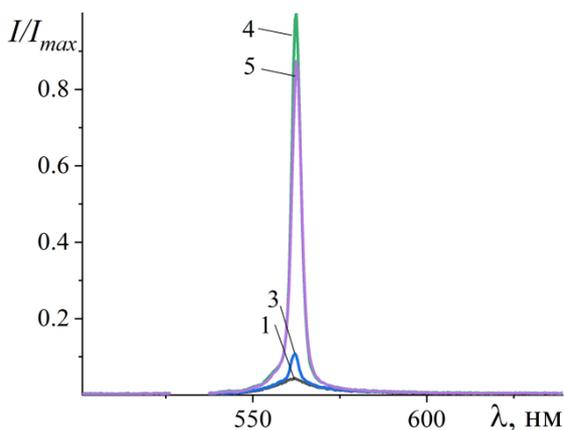


Рисунок 3.16 - Спектры излучения Р6Ж в присутствии НЧ золота в растворе при мощности накачки  $210 \text{ МВт/см}^2$ . Номер кривой соответствует номеру образца в таблице 1.

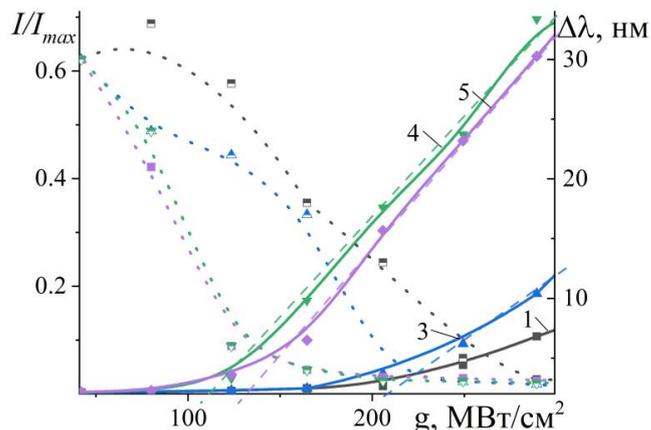


Рисунок 3.17 - Зависимости максимума интенсивности (сплошные кривые) и полуширины линии (пунктирные кривые) излучения Р6Ж от плотности мощности накачки для различных объемных долей НЧ золота в образце

Аналогичные результаты были получены для водных растворов Р6Ж, содержащих НЧ серебра, как видно из рисунков 3.18, 3.19. Образец 2 демонстрирует режим генерации с полушириной линии 5 нм, тогда, как для образца 1 наблюдается люминесценция с полушириной линии 20 нм при плотности мощности накачки  $120 \text{ МВт/см}^2$  [135].

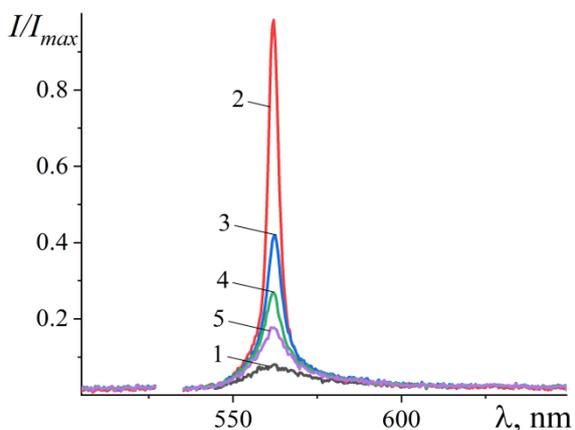


Рисунок 3.18 - Спектры излучения Р6Ж в присутствии НЧ серебра в растворе при плотности мощности накачки  $120 \text{ МВт/см}^2$ .

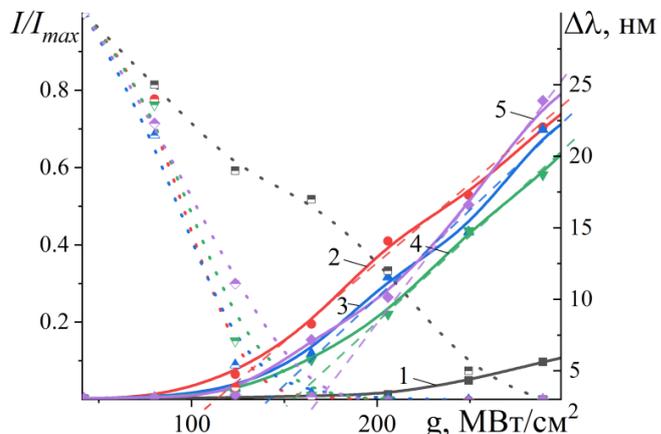


Рисунок 3.19 - Зависимости максимума интенсивности (сплошные кривые) и ширины линии (пунктирные кривые) излучения Р6Ж от плотности мощности накачки для различных объемных долей НЧ серебра в образце

По зависимостям максимумов интенсивностей излучения от плотности мощности накачки были определены пороги генерации для разных образцов. Из рисунка 3.20 видно, что в зависимости от объемной доли раствора НЧ в образце порог генерации ведет себя не монотонно: сначала уменьшается, а затем

увеличивается, причем большей интенсивности излучения соответствует меньший порог генерации. Полученные результаты согласуются с результатами авторов работы [136].

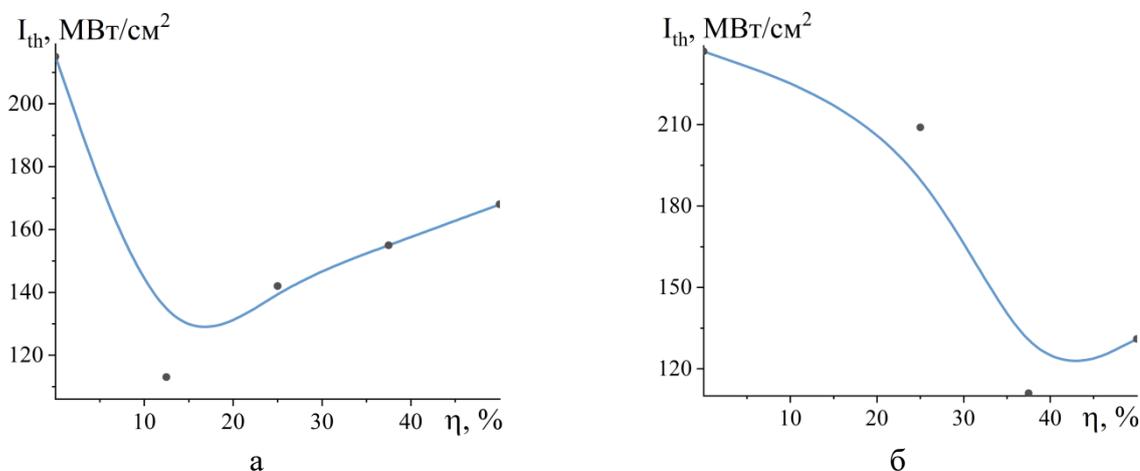


Рисунок 3.20 - Зависимость порога генерации от объемной доли НЧ серебра (а) и золота (б)

Таким образом, в результате проведенного исследования было выявлено влияние плазмонных НЧ на характер излучения водных растворов Р6Ж [134]. Наличие НЧ в растворе позволяет системе перейти в режим генерации при таких интенсивностях накачки, при которых в растворах без НЧ генерация не наблюдается. Стимулирующая роль НЧ золота и серебра связана с изменением скорости поглощения света молекулой красителя, а также изменением скоростей спонтанного и вынужденного излучения молекулы вблизи НЧ [89-90, 134].

### 3.4 Теоретическая модель влияния плазмонных наночастиц на порог генерации света молекулами красителя

В данном разделе изложена теоретическая модель, описывающая влияние металлических НЧ на порог генерации света молекулами красителя. Показано, что с уменьшением расстояния между молекулой красителя и поверхностью НЧ порог генерации сначала уменьшается, а затем растет.

В основе модели лежат скоростные уравнения лазера с двухуровневой активной средой [129]

$$\begin{cases} \dot{n}_{21} = -2Bn_{21}n_{ph} + g(n_0 - n_{21}) - (k_{21}^r + k_{21}^{nr})(n_0 + n_{21}), \\ \dot{n}_{ph} = -k_{ph}n_{ph} + BV_a n_{21}n_{ph}. \end{cases} \quad (3.15)$$

Стационарное решение уравнений (3.15) записывается в следующем виде [129]

$$n_{21} = \frac{k_{ph}}{BV_a}, \quad n_{ph} = \frac{g(n_0 - n_{21}) - (k_{21}^r + k_{21}^{nr})(n_0 + n_{21})}{2Bn_{21}}, \quad (3.16)$$

где  $n_0$  – концентрация молекул,  $n_{21}$  – концентрация инверсии населенностей,  $n_{ph}$  – число фотонов в резонаторе,  $V_a$  – объем моды резонатора,  $k_{21}^r$  – скорость спонтанного излучения фотона,  $k_{21}^{nr}$  – скорость безызлучательной релаксации,  $k_{ph}$  – скорость затухания фотонов в резонаторе,  $g$  – скорость накачки,  $B$  – коэффициент, ответственный за вынужденное излучение фотона.

Согласно [129] скорость накачки определяется формулой

$$g = \frac{4\pi^2 |p_{12}|^2 \cos^2 \beta I}{\sqrt{\varepsilon} \hbar^2 c} \delta(\omega - \omega_0), \quad (3.17)$$

где  $p_{12}$  – дипольный момент перехода молекулы из возбужденного состояния в основное,  $\omega_0$  – частота перехода,  $I$  – интенсивность возбуждающего света,  $\omega$  – его частота,  $c$  – скорость света в вакууме,  $\delta(x)$  – дельта функция, которая в расчетах заменяется функцией Лоренца,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость активной среды,  $\beta$  – угол между дипольным моментом перехода и напряженностью электрического поля падающей волны.

Скорость спонтанного излучения дается выражением [129]

$$k_{21}^r = \frac{4\omega_0^3 \sqrt{\varepsilon}}{3\hbar c^3} |p_{12}|^2. \quad (3.18)$$

Величина  $B$  рассчитывается по формуле  $B = \sigma c/V$  [129], где  $\sigma$  – сечение поглощения фотона молекулой, которое получается из формулы (3.17) делением на плотность потока фотонов падающей волны, т. е. на  $I/\hbar\omega$ .

Полагая число фотонов в формуле (3.16) равным нулю, для порога генерации можно получить формулу

$$I_{th} = \frac{\hbar\omega(k_{21}^r + k_{21}^{nr})(n_0 + n_{21})}{(n_0 - n_{21})\sigma}. \quad (3.19)$$

Когда молекула находится вблизи НЧ излучение и поглощение света производится объединенной системой, дипольный момент перехода которой в квантовом подходе может быть записан в виде [111, 128]

$$p_{tot,m}(\mathbf{r}) = C_{1m}(\mathbf{r})p_m^{NP} + D_{1m}(\mathbf{r})p_{12,m}, \quad (3.20)$$

где  $m = 0, \pm 1$  – индексы ортов циклической системы координат,  $p_m^{NP} = \varepsilon_d \sqrt{3\hbar\omega_1^3 R^3 / 2\omega_p^2}$  – матричный элемент дипольного момента НЧ,  $p_{12,m}$  – циклические компоненты дипольного момента перехода молекулы. Коэффициенты  $C_{1m}(\mathbf{r})$  и  $D_{1m}(\mathbf{r})$  в (3.20) рассчитываются по формулам (3.7). Частота локализованного плазмона дается формулой (3.3) для случая диэлектрической функции металла в обобщенной модели Друде (3.2).

Чтобы определить скорости поглощения, спонтанного и вынужденного излучений молекулы в присутствии НЧ, нужно в формулы (3.17) и (3.18) вместо дипольного момента перехода в молекуле  $p_{12}$  подставить дипольный момент перехода  $p_{tot}$  (3.20) в объединенной системе «молекула – НЧ».

При проведении расчетов величин, определяемых формулами (3.15), (3.16) и (3.19), в присутствии НЧ к скорости

$k_{21}^{nr}$  необходимо добавить скорость безызлучательного переноса энергии от молекулы к НЧ, которая в квантовомеханическом подходе определяется выражением (3.5) [137].

На рисунке 3.21 изображены зависимости квадрата модуля отношения  $|p_{tot}/p_{12}|^2$  от расстояния между молекулой и поверхностью серебряной НЧ для радиальной и касательной ориентации дипольного момента перехода молекулы,

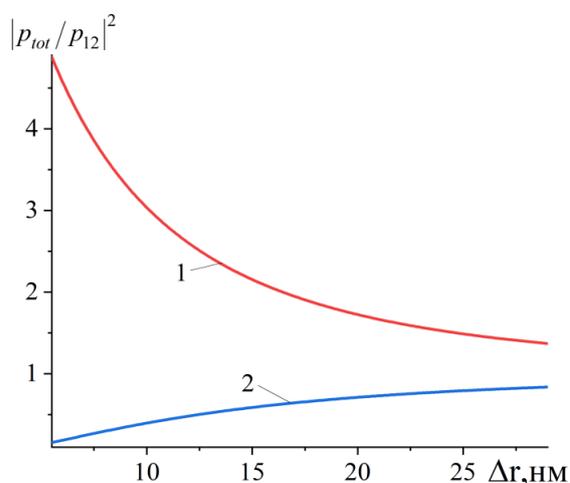


Рисунок 3.21 - Дистанционные зависимости квадрата модуля отношения дипольного момента перехода объединенной системы к дипольному моменту перехода в молекуле 1 - ( $\theta = 0$ ), 2 - ( $\theta = \pi/2$ ) как показано на рисунке 3.12.

На рисунке 3.22 показаны дистанционные зависимости скорости безызлучательного переноса энергии от молекулы

на НЧ для радиальной и касательной ориентации дипольного момента перехода молекулы.

Дистанционные зависимости усредненных по угловому местоположению молекулы, дипольный момент которой направлен вдоль оси z, скоростей спонтанного излучения (3.19) и безызлучательного переноса энергии (3.5) приведены на рисунке 3.23. Как следует из рисунка, если

расстояние между молекулой и НЧ превосходит 7.5 нм, скорость спонтанного излучения становится больше скорости безызлучательной релаксации молекулярного возбуждения [137].

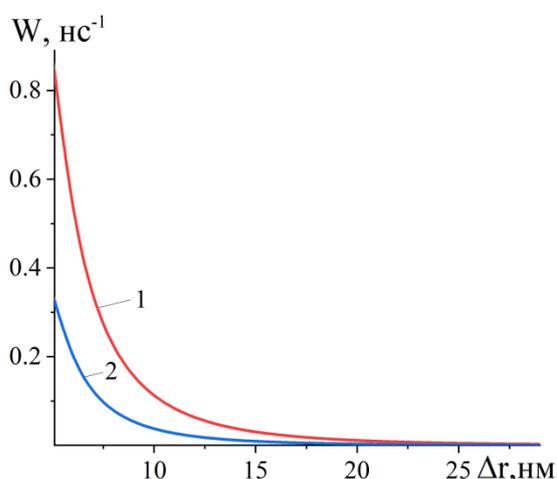


Рисунок 3.22 - Дистанционные зависимости скорости безызлучательного переноса энергии возбуждения молекулы на НЧ 1 - ( $\theta = 0$ ), 2 - ( $\theta = \pi/2$ )

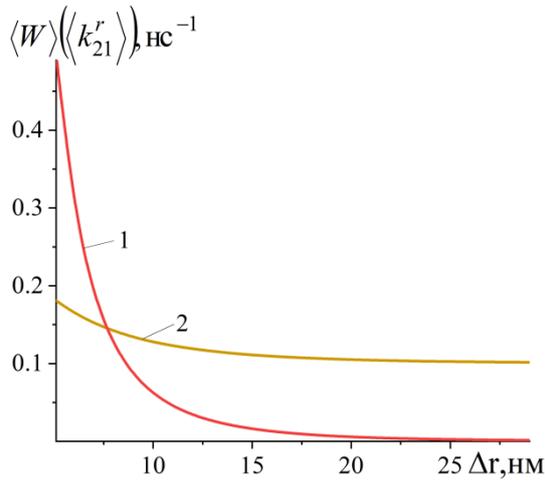


Рисунок 3.23 - Дистанционные зависимости скоростей спонтанного излучения и безызлучательного переноса энергии от молекулы к НЧ, усредненные по угловому местоположению молекулы 1 –  $W$ , 2 –  $k_{21}^r$

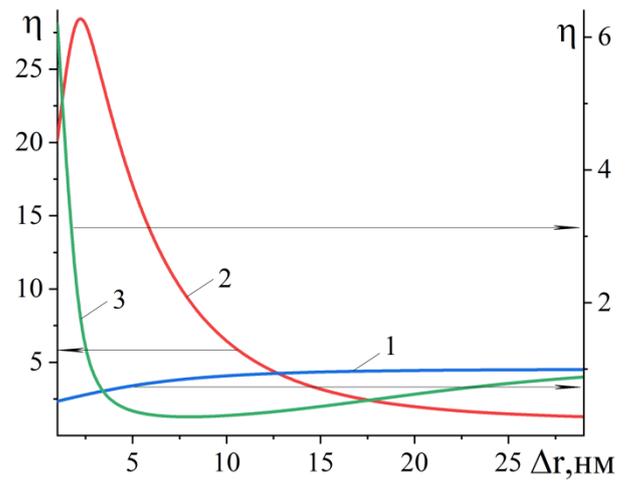


Рисунок 3.24 - Дистанционные зависимости отношений инверсии населенностей (кривая 1), числа генерируемых фотонов (кривая 2) и порога генерации (кривая 3) к их значениям в отсутствии НЧ

На рисунке 3.24 показаны дистанционные зависимости отношений инверсии населенностей (кривая 1), числа генерируемых фотонов (кривая 2) и порога генерации (кривая 3) к их значениям в отсутствии НЧ. В расчетах использовались усредненные по угловому местоположению молекулы скорости

излучательных и безызлучательных процессов и следующие параметры модели:

$$n_0 = 2.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}, V_a = 0.001 \text{ см}^3, V = 0.0054 \text{ см}^3, k_{ph} = 4.27 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}, k_{12}^{nr} = 1.0 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1},$$

$\epsilon_d = 2$ ,  $p_{12} = 6.3 \text{ Д}$ ,  $I = 1.0 \cdot 10^{15} \text{ эрг}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ . Из рисунка видно, что с уменьшением расстояния между молекулой и поверхностью НЧ инверсия населенностей уменьшается, а число генерируемых фотонов и порог генерации ведут себя не-монотонно. Порог генерации сначала снижается, а затем резко растет. Число генерируемых плазмонов сначала растет, а затем падает, что связано с ростом скоростей всех указанных процессов в присутствии НЧ и их конкуренцией.

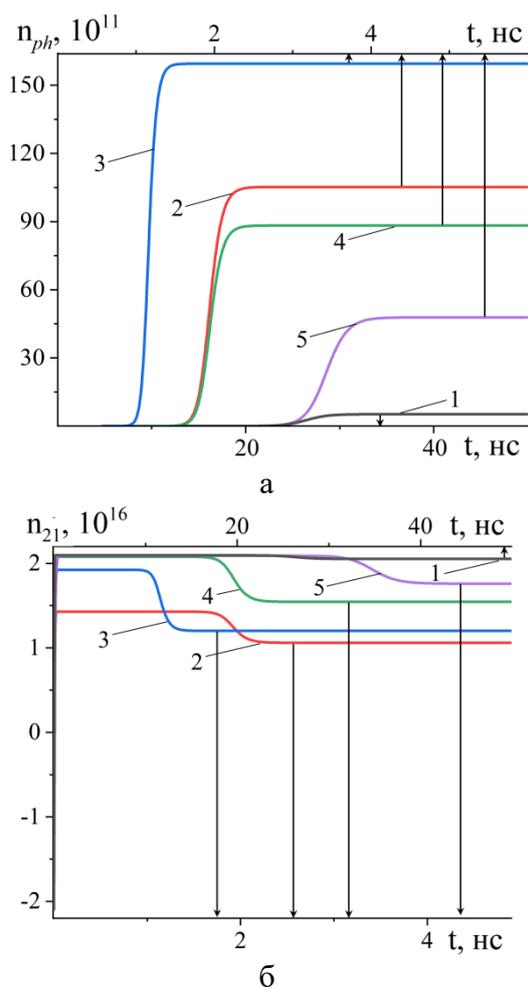


Рисунок 3.25 - Кинетика числа фотонов (а) и концентрации инверсии населенностей (б) в резонаторе без НЧ (1), на расстоянии от поверхности НЧ 1 нм (2), 2 нм (3), 5 нм (4), 8 нм (5)

На рисунках 3.25 приведены решения скоростных уравнений лазера (3.15) для кинетики числа фотонов 3.25а и концентрации инверсии населенностей 3.25б в резонаторе. Как видно из рисунков, наличие НЧ приводит к уменьшению времени выхода кинетических кривых на стационарное значение на один порядок. Кроме того с ростом расстояния немонотонно меняется стационарные значения  $n_{21}$  и  $n_{ph}$ , а также времена выхода на установившиеся значения  $n_{21}$  и  $n_{ph}$ .

Таким образом, проведенное теоретическое исследование показывает, что наблюдающееся в эксперименте [89, 90] снижение порога генерации при добавлении в раствор лазерного красителя плазмонных НЧ можно объяснить установлением оптимального среднего расстояния между молекулами и НЧ.

Таким образом, в ходе проведенных экспериментальных исследований установлено, что наличие плазмонных наночастиц в окрашенной полимерной пленке или окрашенном водном растворе приводит к увеличению поглощения света молекулами, немонотонным изменениям интенсивности люминесценции и порога генерации излучения. По мере роста концентрации наночастиц сначала наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, которое после достижения максимума сменяется уменьшением. Для порога генерации наоборот, сначала наблюдается его снижение, а после достижения минимума - рост.

Предложенные теоретические модели влияния НЧ на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства органических молекул качественно

объясняют наблюдаемые в экспериментах закономерности. На расстояниях 4-10 нм между молекулой органического красителя и поверхностью плазмонной наночастицы скорость спонтанного излучения молекулы и скорость безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от молекулы к НЧ являются величинами одного порядка, что приводит к максимальному усилению люминесценции и снижению порога генерации. Данные расстояния между молекулами и НЧ обеспечиваются определенными концентрациями НЧ в окрашенных полимерных пленках или растворах.

## 4 Генерация второй гармоники монослоем сферических плазмонных наночастиц структуры «ядро-оболочка»

### 4.1 Слоистая частица в электрическом поле плоской волны

В данном параграфе рассматривается наночастица с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой, находящаяся в поле плоской электромагнитной волны. Схематическое изображение наночастицы представлено на рисунке 4.1.

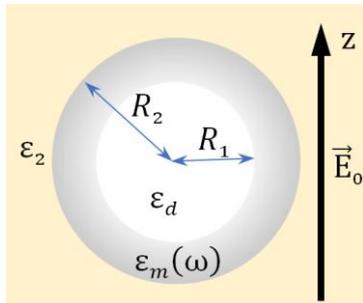


Рисунок 4.1 - Схематическая структура слоистой НЧ

Электрическое поле можно представить в виде двух слагаемых [137]:

$$\vec{E}_{\omega_0} = \vec{e}_z E_0 e^{iky} + \vec{e}_{\omega} \quad (4.1)$$

где  $\vec{e}_z E_0 e^{iky}$  – уравнение падающей плоской волны;  $\vec{e}_{\omega}$  – слагаемое, учитывающее отклик шара.

Падающее поле можно разложить в ряд:

$$\vec{e}_z E_0 e^{iky} = \vec{e}_z E_0 + ik y \vec{e}_z E_0 + \dots \quad (4.2)$$

Слагаемое, учитывающее отклик шара, так же может быть разложено в ряд:  $\vec{e}_{\omega} = \vec{e}_{\omega_0}^{(0)} + \vec{e}_{\omega_0}^{(1)} + \dots$

С учетом разложения получим следующий вид электрического поля, содержащий слагаемые нулевого и первого порядка [137]:

$$\vec{E}_{\omega_0} \approx \vec{e}_z E_0 + ik y \vec{e}_z E_0 + \vec{e}_{\omega_0}^{(0)} + \vec{e}_{\omega_0}^{(1)}. \quad (4.3)$$

Для удобства расчетов, поле отклика шара можно определить через градиент потенциала  $\vec{e}_{\omega_0}^{(i)} = -\vec{\nabla} \Phi$ .

В силу центральной симметрии задачи удобнее перейти от декартовой системы координат (ДСК), к сферической:

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi, \\ y = r \sin \theta \sin \varphi, \\ z = r \cos \theta. \end{cases}$$

Связь единичных векторов ДСК  $\{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$  с единичными векторами сферической СК  $\{\vec{e}_r, \vec{e}_\varphi, \vec{e}_\theta\}$ :

$$\vec{e}_{n,\{x,y,z\}} = \sum_{k=1}^3 D_{kn} \vec{e}_{k,\{r,\varphi,\theta\}},$$

где матрица  $D_{kn}$ , имеет вид:

$$D_{kn} = \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi & \cos \theta \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ \cos \theta \cos \varphi & \cos \theta \sin \varphi & -\sin \theta \end{vmatrix}. \quad (4.4)$$

Из (4.4) получим выражение для единичного вектора  $\vec{e}_z$ :

$$\vec{e}_z = \vec{e}_r \cos \theta - \vec{e}_\theta \sin \theta.$$

И формула (4.3) примет вид:

$$\vec{E}_{\omega_0} \approx (\vec{e}_r \cos \theta - \vec{e}_\theta \sin \theta) E_0 + ikr \sin \theta \sin \varphi (\vec{e}_r \cos \theta - \vec{e}_\theta \sin \theta) E_0 + \vec{e}_{\omega_0}^{(0)} + \vec{e}_{\omega_0}^{(1)}$$

В квазистатическом приближении выражения для потенциалов нулевого порядка имеют следующий вид:

$$\begin{cases} \Phi_1^{(0)} \Big|_{r \leq R_1} = A_0 r \cos \theta, \\ \Phi_2^{(0)} \Big|_{R_1 < r \leq R_2} = \left( B_0 r + \frac{C_0}{r^2} \right) \cos \theta, \\ \Phi_3^{(0)} \Big|_{r > R_2} = \frac{D_0}{r^2} \cos \theta, \end{cases} \quad (4.5)$$

где  $R_1$  - радиус диэлектрического ядра частицы;  $R_2$  - радиус частицы.

Потенциалы первого порядка, удовлетворяющие граничным условиям на поверхностях металлической оболочки, могут быть записаны в виде:

$$\begin{cases} \Phi_1^{(1)}|_{r \leq R_1} = A_1 r^2 \sin \theta \cos \theta \sin \varphi, \\ \Phi_2^{(1)}|_{R_1 < r \leq R_2} = \left( B_1 r^2 + \frac{C_1}{r^3} \right) \sin \theta \cos \theta \sin \varphi, \\ \Phi_3^{(1)}|_{r > R_2} = \frac{D_1}{r^3} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi. \end{cases} \quad (4.6)$$

На границе раздела сред должны быть равны нормальные составляющие векторов электрической индукции  $\vec{D}$  и касательные составляющие векторов напряженности электрического поля  $\vec{E}$ :

$$\begin{cases} \vec{D}_{\omega_0 r}|_{R_1-0} = \vec{D}_{\omega_0 r}|_{R_1+0}|_{r=R_1} \\ \vec{E}_{\omega_0 \theta}|_{R_1-0} = \vec{E}_{\omega_0 \theta}|_{R_1+0}|_{r=R_1} \\ \vec{D}_{\omega_0 r}|_{R_2-0} = \vec{D}_{\omega_0 r}|_{R_2+0}|_{r=R_2} \\ \vec{E}_{\omega_0 \theta}|_{R_2-0} = \vec{E}_{\omega_0 \theta}|_{R_2+0}|_{r=R_2} \end{cases} \quad (4.7)$$

Из (4.7) можно определить коэффициенты  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $D_0$ ,  $D_1$ , [138].

$$\begin{cases} A_0 = E_0 \frac{\varepsilon_d(2\varepsilon_2 + \varepsilon_m) + \varepsilon_m(2\varepsilon_m - 5\varepsilon_2) + 2\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{(\varepsilon_d + 2\varepsilon_m)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_m) + 2\beta(\varepsilon_m - \varepsilon_2)(\varepsilon_d - \varepsilon_m)}, \\ B_0 = E_0 \frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_2)((\varepsilon_d + 2\varepsilon_m) - 2\beta(\varepsilon_m - \varepsilon_d))}{(\varepsilon_d + 2\varepsilon_m)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_m) + 2\beta(\varepsilon_m - \varepsilon_2)(\varepsilon_d - \varepsilon_m)}, \\ C_0 = 3E_0 \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_d - \varepsilon_m)R_1^3}{(\varepsilon_d + 2\varepsilon_m)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_m) + 2\beta(\varepsilon_m - \varepsilon_2)(\varepsilon_d - \varepsilon_m)}, \\ D_0 = E_0 \frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_2)(\varepsilon_d + 2\varepsilon_m) + \beta(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_d - \varepsilon_m)}{(\varepsilon_d + 2\varepsilon_m)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_m) + 2\beta(\varepsilon_m - \varepsilon_2)(\varepsilon_d - \varepsilon_m)} R_2^3, \end{cases} \quad (4.8)$$

где  $\beta = \frac{V_1}{V} = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3$ ;  $\varepsilon_d$  - диэлектрическая проницаемость ядра частицы.

$$\begin{cases} A_1 = ikE_0 \frac{\varepsilon_d(3\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m) + \varepsilon_m(3\varepsilon_m - 8\varepsilon_2) + 3\xi(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{(2\varepsilon_d + 3\varepsilon_m)(3\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m) + 6\xi(\varepsilon_d - \varepsilon_m)(\varepsilon_m - \varepsilon_2)}, \\ B_1 = ikE_0 \frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_2)((2\varepsilon_d + 3\varepsilon_m) + 3\xi(\varepsilon_d - \varepsilon_m))}{(2\varepsilon_d + 3\varepsilon_m)(3\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m) + 6\xi(\varepsilon_d - \varepsilon_m)(\varepsilon_m - \varepsilon_2)}, \\ C_1 = 5ikE_0 \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_d - \varepsilon_m)R_1^5}{(2\varepsilon_d + 3\varepsilon_m)(3\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m) + 6\xi(\varepsilon_d - \varepsilon_m)(\varepsilon_m - \varepsilon_2)}, \\ D_1 = ikE_0 \frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_2)(2\varepsilon_d + 3\varepsilon_m) + \xi(2\varepsilon_2 + 3\varepsilon_m)(\varepsilon_d - \varepsilon_m)}{(2\varepsilon_d + 3\varepsilon_m)(3\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m) + 6\xi(\varepsilon_d - \varepsilon_m)(\varepsilon_m - \varepsilon_2)} R_2^5. \end{cases} \quad (4.9)$$

где  $\xi = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^5$ ;  $\varepsilon_m$  - диэлектрическая проницаемость металлической оболочки.

Теперь можно выписать все компоненты электрического поля:

$$\begin{cases} E_{\omega_0 r} \Big|_{r \leq R_1} = (E_0 - A_0) \cos \theta + (-2A_1 + ikE_0)r \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi, \\ E_{\omega_0 r} \Big|_{R_1 < r \leq R_2} = \left(E_0 - B_0 + \frac{2C_0}{r^3}\right) \cos \theta + \left(\frac{3C_1}{r^4} + ikrE_0 - 2B_1r\right) \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi, \\ E_{\omega_0 r} \Big|_{r > R_2} = \left(\frac{2D_0}{r^3} + E_0\right) \cos \theta + \left(ikrE_0 + \frac{3D_1}{r^4}\right) \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi, \\ E_{\omega_0 \theta} \Big|_{r \leq R_1} = (A_0 - E_0) \sin \theta + (-ikR_1E_0 \sin^2 \theta - A_1r \cos 2\theta) \sin \varphi, \\ E_{\omega_0 \theta} \Big|_{R_1 < r \leq R_2} = \left(B_0 - E_0 + \frac{C_0}{r^3}\right) \sin \theta - \left(ikrE_0 \sin^2 \theta + \left(B_1r + \frac{C_1}{r^4}\right) \cos 2\theta\right) \sin \varphi, \\ E_{\omega_0 \theta} \Big|_{r > R_2} = \left(\frac{D_0}{r^3} - E_0\right) \sin \theta + \left(-ikE_0 \sin^2 \theta - \frac{D_1}{r^4} \cos 2\theta\right) \sin \varphi, \\ E_{\omega_0 \varphi} \Big|_{r \leq R_1} = -A_1r \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi, \\ E_{\omega_0 \varphi} \Big|_{R_1 < r \leq R_2} = -\left(B_1r + \frac{C_1}{r^4}\right) \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi, \\ E_{\omega_0 \varphi} \Big|_{r > R_2} = -\frac{D_1}{r^4} \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi. \end{cases} \quad (4.10)$$

## 4.2 Нелинейная поверхностная поляризация частицы

На внутренней и внешней поверхности металлической оболочки НЧ возникает нелинейная поляризация [139]. Касательная составляющая вектора поверхностной поляризации определяется следующей формулой

$$\mathbf{P}_{s\parallel}^{2\omega}(R_{1(2)}) = \pm 2\chi_{\parallel\perp\perp} E_{\perp}^{\omega}(\mathbf{r})\mathbf{E}_{\parallel}^{\omega}(\mathbf{r})\Big|_{r=R_{1(2)}}. \quad (4.11)$$

Нормальная составляющая вектора объемной поляризации

$$\mathbf{P}_{b\perp}^{2\omega}(R_{1(2)}) = \pm\chi_b^{(2)}\nabla_r(\mathbf{E}^{\omega}(\mathbf{r})\mathbf{E}^{\omega}(\mathbf{r}))\Big|_{r=R_{1(2)}}. \quad (4.12)$$

В (4.11) и (4.12)  $\chi_{\parallel\perp\perp}$  - компонента тензора нелинейной поверхностной восприимчивости и  $\chi_b^{(2)}$  - нелинейная объемная восприимчивость, вычисленные на границах оболочки, определяют нелинейную поверхностную плотность заряда [61]

$$\sigma_s^{2\omega}(R_{1(2)}) = -\nabla_{\parallel} \cdot \mathbf{P}_{s\parallel}^{2\omega}(R_{1(2)}) + \mathbf{P}_{b\perp}^{2\omega}(R_{1(2)}), \quad (4.13)$$

где  $\nabla_{\parallel}$  – оператор градиента касательный к поверхности.

Нормальная к поверхностям сферической оболочки составляющая вектора поверхностной поляризации определяется квадратом радиальной составляющей  $E_r^{\omega}(\mathbf{r}) = E_{\perp}^{\omega}(\mathbf{r})$  электрического поля внутри оболочки (4.10):

$$P_{s\perp}^{2\omega}(R_{1(2)}) = \pm\chi_{\perp\perp\perp} E_{\perp}^{\omega}(\mathbf{r})E_{\perp}^{\omega}(\mathbf{r})\Big|_{r=R_{1(2)}}. \quad (4.14)$$

Верхний знак в формулах (4.11) - (4.14) относится к внешней поверхности оболочки, нижний - к внутренней поверхности.

Нелинейные поверхностные плотности заряда (4.13) на поверхностях оболочки наночастицы, вычисленные с результирующим полем  $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$  внутри оболочки, содержат слагаемые с разными угловыми зависимостями:

$$\begin{aligned} \sigma_s^{2\omega}(R_{1(2)}) = & F_0(R_{1(2)}) \left( 3 \cos^2 \theta - 1 \right) + F_1(R_{1(2)}) \sin \theta \sin \varphi + \\ & + F_2(R_{1(2)}) \left( 5 \cos^2 \theta - 1 \right) \sin \theta \sin \varphi + F_3(R_{1(2)}), \end{aligned} \quad (4.15)$$

где  $\theta$  и  $\varphi$  - полярный и азимутальный углы в системе координат, связанной с частицей, ось  $z$  которой сонаправлена с вектором напряженности  $E_0$  (рисунок 4.1).

Для коэффициентов  $F_0, F_1, F_2$  получаются следующие выражения:

$$F_0(R_{1(2)}) = \pm \frac{2\chi_{||\perp||}}{R_{1(2)}} \left( E_0 - B_0 + \frac{2C_0}{R_{1(2)}^3} \right) \left( -E_0 + B_0 + \frac{C_0}{R_{1(2)}^3} \right) \pm 6\chi_b^{(2)} \left( \frac{(E_0 - B_0)C_0}{R_{1(2)}^4} + \frac{C_0^2}{R_{1(2)}^7} \right),$$

$$\begin{aligned} F_1^0(R_{1(2)}) = & \pm 2\chi_{||\perp||} \left[ (E_0 - B_0) \left( -6ik_2 E_0 + 13B_1 - \frac{2C_1}{R_{1(2)}^5} \right) + \frac{C_0}{R_{1(2)}^3} \left( -3ik_2 E_0 + 8B_1 + \frac{23C_1}{R_{1(2)}^5} \right) \right] \pm \\ & \pm 2\chi_b^{(2)} \left[ (E_0 - B_0) \left( -ik_2 E_0 + B_1 + \frac{16C_1}{R_{1(2)}^5} \right) + \frac{C_0}{R_{1(2)}^3} \left( 4ik_2 E_0 - 10B_1 + \frac{35C_1}{R_{1(2)}^5} \right) \right], \end{aligned}$$

$$F_1(R_{1(2)}) = F_1^0(R_{1(2)}) - 4F_2(R_{1(2)}),$$

$$\begin{aligned} F_2(R_{1(2)}) = & \mp \frac{8}{5} \chi_{||\perp||} \left[ (E_0 - B_0) \left( 2ik_2 E_0 - 4B_1 + \frac{C_1}{R_{1(2)}^5} \right) + \frac{C_0^{(2\omega)}}{R_{1(2)}^3} \left( ik_2 E_0 - 2B_1 - \frac{7C_1}{R_{1(2)}^5} \right) \right] \mp \\ & \mp \frac{4}{5} \chi_b^{(2)} \left[ -(E_0 - B_0) \frac{10C_1}{R_{1(2)}^5} + \frac{C_0}{R_{1(2)}^3} \left( -3ik_2 E_0 + 4B_1 - \frac{14C_1}{R_{1(2)}^5} \right) \right], \end{aligned}$$

$$F_3(R_{1(2)}) = \pm 12\chi_b^{(2)} \frac{C_0^2}{R_{1(2)}^7}.$$

Знак «+» соответствует  $R_1$ , знак «-» –  $R_2$ . Коэффициенты ( $B_0, C_0, B_1, C_1$ ) задаются формулами (4.8) и (4.9).

Аналогичные угловые зависимости получаются и для нормальных составляющих векторов поверхностной поляризации (4.14) на границах оболочки:

$$P_{s\perp}^{2\omega}(R_{1(2)}) = \left(G_0(R_{1(2)})\right)(3 \cos^2 \theta - 1) + G_1(R_{1(2)}) \sin \theta \sin \varphi + \\ + G_2(R_{1(2)})\left(5 \cos^2 \theta - 1\right) \sin \theta \sin \varphi + G_3(R_{1(2)}), \quad (4.16)$$

где

$$G_0(R_{1(2)}) = \pm \frac{\chi_{\perp\perp\perp}}{3} \left( E_0 - B_0 + \frac{2C_0}{R_{1(2)}^3} \right)^2, \\ G_1(R_{1(2)}) = \pm \frac{2}{5} \chi_{\perp\perp\perp} \left( E_0 - B_0 + \frac{2C_0}{R_{1(2)}^3} \right) \left( ik_2 R_{1(2)} E_0 - 2B_1 R_{1(2)} + \frac{3C_1}{R_{1(2)}^4} \right), \\ G_2(R_{1(2)}) = G_1(R_{1(2)}), \quad G_3(R_{1(2)}) = G_0(R_{1(2)}).$$

Здесь знак «+» соответствует  $R_2$ , знак «-» –  $R_1$ .

Слагаемые в формулах (4.15) и (4.16), содержащие  $\sin \theta \cdot \sin \varphi$ , являются источниками дипольных колебаний удвоенной частоты. Электрическое поле удвоенной частоты можно также определить в квазистатическом приближении, решая уравнение Лапласа для сферической оболочечной частицы. Выражение для потенциала поля диполя, колеблющегося на удвоенной частоте вдоль оси  $y$ , задается следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi^{(2\omega)} \Big|_{r \leq R_1} = A_1^{(2\omega)} r \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi, \\ \Phi^{(2\omega)} \Big|_{R_1 < r \leq R_2} = \left( B_1^{(2\omega)} r + \frac{C_1^{(2\omega)}}{r^2} \right) \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi, \\ \Phi^{(2\omega)} \Big|_{r > R_2} = \frac{D_1^{(2\omega)}}{r^2} \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi. \end{array} \right. \quad (4.17)$$

Слагаемые в формулах (4.15) и (4.16), содержащие  $3 \cos^2 \theta - 1$ , являются источниками квадрупольных колебаний удвоенной частоты. Выражение для

потенциала поля квадрупольного тензора с диагональным тензором квадрупольного момента, колеблющегося на удвоенной частоте, имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi^{(2\omega)} \Big|_{r \leq R_1} = A_0^{(2\omega)} r^2 \cdot (3 \cos^2 \theta - 1), \\ \Phi^{(2\omega)} \Big|_{R_1 < r \leq R_2} = \left( B_0^{(2\omega)} r^2 + \frac{C_0^{(2\omega)}}{r^3} \right) \cdot (3 \cos^2 \theta - 1), \\ \Phi^{(2\omega)} \Big|_{r > R_2} = \frac{D_0^{(2\omega)}}{r^3} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1). \end{array} \right. \quad (4.18)$$

На границах оболочки частицы потенциал поля испытывает скачок из-за наличия нормальной составляющей вектора поверхностной поляризации  $P_{s\perp}^{2\omega}(R_{1(2)})$ . Одновременно нормальная составляющая вектора электрической индукции претерпевает разрыв, обусловленный поверхностной плотностью заряда  $\sigma_s^{2\omega}(R_{1(2)})$  [61, 138]. Таким образом, граничные условия для потенциала записываются в виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi^{(2\omega)} \Big|_{R_1-0} - \Phi^{(2\omega)} \Big|_{R_1+0} = -4\pi P_{s\perp}^{(2\omega)}(R_1), \\ \varepsilon_d \frac{\partial \Phi^{(2\omega)}}{\partial r} \Big|_{R_1-0} - \varepsilon_m(2\omega) \frac{\partial \Phi^{(2\omega)}}{\partial r} \Big|_{R_1+0} = 4\pi \sigma_s^{2\omega}(R_1), \\ \Phi^{(2\omega)} \Big|_{R_2-0} - \Phi^{(2\omega)} \Big|_{R_2+0} = -4\pi P_{s\perp}^{(2\omega)}(R_2), \\ \varepsilon_m(2\omega) \frac{\partial \Phi^{(2\omega)}}{\partial r} \Big|_{R_2-0} - \varepsilon_2 \frac{\partial \Phi^{(2\omega)}}{\partial r} \Big|_{R_2+0} = 4\pi \sigma_s^{2\omega}(R_2). \end{array} \right. \quad (4.19)$$

Решая систему (4.19), получаем выражения для  $D_1^{(2\omega)}$  и  $D_0^{(2\omega)}$ :

$$\begin{aligned} D_1^{(2\omega)} = \frac{4\pi}{Z_{2\omega}^{(1)}} \left[ 3(F_1(R_1) + \varepsilon_d G_1(R_1)/R_1) \varepsilon_m(2\omega) R_1^3 + \right. \\ \left. (F_1(R_2) - 2\varepsilon_2 G_1(R_2)/R_2) \left[ (\varepsilon_d + 2\varepsilon_m(2\omega)) R_2^3 + (\varepsilon_m(2\omega) - \varepsilon_d) R_1^3 \right] \right] R_2^3 + 4\pi G_1(R_2) R_2^2, \end{aligned} \quad (4.20)$$

где  $Z_{2\omega}^{(1)} = (\varepsilon_d + 2\varepsilon_m(2\omega))(\varepsilon_m(2\omega) + 2\varepsilon_2)R_2^3 + 2(\varepsilon_m(2\omega) - \varepsilon_d)(\varepsilon_2 - \varepsilon_m(2\omega))R_1^3$ .

$$D_0^{(2\omega)} = \frac{4\pi}{Z_{2\omega}^{(0)}} \left[ 5(F_0(R_1) + 2\varepsilon_d G_0(R_1)/R_1) \varepsilon_m(2\omega) R_1^4 R_2^5 + \right. \\ \left. (F_0(R_2) - 3\varepsilon_2 G_0(R_2)/R_2) \left[ (2\varepsilon_d + 3\varepsilon_m(2\omega)) R_2^5 + 2(\varepsilon_m(2\omega) - \varepsilon_d) R_1^5 \right] R_2^4 \right] + \\ + 4\pi G_0(R_2) R_2^3, \quad (4.21)$$

и  $Z_{2\omega}^{(0)} = (2\varepsilon_d + 3\varepsilon_m(2\omega))(2\varepsilon_m(2\omega) + 3\varepsilon_2)R_2^5 + 6(\varepsilon_m(2\omega) - \varepsilon_d)(\varepsilon_2 - \varepsilon_m(2\omega))R_1^5$ .

Выражение (4.20) определяют дипольный момент, колеблющегося вдоль  $y$  на удвоенной частоте диполя  $d^{(2\omega)} = \varepsilon_2 D_1^{(2\omega)}$ . Выражение (4.21) определяет диагональные элементы тензора квадрупольного момента

$$Q_{xx}^{(2\omega)} = Q_{yy}^{(2\omega)} = -Q_{zz}^{(2\omega)}/2 = -2\varepsilon_2 D_0^{(2\omega)}/3.$$

### 4.3. Нелинейная поляризация монослоя слоистых наночастиц

В данном разделе рассматривается неупорядоченный монослой сферических металлических наночастиц, расположенный вблизи плоской границы двух оптически прозрачных сред с диэлектрическими проницаемостями  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . Система координат, связанная с частицей, будет штрихованной, а частица будет находиться в поле преломленной волны. Схематическое изображение монослоя показано на рисунке 4.2. Как видно из рисунка, частицы находятся в поле преломленной волны.

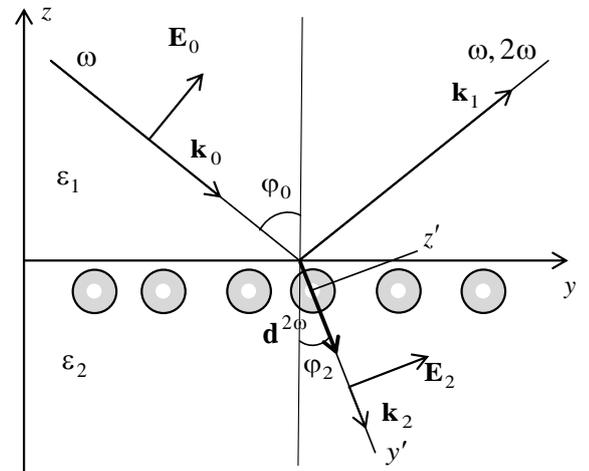


Рисунок 4.2 - Падение р-поляризованной волны на поверхность среды с монослоем наночастиц

Нелинейную поляризацию границы раздела, возникшую за счет наведения дипольных и квадрупольных моментов в наночастицах, задают следующей

формулой [68]:  $P_{si} = \left( \chi_{ijk} E_{2j} E_{2k} - \chi_{ijkl} \nabla_j E_{2k} E_{2l} \right) \Big|_{z=0} = P_{si}^{2\omega} e^{2i(k_y y - \omega t)}$ , где  $\chi_{ijk}$  – тензор нелинейной поверхностной дипольной восприимчивости;  $\chi_{ijkl}$  – тензор нелинейной поверхностной квадрупольной восприимчивости

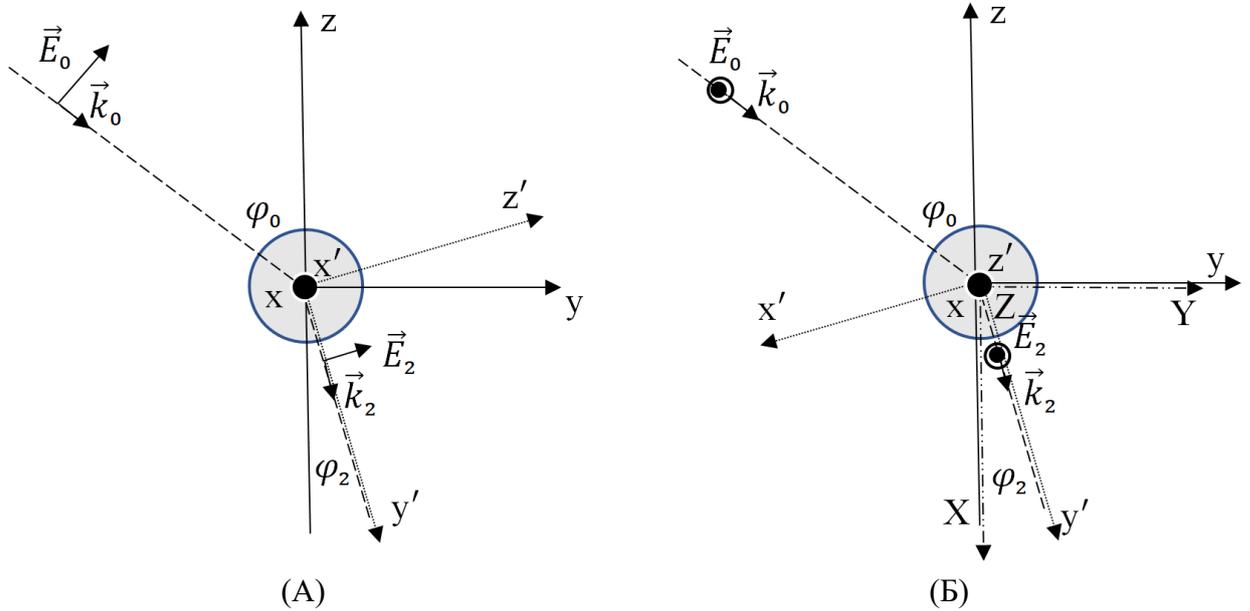


Рисунок 4.3 - Взаимное расположение двух систем координат: лабораторной  $(x, y, z)$  и системы связанной с наночастицей  $(x', y', z')$ , для двух ориентаций вектора напряженности электрического поля: (А) р-поляризованный; (Б) s-поляризованный

Тензоры  $\chi_{ijk}$  и  $\chi_{ijkl}$  связаны с тензорами нелинейных дипольной и квадрупольной поляризуемостей наночастицы правилом преобразования тензоров при поворотах системы координат. Для волны, поляризованной в плоскости падения, переход от системы координат  $x'y'z'$ , связанной с наночастицей, к лабораторной системе  $xuz$  (рисунок 4.3) представляет собой поворот против часовой стрелки вокруг оси  $x$  на угол, равный  $\pi/2 - \varphi_2$ , где  $\varphi_2$  - угол преломления, как показано на рисунке 4.3А.

Ввиду этого, выражение для компонент тензора нелинейной дипольной восприимчивости  $\chi_{ijk}$ , принимает вид:

$$\chi_{ijk} = \varepsilon_2 n_S (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_{y'}) (\mathbf{e}_j \mathbf{e}_{z'}) (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_{z'}) \alpha_{y'z'z'}, \quad (4.22)$$

где в скобках стоит скалярное произведение ортов лабораторной системы координат на орты векторы штрихованной системы координат, и представляет собой преобразование тензора из одной системы координат в другую. В формуле (4.22) введены следующие обозначения:  $n_s$  – поверхностная концентрация наночастиц,  $\alpha_{y'z'z'}$  – единственная ненулевая компонента тензора нелинейной дипольной поляризуемости наночастицы. В соответствии со сказанным в пункте 4.2, дипольный момент НЧ, колеблющийся вдоль  $y'$  на удвоенной частоте, может быть представлен в виде  $d_{y'}^{2\omega} = \varepsilon_2 \alpha_{y'z'z'} E_{2z'}^2$ , где  $\alpha_{y'z'z'} = D_1^{(2\omega)} / (E_2^2)$ . При этом в формулах, определяющих коэффициенты, входящие в  $D_1^{(2\omega)}$ , под напряженностью поля, падающего на частицу, подразумевается напряженность поля преломленной волны с амплитудой  $E_2$ .

В результате выполнения преобразований по формуле (4.22), для тензора нелинейной дипольной восприимчивости получаются 8 ненулевых компонент [139]:

$$\begin{aligned}
\chi_{yyy} &= \varepsilon_2 n_s \sin \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}, \\
\chi_{yzy} &= \chi_{yyz} = \varepsilon_2 n_s \sin^2 \varphi_2 \cos \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}, \\
\chi_{yzz} &= \varepsilon_2 n_s \sin^3 \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}, \\
\chi_{zyz} &= \chi_{zzy} = -\varepsilon_2 n_s \sin \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}, \\
\chi_{zzz} &= -\varepsilon_2 n_s \sin^2 \varphi_2 \cos \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}, \\
\chi_{zyy} &= -\varepsilon_2 n_s \cos^3 \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}.
\end{aligned}$$

Компоненты тензора нелинейной квадрупольной поверхностной восприимчивости  $\chi_{ijkl}$  определяются формулой:

$$\begin{aligned}
\chi_{ijkl} &= \varepsilon_2 n_s [(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_{x'}) (\mathbf{e}_j \mathbf{e}_{x'}) (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_{z'}) (\mathbf{e}_l \mathbf{e}_{z'}) \alpha_{x'x'z'z'} + \\
&\quad (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_{y'}) (\mathbf{e}_j \mathbf{e}_{y'}) (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_{z'}) (\mathbf{e}_l \mathbf{e}_{z'}) \alpha_{y'y'z'z'} + \\
&\quad (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_{z'}) (\mathbf{e}_j \mathbf{e}_{z'}) (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_{z'}) (\mathbf{e}_l \mathbf{e}_{z'}) \alpha_{z'z'z'z'}]
\end{aligned} \tag{4.23}$$

в которой  $\alpha_{x'x'z'z'}$ ,  $\alpha_{y'y'z'z'}$ ,  $\alpha_{z'z'z'z'}$  - компоненты тензора нелинейной квадрупольной поляризуемости наночастицы равные  $\alpha_{x'x'z'z'} = \alpha_{y'y'z'z'} = -2D_0^{(2\omega)} / (3E_2^2)$ ,  $\alpha_{z'z'z'z'} = -2\alpha_{x'x'z'z'}$ .

Из (4.23) следуют выражения для 20-ти ненулевых компонент [139]:

$$\begin{aligned}
\chi_{xxz} &= \varepsilon_2 n_s \sin^2 \varphi_2 \alpha_{x'x'z'z'}, \\
\chi_{xxy} &= \varepsilon_2 n_s \cos^2 \varphi_2 \alpha_{x'x'z'z'}, \\
\chi_{xzy} &= \chi_{xzy} = \varepsilon_2 n_s \sin \varphi_2 \cos \varphi_2 \alpha_{x'x'z'z'}, \\
\chi_{yyyy} &= \varepsilon_2 n_s \left[ \sin^2 \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} + \cos^4 \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'} \right], \\
\chi_{yyyz} &= \chi_{yyzy} = \varepsilon_2 n_s \left[ \sin^3 \varphi_2 \cos \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} + \sin \varphi_2 \cos^3 \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'} \right], \\
\chi_{yzyy} &= \chi_{zyyy} = \varepsilon_2 n_s \left[ -\sin \varphi_2 \cos^3 \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} + \sin \varphi_2 \cos^3 \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'} \right], \\
\chi_{yyzz} &= \varepsilon_2 n_s \left[ \sin^4 \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} + \sin^2 \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'} \right], \\
\chi_{zzyy} &= \varepsilon_2 n_s \left[ \cos^4 \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} + \sin^2 \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'} \right], \\
\chi_{yzzy} &= \chi_{zyzy} = \chi_{zyzy} = \chi_{yzzy} = \\
&\varepsilon_2 n_s \left[ -\sin^2 \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} + \sin^2 \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'} \right], \\
\chi_{zzzz} &= \varepsilon_2 n_s \left[ \sin^2 \varphi_2 \cos^2 \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} + \sin^4 \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'} \right], \\
\chi_{zzzy} &= \chi_{zzyz} = \varepsilon_2 n_s \left[ \sin \varphi_2 \cos^3 \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} + \sin^3 \varphi_2 \cos \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'} \right], \\
\chi_{zyzz} &= \chi_{yzzz} = \varepsilon_2 n_s \left[ -\sin^3 \varphi_2 \cos \varphi_2 \alpha_{y'y'z'z'} + \sin^3 \varphi_2 \cos \varphi_2 \alpha_{z'z'z'z'} \right].
\end{aligned}$$

Таким образом, вектор нелинейной поверхностной поляризации будет иметь две составляющие

$$\begin{aligned}
P_{sy}^{2\omega} &= \chi_{yyy} E_{2y}^2 + (\chi_{yzy} + \chi_{yyz}) E_{2y} E_{2z} + \chi_{yzz} E_{2z}^2 - \\
&- 2ik_y (\chi_{yyyy} E_{2y}^2 + (\chi_{yyzy} + \chi_{yyyz}) E_{2y} E_{2z} + \chi_{yyzz} E_{2z}^2),
\end{aligned} \tag{4.24}$$

и

$$\begin{aligned}
P_{sz}^{2\omega} &= \chi_{zyy} E_{2y}^2 + (\chi_{zyz} + \chi_{zzy}) E_{2y} E_{2z} + \chi_{zzz} E_{2z}^2 - \\
&- 2ik_y (\chi_{zyyy} E_{2y}^2 + (\chi_{zyzy} + \chi_{zyyz}) E_{2y} E_{2z} + \chi_{zyzz} E_{2z}^2),
\end{aligned} \tag{4.25}$$

где  $E_{2y}$  и  $E_{2z}$  –  $y$ - и  $z$ -проекции амплитуды преломленной  $p$ -волны

$$E_2 = \frac{2\sqrt{\varepsilon_1} \cos \varphi_0}{\sqrt{\varepsilon_1} \cos \varphi_2 + \sqrt{\varepsilon_2} \cos \varphi_0} E_0, \quad E_0 - \text{амплитуда падающей волны, } \varphi_0 - \text{угол па-}$$

дения.

Для волны, поляризованной перпендикулярно плоскости падения ( $s$ -волны), переход от  $x'y'z'$  к  $xuz$  представляет собой два последовательных поворота против часовой стрелки: сначала поворот вокруг оси  $z$  на угол, равный  $\pi/2 - \varphi_2$ , затем вокруг оси  $y$  на  $3\pi/2$  (рисунок 4.3Б). В результате у тензора нелинейной дипольной поверхностной восприимчивости будет две отличные от нуля компоненты:

$$\begin{aligned} \chi_{zxx} &= -\varepsilon_2 n_s \cos \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}, \\ \chi_{yxx} &= \varepsilon_2 n_s \sin \varphi_2 \alpha_{y'z'z'}. \end{aligned}$$

Ненулевых компонент тензора нелинейной квадрупольной поверхностной восприимчивости три:

$$\begin{aligned} \chi_{xxx} &= \varepsilon_2 n_s \alpha_{z'z'z'}, \\ \chi_{zzx} &= \varepsilon_2 n_s \alpha_{x'x'z'}, \\ \chi_{yyx} &= \varepsilon_2 n_s \alpha_{y'y'z'}. \end{aligned}$$

В результате вектор нелинейной поверхностной поляризации также будет иметь  $y$ - и  $z$ -компоненты:

$$P_{sy}^{2\omega} = (\chi_{yxx} - 2ik_y \chi_{yyxx}) E_{2x}^2, \quad (4.26)$$

$$P_{sz}^{2\omega} = \chi_{zxx} E_{2x}^2, \quad (4.27)$$

где  $E_{2x} = \frac{2\sqrt{\varepsilon_1} \cos \varphi_0}{\sqrt{\varepsilon_1} \cos \varphi_0 + \sqrt{\varepsilon_2} \cos \varphi_2} E_0$  - амплитуда преломленной  $s$ -волны.

Нелинейная поверхностная поляризация, определяемая формулами (4.24), (4.25) для падающей  $p$ -волны и (4.26), (4.27) для  $s$ -волны, является источником плоских волн с частотой  $2\omega$  [60], уходящих от границы раздела сред. Эти волны поляризованы в плоскости падения. Согласно работе [60] амплитуда отражен-

ной второй гармоники равна: 
$$E^{2\omega} = \frac{4\pi i k_1^s}{\varepsilon_1 k_{2z}^s + \varepsilon_2 k_{1z}^s} (k_{2z}^s P_{sy}^{2\omega} - k_y^s P_{sz}^{2\omega}),$$
 где

$k_1^s = 2\omega\sqrt{\varepsilon_1}/c$  – волновое число в верхнем диэлектрике,  $c$  – скорость света в вакууме,  $k_y^s = 2(\omega/c)\sqrt{\varepsilon_1} \sin \varphi_0$ ,  $k_{1z}^s = \sqrt{(2\omega/c)^2 \varepsilon_1 - (k_y^s)^2}$ ,  $k_{2z}^s = \sqrt{(2\omega/c)^2 \varepsilon_2 - (k_y^s)^2}$  – компоненты волнового вектора второй гармоники в верхнем и нижнем диэлектрике. Интенсивность второй гармоники пропорциональна квадрату модуля амплитуды.

#### 4.4 Генерируемая монослоем слоистых наночастиц вторая гармоника

При выполнении расчетов использовалась универсальная модель Друде для описания частотной зависимости диэлектрической проницаемости материалов оболочек частиц  $\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_\infty - \omega_{pl}^2 / (\omega^2 + i\gamma\omega)$ . Здесь  $\varepsilon_\infty$  обозначает высоко-частотную диэлектрическую проницаемость, учитывающую влияние ионной решетки,  $\omega_{pl}$  и  $\gamma$  – представляют плазменную частоту и коэффициент рассеяния, который определяет теплопотери металла. Диэлектрическая проницаемость ядра частицы  $\varepsilon_d$  изменялась в диапазоне от 2 до 3. Параметры благородного металла были выбраны аналогичными серебру:  $\hbar\omega_{pl} = 9.1$  эВ,  $\hbar\gamma = 0.027$  эВ,  $\varepsilon_\infty = 4.45$  [2]. Внешний радиус частицы  $R_2$  составлял 5 нм. Радиус ядра частицы изменялся от 0 до 3 нм. Напряженность поля в падающей волне была равна  $3 \cdot 10^6$  В/см. Для оптически прозрачных сред были приняты значения диэлектрических проницаемостей  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 2$ . Поверхностная концентрация наночастиц составляла  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Выражения для компонент тензора нелинейной поверхностной и объемной восприимчивости металлов 
$$\chi_{\perp\perp\perp} = \frac{ae}{16\pi t\omega^2} (\varepsilon_m(\omega) - 1), \quad \chi_{\parallel\parallel\parallel} = \frac{be}{16\pi t\omega^2} (\varepsilon_m(\omega) - 1), \quad \chi_b^{(2)} = \frac{de}{16\pi t\omega^2} (\varepsilon_m(\omega) - 1),$$
 где  $m$  и  $e$  – масса и заряд электрона,  $a$ ,  $b$ ,  $d$  – коэффициенты Рудника и Штер-

на [66]. В рамках гидродинамической модели для этих коэффициентов получены следующие значения  $a = 1$ ,  $b = -1$ ,  $d = 1$  [58,59]. Однако сравнение результатов экспериментальных исследований генерации второй гармоники от металлических пленок с теорией показало, что коэффициенты Рудника и Штерна отличаются от предсказанных теоретически. В данном разделе при проведении расчетов использовались значения из [66]:  $a = 7$ ,  $b = -0.3$ ,  $d = 0.07$ .

Результаты расчетов относительной интенсивности  $I^{2\omega}/I_0$ , где  $I^{2\omega} \sim |E^{2\omega}|^2$  и  $I_0 \sim |E_0|^2$ , отраженной волны удвоенной частоты в зависимости от длины падающей электромагнитной волны р-поляризации представлены на рисунках 4.4 – 4.6.

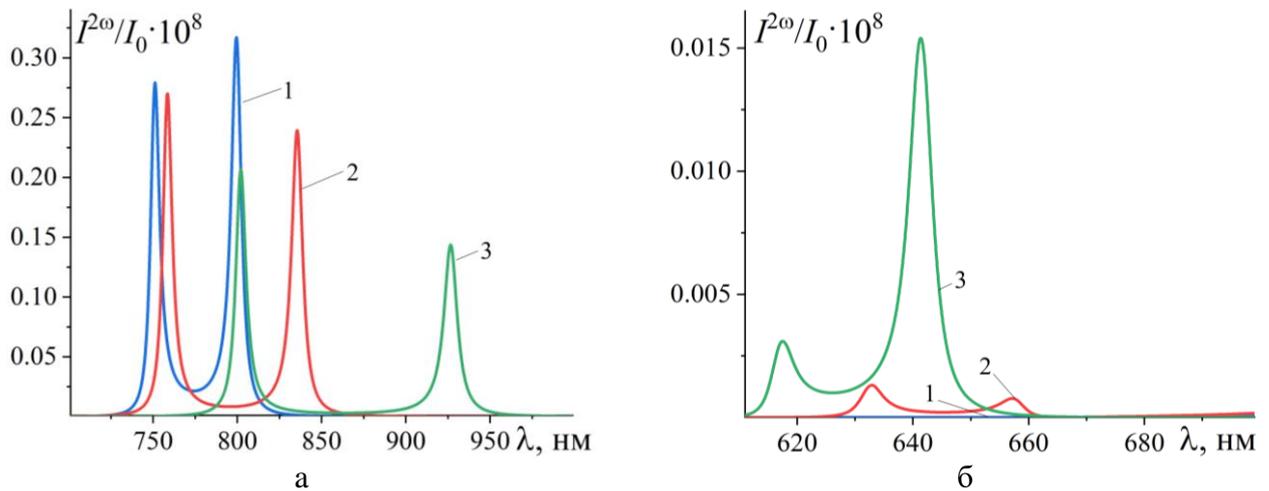


Рисунок 4.4 - Спектральные зависимости относительной интенсивности ВГ при разных радиусах ядра частицы  $R_1 = 0$  (1), 2 (2), 3 (3) нм в диапазонах длин волн 700-1000нм (а) и 600-700 нм (б)

На рисунке 4.4 показаны графики спектральных зависимостей относительной интенсивности  $I^{2\omega}/I_0$  ВГ при различных радиусах  $R_1$  ядра частицы. Диэлектрическая постоянная  $\epsilon_d$  ядра частицы равнялась 2, а угол падения  $\varphi_0$  был равен  $30^\circ$ . Синяя кривая (1) на рисунке 4.4а соответствует однородной серебряной частице ( $R_1 = 0$ ). В диапазоне длин падающей волны от 700 до 900 нм на спектральной зависимости наблюдаются два пика. Правый пик отвечает дипольному плазмонному резонансу в наночастицах на удвоенной частоте, который возникает при выполнении равенства  $\text{Re}[\epsilon_m(4\pi c/\lambda)] = -2\epsilon_2$ , что следует из

знаменателя в выражении компоненты тензора нелинейной дипольной поляризуемости  $\alpha_{y'z'z'}$ , записанной в случае однородной металлической наночастицы. Левый пик обусловлен квадрупольным плазмонным резонансом, и его положение определяется равенством  $\text{Re}[\varepsilon_m(4\pi c/\lambda)] = -3\varepsilon_2/2$ , как видно из знаменателя в формулах для компонент тензора нелинейной квадрупольной поляризуемости однородной металлической наночастицы  $\alpha_{x'x'z'z'} = \alpha_{y'y'z'z'} = -1/2\alpha_{z'z'z'z'}$ . Появление диэлектрического ядра у частицы приводит к смещению этих пиков в сторону больших длин волн и к уменьшению их высоты – красная (2) и зеленая (3) кривые на рисунке 4.4а. Кроме того, в диапазоне длин волн от 600 до 700 нм появляются слабые пики, обусловленные наличием внутренней границы «диэлектрик – металл», как видно из рисунка 4.4б. В этой спектральной области правый пик соответствует квадрупольному, а левый пик – дипольному плазмонным резонансам на удвоенной частоте в наночастицах. При увеличении ядра частицы эти пики смещаются в сторону больших частот и их высота увеличивается. Положения пиков кривых (2) и (3) на рисунке 4.4 определяются минимумами знаменателей  $Z_{2\omega}^{(0)}$  и  $Z_{2\omega}^{(1)}$  в формулах (4.20) и (4.21).

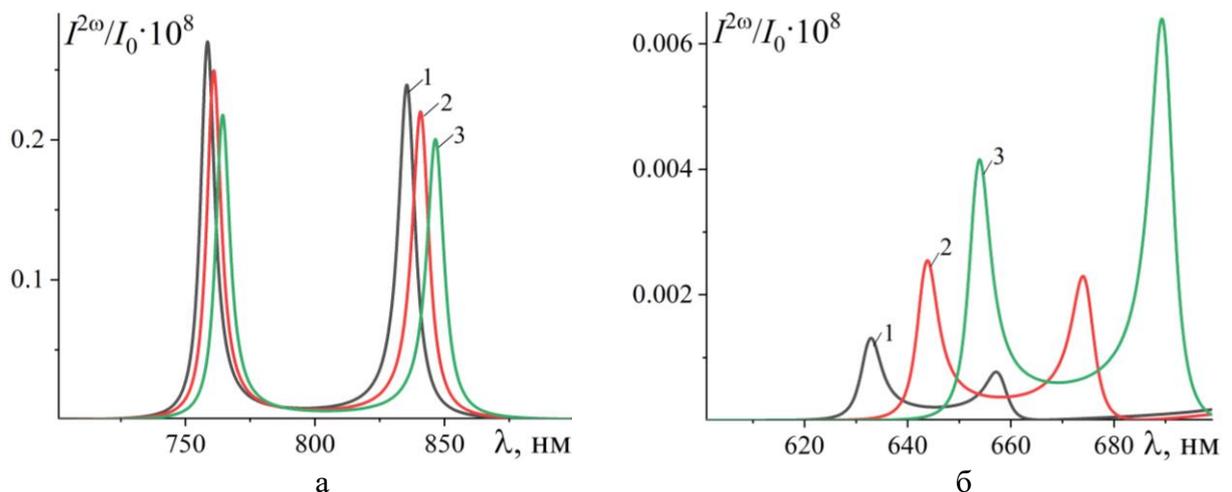


Рисунок 4.5 - Спектральные зависимости относительной интенсивности ВГ при разных диэлектрических постоянных ядра частицы  $\varepsilon_d = 2(1), 2.5(2), 3(3)$  в диапазонах длин волн 700-900 нм (а) и 600-700 нм (б)

На рисунке 4.5 изображены спектральные зависимости  $I^{2\omega}/I_0$  при разных значениях диэлектрической постоянной  $\epsilon_d$  ядра частицы. Черная кривая (1) соответствует  $\epsilon_d = 2$ , красная (2) – 2.5, зеленая (3) – 3. Радиус  $R_1$  ядра частицы составлял 2 нм.

Угол падения  $\varphi_0$  был равен  $30^\circ$ . Как видно из рисунка, увеличение  $\epsilon_d$  приводит к смещению резонансов ВГ в сторону больших длин волн. При этом высота пиков, обусловленных плазмонным резонансом на внешней границе оболочки, уменьшается (Рисунок 4.5а), а пиков, обусловленных наличием внутренней границы оболочки, увеличивается (Рисунок 4.5б).

Как показывают расчеты, зависимость  $I^{2\omega}/I_0$  от угла падения электромагнитной волны является гладкой, если длина падающей волны составляет 800 нм.  $I^{2\omega}/I_0$  возрастает от нуля при  $\varphi_0 = 0^\circ$ , достигает максимума при  $\varphi_0 \approx 60^\circ$ , а затем убывает до нуля при  $\varphi_0 = 90^\circ$ .

При изменении длины падающей волны при различ-

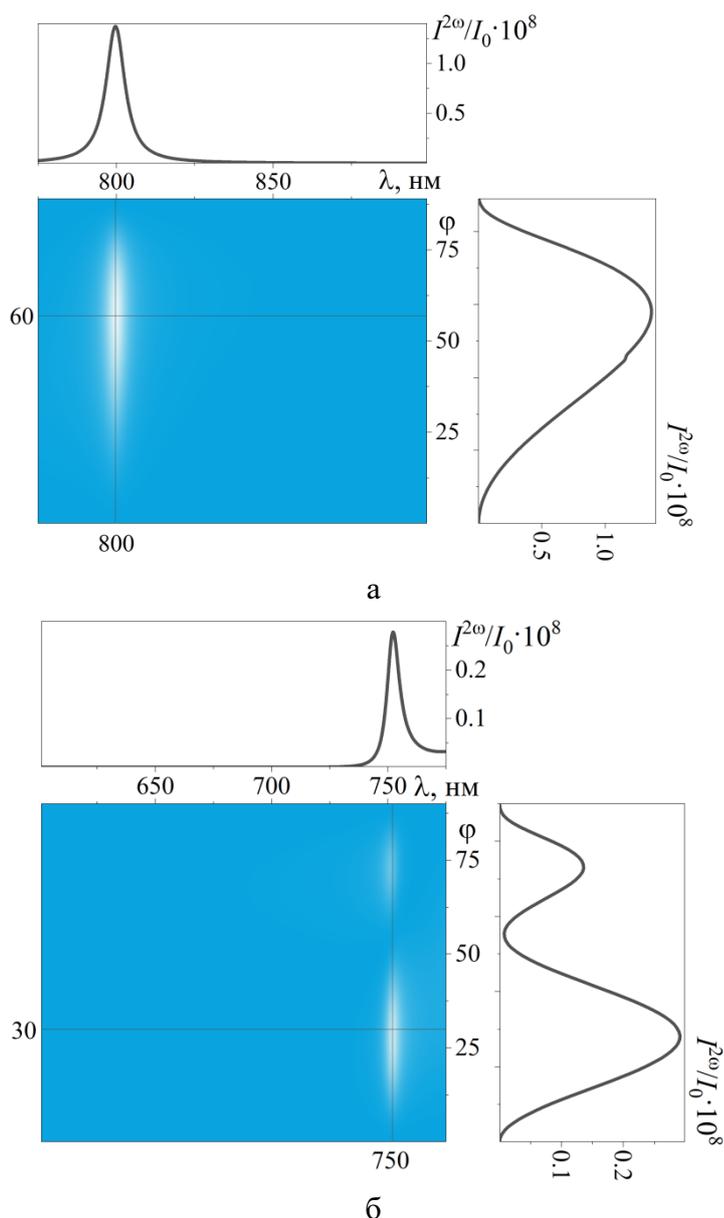


Рисунок 4.6 - Спектральная и угловая зависимости относительной интенсивности второй гармоники

ных радиусах и диэлектрических проницаемостях ядра частицы зависимости  $I^{2\omega}/I_0$  при падении волны s-поляризации подобны тем, что рассматривались выше для волны p-поляризации, с небольшими количественными различиями.

На рисунке 4.6 приведены спектральная (верхний график) и угловая (правый график) зависимости относительной интенсивности отраженной второй гармоники от монослоя сплошных сферических металлических наночастиц ( $R_1 = 0$  нм,  $R_2 = 5$  нм), расположенных на границе двух диэлектриков.  $I_0$  – интенсивность падающей волны p - поляризации. На рисунке 4.6а спектральная зависимость соответствует углу падения, при котором наблюдается максимум дипольного плазмонного резонанса (правый пик) в наночастицах на удвоенной частоте, на рисунке 4.6б - максимум квадрупольного плазмонного резонанса (левый пик). В случае s- поляризованной падающей волны наблюдается аналогичная картина.

Таким образом, теоретические результаты, полученные в этой главе, показывают, что диэлектрическая проницаемость ядра частицы, ее размер и угол падения волны возбуждения существенно влияют на спектральное положение максимального значения интенсивности излучения удвоенной частоты, генерируемого монослоем плазмонных наночастиц, расположенного на плоской границе двух оптически прозрачных сред. Изменение этих параметров позволяет эффективно управлять генерацией второй гармоники в требуемом спектральном диапазоне. Это имеет потенциальное практическое значение, например, при разработке новых источников электромагнитного излучения, включающих в свою структуру ансамбли двухслойных плазмонных наночастиц.

## 5 Спазер на основе слоистого цилиндра

### 5.1 Поверхностные плазмон-поляритоны в металлическом цилиндре с диэлектрическим сердечником

В данном параграфе исследованы одномерные поверхностные плазмон-поляритоны в цилиндрической нанопроволоке, состоящей из диэлектрического сердечника радиусом  $R_1$  и металлической оболочки с внешним радиусом  $R_2$  (Рисунок 5.1). Получены законы дисперсии поверхностных плазмонов и проведено их сравнение законами дисперсии в квазистатическом приближении.

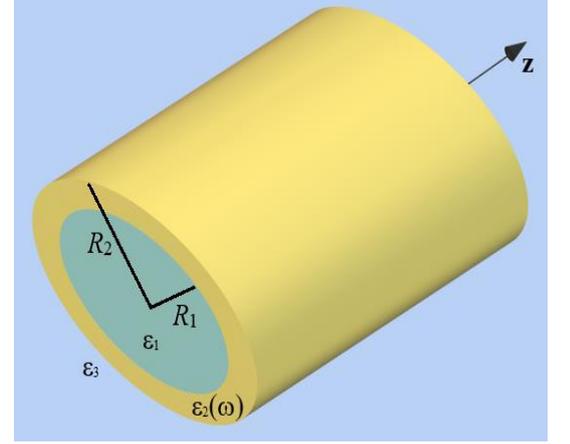


Рисунок 5.1 - Слоистая нанопроволока

Компоненты напряженности электрического и магнитного полей одномерного поверхностного плазмон-поляритона в цилиндрической нанопроволоке с диэлектрическим сердечником могут быть представлены в следующем виде [141]:

Внутри диэлектрического сердечника  $r < R_1$

$$E_{nk_z r}^{(1)}(r, \alpha, z, t) = \left( -\frac{ik_z}{q_1} I'_n(q_1 r) a_{nk_z} + \frac{\omega n}{q_1 r c} I_n(q_1 r) b_{nk_z} \right) e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)},$$

$$E_{nk_z \alpha}^{(1)}(r, \alpha, z, t) = \left( \frac{nk_z}{q_1 r} I_n(q_1 r) a_{nk_z} + \frac{i\omega}{q_1 c} I'_n(q_1 r) b_{nk_z} \right) e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)},$$

$$E_{nk_z z}^{(1)}(r, \alpha, z, t) = I_n(q_1 r) a_{nk_z} e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)},$$

$$H_{nk_z r}^{(1)}(r, \alpha, z, t) = \left( -\frac{n\epsilon_1 \omega}{c q_1 r} I_n(q_1 r) a_{nk_z} - \frac{ik_z}{q_1} I'_n(q_1 r) b_{nk_z} \right) e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)},$$

$$H_{nk_z \alpha}^{(1)}(r, \alpha, z, t) = \left( -\frac{i\epsilon_1 \omega}{c q_1} I'_n(q_1 r) a_{nk_z} + \frac{nk_z}{q_1 r} I_n(q_1 r) b_{nk_z} \right) e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)},$$

$$H_{nk_z z}^{(1)}(r, \alpha, z, t) = I_n(q_1 r) b_{nk_z} e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)},$$

где  $I_n(x)$  – модифицированная функция Бесселя  $n$ -го порядка,  $I'_n(x)$  – производная по  $x$ ,  $q_1 = \sqrt{k_z^2 - \varepsilon_1 \omega^2 / c^2}$  – коэффициент, определяющий быстроту спада поля плазмона по мере удаления от границы раздела сред,  $k_z$  – продольное волновое число,  $\omega$  – частота поверхностного плазмон-поляритона,  $c$  – скорость света,  $\varepsilon_1$  – диэлектрическая постоянная сердечника.

Внутри цилиндрической оболочки  $R_1 < r < R_2$

$$\begin{aligned}
E_{nk_z r}^{(2)}(r, \alpha, z, t) &= \left( -\frac{ik_z}{q_2} I'_n(q_2 r) c_{nk_z} + \frac{\omega n}{q_2 r c} I_n(q_2 r) d_{nk_z} - \right. \\
&\quad \left. -\frac{ik_z}{q_2} K'_n(q_2 r) e_{nk_z} + \frac{\omega n}{q_2 r c} K_n(q_2 r) f_{nk_z} \right) e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)}, \\
E_{nk_z \alpha}^{(2)}(r, \alpha, z, t) &= \left( \frac{nk_z}{q_2 r} I_n(q_2 r) c_{nk_z} + \frac{i\omega}{q_2 c} I'_n(q_2 r) d_{nk_z} + \right. \\
&\quad \left. + \frac{nk_z}{q_2 r} K_n(q_2 r) e_{nk_z} + \frac{i\omega}{q_2 c} K'_n(q_2 r) f_{nk_z} \right) e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)}, \\
E_{nk_z z}^{(2)}(r, \alpha, z, t) &= \left( I_n(q_2 r) c_{nk_z} + K_n(q_2 r) e_{nk_z} \right) e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)}, \\
H_{nk_z r}^{(2)}(r, \alpha, z, t) &= \left( -\frac{n\varepsilon_2(\omega)\omega}{cq_2 r} I_n(q_2 r) c_{nk_z} - \frac{ik_z}{q_2} I'_n(q_2 r) d_{nk_z} - \right. \\
&\quad \left. -\frac{n\varepsilon_2\omega}{cq_2 r} K_n(q_2 r) e_{nk_z} - \frac{ik_z}{q_2} K'_n(q_2 r) f_{nk_z} \right) e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)}, \\
H_{nk_z \alpha}^{(2)}(r, \alpha, z, t) &= \left( -\frac{i\varepsilon_2(\omega)\omega}{cq_2} I'_n(q_2 r) c_{nk_z} + \frac{nk_z}{q_2 r} I_n(q_2 r) d_{nk_z} - \right. \\
&\quad \left. -\frac{i\varepsilon_2(\omega)\omega}{cq_2} K'_n(q_2 r) e_{nk_z} + \frac{nk_z}{q_2 r} K_n(q_2 r) f_{nk_z} \right) e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)}, \\
H_{nk_z z}^{(2)}(r, \alpha, z, t) &= \left( I_n(q_2 r) d_{nk_z} + K_n(q_2 r) f_{nk_z} \right) e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)},
\end{aligned}$$

где  $K_n(x)$  – функция Макдональда,  $K'_n(x)$  – производная по  $x$ ,  $q_2 = \sqrt{k_z^2 - \varepsilon_2(\omega)\omega^2 / c^2}$ ,  $\varepsilon_2(\omega)$  – диэлектрическая функция металла.

Вне нанопроволоки  $r > R_2$

$$\begin{aligned}
E_{nk_z r}^{(3)}(r, \alpha, z, t) &= \left( -\frac{ik_z}{q_3} K'_n(q_3 r) g_{nk_z} + \frac{\omega n}{q_3^2 r c} K_n(q_3 r) h_{nk_z} \right) e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)}, \\
E_{nk_z \alpha}^{(3)}(r, \alpha, z, t) &= \left( \frac{nk_z}{q_3^2 r} K_n(q_3 r) g_{nk_z} + \frac{i\omega}{q_3 c} K'_n(q_3 r) h_{nk_z} \right) e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)}, \\
E_{nk_z z}^{(3)}(r, \alpha, z, t) &= K_n(q_3 r) g_{nk_z} e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)}, \\
H_{nk_z r}^{(3)}(r, \alpha, z, t) &= \left( -\frac{n\varepsilon_3 \omega}{c q_3 r} K_n(q_3 r) g_{nk_z} - \frac{ik_z}{q_3} K'_n(q_3 r) h_{nk_z} \right) e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)}, \\
H_{nk_z \alpha}^{(3)}(r, \alpha, z, t) &= \left( -\frac{i\varepsilon_3 \omega}{c q_3} K'_n(q_3 r) g_{nk_z} + \frac{nk_z}{q_3^2 r} K_n(q_3 r) h_{nk_z} \right) e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)}, \\
H_{nk_z z}^{(3)}(r, \alpha, z, t) &= K_n(q_3 r) h_{nk_z} e^{i(n\alpha + k_z z - \omega t)},
\end{aligned}$$

где  $q_3 = \sqrt{k_z^2 - \varepsilon_3 \omega^2 / c^2}$ ,  $\varepsilon_3$  – диэлектрическая постоянная оптически прозрачной среды, окружающей нанопроволоку.

На границах раздела сред с разными диэлектрическими проницаемостями  $\alpha$ - и  $z$ -составляющие напряженностей электрического и магнитного полей должны быть непрерывными. Из условий непрерывности можно получить уравнение, которое определяет законы дисперсии плазмонных мод

$$\begin{vmatrix}
x_{11} & ix_{12} & x_{13} & ix_{14} \\
ix_{21} & x_{22} & ix_{23} & x_{24} \\
x_{31} & ix_{32} & x_{33} & ix_{34} \\
ix_{41} & x_{42} & ix_{43} & x_{44}
\end{vmatrix} = 0. \quad (5.1)$$

В формуле (5.1) использованы следующие обозначения

$$\begin{aligned}
x_{11} &= \frac{nk_z}{R_1} \left( \frac{1}{q_1^2} - \frac{1}{q_2^2} \right) I_n(q_2 R_1), & x_{12} &= \frac{\omega}{c} \left( \frac{I'_n(q_1 R_1) I_n(q_2 R_1)}{q_1 I_n(q_1 R_1)} - \frac{I'_n(q_2 R_1)}{q_2} \right), \\
x_{13} &= \frac{nk_z}{R_1} \left( \frac{1}{q_1^2} - \frac{1}{q_2^2} \right) K_n(q_2 R_1), & x_{14} &= \frac{\omega}{c} \left( \frac{I'_n(q_1 R_1) K_n(q_2 R_1)}{q_1 I_n(q_1 R_1)} - \frac{K'_n(q_2 R_1)}{q_2} \right),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
x_{21} &= \frac{\omega}{c} \left( \frac{\varepsilon_1 I'_n(q_1 R_1) I_n(q_2 R_1)}{q_1 I_n(q_1 R_1)} - \frac{\varepsilon_2(\omega) I'_n(q_2 R_1)}{q_2} \right), & x_{22} &= \frac{nk_z}{R_1} \left( \frac{1}{q_2^2} - \frac{1}{q_1^2} \right) I_n(q_2 R_1), \\
x_{23} &= \frac{\omega}{c} \left( \frac{\varepsilon_1 I'_n(q_1 R_1) K_n(q_2 R_1)}{q_1 I_n(q_1 R_1)} - \frac{\varepsilon_2(\omega) K'_n(q_2 R_1)}{q_2} \right), & x_{24} &= \frac{nk_z}{R_1} \left( \frac{1}{q_2^2} - \frac{1}{q_1^2} \right) K_n(q_2 R_1), \\
x_{31} &= \frac{nk_z}{R_2} \left( \frac{1}{q_3^2} - \frac{1}{q_2^2} \right) I_n(q_2 R_2), & x_{32} &= \frac{\omega}{c} \left( \frac{K'_n(q_3 R_2) I_n(q_2 R_2)}{q_3 K_n(q_3 R_2)} - \frac{I'_n(q_2 R_2)}{q_2} \right), \\
x_{33} &= \frac{nk_z}{R_2} \left( \frac{1}{q_3^2} - \frac{1}{q_2^2} \right) K_n(q_2 R_2), & x_{34} &= \frac{\omega}{c} \left( \frac{K'_n(q_3 R_2) K_n(q_2 R_2)}{q_3 K_n(q_3 R_2)} - \frac{K'_n(q_2 R_2)}{q_2} \right), \\
x_{41} &= \frac{\omega}{c} \left( \frac{\varepsilon_3 K'_n(q_3 R_2) I_n(q_2 R_2)}{q_3 K_n(q_3 R_2)} - \frac{\varepsilon_2(\omega) I'_n(q_2 R_2)}{q_2} \right), & x_{42} &= \frac{nk_z}{R_2} \left( \frac{1}{q_2^2} - \frac{1}{q_3^2} \right) I_n(q_2 R_2), \\
x_{43} &= \frac{\omega}{c} \left( \frac{\varepsilon_3 K'_n(q_3 R_2) K_n(q_2 R_2)}{q_3 K_n(q_3 R_2)} - \frac{\varepsilon_2(\omega) K'_n(q_2 R_2)}{q_2} \right), & x_{44} &= \frac{nk_z}{R_2} \left( \frac{1}{q_2^2} - \frac{1}{q_3^2} \right) K_n(q_2 R_2).
\end{aligned}$$

Когда  $n = 0$  электрическое и магнитное поля не зависят от угла  $\alpha$  и обладают осевой симметрией. Для осесимметричных плазмонов коэффициенты  $x_{11}$ ,  $x_{13}$ ,  $x_{22}$ ,  $x_{24}$ ,  $x_{31}$ ,  $x_{33}$ ,  $x_{42}$ ,  $x_{44}$  обращаются в ноль. В этом случае дисперсионное уравнение (5.1) существенно упрощается

$$(x_{14}x_{32} - x_{12}x_{34})(x_{23}x_{41} - x_{21}x_{43}) = 0. \quad (5.2)$$

Если в уравнении (5.2) равно нулю выражение, стоящее в первой скобке, то это равенство  $x_{14}x_{32} - x_{12}x_{34} = 0$  задает закон дисперсии для поперечной электрической (ТЕ0) волны, в которой z-составляющие напряженности электрического поля равны нулю:

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{I'_0(q_1 R_1) K_0(q_2 R_1)}{q_1 I_0(q_1 R_1)} - \frac{K'_0(q_2 R_1)}{q_2} \right) \left( \frac{K'_0(q_3 R_2) I_0(q_2 R_2)}{q_3 K_0(q_3 R_2)} - \frac{I'_0(q_2 R_2)}{q_2} \right) - \\
& - \left( \frac{I'_0(q_1 R_1) I_0(q_2 R_1)}{q_1 I_0(q_1 R_1)} - \frac{I'_0(q_2 R_1)}{q_2} \right) \left( \frac{K'_0(q_3 R_2) K_0(q_2 R_2)}{q_3 K_0(q_3 R_2)} - \frac{K'_0(q_2 R_2)}{q_2} \right) = 0.
\end{aligned}$$

Поскольку частоты такой волны лежат выше плазмонной частоты металла, эта волна в задачах плазмоники интереса не представляет. Если в уравнении (5.2) равно нулю выражение, стоящее во второй скобке, то это равенство  $x_{23}x_{41} - x_{21}x_{43} = 0$  дает закон дисперсии для поперечной магнитной (ТМ0) волны, в которой  $z$ -составляющие напряженности магнитного поля обращаются в ноль [2]

$$(5.3) \quad \left( \frac{\varepsilon_1 I'_0(q_1 R_1)}{q_1} \frac{K_0(q_2 R_1)}{I_0(q_1 R_1)} - \frac{\varepsilon_2(\omega) K'_0(q_2 R_1)}{q_2} \right) \left( \frac{\varepsilon_3 K'_0(q_3 R_2)}{q_3} \frac{I_0(q_2 R_2)}{K_0(q_3 R_2)} - \frac{\varepsilon_2(\omega) I'_0(q_2 R_2)}{q_2} \right) - \left( \frac{\varepsilon_1 I'_0(q_1 R_1)}{q_1} \frac{I_0(q_2 R_1)}{I_0(q_1 R_1)} - \frac{\varepsilon_2(\omega) I'_0(q_2 R_1)}{q_2} \right) \left( \frac{\varepsilon_3 K'_0(q_3 R_2)}{q_3} \frac{K_0(q_2 R_2)}{K_0(q_3 R_2)} - \frac{\varepsilon_2(\omega) K'_0(q_2 R_2)}{q_2} \right) = 0.$$

Последнее уравнение имеет два решения из-за наличия двух границ металла с диэлектриком. Эти два решения соответствуют низко- и высокочастотным плазмон-поляритонам.

Расчеты законов дисперсии были выполнены для нанопроволоки с серебряной цилиндрической оболочкой. Внешний радиус оболочки был постоянным  $R_2 = 20$  нм, а внутренний радиус  $R_1$  изменялся в пределах от 5 до 15 нм. Диэлектрическая функция металла записывалась в обобщенной модели Друде  $\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty - \omega_p^2 / \omega^2$  без учета времени релаксации свободного электронного газа. Параметры Друде на оптических частотах для серебра брались из монографии [2]: энергия объемного плазмона  $\hbar\omega_p = 9,0$  эВ, высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_\infty = 3,7$ . Диэлектрические постоянные сердечника  $\varepsilon_1$  и окружающей нанопроволоку среды  $\varepsilon_3$ , изменялись от 1 до 3.

На рисунке 5.2 показаны законы дисперсии поверхностных плазмонов в цилиндрической оболочке. Расчеты проводились с учетом запаздывания для случаев  $n = 0$  (формула 5.3) и  $n = 1$  (формула 5.1) при разных радиусах  $R_1$  сердечника нанопроволоки. Диэлектрические постоянные  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_3$  были выбраны

равными 2. В квазистатическом приближении, считается  $c \rightarrow \infty$  и все волновые числа  $q_1 = q_2 = q_3 = k_z$ , расчеты выполнялись по формулам из работы [142]:

$$\left( \frac{\omega_0^\pm(k)}{\omega_p} \right)^2 = \frac{1}{2} \left[ F_{k0} + G_{k0} \pm \sqrt{(F_{k0} - G_{k0})^2 + H_{k0}} \right],$$

где индексами «+» и «-» обозначены высокочастотная и низкочастотная плазменные моды, соответственно, и введены следующие обозначения

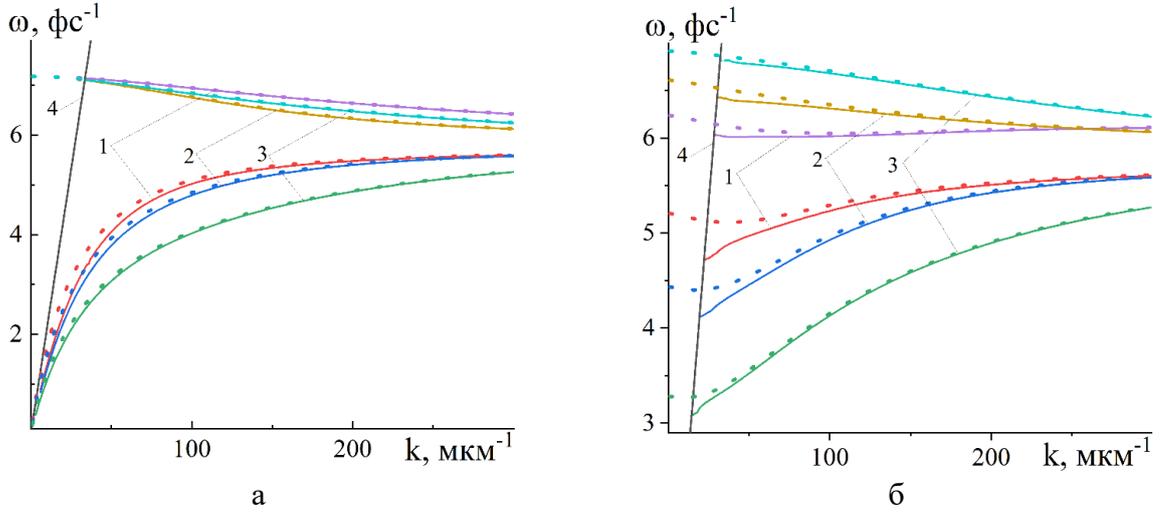


Рисунок 5.2 - Законы дисперсии поверхностных плазмонов в серебряной цилиндрической оболочке с внутренним радиусом  $R_1 = 5(1), 10(2), 15(3)$  нм для  $n = 0$  (а) и  $n = 1$  (б) с учетом запаздывания (сплошные кривые) и в квазистатическом приближении (штриховые кривые). Прямая 4 – закон дисперсии фотонов в диэлектрической среде [141]

$$F_{0k} = \frac{1}{\Delta_{0k}} \left[ (\varepsilon_\infty L_0(kR_2) + \varepsilon_3 M_0(kR_2)) - (\varepsilon_\infty - \varepsilon_1) L_0(kR_1) \right],$$

$$G_{0k} = \frac{1}{\Delta_{k0}} \left[ \left( \varepsilon_\infty + \varepsilon_1 \frac{L_0(kR_1)}{M_0(kR_1)} \right) L_0(kR_2) - (\varepsilon_\infty - \varepsilon_3) L_0(kR_1) \right],$$

$$H_{0k} = \frac{4L_0(kR_1)}{\Delta_{k0}^2} \left( \varepsilon_3 + \varepsilon_1 \frac{L_0(kR_1)}{M_0(kR_1)} \right) (\varepsilon_1 L_0(kR_2) + \varepsilon_3 M_0(kR_2)),$$

$$\Delta_{0k} = (\varepsilon_\infty L_0(kR_2) + \varepsilon_3 M_0(kR_2)) \left( \varepsilon_\infty + \varepsilon_1 \frac{L_0(kR_1)}{M_0(kR_1)} \right) - (\varepsilon_\infty - \varepsilon_1)(\varepsilon_\infty - \varepsilon_3) L_0(kR_1).$$

Из рисунка 5.2а видно, что для осесимметричных ( $n = 0$ ) плазмонов дисперсионные кривые в квазистатическом приближении практически совпадают с

дисперсионными кривыми с учетом запаздывания. Это совпадение тем лучше, чем больше внутренний радиус  $R_1$ . При уменьшении  $R_1$  дисперсионные кривые низкочастотного плазмона становятся более крутыми и приближаются к закону дисперсии плазмонных колебаний в однородной нанопроволоке. В случае  $n = 1$  (Рисунок 5.3б) различие между законами дисперсии с учетом запаздывания и в квазистатическом приближении более выражено, особенно для низкочастотной ветви при малых волновых числах.

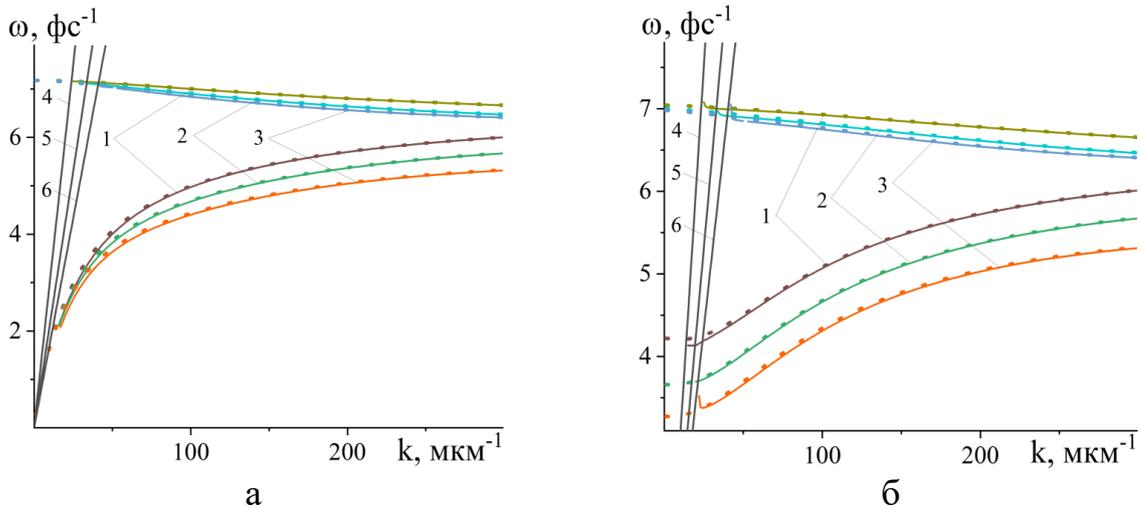


Рисунок 5.3 - Законы дисперсии осесимметричных поверхностных плазмонов в серебряной цилиндрической оболочке с внутренним радиусом  $R_1 = 15$  нм при  $\epsilon_1 = 1(1), 2(2), 3(3)$  для  $n = 0$  (а) и  $n = 1$  (б) с учетом запаздывания (сплошные кривые) и в квазистатическом приближении (штриховые кривые). Прямыми линиями показаны законы дисперсии фотонов в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 1(4), 2(5), 3(6)$  [141]

На рисунке 5.3 изображены законы дисперсии осесимметричных поверхностных плазмонов, рассчитанные при разных диэлектрических постоянных диэлектрического сердечника нанопроволоки и диэлектрической постоянной окружающей среды  $\epsilon_3 = 1$ . Прямыми линиями изображаются законы дисперсии фотонов в диэлектрическом сердечнике. Из рисунка видно, что с увеличением диэлектрической проницаемости сердечника частоты и низко- и высокочастотных поверхностных плазмонов уменьшаются.

На рисунке 5.4 изображены радиальные зависимости амплитуд  $z$ -компонент вектора напряженности электрического поля осесимметричного низкочастотного (а) и высокочастотного (б) плазмонов цилиндрической обо-

лочки при разных внутренних радиусах  $R_1$  и постоянном значении продольного волнового числа  $k_z = 0,6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ . Диэлектрические постоянные  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_3$  равны 2.

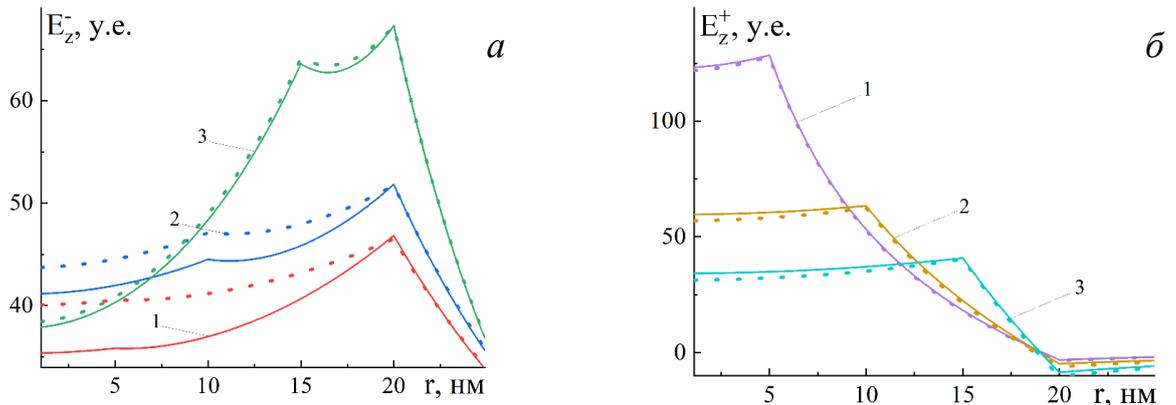


Рисунок 5.4 - Радиальные зависимости амплитуд  $z$ -компонент вектора электрического поля осесимметричного низкочастотного (а) и высокочастотного (б) плазмонов цилиндрической оболочки с внутренним радиусом  $R_1 = 5(1), 10(2), 15(3)$  нм с учетом запаздывания (сплошные кривые) и в квазистатическом приближении (штриховые кривые) [141]

Как следует из рисунка, наибольшее различие между квазистатическим приближением и учетом запаздывания наблюдается во внутренних областях нанопроволоки при малом внутреннем радиусе оболочки.  $z$ -компонента напряженности электрического поля низкочастотного плазмона имеет одинаковый знак во всех областях нанопроволоки (Рисунок 5.4а). У высокочастотного плазмона в области оболочки происходит смена знака  $z$ -компоненты напряженности (Рисунок 5.4б).

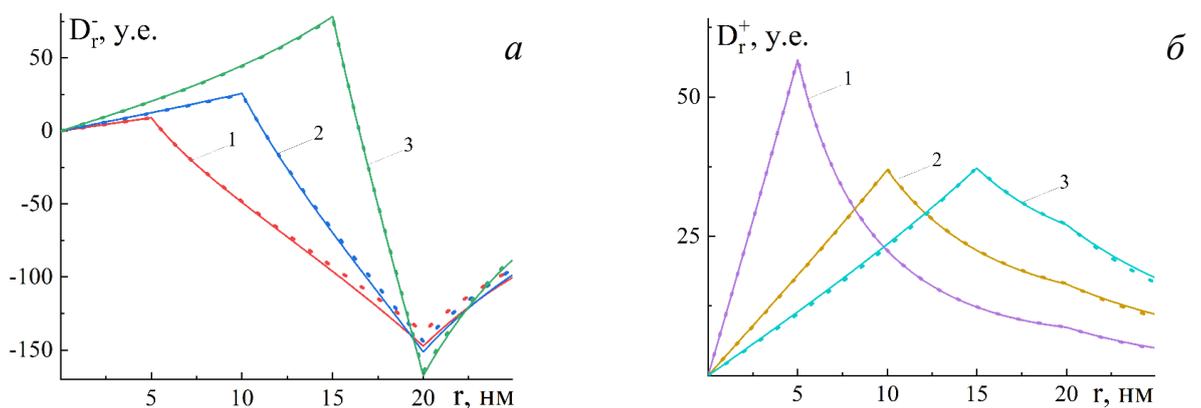


Рисунок 5.5 - Радиальные зависимости амплитуд  $r$ -компонент вектора электрической индукции поля осесимметричного низкочастотного (а) и высокочастотного (б) плазмонов цилиндрической оболочки. Обозначения кривых такие же, как на рисунке 5.4 [141]

На рисунке 5.5 показаны результаты расчетов радиальных зависимостей  $r$ -компонент электрической индукции плазмонного поля. Различия  $r$ -компонент

электрической индукции поля осесимметричного низкочастотного (а) и высокочастотного (б) плазмонов незначительно и проявляется в основном вблизи внешней поверхности наноболочки.

На рисунке 5.6 показаны результаты расчетов радиальных зависимостей  $\alpha$ -компонент вектора напряженности магнитного поля осесимметричного плазмон-поляритона при тех же параметрах, что и на рисунке 5.4. На рисунке отсутствуют кривые, соответствующие квазистатическому приближению, т. к. в нем плазмон не имеет магнитного поля.

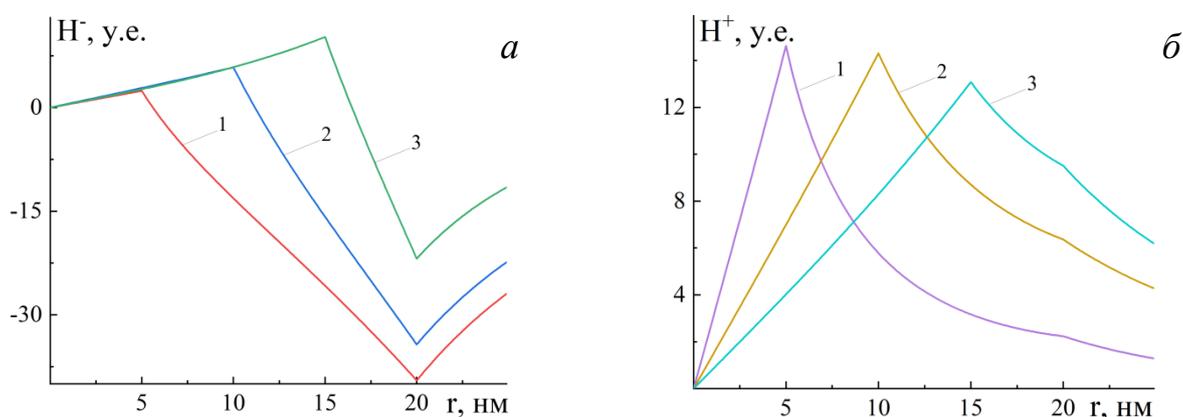


Рисунок 5.6 - Радиальные зависимости амплитуд  $\alpha$ -компонент вектора напряженности магнитного поля осесимметричного низкочастотного (а) и высокочастотного (б) плазмонов цилиндрической оболочки. Обозначения кривых такие же, как на рисунке 5.5 [141]

## 5.2 Генератор одномерных осесимметричных поверхностных плазмон-поляритонов с трехуровневой активной средой

В данном разделе изучена динамика спазера, схематически изображенного на рисунке 5.7а. Исследование выполнено в квантовомеханическом подходе [93], в котором используются квантование поля поверхностного плазмон-поляритона (ППП) и уравнение Гейзенберга для оператора уничтожения плазмона. Частицы усиливающей среды считаются трехуровневыми системами (ТУС), схематическое изображение которых представлено на рисунке 5.7б.

Динамика спазера была исследована с использованием полуклассического подхода теории лазеров, в котором игнорируются флуктуации полей и ак-

тивной среды. ТУС, представляющая собой квантовый излучатель активной среды, описывается с помощью матрицы плотности размером  $3 \times 3$ :

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12}e^{i\omega_{21}t} & \rho_{13}e^{i\omega_{31}t} \\ \rho_{21}e^{-i\omega_{21}t} & \rho_{22} & \rho_{23}e^{i\omega_{32}t} \\ \rho_{31}e^{-i\omega_{31}t} & \rho_{32}e^{-i\omega_{32}t} & \rho_{33} \end{pmatrix},$$

где  $\omega_{\alpha\beta} = (E_\alpha - E_\beta)/\hbar$  – частота перехода между уровнями ТУС,  $\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\beta\alpha}^*$  – медленно меняющиеся функции.

Недиагональные элементы матрицы плотности определяют средний дипольный момент ТУС, а диагональные элементы имеют смысл населенностей состояний ТУС. Уравнение Лиувилля, которое без учета релаксации и накачки имеет вид  $i\hbar\dot{\hat{\rho}} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$ , задает эволюцию матрицы плотности. Если считать дипольные моменты переходов между состояниями ТУС вещественными, т. е.  $\mathbf{d}_{\alpha\beta} = \mathbf{d}_{\beta\alpha}$ , и  $\mathbf{d}_{23} = 0$ , то оператор Гамильтона некоторой конкретной ТУС, взаимодействующей с ППП, записывается в виде матрицы

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_1 & -\mathbf{d}_{12} \cdot \hat{\mathbf{E}}^{(j)}(\mathbf{r}, t) & -\mathbf{d}_{13} \cdot \hat{\mathbf{E}}^{(j)}(\mathbf{r}, t) \\ -\mathbf{d}_{12} \cdot \hat{\mathbf{E}}^{(j)}(\mathbf{r}, t) & E_2 & 0 \\ -\mathbf{d}_{13} \cdot \hat{\mathbf{E}}^{(j)}(\mathbf{r}, t) & 0 & E_3 \end{pmatrix}.$$

В формализме вторичного квантования [143] для операторов компонент напряженности электрического поля осесимметричного ППП внутри диэлектрического сердечника получается выражение

$$\hat{E}_{k_z r}^{(1)}(r, z, t) = -i \sqrt{\frac{2\hbar\omega_0}{LS(k)}} \frac{k_z}{q_1} I'_0(q_1 r) \left\{ \hat{a}_{k_z}^-(t) e^{ik_z z} - \hat{a}_{k_z}^+(t) e^{-ik_z z} \right\}$$

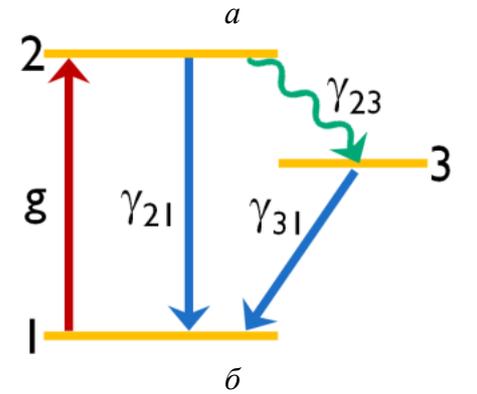
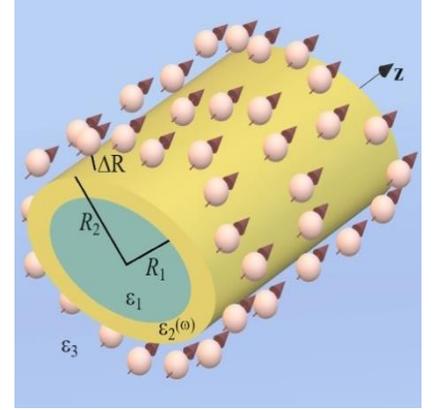


Рисунок 5.7 - Спазер: нанопроволока, окруженная квантовыми излучателями (а); схема энергетических уровней частицы активной среды (б)

$$\hat{E}_{k_z z}^{(1)}(r, z, t) = \sqrt{\frac{2\hbar\omega_0}{LS(k)}} I_0(q_1 r) \left\{ \hat{a}_{k_z}(t) e^{ik_z z} + \hat{a}_{k_z}^+(t) e^{-ik_z z} \right\},$$

где  $\hat{a}_{k_z}(t)$  и  $\hat{a}_{k_z}^+(t)$  – операторы уничтожения и рождения ППП.

Вне нанопроволоки операторы компонент напряженности имеют вид

$$\hat{E}_{k_z r}^{(3)}(r, z, t) = -i \sqrt{\frac{2\hbar\omega_0}{LS(k)}} \frac{k_z}{q_3} Z K_0'(q_3 r) \left\{ \hat{a}_{k_z}(t) e^{ik_z z} - \hat{a}_{k_z}^+(t) e^{-ik_z z} \right\},$$

$$\hat{E}_{k_z z}^{(3)}(r, z, t) = \sqrt{\frac{2\hbar\omega_0}{LS(k)}} Z K_0(q_3 r) \left\{ \hat{a}_{k_z}(t) e^{ik_z z} + \hat{a}_{k_z}^+(t) e^{-ik_z z} \right\}.$$

Здесь введены обозначения:

$$X = \frac{I_0(q_1 R_1)}{I_0(q_2 R_1) + F K_0(q_2 R_1)}, \quad Z = (I_0(q_2 R_2) + K_0(q_2 R_2) F) X / K_0(q_3 R_2),$$

$$F = \left( \frac{\varepsilon_1}{q_1} \frac{I_0'(q_1 R_1)}{I_0(q_1 R_1)} I_0(q_2 R_1) - \frac{\varepsilon_2}{q_2} I_0'(q_2 R_1) \right) \left( \frac{\varepsilon_2}{q_2} K_0'(q_2 R_1) - \frac{\varepsilon_1}{q_1} \frac{I_0'(q_1 R_1)}{I_0(q_1 R_1)} K_0(q_2 R_1) \right)^{-1}.$$

При расчете среднего значения энергии  $W$  электромагнитного поля ППП в ходе процедуры вторичного квантования, определяемой выражением:

$$W = \frac{1}{16\pi} \left( \int_{r < R_1} (\varepsilon_1 |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 + |\mathbf{H}(\mathbf{r})|^2) d\mathbf{r} + \int_{R_1 \leq r < R_2} \left( \frac{\partial(\omega \varepsilon_2(\omega_0))}{\partial \omega} |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 + |\mathbf{H}(\mathbf{r})|^2 \right) d\mathbf{r} + \int_{r \geq R_2} (\varepsilon_3 |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 + |\mathbf{H}(\mathbf{r})|^2) d\mathbf{r} \right), \quad (5.4)$$

возникает величина  $S(k)$ , которая определяется:

$$S(k) = \left( \varepsilon_1 A_E + A_H + \frac{\partial \operatorname{Re}(\omega \varepsilon_2(\omega))}{\partial \omega} B_E + B_H + \varepsilon_3 C_E + C_H \right),$$

где:

$$A_E = \int_0^{R_1} \left( \frac{k_z^2}{q_1^2} I_1^2(q_1 r) + I_0^2(q_1 r) \right) r dr, \quad A_H = \left( \frac{\varepsilon_1 \omega}{c q_1} \right)^2 \int_0^{R_1} I_1^2(q_1 r) r dr,$$

$$B_E = X^2 \int_{R_1}^{R_2} \left[ \frac{k_z^2}{q_2^2} (I_1(q_2 r) - FK_1(q_2 r))^2 + (I_0(q_2 r) + FK_0(q_2 r))^2 \right] r dr,$$

$$B_H = \left( \frac{\varepsilon_2(\omega)\omega}{cq_2} \right)^2 X^2 \int_{R_1}^{R_2} (I_1(q_2 r) - FK_1(q_2 r))^2 r dr,$$

$$C_E = Z^2 \int_{R_2}^{\infty} \left( \frac{k_z^2}{q_3^2} K_1^2(q_3 r) + K_0^2(q_3 r) \right) r dr, \quad C_H = Z^2 \left( \frac{\varepsilon_3 \omega}{cq_3} \right)^2 \int_{R_2}^{\infty} K_1^2(q_3 r) r dr.$$

Скорость диссипативного затухания ППП рассчитывается по формуле [99, 144]:

$$\gamma_p = \frac{\omega \varepsilon_2''(\omega)}{8\pi W} \int_{R_1 \leq r \leq R_2} |\mathbf{E}^{(2)}(\mathbf{r})|^2 dr,$$

где  $\varepsilon_2''(\omega)$  – мнимая часть диэлектрической проницаемости металла.

Таблица 5.1. Диссипативные характеристики осесимметричного низкочастотного ППП в серебряной цилиндрической оболочке

$\omega$ , фс <sup>-1</sup>	$\varepsilon_2''(\omega)$	$\gamma_p$ , пс <sup>-1</sup>	$l_p$ , мкм	$\delta$ , нм
2.5	0.30	20.19	3.45	23.0
3.0	0.18	21.44	2.56	19.5
3.5	0.11	22.52	1.84	16.2
4.0	0.07	23.41	1.22	13.1
4.5	0.05	24.10	0.72	10.0

Характерная длина пробега ППП может быть оценена как отношение групповой скорости  $v_g = d\omega/dk$  ППП к скорости затухания  $\gamma_p$ , т. е.  $l_p \approx v_g/\gamma_p$  [145]. В таблице 5.1 приведены длины пробега  $l_p$  и скорости затухания  $\gamma_p$  осесимметричного низкочастотного ППП, вычисленные при тех же параметрах системы, которые использовались при получении кривых на рисунке 5.2а. Как видно из таблицы, с увеличением частоты ППП скорость диссипации возрастает, в то время как длина распространения уменьшается. В среднем, при выбранных частотах длина распространения составляет несколько микрометров. Учитывая, что проводимость металла и, соответственно, мнимая часть диэлектрической проницаемости зависят от температуры, длину пробега можно регулировать изменением температуры системы. Кроме того, наклон дисперсионной кривой (рисунок 5.2а) также зависит от внутреннего радиуса оболочки, что влияет на групповую скорость и длину распространения плазмона.

Для подтверждения того факта, что большей локализации плазмонов соответствует меньшая длина его пробега, в таблице 5.1 приведена оценка области локализации плазмонов  $\delta$  в диэлектрике, окружающем нанопроволку.  $\delta$  определена как расстояние от поверхности проволоки, на котором напряженность электрического поля плазмона убывает в  $\epsilon$  раз.

В операторе напряженности электрического поля ППП для вычисления недиагональных элементов гамильтониана оператор уничтожения плазмона  $\hat{a}_k(t)$ , имеющий временную зависимость, заменяется классической величиной  $a_k(t) = a_{0k_z} e^{-i\omega(k_z)t}$ , где  $a_{0k_z}$  – медленно меняющаяся амплитуда, определяющая число плазмонов  $N_p = |a_{0k_z}|^2$  [93], тогда

$$-\mathbf{d}_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{E}^{(j)}(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{d}_{\alpha\beta} \cdot \sum_{k_z} \left( \mathbf{A}_{k_z}^{(j)}(\mathbf{r}) a_{0k_z} e^{-i\omega(k_z)t} + \mathbf{A}_{k_z}^{(j)*}(\mathbf{r}) a_{0k_z}^* e^{i\omega(k_z)t} \right),$$

где  $j = 1, 3$ ,  $\mathbf{A}_{k_z}^{(j)}(\mathbf{r})$  – амплитуда напряженности электрического поля ППП.

В результате вычисления коммутатора оператора Гамильтона с матрицей плотности в уравнении Лиувилля получается система уравнений для элементов матрицы плотности. При условии медленно изменяющихся амплитуд по продольным волновым числам необходимо учитывать лишь те слагаемые, которые не содержат осцилляционных множителей. Тем самым, в результате умножения

$\sum_{k_z} \left( \mathbf{A}_{k_z}^{(j)}(\mathbf{r}) a_{0k_z} e^{-i\omega(k_z)t} + \mathbf{A}_{k_z}^{(j)*}(\mathbf{r}) a_{0k_z}^* e^{i\omega(k_z)t} \right)$  на  $\rho_{12} e^{i\omega_{21}t}$  остается одно слагаемое

$\mathbf{A}_{k_{z1}}^{(j)}(\mathbf{r}) a_{0k_{z1}} \rho_{12}$ , соответствующее частоте плазмона  $\omega(k_{z1}) = \omega_{21}$ , а при умножении на  $\rho_{13} e^{i\omega_{31}t}$  остается слагаемое  $\mathbf{A}_{k_{z2}}^{(j)}(\mathbf{r}) a_{0k_{z2}} \rho_{13}$ , соответствующее  $\omega(k_{z2}) = \omega_{31}$ .

Из уравнения Гейзенберга  $i\hbar \dot{\hat{a}}_{k_z} = [\hat{a}_{k_z}, \hat{H}_{tot}]$  следуют уравнения для амплитуд плазмонного поля. В уравнении Гейзенберга полный гамильтониан системы записывается в виде [93]:

$$\hat{H}_{tot} = \sum_{k_z} \hbar \omega(k) \hat{a}_{k_z}^+ \hat{a}_{k_z} + H_g - \sum_{l=1}^{N_0} \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}^{(j)}(\mathbf{r}_l),$$

где  $\mathbf{d} = \mathbf{d}_{12} (\rho_{12} e^{i\omega_{21}t} + \rho_{21} e^{-i\omega_{21}t}) + \mathbf{d}_{13} (\rho_{13} e^{i\omega_{31}t} + \rho_{31} e^{-i\omega_{31}t})$  – средний дипольный момент ТУС [146],  $H_g$  – гамильтониан усиливающей среды, содержащей  $N_0$  квантовых излучателей.

В результате получается система нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка для медленно изменяющихся элементов матрицы плотности определенной ТУС и амплитуд электрического поля ППП с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Учитывая релаксацию и накачку, систему уравнений, описывающую динамику спазера, можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{21}(t) = & -4 \operatorname{Im}(\Omega_{12}^{(j)} a_{0k_{z1}} \rho_{12}(t)) - 2 \operatorname{Im}(\Omega_{13}^{(j)} a_{0k_{z2}} \rho_{13}(t)) + \\ & + \frac{2}{3} g (1 - n_{21}(t) - n_{31}(t)) - \frac{1}{3} (2\gamma_{21}^{(j)} + \gamma_{23}) (1 + 2n_{21}(t) - n_{31}(t)) - \\ & - \frac{1}{3} \gamma_{31}^{(j)} (1 - n_{21}(t) + 2n_{31}(t)), \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_{31}(t) = & -2 \operatorname{Im}(\Omega_{12}^{(j)} a_{0k_{z1}} \rho_{12}(t)) - 4 \operatorname{Im}(\Omega_{13}^{(j)} a_{0k_{z2}} \rho_{13}(t)) + \\ & + \frac{1}{3} g (1 - n_{21}(t) - n_{31}(t)) + \frac{1}{3} (\gamma_{23} - \gamma_{21}^{(j)}) (1 + 2n_{21}(t) - n_{31}(t)) - \\ & - \frac{2}{3} \gamma_{31}^{(j)} (1 - n_{21}(t) + 2n_{31}(t)), \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$\dot{\rho}_{12}(t) = -\Gamma_{21} \rho_{12}(t) + i\Omega_{12}^{(j)*} a_{0k_{z1}}^* n_{21}(t), \quad (5.7)$$

$$\dot{\rho}_{13}(t) = -\Gamma_{31} \rho_{13}(t) + i\Omega_{13}^{(j)*} a_{0k_{z2}}^* n_{31}(t), \quad (5.8)$$

$$\dot{a}_{0k_1}(t) = -\gamma_{p1} a_{0k_{z1}}(t) + iN_0 \Omega_{12}^{(j)*} \rho_{12}^*(t), \quad (5.9)$$

$$\dot{a}_{0k_2}(t) = -\gamma_{p2} a_{0k_{z2}}(t) + iN_0 \Omega_{13}^{(j)*} \rho_{13}^*(t). \quad (5.10)$$

Здесь  $n_{21}(t) = \rho_{22}(t) - \rho_{11}(t)$  и  $n_{31}(t) = \rho_{33}(t) - \rho_{11}(t)$  – средние значения инверсий населенностей ТУС,  $\rho_{11}(t) + \rho_{22}(t) + \rho_{33}(t) = 1$ ,  $\gamma_{21}^{(j)}$  и  $\gamma_{31}^{(j)}$  – средние значения скоростей безызлучательного переноса энергии от ТУС к нанопроволоке, который сопровождается рождением ППП,  $\gamma_{23}$  – скорость не сопровождающе-

гося рождением ППП перехода ТУС из состояния «2» в состояние «3»,  $\Gamma_{21}$  и  $\Gamma_{31}$  – скорости релаксации недиагональных элементов матрицы плотности,  $g$  – скорость накачки. Через  $\Omega_{12(3)}^{(j)} = \mathbf{d}_{12(3)} \cdot \mathbf{A}_{k_{z1(2)}}^{(j)}(\mathbf{r}_j) / \hbar$  обозначены частоты Раби.

Заметим, что из системы (5.5) – (5.10) исключено уравнение для  $\rho_{23}(t)$ , поскольку оно не связано с остальными уравнениями системы.

В уравнениях (5.5) и (5.6) учитываются только скорости безызлучательного переноса энергии от ТУС к нанопроволоке  $\gamma_{21}^{(j)}$  и  $\gamma_{31}^{(j)}$ , поскольку при близком расположении ТУС от поверхности нанопроволоки эти скорости превосходят скорости спонтанного излучения. Кроме того, если дипольные моменты перехода в ТУС параллельны поверхности нанопроволоки (оси  $z$ ), то скорость спонтанного излучения меньше скорости излучения в вакууме, как показано в работах [147-149]. Поэтому взаимодействие ТУС с фотонными модами не принималось во внимание. Для расчета скоростей  $\gamma_{21}^{(j)}$  и  $\gamma_{31}^{(j)}$  использовалась квантовомеханическая теория возмущений

$$\gamma_{2(3)1}^{(j)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{k_z} \left| \langle 1_{k_z} | \mathbf{d}_{12(3)} \cdot \mathbf{E}^{(j)} | 0_{k_z} \rangle \right|^2 \delta(\omega(k_z) - \omega_{2(3)1}),$$

где  $|0_{k_z}\rangle$  и  $|1_{k_z}\rangle$  – волновые функции состояний без плазмонов и с одним низкочастотным осесимметричным плазмоном соответственно.

При касательной к поверхности нанопроволоки ориентации дипольного момента ТУС, расположенной вне нанопроволоки, для скорости переноса по-

лучается выражение  $\gamma_{2(3)1}^{(3)} = \frac{4\pi d_{12(3)}^2}{\hbar L} \sum_k \frac{\omega(k_z)}{S(k_z)} Z^2 K_0^2(q_3(R_2 + \Delta R)) \delta(\omega(k_z) - \omega_{2(3)1})$ ,

где  $\Delta R$  – расстояние от ТУС до поверхности цилиндрической оболочки. Полученная формула после разложения аргумента дельта-функции в ряд

$\delta(\omega(k_z) - \omega_{2(3)l}) \approx |d\omega/dk|_{k_z=k_{z1(2)}}^{-1} \delta(k_z - k_{z1(2)})$  и замены суммирования по волновым числам интегрированием приводится к виду:

$$\gamma_{2(3)l}^{(3)} = \frac{4d_{12(3)}^2 \omega(k_{z1(2)}) Z^2 K_0^2(q_3(R_2 + \Delta R))}{\hbar S(k_{z1(2)})} \left| \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_z=k_{z1(2)}}^{-1}.$$

Чтобы найти  $\gamma_{2(3)l}^{(1)}$  для ТУС, расположенной во внутренней области нанопроволоки, нужно в полученной формуле заменить  $Z^2 K_0^2(q_3(R_2 + \Delta R))$  на  $I_0^2(q_1(R_1 - \Delta R))$ .

Система (5.5) – (5.10) имеет четыре стационарных решения. В первом решении числа плазмонов обеих частот  $N_{p1} = |a_{0k_{z1}}|^2$  и  $N_{p2} = |a_{0k_{z2}}|^2$  отличны от нуля

$$(n_{21})_s = \gamma_{p1} \Gamma_{21} / \left( |\Omega_{12}^{(j)}|^2 N_0 \right), \quad (5.11)$$

$$(n_{31})_s = \gamma_{p2} \Gamma_{31} / \left( |\Omega_{13}^{(j)}|^2 N_0 \right), \quad (5.12)$$

$$(N_{p1})_s = \frac{\Gamma_{21}}{6 |\Omega_{12}^{(j)}|^2 n_{21}} \left( g(1 - n_{21} - n_{31}) - (\gamma_{21}^{(j)} + \gamma_{23}) (1 + 2n_{21} - n_{31}) \right), \quad (5.13)$$

$$(N_{p2})_s = \frac{\Gamma_{31}}{6 |\Omega_{13}^{(j)}|^2 n_{31}} \left( \gamma_{23} (1 + 2n_{21} - n_{31}) - \gamma_{31}^{(j)} (1 - n_{21} + 2n_{31}) \right). \quad (5.14)$$

Во втором решении  $(N_{1pl})_s = 0$ , тогда  $(n_{21})_s$  определяется формулой

$$(n_{21})_s = (g - \gamma_{23} - \gamma_{21}^{(j)}) (1 - n_{31}) / (g + 2(\gamma_{23} + \gamma_{21}^{(j)})), \quad (5.15)$$

а для  $(n_{31})_s$  и  $(N_{p2})_s$  справедливы формулы (5.13) и (5.15), соответственно.

Если  $(N_{p2})_s = 0$ , то

$$(n_{31})_s = (\gamma_{23} - \gamma_{31}^{(j)} + (n_{21})_s (2\gamma_{23} + \gamma_{31}^{(j)})) / (\gamma_{23} + 2\gamma_{31}^{(j)}), \quad (5.16)$$

а  $(n_{21})_s$  и  $(N_{p1})_s$  задаются выражениями (5.11) и (5.12). Также существует тривиальное решение, когда  $(N_{p1})_s = 0$  и  $(N_{p2})_s = 0$ , которое не представляет интереса, поскольку не описывает генерацию плазмонов. В зависимости от скоростей релаксации устойчивым оказывается одно из решений. При этом числа плазмонов не должны быть отрицательными, а сумма инверсий населенностей не должна превосходить 1. Если устойчивым оказывается первое решение, то в системе происходит генерация плазмонов на двух частотах  $\omega_{21}$  и  $\omega_{31}$ , причем число плазмонов с частотой  $\omega_{21}$  линейно растет с ростом скорости накачки  $g$ , тогда как число плазмонов с частотой  $\omega_{31}$  не зависит от  $g$ . Порог генерации в этом случае может быть найден из формулы (5.14) при  $(N_{p1})_s = 0$

$$g_{th1} = (\gamma_{21}^{(j)} + \gamma_{23}) (1 + 2(n_{21})_s - (n_{31})_s) / (1 - (n_{21})_s - (n_{31})_s). \quad (5.17)$$

Когда устойчиво второе решение, генерируются плазмоны с частотой  $\omega_{31}$ , и их количество нелинейно растет с ростом  $g$  [95]. В этом случае порог генерации определяется из формул (5.14) и (5.15)

$$g_{th2} = \gamma_{31}^{(j)} (\gamma_{21}^{(j)} + \gamma_{23}) (1 + (n_{31})_s) / (\gamma_{23} - (\gamma_{31}^{(j)} + \gamma_{23}) (n_{31})_s).$$

Если устойчиво третье решение, то генерируются плазмоны с частотой  $\omega_{21}$ , количество которых линейно возрастает с ростом  $g$ . Порог генерации задается формулой (5.17) с учетом (5.16).

### 5.3 Расчеты динамики спазера

В расчетах динамики спазера считалось, что все молекулы отстоят на одинаковом расстоянии  $\Delta R$  от поверхности нанопроволоки. Длина нанопроволоки была выбрана равной  $L = 1$  мкм, что сравнимо с длиной пробега ППП при комнатной температуре, как следует из таблицы 5.1. Частота Раби  $\Omega_{12(3)}^{(j)}$  счита-

лась действительной и равной  $\sqrt{|\Omega_{12(3)}^{(j)}|^2}$ . Для улучшения характеристики нано-

проволоки как резонатора необходимо добиться увеличения длины пробега электрона, что достигается путем снижением температуры. Так, при температуре  $\sim 150$  К [91] частота электрон-фононных столкновений уменьшается в 2 раза, и вместе с тем уменьшается и скорость затухания ППП. Выражения для стационарных решений (5.11) – (5.16) позволяют установить взаимосвязь между скоростью затухания и инверсией населенностей, с уменьшением одной величины вторая тоже снижается, что в свою очередь приводит к большему числу генерируемых плазмонов. Частоты переходов  $\omega_{21}$  и  $\omega_{31}$  в ТУС выбирались равными собственным частотам ППП. Так, продольному волновому числу  $k_1 = 14\pi/L$  отвечает частота  $\omega_{21} = 3.56$  фс<sup>-1</sup>, а числу  $k_2 = 10\pi/L$  – частота  $\omega_{31} = 2.97$  фс<sup>-1</sup> при геометрических и электродинамических параметрах нанопроволоки, использованных при получении законов дисперсии на рисунке 5.2б. Соответствующие этим частотам скорости затухания ППП при температуре 150 К равны  $\gamma_{p1} = 11.32$  пс<sup>-1</sup> и  $\gamma_{p2} = 10.07$  пс<sup>-1</sup>. Добротность нанопроволоки-резонатора, определяемая как отношение электромагнитной энергии, сосредоточенной в области серебряной оболочки, к энергии, рассеиваемой за период колебаний поля, составила  $Q_1 \approx 180$  на частоте  $\omega_{21}$  и  $Q_2 \approx 240$  на частоте  $\omega_{31}$  при выбранных параметрах модели. Однако при комнатной температуре эти значения в приблизительно два раза меньше. В расчетах предполагалось, что ТУС расположены хаотично снаружи нанопроволоки, а дипольные моменты переходов ориентированы параллельно оси нанопроволоки. Такая ситуация может возникнуть, если накачка осуществляется с помощью линейно поляризованного света, который распространяется перпендикулярно оси нанопроволоки, при этом вектор напряженности электрического поля параллелен этой оси. В результате преимущественно возбуждаются квантовые излучатели с указанным направлением дипольного момента перехода. Для ТУС выбирались следующие значения параметров:  $\Gamma_{21} = \Gamma_{31} = 50$  пс<sup>-1</sup>,  $d_{12} = d_{13} = 20$  Д. Когда расстояние от ТУС до внешней поверхности нанопроволоки  $\Delta R = 3$  нм, для скоростей переноса

са энергии от ТУС к нанопроволоке и частот Раби получают следующие усредненные значения:  $\gamma_{21}^{(3)} = 21.11 \text{ нс}^{-1}$ ,  $\gamma_{31}^{(3)} = 8.75 \text{ нс}^{-1}$ ,  $\Omega_{12}^{(3)} = 0.65 \text{ пс}^{-1}$  и  $\Omega_{13}^{(3)} = 0.50 \text{ пс}^{-1}$ . Количество ТУС, окружающих резонатор составляло  $N_0 = 5000$ .

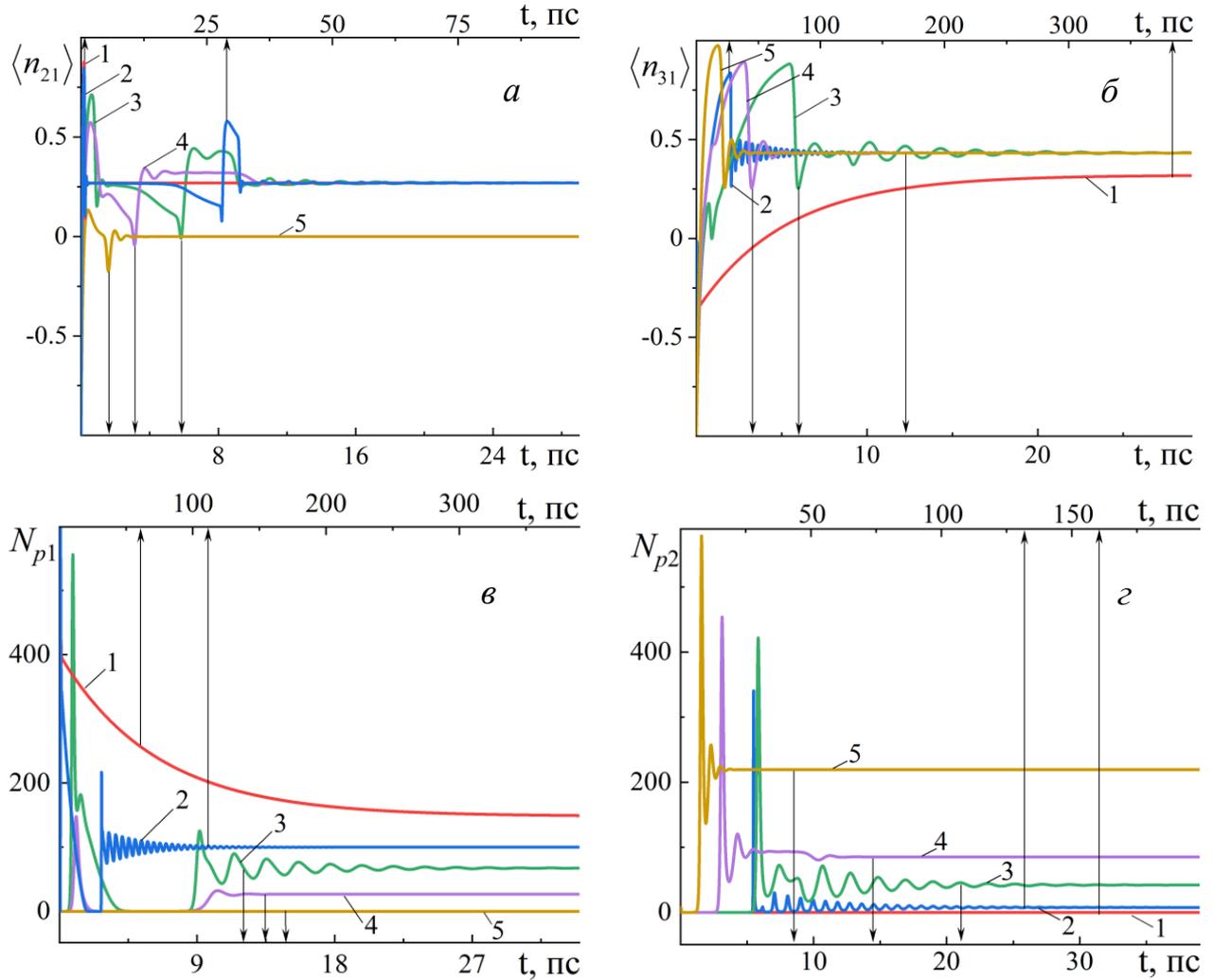


Рисунок 5.8 - Временные зависимости инверсии населенностей  $n_{21}$  (а),  $n_{31}$  (б), числа плазмонов  $N_{p1}$  (в) и  $N_{p2}$  (г) при  $g = 5 \text{ пс}^{-1}$  и  $\gamma_{23} = 0.01$  (1),  $0.1$  (2),  $0.5$  (3),  $1$  (4),  $5$  (5)  $\text{пс}^{-1}$  [150]

На рисунке 5.8 представлена динамика спазера при разных значениях скорости  $\gamma_{23}$ . Система уравнений (5.5) – (5.10) решалась численно при следующих начальных условиях:  $n_{21} = n_{31} = -1$ ,  $\rho_{12} = \rho_{13} = 0.1i$ ,  $a_{0k_{z1}} = a_{0k_{z2}} = 0.001$ . Из рисунка видно, что с ростом  $\gamma_{23}$  стационарное число плазмонов частоты  $\omega_{21}$  уменьшается, а частоты  $\omega_{31}$  растет. Если  $\gamma_{23} \leq \gamma_{21}^{(3)}$ , то наблюдается генерация

ППП преимущественно на частоте  $\omega_{21}$ , причем, чем меньше  $\gamma_{23}$ , тем лучше генерация таких плазмонов. Если  $\gamma_{23} \gg \gamma_{21}^{(3)}$ , то генерация идет на частоте  $\omega_{31}$ , т.е. в пределе малого и большого значения  $\gamma_{23}$  поведение трехуровневого спазера сводится к поведению двухуровневого. Кроме того, величина  $\gamma_{23}$  влияет на динамику инверсий населенностей и чисел плазмонов: чем меньше  $\gamma_{23}$ , тем медленнее система переходит в стационарный режим.

Зависимость от скорости накачки  $g$  стационарных значений чисел плазмонов  $(N_{p1})_s$  и  $(N_{p2})_s$  при разных значениях скорости  $\gamma_{23}$  приведена на рисунке 5.9. Как видно из рисунка, порог генерации плазмонов с частотой  $\omega_{31}$  меньше порога генерации плазмонов с частотой  $\omega_{21}$ , который увеличивается с ростом скорости релаксации  $\gamma_{23}$  между возбужденными состояниями ТУС. При значениях  $g$ , когда генерируются плазмоны обеих частот, зависимость  $(N_{p1})_s$  от  $g$

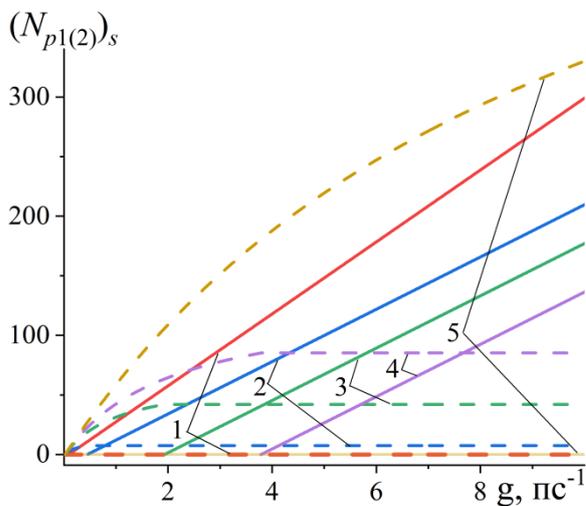


Рисунок 5.9 - Зависимость числа генерируемых плазмонов  $(N_{p1})_s$  (сплошные линии) и  $(N_{p2})_s$  (штриховые линии) от скорости накачки. Обозначение кривых такое же, как на Рисунок 5.8. [150]

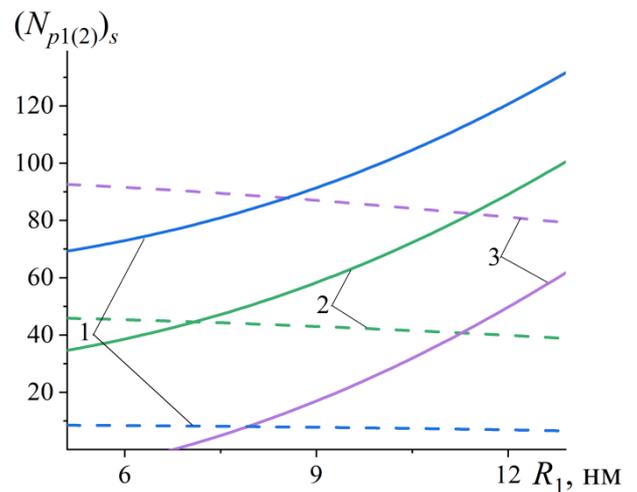


Рисунок 5.10 - Зависимость числа генерируемых плазмонов  $(N_{p1})_s$  (сплошные линии) и  $(N_{p2})_s$  (штриховые линии) от внутреннего радиуса цилиндрической оболочки при  $g = 5 \text{ пс}^{-1}$  и  $\gamma_{23} = 0.1$  (1),  $0.5$  (2),  $1$  (3)  $\text{пс}^{-1}$  [150]

линейная, тогда как  $(N_{p2})_s$  не зависит от  $g$ . При  $g$  меньших порога генерации плазмонов частоты  $\omega_{21}$  зависимость  $(N_{p2})_s$  от  $g$  становится нелинейной. Также

нелинейная зависимость  $(N_{p2})_s$  от скорости накачки наблюдается при больших  $\gamma_{23}$ , когда плазмоны с частотой  $\omega_{21}$  не возникают.

На рисунке 5.10 изображена зависимость стационарных значений чисел плазмонов  $(N_{p1})_s$  и  $(N_{p2})_s$  от внутреннего радиуса  $R_1$  цилиндрической оболочки при значениях скорости накачки и скорости релаксации  $\gamma_{23}$ , обеспечивающих генерацию плазмонов обеих частот. Как следует из рисунка, число плазмонов большей частоты растет с увеличением  $R_1$ , тогда как число плазмонов меньшей частоты, наоборот, незначительно снижается, и при некоторых значениях  $R_1$  их количество сравнивается. Однако, как показывают расчеты, при значении  $\gamma_{23} = 5 \text{ пс}^{-1}$ , когда генерируются плазмоны только с меньшей частотой, их количество растет с ростом  $R_1$ , как для двухуровневой системы.

В данном разделе теоретически исследована динамика спазера с трехуровневой усиливающей средой, который генерирует низкочастотные ППП в полом серебряном цилиндре нанометрового радиуса. Показано, что при использовании ТУС в качестве усиливающей среды возможна генерация ППП с двумя различными частотами, соответствующими переходам между возбужденными и основным состояниями ТУС. При этом скорость релаксации между возбужденными состояниями ТУС значительно влияет на количество генерируемых плазмонов на обеих частотах. Обнаружена различная зависимость числа ППП с высокой и низкой частотой от скорости накачки. Также показано, что изменение внутреннего радиуса полого цилиндра по-разному сказывается на количестве генерируемых плазмонов с высокой и низкой частотой. Таким образом, изменяя параметры ТУС и резонатора, можно добиться необходимых характеристик спазера. Результаты данного исследования могут быть полезны при разработке спазеров на основе цилиндрических нанопроволок.

## Заключение

В диссертационной работе детально исследовано плазмон-экситонное взаимодействие в системе «квантовый излучатель - слоистая наночастица», влияние плазмонных наночастиц на спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики молекул красителя, генерация второй гармоники оболочечными наночастицами и генерация плазмонов в слоистой цилиндрической нанопроволоке. Основные результаты работы можно сформулировать следующим образом:

1. При определенном радиусе диэлектрического ядра сферической наночастицы с плазмонной оболочкой достигается равенство частот локализованного плазмона и электронного перехода в квантовой точке, что приводит к увеличению в десятки раз скоростей радиационных и безызлучательных переходов в квантовых точках, расположенных вблизи наночастицы. Изучена кинетика обмена энергией электронного возбуждения между наночастицей с серебряной оболочкой и квантовой точкой  $\text{CuCl}$ , и установлены значения параметров рассматриваемой системы, при которых кинетика имеет характер затухающих колебаний: расстояние от центра квантовой точки до поверхности наночастицы 6 нм, радиус квантовой точки  $\geq 4$  нм. В рамках разработанной квантовомеханической модели рассчитана скорость безызлучательного переноса энергии в донорно-акцепторной паре молекул в присутствии наночастицы с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой. Определены параметры системы, обеспечивающие наиболее эффективный перенос энергии между молекулами. Показано, что в резонансных условиях скорость передачи энергии с донора на акцептор в присутствии наночастицы возрастает до трех порядков по сравнению со скоростью в однородной диэлектрической среде без наночастиц.

2. Экспериментально продемонстрировано, что наличие плазмонных наночастиц в пленке поливинилового спирта, окрашенной эритразином, приводит к увеличению поглощения света молекулами, сокращению времени жизни

фосфоресценции и немонотонному изменению интенсивности флуоресценции и фосфоресценции молекул в зависимости от концентрации НЧ. По мере роста концентрации НЧ в пленке сначала наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, которое после достижения максимума сменяется уменьшением. В рамках разработанной теоретической модели, учитывающей безызлучательный перенос энергии возбуждения от молекулы к наночастице и изменение скоростей спонтанного излучения молекулы и поглощения света молекулой вблизи наночастицы, рассчитана интенсивность люминесценции молекулы. Показано, что на расстояниях 4-8 нм между молекулой и поверхностью серебряной наночастицы наблюдается наибольшее усиление люминесценции. Наблюдаемые в эксперименте изменения спектров люминесценции и сокращение времени жизни триплетного состояния эритрозина в пленках поливинилового спирта, допированных серебряными наночастицами, объясняются на основе предложенной модели. Экспериментально обнаружена немонотонная зависимость порога генерации водного раствора родамина 6G от концентрации наночастиц золота и серебра в растворе. Предложенная теоретическая модель, учитывающая изменение скоростей спонтанного и вынужденного излучения молекулы, безызлучательной релаксации молекулы и поглощения света молекулой вблизи наночастицы в скоростных уравнениях трехуровневого лазера, качественно объясняет наблюдаемые экспериментально изменения порога генерации вынужденного излучения родамина 6G в присутствии наночастиц.

3. По разработанной математической модели выполнены расчеты интенсивности второй гармоники, порождаемой неупорядоченным монослоем сферических наночастиц со структурой «диэлектрическое ядро - серебряная оболочка», расположенным на границе двух диэлектриков. Обнаружено увеличение интенсивности отраженной второй гармоники, вызванное дипольным и квадрупольным плазмонными резонансами в наночастицах. Показано, что с ростом радиуса диэлектрического ядра частицы максимумы интенсивности второй гармоники сдвигаются в сторону больших длин волн, если длина падающей волны составляет 750-950 нм и в сторону меньших длин волн, если 600-650 нм.

С ростом диэлектрической проницаемости ядра частицы положения максимумов интенсивности второй гармоники сдвигаются в сторону больших длин волн.

4. В рамках квантового подхода к описанию трехуровневой системы и плазмон-поляритона выведены уравнения динамики спазера на основе цилиндра с серебряной оболочкой и рассчитаны их некоторые параметры: скорость затухания плазмона  $\sim 10 \text{ пс}^{-1}$ , скорость безызлучательного переноса энергии от возбужденного квантового излучателя к нанопроволоке  $\sim 10 \text{ нс}^{-1}$ , частота Раби  $\sim 0.5 \text{ пс}^{-1}$ . Показано, что в зависимости от величины скорости безызлучательного перехода с верхнего уровня трехуровневой системы на средний уровень спазер может генерировать одномерные осесимметричные поверхностные плазмон-поляритоны либо с одной частотой, либо с двумя различными частотами одновременно.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки данной темы исследования:

1. Необходимо разработать специализированные компьютерные программы для автоматизированной обработки спектров поглощения и люминесценции и сопоставления их с результатами теоретического моделирования.

2. Требуется провести апробацию разработанных теоретических моделей на более широком классе гибридных структур с квантовыми излучателями и плазмонными составляющими.

3. Рекомендуется продолжить теоретические и экспериментальные исследования оптических и нелинейно-оптических эффектов наблюдающихся в присутствии плазмонных наноструктур с целью получения новых результатов и их использования в практических приложениях.

## Список литературы

- 1 Андрианов Е.С. Квантовая наноплазмоника / Е.С. Андрианов, А.П. Виноградов, А.В. Дорофеев, А.А. Зябловский, А.А. Лисянский, А.А. Пухов // ИД “Интеллект. – 2015.
- 2 Климов В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов // . – Физматлит, 2010.
- 3 Guzatov, D. V. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence near silver nanoparticles: theory, modeling, and experiment / D.V. Guzatov, S.V. Vaschenko, V.V. Stankevich, A.Ya. Lunevich, Yu.F. Glukhov, S.V. Gaponenko // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Т. 116. – №. 19. – С. 10723-10733. DOI: 10.1021/jp301598w
- 4 Temirbayeva, D. Distance dependence of plasmon-enhanced fluorescence and delayed luminescence of molecular planar nanostructures / D. Temirbayeva, N. Ibrayev, M. Kucherenko // Journal of Luminescence. – 2022. – Т. 243. – С. 118642. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118642
- 5 Izmodenova, S.V. Accelerated nonradiative electron-excitation energy transfer between molecules in aqueous pools of reverse micelles containing encapsulated silver nanoparticles / S.V. Izmodenova, D.A. Kislov, M.G. Kucherenko // Colloid Journal. – 2014. – Т. 76. – С. 683-693. DOI: 10.1134/S1061933X14060088
- 6 Cao, E. Exciton-plasmon coupling interactions: from principle to applications / E. Cao, W. Lin, M. Sun, W. Liang, Y. Song // Nanophotonics. – 2018. – Т. 7. – №. 1. – С. 145-167. DOI: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0059>
- 7 Балыкин В. И. Плазмонный нанолазер: современное состояние и перспективы / В. И. Балыкин // Успехи физических наук. – 2018. – Т. 188. – №. 9. – С. 935-963. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.09.038206>
- 8 Bachelier, G. Origin of optical second-harmonic generation in spherical gold nanoparticles: Local surface and nonlocal bulk contributions / G. Bachelier, J. Butet, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, P.F. Brevet // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 235403. doi 10.1103/PhysRevB.82.235403
- 9 Kim, K. H. Subwavelength core/shell cylindrical nanostructures for novel

plasmonic and metamaterial devices / K. H. Kim, Y. S. No // Nano Convergence. – 2017. – Т. 4. – №. 1. – С. 32. DOI: 0.1186/s40580-017-0128-8

10 Klimov, V.V. Spontaneous atomic radiation in the presence of nanobodies / V.V. Klimov // Physics-Uspekhi. – 2003. – Т. 46. – №. 9. – С. 979. DOI: 10.3367/UFNr.0173.200309i.1008

11 Klimov, V.V. Electric and magnetic dipole transitions of an atom in the presence of spherical dielectric interface / V.V. Klimov, V.S. Letokhov // Laser physics. – 2005. – Т. 15. – №. 1. – С. 61-73.

12 Pustovit, V.N. Fluorescence quenching near small metal nanoparticles / V.N. Pustovit, T.V. Shahbazyan // The Journal of chemical physics. – 2012. – Т. 136. – №. 20. DOI: 10.1063/1.4721388

13 Sugakov, V.I. Localized exciton states with giant oscillator strength in quantum well in vicinity of metallic nanoparticle / V.I. Sugakov, G.V. Vertsimakha // Physical Review B. – 2010. – Т. 81. – №. 23. – С. 235308. DOI: 10.1103/PHYSREVB.81.235308

14 Davis, T.J. Interaction of molecules with localized surface plasmons in metallic nanoparticles / T.J. Davis, D.E. Gómez, K.C. Vernon // Physical Review B. – 2010. – Т. 81. – №. 4. – С. 045432. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.045432

15 Anger, P. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence / P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny // Physical review letters. – 2006. – Т. 96. – №. 11. – С. 113002. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.113002

16 Kamaliev, A.N. Enhancement of fluorescence and Raman scattering in cyanine-dye molecules on the surface of silicon-coated silver nanoparticles / A.N. Kamaliev, N.A. Toropov, K.V. Bogdanov, T.A. Vartanyan // Optics and spectroscopy. – 2018. – Т. 124. – С. 319-322. DOI: 10.1134/S0030400X18030153

17 Huang, Q. Enhanced photoluminescence property for quantum dot-gold nanoparticle hybrid / Q. Huang, J. Chen, J. Zhao, J. Pan, W. Lei, Z. Zhang // Nanoscale Research Letters. – 2015. – Т. 10. – С. 1-6. DOI: 10.1186/s11671-015-1067-0

18 Князев, К.И. Влияние локализованных плазмонов в тонких пленках серебра и золота на оптические свойства органических красителей в акрилатной

полимерной матрице / К.И. Князев, Р.Е. Якуненков, Н.А. Зулина, М.И. Фокина, Р.Д. Набиуллина, Н.А. Торопов // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. – вып. 4. – Р. 556-559. DOI: 10.21883/OS.2018.10.46711.187-18

19 Bian, Y. Distance-Dependent plasmon-enhanced fluorescence of submonolayer rhodamine 6G by gold nanoparticles / Y. Bian, S. Liu, Y. Zhang, Y. Lui, X. Yang, S. Lou, E. Wu, B. Wu, X. Zhang, Q. Jin // Nanoscale Research Letters. – 201. – Т. 16. – №. 1. – С. 90. DOI: 10.1186/s11671-021-03546-7

20 Murai, S. Enhanced absorption and photoluminescence from dye-containing thin polymer film on plasmonic array / S. Murai, S. Oka, S.I. Azzam, A.V. Kildishev, S. Ishii, and K. Tanaka // Optics Express. – 2019. – Т. 27. – №. 4. – С. 5083-5096. DOI: 10.1364/OE.27.005083

21 Wang, Y. Optical tuning of plasmon-enhanced photoluminescence / Y. Wang, T. Ding. // Nanoscale. – 2019. – Т. 11. – №. 22. – С. 10589-10594. DOI: 10.1039/C9NR03725J

22 Bauch, M. Plasmon-enhanced fluorescence biosensors: a review / M. Bauch, K. Toma, M. Toma, Q. Zhang, J. Dostalek. Plasmonics // Plasmonics. – 2014. – Т. 9. – С. 781-799. DOI: 10.1007/s11468-013-9660-5

23 Leng, H. Strong coupling and induced transparency at room temperature with single quantum dots and gap plasmons / H. Leng, B. Szychowski, M.-C. Daniel, M. Pelton // Nature communications. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 4012. DOI: 10.1038/s41467-018-06450-4

24 Artuso, R.D. Optical response of strongly coupled quantum dot – metal nanoparticle systems: double peaked fano structure and bistability / R.D. Artuso, G.W. Bryant // Nano letters. – 2008. – Т. 8. – №. 7. – С. 106-111. DOI: 10.1021/nl800921z

25 Sadeghi, S.M. Ultrafast dynamics induced by coherent exciton–plasmon coupling in quantum dot-metallic nanoshell systems / S.M. Sadeghi, K.D. Patty // JOSA B. – 2014. – Т. 31. – №. 1. – С. 120-127. DOI: 10.1364/JOSAB.31.000120

26 Kucherenko, M.G. Energy exchange dynamics and relaxation of excitations upon strong exciton–plasmon interaction in a planar nanostructure of molecular J-aggregates on a metal substrate / M.G. Kucherenko, T.M. Chmereva // Optics and

Spectroscopy. – 2018. – T. 125. – C. 173-183. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0030400X18080179>

27 Sen, T. Resonance energy transfer from rhodamine 6G to gold nanoparticles by steady-state and time-resolved spectroscopy / T. Sen, A. Patra // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – T. 112. – №. 9. – C. 316-3222. DOI: 10.1021/jp0768367

28 Matyushkin, L.V. Enhanced Luminescence of Quantum Dots near a Layer of Ag/SiO Nanoparticles / L.V. Matyushkin, A. Pertsova, V.A. Moshnikov // *Technical Physics Letters*. – 2018. – T. 44. – №. 4. DOI: 10.1134/S1063785018040211

29 Gu, P. Dye-doped polystyrene-coated gold nanorods: towards wavelength tuneable SPASER / P. Gu, D.J.S. Birch, Y. Chen. // *Methods and Applications in Fluorescence*. – 2014. – T. 2. – №. 2. – C. 024004. DOI: 10.1088/2050-6120/2/2/024004

30 Ribeiro, T. Artefact-free evaluation of metal enhanced fluorescence in silica coated gold nanoparticles / T. Ribeiro, C. Baleizão, J.P.S. Farinha // *Scientific reports*. – 2017. – T. 7. – №. 1. – C. 2440. DOI: 10.1038/s41598-017-02678-0

31 Raja, W. Broadband absorption enhancement in plasmonic nanoshells-based ultrathin microcrystalline-Si solar cells / W. Raja, A. Bozzola, P. Zilio, et al. // *Scientific reports*. – 2016. – T. 6. – №. 1. – C. 24539. DOI: 10.1002/pip.2533

32 De Luca, A. Gain functionalized core-shell nanoparticles: the way to selectively compensate absorptive losses / A. De Luca, M. Ferrie, S. Ravaine, et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – T. 22. – №. 18. – C. 8846-8852. DOI: 10.1039/C2JM30341H

33 Tao, Y. Gold nanoshells with gain-assisted silica core for ultra-sensitive bio-molecular sensors / Y. Tao, Z. Guo, A. Zhang, J. Zhang, B. Wang, S. Qu // *Optics Communications*. – 2015. – T. 349. – C. 193-197. DOI: 10.1016/J.OPTCOM.2015.03.061

34 Briskina, C.M. Magnetic field influence on the intensity of ZnO random lasing and exciton luminescence / C.M. Briskina, A.P. Tarasov, V.M. Markushev, M.A. Shiryaev // *Journal of Nanophotonics*. – 2018. – T. 12. – №. 4. – C. 043506-043506.

DOI: 10.1117/1.JNP.12.043506

35 Kucherenko, M.G. Luminescence of a complex composed of a quantum dot and a layered plasmon nanoparticle in a magnetic field / M.G. Kucherenko, V.M. Nalbandyan, T.M. Chmereva // *Journal of Optical Technology*. – 201. – T. 88. – №. 9. – C. 489-496. DOI: 10.1364/JOT.88.000489

36 Kucherenko, M.G. Luminescence of a two-particle complex from a spherical quantum dot and plasmon nanoglobule in an external magnetic field / M.G. Kucherenko, V.M. Nalbandyan // *Optics and Spectroscopy*. – 2020. – T. 128. – C. 1910-1917. DOI:10.1134/S0030400X20110156

37 Lee, E.-K. Design of plasmonic nano-antenna for total internal reflection fluorescence microscopy / E.-K. Lee, J.-H. Song, K.-Y. Jeong, M.-K. Seo // *Optics Express*. – 2013. – T. 1. – №. 20. – C. 23036-23047. DOI:10.1364/OE.21.023036

38 Ostrowski, J.C. Enhancement of phosphorescence by surface-plasmon resonances in colloidal metal nanoparticles: the role of aggregates / J.C. Ostrowski, A. Mikhailovsky, D.A. Bussian, M.A. Summers, S.K. Buratto, G.C. Bazan // *Advanced Functional Materials*. – 2006. – T. 16. – №. 9. – C. 121-1227. DOI: 10.1002/adfm.200500293

39 Pacioni, N.L. Surface plasmons control the dynamics of excited triplet states in the presence of gold nanoparticles / N.L. Pacioni, M. González-Béjar, E. Alarcón, K.L. McGilvray, J.C. Scaiano // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132. – №. 18. – C. 6298-6299. DOI: 10.1021/ja101925d

40 Wang, C. Triplet excited state enhancement induced by PDDA polymer-assembled gold nanoparticles / C. Wang, X. Zhang, K. Liu, X. Dai, C. Yang, S. Guo, and H. Su // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – T. 123. – №. 45. – C. 27717-27724. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06094

41. Seo, C. Plasmon-enhanced phosphorescence of hybrid thin films of metal-free purely organic phosphor and silver nanoparticles / C. Seo, J. Lee, M.S. Kim, Y. Lee, J. Jung, H.-W. Shin, T.K. Ahn, G. Sun, J. Kim., J. Kim // *Chemical Physics Letters*. – 2017. – T. 676. – C. 134-139. DOI: 10.1016/j.cplett.2017.03.061

42 Gersten, J.I. Accelerated energy transfer between molecules near a solid

particle / J.I. Gersten, A. Nitzan // *Chemical physics letters*. – 1984. – T. 104. – №. 1. – C. 31-37. DOI: 10.1016/0009-2614(84)85300-2

43 Govorov, A.O. Theory of plasmon-enhanced Förster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles / A.O. Govorov, J. Lee, N.A. Kotov // *Physical Review B*. – 2007. – T. 76. – №. 12. – C. 125308. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.125308

44 Pustovit, V.N. Resonance energy transfer near metal nanostructures mediated by surface plasmons / V.N. Pustovit, T.V. Shahbazyan // *Physical Review B*. – 2011. – T. 83. – №. 8. – C. 085427. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.085427

45 Shishodia, M.S. Theory of energy transfer interactions near sphere and nanoshell based plasmonic nanostructures / M.S. Shishodia, B.D. Fainberg, A. Nitzan // *plasmonics: metallic nanostructures and their optical properties IX*. – SPIE, 2011. – T. 8096. – C. 116-131. DOI: 10.1117/12.892940

46 Hsu, L.Y. Plasmon-coupled resonance energy transfer / L.Y. Hsu, W. Ding, G. C. Schatz // *The journal of physical chemistry letters*. – 2017. – T. 8. – №. 10. – C. 2357-2367. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b00526

47 Kucherenko, M.G. Effect of multilayer spherical nanoparticles with a conducting core on fluorescence quenching of organic luminophores / M.G. Kucherenko, T.M. Chmereva, E.K. Gadaeva // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2014. – T. 81. – C. 416-41. DOI: 10.1007/s10812-014-9947-0

48 Shishodia, M.S. Surface plasmon enhanced electric field versus Förster resonance energy transfer near core-shell nanoparticle / M. S. Shishodia, S. Juneja // *Journal of Applied Physics*. – 2019. – T. 125. – №. 1. DOI: 10.1063/1.5087583

49 Synak, A. Förster Energy Transfer in Core–Shell Nanoparticles: Theoretical Model and Monte Carlo Study / A. Synak, L. Kulak, P. Bojarski, A. Schlichtholz // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 201. – T. 125. – №. 33. – C. 18517-18525. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c05314

50 Shishodia, M.S. Localized surface plasmon mediated energy transfer in the vicinity of core-shell nanoparticle / M.S. Shishodia, S. Juneja // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – T. 119. – №. 20. DOI: 10.1063/1.4951718

51 Rajput, P. Förster resonance energy transfer and molecular fluorescence near gain assisted refractory nitrides based plasmonic core-shell nanoparticle / P. Rajput, M. S. Shishodia // *Plasmonics*. – 2020. – T. 15. – №. 6. – C. 2081-2093. DOI: 10.1007/s11468-020-01208-5

52 Jankowski, D. Donor–acceptor nonradiative energy transfer mediated by surface plasmons on ultrathin metallic films / D. Jankowski, P. Bojarski, P. Kwiek, S. Rangelowa-Jankowska // *Chemical Physics*. – 2010. – T. 373. – №. 3. – C. 238-242. DOI: 10.1016/j.chemphys.2010.05.016

53 Aissaoui, N. FRET enhancement close to gold nanoparticles positioned in DNA origami constructs / N. Aissaoui, K. Moth-Poulsen, M. Käll, P. Johansson, L.M. Wilhelmsson, B. Albinsson // *Nanoscale*. – 2017. – T. 9. – №. 2. – C. 673-683. DOI: 10.1039/C6NR04852H

54 Kucherenko, M.G. Intermolecular nonradiative energy transfer in clusters with plasmonic nanoparticles / M.G. Kucherenko, V.N. Stepanov, N.Y. Kruchinin // *Optics and Spectroscopy*. – 2015. – T. 118. – C. 103-110. DOI: 10.1134/S0030400X15010154

55 Lee, Y. Luminescence enhancement by surface plasmon assisted Förster resonance energy transfer in quantum dots and light emitting polymer hybrids with Au nanoparticles / Y. Lee, S.H. Lee, S. Park, et al. // *Synthetic metals*. – 2014. – T. 187. – C. 130-135. DOI: 10.1016/J.SYNTHMET.2013.11.005

56 Kucherenko, M.G. Possibilities of improving the characteristics of the scanning near-field optical microscope due to the plasmon-resonance increase of the non-radiative energy transfer rate / M.G. Kucherenko, D.A. Kislov, T.M. Chmereva // *Nanotechnologies in Russia*. – 2012. – T. 7. – №. 3. – C. 196-204.

57 Franken P. A. et al. Generation of optical harmonics // *Physical review letters*. – 1961. – T. 7. – №. 4. – C. 118. DOI: 10.1103/PHYSREVLETT.7.118

58 Rudnick, J. Second-harmonic radiation from metal surfaces / J. Rudnick, E.A. Stern // *Physical review B*. – 1971. – T. 4. – №. 12. – C. 4274. DOI: doi10.1103/PhysRevB.4.4274

59 Sipe, J.E. Analysis of second-harmonic generation at metal surfaces / J.E.

Sipe, V.C.Y. So, M. Fukui, G.I. Stegeman // *Physical Review B*. – 1980. – T. 1. – №. 10. – C. 4389. DOI: 10.1103/PHYSREVB.4.4274

60 Shen, Y.R. Optical second harmonic generation at interfaces / Y.R. Shen // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 1989. – T. 40. – №. 1. – C. 327-350. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.40.100189.001551>

61 Brudny, V.L. Second-harmonic generation from spherical particles / V.L. Brudny, B.S. Mendoza, W.L. Mochán // *Physical Review B*. – 2000. – T. 62. – №. 16. – C. 11152. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.11152

62 Dadap, J.I. Theory of optical second-harmonic generation from a sphere of centrosymmetric material: small-particle limit / J.I. Dadap, J. Shan, T.F. Heinz // *JOSA B*. – 2004. – T. 1. – №. 7. – C. 1328-1347. DOI: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.21.001328>

63 de Beer, A.G.F. Nonlinear Mie theory for second-harmonic and sum-frequency scattering / A.G.F. de Beer, S. Roke // *Physical Review B*. – 2009. – T. 79. – №. 15. – C. 155420. DOI: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.29.002213>

64 Forestiere, C. Surface integral method for second harmonic generation in metal nanoparticles including both local-surface and nonlocal-bulk sources / C. Forestiere, A. Capretti, G. Miano // *JOSA B*. – 2013. – T. 30. – №. 9. – C. 2355-2364. DOI: 10.1364/JOSAB.30.002355

65 Zhang, L. Efficient method for evaluation of second-harmonic generation by surface integral equation / L. Zhang, Z.H. Fan, R. Chen // *Optics Express*. – 2017. – T. 25. – №. 23. – C. 28010-2801. DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.25.028010>

66 Krause, D. Optical surface second harmonic measurements of isotropic thin-film metals: Gold, silver, copper, aluminum, and tantalum / D. Krause, C.W. Teplin, C.T. Rogers // *Journal of applied physics*. – 2004. – T. 96. – №. 7. – C. 3626-3634.1. DOI: 10.1063/1.1786341

67 Heinz, T.F. Study of Si (111) surfaces by optical second-harmonic generation: reconstruction and surface phase transformation / T.F. Heinz, M.M.T. Loy, W.A. Thompson // *Physical review letters*. – 1985. – T. 54. – №. 1. – C. 63. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.63>

68 Jérôme, B. Anchoring of nematic liquid crystals on mica in the presence of volatile molecules / B. Jérôme, Y.R. Shen // *Physical Review E*. – 1993. – T. 48. – №. 6. – C. 4556. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.48.4556>

69 Feller, M.B. Investigation of surface-induced alignment of liquid-crystal molecules by optical second-harmonic generation / M.B. Feller, W. Chen, Y.R. Shen // *Physical Review A*. – 1991. – T. 43. – №. 12. – C. 6778. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.6778>

70 Malvezzi, A.M. Melting-induced enhancement of the second-harmonic generation from metal nanoparticles / A.M. Malvezzi, M. Allione, M. Patrini, A. Stella, P. Cheyssac, R. Kofman // *Physical review letters*. – 2002. – T. 89. – №. 8. – C. 087401. DOI: [10.1103/PhysRevLett.89.087401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.087401)

71 Ferrara, D. Effects of surface asymmetry on femtosecond second-harmonic generation from metal nanoparticle arrays / D. Ferrara, M.D. McMahon, R. Lopez, R.F. Haglund // *Photon Processing in Microelectronics and Photonics VI*. – SPIE, 2007. – T. 6458. – C. 365-375. DOI: [10.1117/12.708293](https://doi.org/10.1117/12.708293)

72 Bachelier, G. Origin of optical second-harmonic generation in spherical gold nanoparticles: Local surface and nonlocal bulk contributions / G. Bachelier, J. Butet, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, P.F. Brevet // *Physical Review B*. – 2010. – T. 82. – №. 23. – C. 235403. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.235403>

73 Czaplicki, R. Enhancement of second-harmonic generation from metal nanoparticles by passive elements / R. Czaplicki // *Physical review letters*. – 2013. – T. 110. – №. 9. – C. 093902. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.093902>

74 Czaplicki, R. Less is more: Enhancement of second-harmonic generation from metasurfaces by reduced nanoparticle density / R. Czaplicki, A. Kiviniemi, M.J. Huttunen, X. Zang, T. Stolt, I. Vartiainen, J. Butet, M. Kuittinen, O.J.F. Martin, M. Kauranen // *Nano letters*. – 2018. – T. 18. – №. 12. – C. 7709-7714. DOI: [10.1021/acs.nanolett.8b03378](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03378)

75 Smirnova, D. Multipolar nonlinear nanophotonics / D. Smirnova, Y.S. Kivshar // *Optica*. – 2016. – T. 3. – №. 11. – C. 1241-1255. DOI: <https://doi.org/10.1364/OPTICA.3.11.1241>

10.1364/OPTICA.3.001241

76 Schäfer, F.P. 1. Principles of dye laser operation / F.P. Schäfer // Dye Lasers. Topics in Applied Physics, vol 1. Springer, Berlin, Heidelberg (1973). DOI: [https://doi.org/10.1007/3-540-51558-5\\_7](https://doi.org/10.1007/3-540-51558-5_7)

77 Shankarling, G.S. Laser dyes / G.S. Shankarling, & K.J. Jarag // Resonance. – 2010. – T. 15. – C. 804-818. DOI: 10.1007/s12045-010-0090-9

78 Peterson, O. G. Stimulated emission from flashlamp-excited organic dyes in polymethyl methacrylate / O. G. Peterson; B. B. Snavely // Appl. Phys. Lett. 12, 238–240 (1968). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1651972>

79 Ishida, Y. Investigation of controlled ultrashort pulse dye laser for femto-second nonlinear spectroscopy / Y. Ishida, T. Yajima // Revue de Physique Appliquée. – 1987. – T. 22. – №. 12. – C. 1629-1638. DOI: <https://doi.org/10.1051/rphysap:0198700220120162900>

80 Lawandy, N. M. Laser action in strongly scattering media / N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, & E. Sauvain // Nature. – 1994. – T. 368. – №. 6470. – C. 436-438. DOI: 10.1038/369340B0

81 Pavlopoulos, T. G. Scaling of dye lasers with improved laser dyes / T. G. Pavlopoulos // progress in Quantum electronics. – 2002. – T. 26. – №. 4-5. – C. 193-224. DOI: 10.1016/S0079-6727(02)00005-8

82 Ahamed, M. B. Energy transfer distributed feedback dye laser using Rhodamine B–Acid blue 7 dye mixture / M. B. Ahamed, P. K. Palanisamy // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2003. – T. 69. – №. 3. – C. 153-160. DOI: 10.1016/S1011-1344(03)00003-4

83 Pramodini, S. Third-order nonlinear optical studies of anthraquinone dyes using a CW He–Ne laser / S. Pramodini, P. Poornesh // Laser Physics. – 2014. – T. 24. – №. 5. – C. 055402. DOI: 10.1088/1054-660X/24/5/055402

84 Alnayli, R. S. Study the linear and nonlinear optical properties for laser dye Rhodamine B / R. S. Alnayli, Z. S. Shanon, A. S. Hadi // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019.– T. 1234. – №. 1. – C. 012022. DOI: 10.1088/1742-6596/1234/1/012022

85 Sha, W. L. Spectral and temporal measurements of laser action of Rhodamine 640 dye in strongly scattering media / W. L. Sha, C. H. Liu, R. R. Alfano // Optics letters. – 1994. – Т. 19. – №. 23. – С. 1922-1924. DOI: 10.1364/ol.19.001922

86 Ismail, W. Z. W. Plasmonic enhancement of Rhodamine dye random lasers / W. Z. W. Ismail, T. P. Vo, E. M. Goldys, & J. M. Dawes // Laser Physics. – 2015. – Т. 25. – №. 8. – С. 085001. DOI: 10.1088/1054-660X/25/8/085001

87 Khatri D. S. Plasmonic random laser on an optical fiber tip / Khatri, D. S., Li, Y., Chen, J., Stocks, A. E., Kwizera, E. A., Huang, X., ... & Hoang, T. // Physics, Materials Science. – 2020. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2002.11797>

88 Li, S. Plasmonic random laser on the fiber facet / S. Li, L. Wang, T. Zhai, Z. Xu, Y. Wang, J. Wang, & X. Zhang // Optics Express. – 2015. – Т. 23. – №. 18. – С. 23985-23991. DOI: 10.1364/OE.23.023985

89 Зейниденов, А. К. Влияние наночастиц серебра на электронные переходы в молекулах красителей и генерационные характеристики жидкостных лазеров на их основе / А. К. Зейниденов, Н. Х. Ибраев, М. Г. Кучеренко // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2014. – №. 9 (170). – С. 96-102.

90 Afanasyev, D. Spectral-Luminescence and Lasing Properties of Merocyanine Dye Solutions in the Presence of Silver Nanoparticles / D. Afanasyev, N. Kh. Ibrayev, G. S. Omarova, A. V. Kulinich, A. A. Ishchenko // Optics and Spectroscopy. – 2020. – Т. 128. – С. 61-65. DOI: 10.1134/S0030400X20010026

91 Балыкин, В.И. Плазмонный нанолазер: современное состояние и перспективы / В.И. Балыкин // УФН. – 2018. – Т. 188. – №. 9. – С. 935-962. DOI: 10.3367/UFNr.2017.09.038206

92 Stockman, M.I. Surface plasmon amplification through stimulated emission of radiation (SPASER) / M.I. Stockman, D.J. Bergman // Complex Mediums IV: Beyond Linear Isotropic Dielectrics. – SPIE, 2003. – Т. 5218. – С. 93-102. DOI: 10.1117/12.508514

93 Stockman, M.I. Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future / M.I. Stockman // Optics express. – 2011. – Т. 19. – №. 22. – С. 22029-2106. DOI:

94 Ghimire, R. Three-level spaser system: a semi-classical analysis / R. Ghimire, D. Hunley, F. Nematollahi, S. Hossaini, S. Gnawali, & V. Apalkov // *Physics, Materials Science*. – 2021. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2109.03980>

95 Dorfman, K.E. Quantum-Coherence-Enhanced Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation / K.E. Dorfman, P.K. Jha, D.V. Voronine, P. Genevet, F. Capasso, & M.O. Scully // *Physical review letters*, 111(4), 043601. (2013). DOI:10.1103/PhysRevLett.111.043601

96 Purohit, A. Effect of electron-phonon interactions on three-level QD-based spaser: linear and quadratic potentials / A. Purohit, V.S. Poonia, A.K. Mishra // *Journal of Optics*. – 2024. – Т. 26. – №. 4. – С. 045201. DOI: 10.1088/2040-8986/ad29ac

97 Song, P. Three-level spaser for next-generation luminescent nanoprobe / P. Song, J.-H. Wang, M. Zhang, F. Yang, H.-J. Lu, B. Kang, J.-J. Xu, H.-Y. Chen // *Science advances*. – 2018. – Т. 4. – №. 8. – С. eaat0292. DOI: 10.1126/sciadv.aat0292

98 Lisyansky, A.A. Channel spaser: Coherent excitation of one-dimensional plasmons from quantum dots located along a linear channel / A.A. Lisyansky, I.A. Nechepurenko, A.V. Dorofeenko, A.P. Vinogradov, A.A. Pukhov // *Phys.Rev. B*. – 2011. – V. 84. – P. 153409. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.153409

99 Нечепуренко, И.А. Полуклассическая теория спазера на основе графена / И.А. Нечепуренко, А.В. Дорофеев, Ю.Е. Лозовик // *Журнал радиоэлектроники*. – 2015. – № 12. – С. 1-17.

100 Lozovik, Yu.E. Highly sensitive spectroscopy based on a surface plasmon polariton quantum generator / Yu.E. Lozovik, I.A. Nechepurenko, A.V. Dorofeenko, E.S. Andrianov and A.A. Pukhov // *Laser Phys. Lett*. – 2014. – V. 11. – P. 125701. DOI: 10.1088/1612-2011/11/12/125701

101 Akimov, A.V. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots / A.V. Akimov, A. Mukherjee, C.L. Yu et al. // *Nature*. – 2007. – Т. 450. – №. 7168. – С. 402-406. DOI: 10.1038/nature06230

102 Zhang, Z. Propagating surface plasmon polaritons: towards applications

for remote-excitation surface catalytic reactions / Z. Zhang, Y. Fang, W. Wang, L. Chen // *Advanced Science*. – 2016. – Т. 3. – №. 1. – С. 150015. DOI: 10.1002/advs.201500215

103 Mirzaei, A. Cloaking and enhanced scattering of core-shell plasmonic nanowires / A. Mirzaei, I.V. Shadrivov, A.E. Miroshnichenko, Yu.S. Kivshar // *Optics express*. – 2013. – Т. 1. – №. 9. – С. 10454-10459. DOI: 10.1364/OE.21.010454

104 Kim, K.H. Subwavelength core/shell cylindrical nanostructures for novel plasmonic and metamaterial devices / K.-H. Kim, Y.-S. No // *Nano Convergence*. – 2017. – Т. 4. – №. 1. – С. 32. DOI: 10.1186/s40580-017-0128-8

105 Chubchev, E.D. Nanostructured optical waveguide with a highly con-fined mode / E.D. Chubchev, I.A. Nechepurenko, A.V. Dorofeenko, A.P. Vinogradov, A.A. Lisyansky // *JOSA B*. – 2020. – Т. 37. – №. 9. – С. 2732-2737. DOI: 10.1364/JOSAB.396739

106 Зезюля, П. А. Терагерцовый плазменный волновод с внешним слоем графена / П.А. Зезюля, Е.И. Гацкевич, В.Л. Малевич, Г.В. Синицын // *Матер. 13-ой Международ. научно-техн. конф. «Приборостроение – 2020» Минск.: БНТУ, – 2020. - С. 258.*

107 Fedutik, Y. Exciton-Plasmon-Photon Conversion in Plasmonic Nanostructures / Y. Fedutik, V.V. Temnov, O. Schops, U. Woggon // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 99. – P. 136802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.136802

108 Noginov, M.A. Demonstration of a spaser-based nanolaser / M.A. Noginov, G. Zhu, A.M. Belgrave, R. Bakker, V.M. Shalaev, E.E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, U. Wiesner // *Nature*. – 2009. – V. 460. – P.1110-1112. DOI: 10.1038/nature08318

109 Flynn, R.A. A room-temperature semiconductor spaser operating near 1.5  $\mu\text{m}$  / R.A. Flynn, C.S. Kim, I. Vurgaftman, M. Kim, J.R. Meyer, A.J. Mäkinen, K. Bussmann, L. Cheng, F.-S. Choa, and J.P. Long // *Optics Express*. – 2011. – V. 19. – Iss. 9. – P. 8954-8961. DOI: 10.1364/OE.19.008954

110 Lu, Y.-J. All-color plasmonic nanolasers with ultralow thresholds: auto-tuning mechanism for single-mode lasing / Y.-J. Lu, C.-Y. Wang, J. Kim, H.-Y.

Chen, M.-Y. Lu, Y.-C. Chen, W.-H. Chang, L.-J. Chen, M.I. Stockman, C.-K. Shih, S. Gwo // Nano Lett. – 2014. – V. 14. – No. 8. – P. 4381-4388. DOI: 10.1021/nl501273u

111 Goliney, I.Y. Effect of metal nanoparticles on energy spectra and optical properties of peripheral light-harvesting LH2 complexes from photosynthetic bacteria / I.Yu. Goliney, V.I. Sugakov, L. Valkunas, G.V. Vertsimakha // Chemical Physics. – 2012. – Т. 404. – С. 116-122. DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.03.011

112 Чмерева, Т. М. Квантование поверхностных плазмонов в наноструктурах / Т.М. Чмерева // М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. образования "Оренбург. гос. ун-т". - Оренбург : ОГУ, 2023. - ISBN 978-5-7410-2996-1. - 108 с.

113 Чмерева, Т.М. Плазмон-экситонное взаимодействие в системе "квантовая точка - оболочечная наночастица" / Т. М. Чмерева, М. Г. Кучеренко, Ф. Ю. Мушин // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры : материалы Всерос. науч.-метод. конф. (с междунар. участием), Оренбург, 26-27 янв. 2022 г. / Оренбург. гос. ун-т ; ред. А. В. Пыхтин. - Оренбург : ОГУ, 2022. - . - С. 2943-2951. . - 9 с.

114 Чмерева, Т.М. Влияние сферической наночастицы с металлической оболочкой на дезактивацию возбужденной квантовой точки / Т.М. Чмерева, М.Г. Кучеренко, Ф.Ю. Мушин // Известия вузов. Физика, 2022. - Т. 65, № 7 (776). - С. 16-27. . - 12 с. DOI: 10.17223/00213411/65/7/16

115 Федоров, А.В. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек / А.В. Федоров, И.Д. Рухленко, А.В. Баранов, С.Ю. Кручинин // – СПб: Наука, 2011. – 188 с.

116 Розеншер, Э. Оптоэлектроника / Э. Розеншер, Б. Винтер // изд.«Техносфера», М. – 2004. – 592 с.

117 Leng, H. Strong coupling and induced transparency at room temperature with single quantum dots and gap plasmons / H. Leng, B. Szychowski, M.-C. Daniel, M. Pelton // Nature communications. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 4012. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06450-4>

118 Мушин, Ф.Ю. Кинетика энергообмена между квантовой точкой и сферической наночастицей с плазмонной оболочкой / Ф.Ю. Мушин, М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева // Ученые записки физического факультета Московского университета, 2022. - № 4. - С. 2241105. - 5 с.

119 Агранович, В.М. Резонансный перенос энергии от полупроводниковой квантовой точки к органической матрице / В.М. Агранович, Д.М. Баско // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – Т. 69. – №. 3. – С. 232-235.

120 Агранович, В.М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / В.М. Агранович, М.Д. Галанин // . – М.:Наука, 1978. – 384 с.

121 Chmereva, T.M. Influence of conducting nanocylinder on resonance energy transfer in donor-acceptor pair of molecules / T.M. Chmereva, M.G. Kucherenko // Optics and Spectroscopy. - 2011. - V. 110. - No. 5. - P. 767-774. DOI: doi.org/10.1134/S0030400X11040084

122 Chmereva, T.M. Intermolecular radiationless electronic excitation energy transfer near a conductive film / T.M. Chmereva, M.G. Kucherenko // Russian Physics Journal. - 2015. - V. 57. - No. 10. - P. 1428-1435. DOI: doi.org/10.1007/s11182-015-0399-7

123 Добрецов, Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. (таблица люминесцентных зондов) / Г.Е. Добрецов // . - М.: Наука. 1989. -277с.

124 Frens, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions / G. Frens // Nature Physical Science, - 1973.- 241, 20-22. DOI: <https://doi.org/10.1038/physci241020a0>

125 Tripathi, G.N.R. Adsorption of 2-mercaptopyrimidine on silver nanoparticles in water / G.N.R. Tripathi, & M. Clements //The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Т. 107. – №. 40. – С. 11125-11132. DOI: 10.1021/jp030546i

126 Мушин, Ф.Ю. Влияние наночастиц золота и серебра на оптические свойства эритрозина в пленке поливинилового спирта / Ф.Ю. Мушин, А.П. Ру-

синов, Т.М. Чмерева // Ученые записки физического факультета Московского университета, 2023. - № 4. - С. 2341110. . - 6 с.

127 Мушин, Ф.Ю. Тушение люминесценции органических молекул плазмонными наночастицами в полимерных пленках / Ф.Ю. Мушин, А.П. Русинов, М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры : сб. материалов Всерос. науч.-метод. конф., Оренбург, 26-27 янв. 2023 г. / Оренбург. гос. ун-т ; ред. А. В. Пыхтин. - Оренбург : ОГУ, 2023. - . - С. 3031-3038. . - 8 с.

128 Chmereva, T.M. Luminescence of Dye Molecules in Polymer Films with Plasmonic Nanoparticles / T. M. Chmereva, M. G. Kucherenko, F. Yu. Mushin, A. P. Rusinov // Journal of Applied Spectroscopy, 2024. - Vol. 91, Iss. 1. - P. 1-9. . - 9 с.

129 Звелто, О. Принципы лазеров, Москва, Мир (1990) 34—38

130 Мак-Глинн, С. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния / С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита // Москва, Мир (1972) 218—221, 284—286

131 Новотный, Л. Основы нанооптики / Л. Новотный, Б. Хехт // Москва, Физматлит (2009) 295—297

132 Penzkofer, A. Phosphorescence and delayed fluorescence properties of fluorone dyes in bio-related films / A. Penzkofer, A. Tyagi, E. Slyusareva, & A. Sizykh // Chemical Physics. – 2010. – Т. 378. – №. 1-3. – С. 58-65. DOI: 10.1016/j.chemphys.2010.10.001

133 Мушин, Ф. Ю. Квантовый выход молекулярной люминесценции вблизи плазмонной наночастицы / Ф. Ю. Мушин, Т. М. Чмерева // Невская фотоника - 2023 : материалы Всерос. науч. конф. с междунар. участием, Санкт-Петербург, 9-13 окт. 2023 г. / под ред. А. Н. Цыпкина. - СПб : Университет ИТМО, 2023. - . - С. 298. . - 1 с.

134 Ibrayev, N. Active laser medium for near-infrared spectral range based on electron-unsymmetrical polymethine dye and silver nanoparticles / N. Ibrayev, A. Ishchenko, D. Afanasyev, N. Zhumabay // Appl. Phys. B. 2019. V. 125. N 9. P. 182. DOI: 10.1007/s00340-019-7292-y

135 Мушин, Ф.Ю. Влияние наночастиц золота и серебра на вынужденное излучение молекул родамина 6Ж в водных растворах / Ф.Ю. Мушин, А.П. Русинов, В.Н. Степанов, М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева // Химическая физика молекул и полифункциональных материалов : сб. материалов междунар. науч. конф., Оренбург, 28-30 нояб. 2024 г. / Оренбург. гос. ун-т ; под общ. ред. М. Г. Кучеренко, В. М. Налбандяна, А. П. Русинова. - Оренбург: ОГУ, 2024. - . - С. 146-149. . - 4 с.

136 Donchenko, V.A. Properties of lasing in Rhodamine 6G solutions with nanoparticles free of plasmon resonance / V.A. Donchenko, A.A. Zemlyanov, M.M. Zinoviev, N.S. Panamarev, A.V. Trifonova, & V.A. Kharenkov // Atmospheric and Oceanic Optics. – 2016. – Т. 29. – С. 452-456. DOI: 10.1134/S1024856016050055

137 Кучеренко, М.Г. Влияние плазмонных наночастиц на генерационные свойства молекул красителя / М.Г. Кучеренко, А.П. Русинов, Ф.Ю. Мушин, Т.М. Чмерева // Оптика и спектроскопия, 2025. - Т. 133, № 6. - С. 688-694.

138 Ильин, Н.В. Генерация второй гармоники при рассеянии лазерного излучения на металлической наночастице / Н.В. Ильин, Д.А. Смирнова, А.И. Смирнов // Вестник Нижегородского университета им. НИ Лобачевского. – 2013. – №. 6-1. – С. 74-80.

139 Чмерева, Т.М. Генерация второй оптической гармоники слоистой плазмонной наночастицей / Т.М. Чмерева, М.Г. Кучеренко // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2021. – Т. 64. – №. 1. – С. 145-153. DOI: 10.17223/00213411/64/1/145.

140 Chmereva, T.M. Second-Harmonic Generation by a Monolayer of Spherical Two-Layer Nanoparticles / T.M. Chmereva, M.G. Kucherenko, F.Yu. Mushin, V.M. Nalbandyan // Optics and Spectroscopy, 2021. - Vol. 129, Iss. 8. - P. 1084-1091. . - 8 с.

141 Мушин, Ф.Ю. Поверхностные плазмон-поляритоны в металлическом цилиндре с диэлектрическим сердечником / Ф.Ю. Мушин, Т.М. Чмерева // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры : сб. материалов Всерос. науч.-метод. конф., Оренбург, 1-3 февр. 2024 г. /

Оренбург. гос. ун-т ; ред. А. В. Зайцев. - Оренбург : ОГУ,2024. – . – С. 3568-3576. . – 9 с.

142 Чмерева, Т.М. Одномерные поверхностные плазмоны в цилиндрической оболочечной наноструктуре / Т. М. Чмерева, М. Г. Кучеренко, Ф. Ю. Мушин, Д. В. Егорова // Химическая физика молекул и полифункциональных материалов : сб. материалов междунар. науч. конф., Оренбург, 28-30 нояб. 2022 г. / Оренбург. гос. ун-т ; под общ. ред. М. Г. Кучеренко, А. П. Русинова. – Оренбург : ОГУ,2022. – . – С. 33-37. . – 5 с.

143 Чмерева, Т.М. Тушение электронно-возбужденных состояний квантовых точек металлической нанопроволокой / Т.М. Чмерева, М.Г.Кучеренко, А.Д. Дмитриев //Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 118. – №. 2. – С. 300-306. <https://doi.org/10.7868/S0030403415020051>

144 Виноградова, М.Б.. Теория волн / М.Б. Виноградова, О.В. Руденко, А.П. Сухоруков.- М: Наука, 1979, 384 с.

145 Ключник, А.В. Плазменная оптика наноструктур / А.В. Ключник, С.Ю. Курганов, Ю.Е. Лозовик //Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – №. 7. – С. 1267-1271.

146 Зайцев, А.И. Безинверсное сверхизлучение ансамбля трехуровневых атомов в высокочастотном резонаторе / А.И. Зайцев, В.А. Малышев, И.В. Рыжов, Е.Д. Трифонов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1999. – Т. 115. – №. 2. – С. 505–521.

147 Климов, В.В. Спонтанное излучение атома в присутствии нанотел / В.В. Климов, М. Дюклуа, В.С. Летохов // Квантовая электроника. – 2001. – Т. 31. – №. 7. – С. 569-586.

148 Klimov, V.V. Spontaneous emission rate of an excited atom placed near a nanofiber / V.V. Klimov, M. Ducloy // Physical Review A. – 2004. – Т. 69. – №. 1. – С. 013812.

149 Чмерева, Т. М. Генератор одномерных осесимметричных поверхностных плазмон-поляритонов / Т. М. Чмерева, М. Г. Кучеренко, Ф. Ю. Мушин // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки

и культуры : сб. материалов Всерос. науч.-метод. конф., Оренбург, 1-3 февр. 2024 г. / Оренбург. гос. ун-т ; ред. А. В. Зайцев. – Оренбург : ОГУ, 2024. – . – С. 3559-3567. . – 9 с.

150 Chmereva, T.M. Spaser with a Three-Level Active Medium Based on a Layered Cylinder / T.M. Chmereva, M.G. Kucherenko, F.Yu. Mushin // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2024. – Volume 51, pages S728–S740

## **Благодарность**

В заключение я считаю приятным долгом поблагодарить своего научного руководителя доктора физико-математических наук, доцента Т.М. Чмереву за профессиональную помощь при проведении исследований. Выражаю искреннюю благодарность доктору физико-математических наук, профессору М.Г. Кучеренко за предоставленную возможность проводить эксперименты на базе возглавляемого им Центра лазерной и информационной биофизики ОГУ и за ценные советы при подготовке публикаций. Благодарю кандидата физико-математических наук, доцента А.П. Русинова за помощь в проведении экспериментов.