

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ И ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ

Флуоресценция двух- и трехуровневых атомов вблизи
наночастиц сферической и сфероидальной форм

Допущен к защите « ____ » декабря 2011 г.

Зав. кафедрой ОФиВП

д.ф.-м.н., проф. В.А. Макаров

Дипломная работа
студента 6-го курса
Лобова А.В.

Научный руководитель
к.ф.-м.н., Владимирова Ю.В.

Москва, 2011

Содержание

1	Аннотация	3
2	Введение	3
2.1	Актуальность темы дипломной работы	3
2.2	Обзор способов создания наноструктур	6
2.3	Структура дипломной работы	10
3	Цели и задачи дипломной работы	10
4	Расчет материальных параметров	12
5	Аналитические методы расчета электромагнитного поля вблизи наночастиц	12
5.1	Приближение точечного диполя	13
5.2	Диадная функция Грина	14
5.3	ϵ -метод	14
6	Скорость излучательной релаксации	17
7	Резонансная флуоресценция	18
7.1	Двухуровневое приближение	18
7.2	Трехуровневое приближение	20
8	Резонансная флуоресценция вблизи наночастицы сферической формы	21
8.1	Расчет поля	21
8.2	Скорость релаксации	22
8.3	Спектр резонансной флуоресценции	24
9	Резонансная флуоресценция вблизи наночастицы сфероидальной формы	29
9.1	Расчет напряженности электрического поля	29
9.2	Скорость релаксации	33
9.3	Спектр резонансной флуоресценции	37
10	Заключение	40
A	Расчет усиления флуоресценции при помощи диадной функции Грина	41

1 Аннотация

Дипломная работа посвящена теоретическому изучению влияния оптической наноантенны на резонансную флуоресценцию одиночного атома, расположенного вблизи неё. В качестве наноантенн рассматриваются металлические наночастицы сферической и сфероидальной форм.

Флуоресценция атома зависит от интенсивности падающего на систему электромагнитного поля, а также от скорости излучательной релаксации атома, которая изменяется при приближении атома к наноантенне. Для изучения влияния наноантенн на спектр флуоресценции атома, проведен расчет распределения квадрата электрической напряженности поля вблизи наноантенны, помещенной в однородное внешнее поле, и скорости излучательной релаксации атома в зависимости от его расположения относительно наноантенны и направления его дипольного момента.

Используя полученные результаты, исследованы зависимости спектра резонансной флуоресценции атома в двух- и трехуровневом приближениях от положения атома относительно наноантенн сферической и сфероидальной форм для различных направлений дипольного момента атома, а также зависимости спектра резонансной флуоресценции атома от геометрических параметров наноантенн.

2 Введение

2.1 Актуальность темы дипломной работы

Сегодня большое внимание уделяется развитию нанотехнологий. В частности, ведутся интенсивные теоретические и экспериментальные исследования в области нанооптики и наноплазмоники. Нанооптика [1] исследует наночастицы и наноструктуры, то есть такие объекты, характерный размер неоднородностей которых много меньше длины волны падающего излучения. Наноплазмоника [2] является частью нанооптики и занимается изучением металлических наночастиц, которые также называют наноантеннами [3, 4, 5, 6, 7]. С одной стороны, такие наночастицы позволяют эффективно концентрировать энергию падающего излучения в нанометровой области, а также управлять процессами поглощения и излучения квантового излучателя. С другой стороны, оптическими процессами можно гибко управлять, изменяя геометрические параметры наночастиц. Различные металлические структуры уже достаточно давно применяются в радиодиапазоне. Важным является тот факт, что в последнее время развитие нанотехнологий позволило изготавливать наночастицы и искусственные материалы, способные работать в оптиче-

ском диапазоне частот [2, 4].

Кроме наночастиц, большой интерес представляют также двумерные и трехмерные наноструктурированные материалы, которые называют метаматериалами [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Метаматериалы — это искусственные материалы, у которых необходимые оптические свойства достигаются за счет внутренней структуры, а не свойств составных компонентов. При этом характерный размер неоднородностей у метаматериалов много меньше длины волны, поэтому для них пригодно описание в терминах диэлектрической и магнитной проницаемостей. С метаматериалами связаны такие интересные эффекты и явления как отрицательный коэффициент преломления [15], плазмонно-индуцированная прозрачность [16, 17, 18, 19], поверхности-невидимки, различные супер- и гиперлинзы, преодолевающие дифракционный предел [20, 2]. Наноплазмоника позволяет по-новому взглянуть на широко известные нелинейные эффекты, которые в метаматериалах проявляют неожиданные особенности [8].

Название «наноантенны» для металлических наночастиц появилось вследствие того, что оптическую антенну можно рассматривать как аналог обычной радиоантенны в нанометровом масштабе [3, 4]. В то время как в диапазоне радиоволн антенна осуществляет преобразование электромагнитного излучения в электрический ток, в оптическом диапазоне наноантенна преобразует дальнее электромагнитное поле в ближнее поле. Свойства оптических антенн сейчас активно исследуются, проводятся попытки использовать методы, применяемые для описания антенн в радиодиапазоне, для описания оптических наноантенн [21].

Металлические наночастицы используются для обнаружения и исследования отдельных атомов и молекул, для управления их оптическими свойствами, в том числе для управления флуоресценцией [22, 23, 24, 25, 26, 7, 27, 28]. Чаще всего в качестве наноантенны рассматриваются частицы сферической формы, так как они довольно просто описываются аналитически и их проще изготовить, чем частицы более сложных форм [29, 30]. Аналитические решения для распределения электромагнитного поля и скорости спонтанной релаксации вблизи металлических наночастиц существуют и для более сложных геометрий, таких как коническая поверхность [31, 32], сфероид [33], эллипсоид [2] и кластеры из сфер [34, 35] и сфероидов [36]. Также популярной является геометрия наноантенн в виде «галстука-бабочки» [6, 37].

Флуоресценция — это одно из важнейших явлений, активно применяемых в биологии и медицине. Наночастицы применяются для усиления флуоресценции флюорофоров. Усиление интенсивности флуоресценции достигает нескольких порядков, что позволяет наблюдать сигнал от одиночных атомов и молекул. Одно из перспективных применений металлических наночастиц — расшифровка структуры ДНК. Также существуют

типы сенсоров, основанные не только на усилении, но и на гашении флуоресценции [2]. Гашением флуоресценции называется резкое уменьшение её интенсивности вблизи поверхности наномантенны вследствие диссипации энергии в металле.

Влияние на процессы поглощения и излучения в полупроводниковых устройствах при помощи наномантенн может быть использовано для повышения эффективности солнечных батарей и светоизлучающих диодов [2].

Большой интерес представляет использование наночастиц в качестве контрастных агентов при обнаружении, визуализации и терапии опухолей [2]. Наночастицы покрывают антителами, сопряженными с антигенами, специфическими для раковых клеток. Антитела связываются с антигенами, и наночастицы прикрепляются к раковым клеткам, но не прикрепляются к здоровым. Облучая исследуемый участок тела электромагнитным излучением, по рассеянному излучению можно установить факт наличия или отсутствия раковых клеток и визуализировать опухоль. Увеличивая интенсивность излучения, можно нагревать наночастицы до высоких температур, при которых гибнут раковые клетки. Данный метод имеет высокую селективность, оставляя здоровые клетки живыми.

Металлические наночастицы используются для создания биосенсоров на поверхностных и локализованных плазмонах, которые используются для анализов на глюкозу, мочевины, для иммунологических анализов белков, гормонов, лекарств и анализов ДНК [2]. Существуют два типа биосенсоров на локализованных плазмонах. В биосенсорах первого типа наличие анализируемого вещества приводит к склеиванию и кластеризации нескольких наночастиц, что приводит к изменению их оптических свойств. Биосенсоры второго типа основаны на изменении оптических свойств наночастиц при наличии анализируемого вещества на их поверхности.

Большие интенсивности света, получаемые при небольшой мощности падающего на антенну излучения, можно использовать для нелинейного преобразования частоты и высокоскоростных оптических переключателей. В работе [3] предложено использовать оптические антенны для считывания штрих-кодов нанометрового масштаба.

Использование металлических наночастиц и наконечников в качестве устройства ближнепольной микроскопии потенциально сочетает высокое оптическое разрешение вместе с хорошим пропусканием света и имеет некоторые преимущества перед уже существующими методами микроскопии ближнего поля [38].

На основе плазмонных наночастиц предлагается создавать квантовые усилители плазмонных колебаний (SPASER, a quantum amplifier of surface plasmons by stimulated emission of radiation) [39], а также нанолазеры [40], источники отдельных фотонов и наноразмерные источники света [2].

В настоящее время большое число работ уделяет внимание изучению влияния плаз-

монных наночастиц на излучательные свойства атомов. Можно отметить такие экспериментальные работы, как [29, 30, 23, 27], а также теоретические работы [31, 32, 28, 41, 35, 34, 42, 2, 43]. В данных работах изучается влияние плазмонных наночастиц на такие свойства атома, как, например, скорость излучательной релаксации. Однако, влияние наноантенны на спектр флуоресценции практически не исследовано. Можно отметить работу [7], где теоретически рассматривается спектр флуоресценции отдельной молекулы в двухуровневом приближении, расположенной вблизи наноантенны, а также работу [44], в которой экспериментально и теоретически рассматривается изменение спектра флуоресценции с помощью наноантенны.

Но во многих приложениях двухуровневое приближение не может адекватно описывать рассматриваемую систему. В многоуровневых атомах возникает более широкий набор эффектов, таких как электромагнитно-индуцированная прозрачность, триплет Апанасевича-Моллоу. Двухуровневое приближение не подходит для описания лазеров без инверсии и квантовых переключателей. Поэтому большой интерес представляет собой теоретическое исследование флуоресценции отдельных атомов вблизи наночастиц не только в двухуровневом, но и трехуровневом приближениях.

2.2 Обзор способов создания наноструктур

Ускоренное развитие нанооптики и наноплазмоники и повышенный интерес к ним стали возможными только после того, как появилась техническая возможность производить частицы заданной формы с размерами порядка нанометров. Поэтому сделаем краткий обзор доступных на сегодняшний день методов создания наноструктур и наночастиц.

В настоящее время существует целый ряд методов синтеза диэлектрических, полупроводниковых и металлических наночастиц и наноструктур [8, 2]. Совокупность этих методов уже сейчас позволяет синтезировать наночастицы с хорошо определенной формой и размерами, что важно для нанотехнологических приложений. При этом, как и в других нанотехнологических подходах, существуют два принципиально важных пути. Один из них, метод «снизу вверх (bottom-up)» основан на синтезировании наночастиц и наноструктур посредством добавления единичных атомов. Другой подход, метод «сверху вниз (top-down)» основан на вырезании тем или иным способом заданной наночастицы или наноструктуры из макроскопически большого куска вещества. Рассмотрим наиболее важные методы синтеза металлических наноструктур.

Электронно-лучевая и ионно-лучевая литография. Слово литография происходит от греческих слов lithos (камень) и grapho (писать). Раньше это слово использовалось

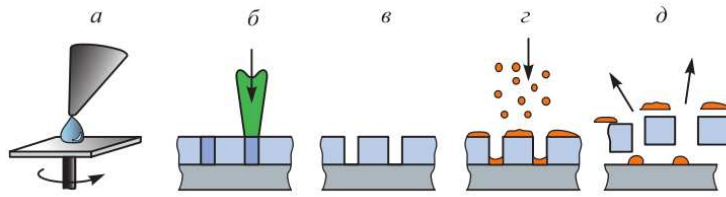


Рис. 2.1. Схема, иллюстрирующая процесс электронно-лучевой нанолитографии: а — нанесение тонкого слоя резиста на подложку; б — облучение заданных областей резиста электронным пучком; в — удаление облученных участков резиста; г — напыление слоя металла; д — удаление остатков резиста и металла на нем [2].

для обозначения печати с помощью рельефных камней. В настоящее время этот термин имеет более широкое значение. Тем не менее, основным элементом современных литографических методов является рельефная маска, которая может быть материальной (кристалл) или нематериальной (стоячая световая волна). Существует много способов приготовления таких масок и синтеза с их помощью наночастиц и наноструктур, но мы остановимся только на самых важных из них.

В рамках электронно-лучевой литографии электронный луч сканирующего электронного микроскопа используется для облучения заданных областей на положительном резисте, который, в свою очередь, расположен на подложке. Именно эти облученные области определяют форму наночастиц. На следующем этапе эти облученные области резиста удаляются с помощью химических процессов. На получаемую таким образом маску напыляется металл необходимой толщины. На завершающей стадии процесса маска с металлом на ней удаляется, в результате чего на подложке остаются металлические наночастицы или наноструктуры.

Ионно-лучевая литография в целом аналогична электронно-лучевой. Основным отличием является то, что пучок ионов лучше фокусируется в среде за счет большой массы ионов, и разрушение связей в резисте происходит быстрее, чем в случае электронно-лучевой литографии. Оба метода являются комбинацией «top-down» технологии при изготовлении маски и «bottom-up» технологии при напылении металла.

Кроме того, ионный пучок может быть использован для непосредственного нанесения атомов на подложку, формируя таким образом наночастицы и наноструктуры только сканированием луча и не используя каких-либо масок. В этом случае мы имеем пример «bottom-up» технологии.

Атомная нанолитография с помощью оптических полей. При литографии синтез наноструктур и наночастиц фактически обусловлен управлением движением отдельных атомов различными материальными шаблонами — масками. Однако в последнее время,

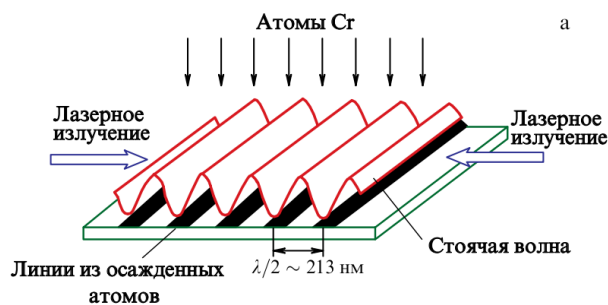


Рис. 2.2. Схема фокусировки атомов стоячей световой волной [2, 45].

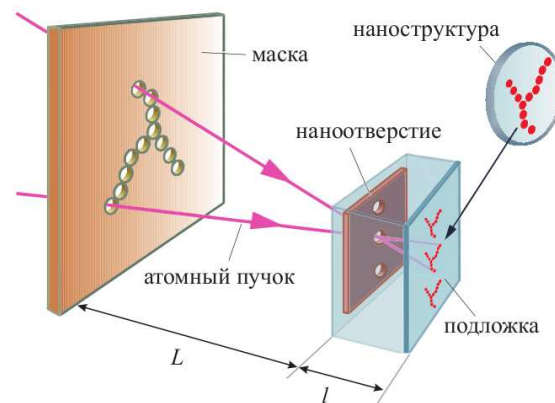


Рис. 2.3. Схема атомной камеры-обскуры [45].

благодаря развитию нанооптики, оказывается возможным управлять движением атомов с помощью оптических полей [2].

В зависимости от соотношения частоты лазерного поля и резонансной частоты электронных колебаний в нейтральном атоме атом будет выталкиваться из области более слабого оптического поля в область более сильного или наоборот. Впервые возможность фокусировки атомных пучков в нанополоски была продемонстрирована с помощью стоячей лазерной волны [45] (рис. 2.2). С помощью стоячей волны, образующейся при суперпозиции нескольких лазерных пучков, можно получить и более сложные структуры.

Метод атомной «камеры-обскуры». В работах Балыкина [45] был предложен оригинальный метод атомной нанолитографии, в котором используется хорошо известный принцип камеры-обскуры. Реализованная ими атомная «камера-обскура» (atomic pinhole camera) позволила создать на поверхности твердого тела массив идентичных наноструктур с характерными размерами отдельной наноструктуры менее 50 нм.

Принципиальная схема эксперимента с атомной «камерой-обскурой» показана на рис. 2.3. Пучок атомов Sr пропускается через набор отверстий в металлической маске, формируя таким образом, по аналогии с оптикой, «светящийся объект» заданной геометрии. Атомы, прошедшие через отверстия в маске, распространяясь в вакууме по прямолинейным траекториям, подобно световым лучам, попадают на тонкую пленку (толщиной $h = 5$ мкм), размещенную на расстоянии $L = 90$ мм от маски с большим количеством ($N \sim 3 \cdot 10^7$ см⁻²) отверстий конической формы (с входным диаметром $d = 50$ нм и выходным $D \sim 350$ нм). Каждое отверстие пленки является для атомов «камерой-обскурой», формирующей свое индивидуальное изображение «объекта» на поверхности подложки,

размещенной на расстоянии $l = 5$ мкм за пленкой. В такой геометрии на подложке создается набор уменьшенных примерно в $n = L/l = 8000$ раз изображений «объекта», образованных напыленными на поверхность атомами Сг. Замечательной особенностью этого подхода является возможность формировать миллионы сложных по форме наночастиц и наноструктур одновременно.

Существуют и другие методы атомной оптики, такие как использование различных атомных линз, атомная наноперьевая литография и др. [45].

Формирование произвольных трехмерных металлических наноструктур с помощью сфокусированных ионных пучков. Замечательной особенностью сфокусированных ионных пучков является их способность модифицировать вещество (разрушать химические и кристаллические связи) с высоким пространственным разрешением (до 5 нм) и на большую глубину (до 10 мкм) [2]. Модификация связей в веществе может быть такой сильной, что многие вещества сами по себе становятся положительными резистами. Таким образом, направляя сфокусированный ионный пучок последовательно в нужные области и убирая затем модифицированные участки тем или иным методом, можно создавать небольшое число наночастиц и наноструктур любой сложности. Трехмерная обработка металлов с помощью сфокусированных ионных пучков является типичным примером «top-down» нанотехнологии.

Опишем вкратце химические методы синтеза плазмонных наночастиц [2].

Методы, основанные на химических реакциях в твердом теле. Используются реакции термического разложения солей или комплексов металлов, которые сопровождаются образованием кристаллических зародышей металлов или оксидов металлов с последующим их ростом за счет спекания. Размер образовавшихся частиц от 1 до 100 нм.

Осаждение из коллоидных растворов. Способ получения наночастиц заключается в химической реакции между компонентами раствора и прерывании реакции в определенный момент времени. Образующиеся коллоидные кластеры имеют размеры от 1 до 100 нм, долго существуют в жидкой фазе, не осаждаясь.

Метод обратной мицеллы. Используются микроэмульсии типа «вода-масло» (обратные мицеллы). Капли воды нанометровых размеров, диспергированные в масляной фазе и стабилизированные поверхностно-активными веществами, выполняют роль микрореакторов для синтеза наночастиц. Для получения твердых нанокластеров смешиваются две идентичные эмульсионные системы с обратными мицеллами, содержащими вещества А

и В, в результате обмена образуется новое соединение С, а размер и форма кластера определяются радиусом и формой обратной мицеллы.

Газофазный синтез наночастиц. Изолированные наночастицы получают испарением металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи или на холодной поверхности. Это самый простой способ получения порошков нанокристаллов.

2.3 Структура дипломной работы

Курсовая работа состоит из введения, семи разделов и заключения. В разделе 3 описаны цели и задачи дипломной работы. В разделе 4 описывается расчет материальных параметров, используемых в дальнейших вычислениях. В разделе 5 речь идет о методах расчета электромагнитного поля вблизи металлических наночастиц, находящихся в поле падающего лазерного излучения. В разделе 6 идет обсуждение причин изменения скорости излучательной релаксации атома вблизи металлических наночастиц. В разделе 7 рассматривается резонансная флуоресценция в двух- и трехуровневом приближении для атомов в свободном пространстве. В разделах 8 и 9 обсуждается изменение спектра резонансной флуоресценции одиночного атома вблизи металлических наночастиц сферической и сфероидальной форм соответственно. В приложении А приведен пример расчета усиления и гашения флуоресценции атома вблизи сферической наночастицы с использованием формализма диадной функции Грина.

3 Цели и задачи дипломной работы

Настоящая дипломная работа посвящена теоретическому изучению влияния оптической наноантенны на флуоресценцию квантовой системы, расположенной вблизи неё. В качестве квантовой системы можно рассматривать одиночный атом, молекулу, квантовую точку, а также любой квантовый объект, структуру уровней которого можно описывать в 2-х или 3-х уровневом приближении. Далее, для краткости, будем понимать под атомом любую подобную квантовую систему.

В качестве наноантенны рассмотрим сферическую металлическую частицу и наночастицу сфероидальной формы. Схема рассматриваемой системы приведена на рис. 3.1. Наноантенна находится в окружающей среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_H в однородном электромагнитном поле $\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, $\mathbf{E}_0 = \{E_{0x}, E_{0y}, E_{0z}\}$, диэлектрическая проницаемость материала наноантенны ϵ . В качестве материала наноантенны будем рас-

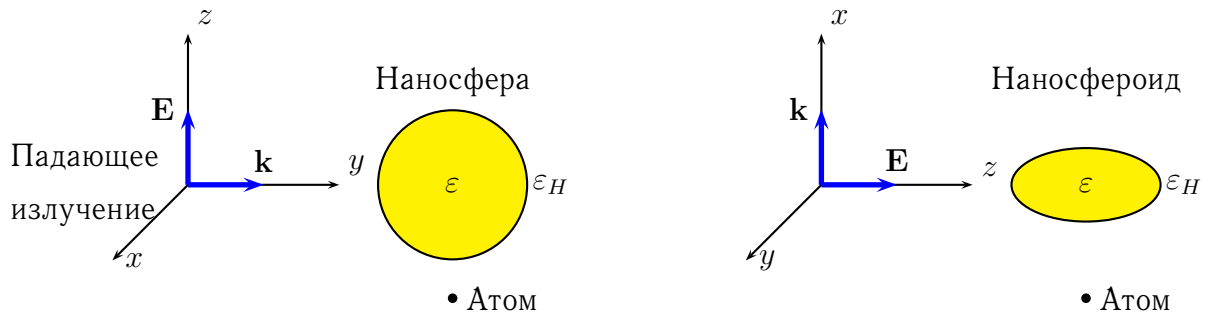


Рис. 3.1. Схема исследуемой системы: (а) наносфера, (б) наносфероид.

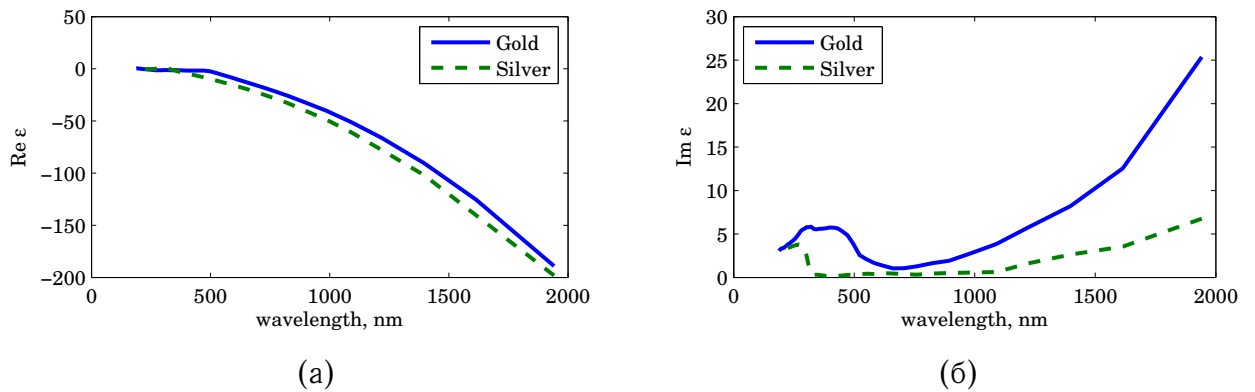


Рис. 4.1. Диэлектрическая проницаемость золота и серебра [47]: (а) действительная часть ϵ , (б) мнимая часть ϵ

смагивать золото или серебро. Эти материалы являются стандартными для создания наноантенн, так как обладают сравнительно небольшими потерями в оптическом диапазоне.

Флуоресценция атома непосредственно зависит от интенсивности падающего на систему электромагнитного поля, а также от скорости излучательной релаксации, которая может изменяться в неоднородном пространстве [46], т.е. вблизи наноантенны. Поэтому исследование флуоресценции одиночного атома вблизи наноантенны можно разделить на три задачи:

- расчет распределения электромагнитного поля вблизи наноантенны;
- изучение изменения скорости излучательной релаксации атома вблизи наноантенны;
- изучение изменения интенсивности флуоресценции и формы её спектра.

4 Расчет материальных параметров

Стандартными металлами, используемыми в теоретических и экспериментальных работах по наноплазмонике, являются золото и серебро, из-за относительно небольших потерь в оптическом диапазоне частот. Для расчета диэлектрической проницаемости металла наноплазмонике ε использовались экспериментальные данные из работы [47], в которой представлена зависимость комплексного коэффициента преломления $\tilde{n}(E) = n + i\kappa$ для золота и серебра как функция энергии фотонов. Комплексный показатель преломления был пересчитан в комплексную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ по формулам [2]:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= n^2 - \kappa^2, \\ \varepsilon'' &= 2n\kappa.\end{aligned}\tag{4.1}$$

На рис. 4.1 представлены графики, полученные на основе этих данных. Из рисунка видно, что, в то время как действительные части диэлектрической проницаемости золота и серебра отличаются незначительно, мнимая часть ε серебра значительно меньше мнимой части ε золота практически во всем оптическом диапазоне. Мнимая часть диэлектрической проницаемости соответствует поглощению электромагнитной энергии в веществе. Хотя в некоторых приложениях, например, при использовании металлических наночастиц для разрушения раковых клеток путем нагрева частиц во внешнем поле, требуется большое поглощение, зачастую большое поглощение нежелательно. С увеличением мнимой части диэлектрической проницаемости уменьшается интенсивность поля вблизи частицы и усиливаются процессы гашения флуоресценции. Поэтому дальнейшие расчеты проводились для серебряной наноплазмонике.

При расчете $\varepsilon(\lambda)$ для длины волны, значение которой не совпадало точно с табличным, значение диэлектрической проницаемости аппроксимировалось линейной зависимостью между двумя ближайшими значениями энергии фотонов, соответствующими данной длине волны.

5 Аналитические методы расчета электромагнитного поля вблизи наночастиц

Колебания электронов проводимости в металлических наночастицах называются локализованными плазмонами [2]. В наночастице заданной формы плазмоны могут существовать только при фиксированных частотах, которые называются частотами плазмонных резонансов.

Существуют два основных подхода к теоретическому вычислению частот плазмонных резонансов и распределения электромагнитного поля около наночастицы.

В первом подходе решается система уравнений Максвелла для различных частот, и строятся зависимости от частоты определенных характеристик частицы, например, сечения рассеяния. По максимумам сечений определяют частоты плазмонных резонансов. Данный подход не является оптимальным для исследования резонансов [2]. Во-первых, численное решение уравнений Максвелла для рассеяния электромагнитных полей из одного материала не может быть непосредственно использовано для определения плазмонных свойств такой же наночастицы из другого материала. Во-вторых, трудно найти точные значения плазмонных частот, так как на резонансное поведение, например, сечения рассеяния влияет не только плазмонная частота, но и радиационное затухание плазмонов и потери в веществе.

Для описания плазмонных свойств более удобным является « ϵ -метод» [2, 48], в котором основную роль играют не резонансные частоты, а соответствующие им значения диэлектрической проницаемости. Этот подход позволяет одновременно описывать частицы одинаковой формы, но сделанные из разных материалов, и глубже понять саму концепцию локализованных плазмонов.

5.1 Приближение точечного диполя

Пусть нам известна поляризуемость наночастицы α во внешнем поле $\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ (например, выражение для поляризуемости получено из какого-либо аналитического метода, либо рассчитано численно). На масштабах много меньше длины волны, заменяя наночастицу точечным диполем с дипольным моментом

$$\mathbf{d} = \alpha \mathbf{E}_0, \quad (5.1)$$

можно рассчитать напряженность электромагнитного поля вблизи такой наночастицы как поле диполя в ближней зоне. Согласно [49] оно равно:

$$\mathbf{E}_{\text{scat}} = \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}) - \mathbf{d}}{r^3}, \quad (5.2)$$

где $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$. Поле вблизи наноантенны есть сумма рассеянного и падающего полей:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{scat}} + \mathbf{E}_0. \quad (5.3)$$

Преимущества этого довольно грубого приближения заключаются в простоте расчетов. Также таким способом можно легко рассчитать распределение поля для сложных наночастиц, для которых не разработаны аналитические методы, но известны численные значения поляризуемости (например, для П-образных резонаторов [11]).

Недостатком приближения точечного диполя является небольшая точность. Ниже будет показано, что при расчетах электромагнитного поля вблизи сферической частицы результаты расчета в приближении точечного диполя совпадают с результатами, полученными в рамках ε -метода. Но при расчетах электромагнитного поля вблизи наносфераоида результаты, полученные двумя методами, довольно сильно различаются, и метод точечного диполя можно использовать лишь для грубой оценки электрической напряженности.

Также в приближении точечного диполя невозможно рассчитать поле внутри наночастицы.

5.2 Диадная функция Грина

Во многих работах для расчета электромагнитного поля используется формализм диадной функции Грина [4, 23, 29, 50, 51]. Зная диадную функцию Грина $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$, которая определяется окружением, можно рассчитать поле в точке \mathbf{r} , создаваемое точечным диполем \mathbf{p} , находящимся в точке \mathbf{r}_0 :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = (k^2/\varepsilon_0)\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)\mathbf{p}, \quad (5.4)$$

где $k = \omega/c$.

Более подробное описание диадной функции Грина и пример её использования для расчета поля и усиления интенсивности флуоресценции вблизи сферической нанопластины приведены в приложении А.

5.3 ε -метод

ε -метод является одним из методов решения уравнений Максвелла [2, 48]. В рамках этого метода ищется решение задачи о дифракции поля, создаваемого заданными токами \mathbf{j} . Пусть частица имеет диэлектрическую проницаемость ε , диэлектрическая проницаемость среды вне частицы равна ε_H , а магнитная проницаемость равна единице. Искомые поля \mathbf{E} , \mathbf{H} внутри частицы удовлетворяют уравнениям Максвелла в следующей форме:

$$\text{rot } \mathbf{H} + ik\varepsilon\mathbf{E} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}, \quad (5.5)$$

$$\text{rot } \mathbf{E} - ik\mathbf{H} = 0, \quad (5.6)$$

а вне частицы уравнениям

$$\text{rot } \mathbf{H} + ik\varepsilon_H\mathbf{E} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}, \quad (5.7)$$

$$\text{rot } \mathbf{E} - ik\mathbf{H} = 0. \quad (5.8)$$

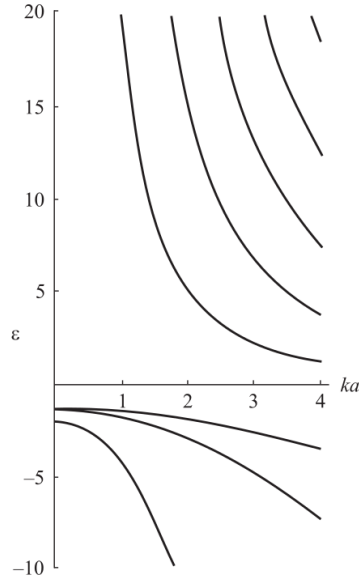


Рис. 5.1. Схематическая зависимость действительных частей ε_n от размерного параметра наночастиц ka , k — волновое число, a — характерный размер частицы [2].

Также поля должны удовлетворять граничным условиям на границе частицы, и условию излучения Зоммерфельда, если частица не находится в замкнутом пространстве.

Обозначим поля отсутствие частицы и с теми же источниками \mathbf{j} как $\mathbf{E}^0, \mathbf{H}^0$. Во всем пространстве они удовлетворяют уравнениям

$$\text{rot } \mathbf{H}^0 + ik\varepsilon_H \mathbf{E}^0 = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad (5.9)$$

$$\text{rot } \mathbf{E}^0 - ik\mathbf{H}^0 = 0. \quad (5.10)$$

Собственными функциями $\mathbf{e}_n, \mathbf{h}_n$ называются решения однородных уравнений

$$\text{rot } \mathbf{h}_n + ik\varepsilon_n \mathbf{e}_n = 0, \quad (5.11)$$

$$\text{rot } \mathbf{e}_n - ik\mathbf{h}_n = 0, \quad (5.12)$$

внутри частицы, и

$$\text{rot } \mathbf{h}_n + ik\varepsilon_H \mathbf{e}_n = 0, \quad (5.13)$$

$$\text{rot } \mathbf{e}_n - ik\mathbf{h}_n = 0, \quad (5.14)$$

вне частицы. Собственные функции также должны удовлетворять условиям непрерывности тангенциальных компонент на поверхности частицы и условиям излучения. Числа ε_n являются собственными значениями задачи.

Можно показать, что мнимая часть ε_n неположительна [2]. Мнимая часть должна быть неположительной из-за излучения энергии в открытое пространство, и может быть равна нулю только в том случае, когда частица помещена в закрытый резонатор без потерь в стенках.

На рис. 5.1 схематически показаны зависимости действительных частей ε_n от соотношения между характерным размером частиц и длиной волны. Из этого рисунка

видно, что в случае наночастиц ($ka \rightarrow 0$) конечные значения ε_n отрицательны, и именно эти значения соответствуют локализованным плазмонным колебаниям. Такие плазмонные колебания могут быть возбуждены в металлических наночастицах, так как металлы обычно имеют отрицательную действительную часть диэлектрической проницаемости в оптическом диапазоне частот.

При увеличении линейных размеров наночастицы, когда размер становится сопоставимым с длиной волны падающего излучения, появляются положительные собственные значения диэлектрической проницаемости. Эти моды соответствуют модам «шепчущей галереи» [2].

При увеличении размеров частицы плазмонные траектории изгибаются в сторону больших отрицательных значений, так как происходит увеличение мнимых частей ε_n за счет более эффективного излучения наночастицей. Моды «шепчущей галереи», наоборот, становятся более выраженными, так как при увеличении размеров частицы становятся более значимыми эффекты полного внутреннего отражения, которые лежат в основе мод «шепчущей галереи».

Раскладывая искомые поля по собственным функциям, получим окончательное решение [2]:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 + \sum_n \mathbf{e}_n \frac{\varepsilon - \varepsilon_H}{\varepsilon_n - \varepsilon} \frac{\int_{\text{внутри частицы}} (\mathbf{e}_n, \mathbf{E}^0) dV}{\int_{\text{внутри частицы}} (\mathbf{e}_n, \mathbf{e}_n) dV}, \quad (5.15)$$

где $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость материала, из которого сделана наночастица.

Перейдем к скалярному потенциалу $\mathbf{E}^0 = -\text{grad } \Phi_0$, $\mathbf{e}_n = -\Phi_n$, тогда

$$\mathbf{E} = -\text{grad} \left(\Phi_0 + \sum c_n \Phi_n \right), \quad (5.16)$$

$$c_n = \frac{\varepsilon - \varepsilon_H}{\varepsilon_n - \varepsilon} \frac{\int_{\text{внутри частицы}} (\text{grad } \Phi_n, \text{grad } \Phi_0) dV}{\int_{\text{внутри частицы}} (\text{grad } \Phi_n, \text{grad } \Phi_n) dV}. \quad (5.17)$$

В случае наночастиц, когда характерные размеры частицы много меньше длины волны падающего на частицу излучения, можно использовать квазистатическое приближение [2]. В этом случае нахождение собственных функций сводится к решению уравнения Лапласа:

$$\Delta \Phi_n^{in} = 0, \quad (5.18)$$

$$\Delta \Phi_n^{out} = 0, \quad (5.19)$$

$$\varepsilon_n \frac{\partial \Phi_n^{in}}{\partial \mathbf{n}} \Big|_S = \varepsilon_H \frac{\partial \Phi_n^{out}}{\partial \mathbf{n}} \Big|_S, \quad (5.20)$$

$$\Phi_n^{in} \Big|_S = \Phi_n^{out} \Big|_S, \quad (5.21)$$

где Φ_n^{in} — потенциал собственной функции внутри частицы, Φ_n^{out} — потенциал собственной функции вне частицы, $\left. \frac{\partial \Phi_n^{out}}{\partial \mathbf{n}} \right|_S$ — производная по нормали на поверхности частицы.

6 Скорость излучательной релаксации

Пионерской работой, в которой была отмечена зависимость излучательных свойств системы от окружения, общепринято считается работа Парсела [46]. Среди отечественных ученых, изучающих влияние среды на спонтанное излучение, отметим работы Быкова В.П. [52] Для управления излучением атомов активно используются различные типы резонаторов, а в последнее время и наноплазмонные устройства, такие как наноантенны, которые по сути являются открытыми резонаторами. На практике использование наночастиц для управления скоростью излучательной релаксации удобнее использования резонаторов, так как малые по размерам наночастицы и сделанные на их основе зонды проще подвести к исследуемым объектам. Использование наноантенн может приводить как к усилению скорости спонтанной релаксации на несколько порядков, так и уменьшению ее практически до нуля [2].

Строгий вывод зависимости скорости излучательной релаксации γ от окружения дается в рамках квантовой оптики. Можно показать, что γ определяется плотностью электромагнитных состояний и может быть рассчитана при помощи функции Грина системы [1]. Но в дипольном приближении результаты, полученные при классическом и квантовом рассмотрении, совпадают. Поэтому изменение скорости излучательной релаксации можно рассчитать, считая атом классическим диполем [1, 4]:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{P}{P_0} = \frac{|\mathbf{d}_{tot}|^2}{|\mathbf{d}|^2}, \quad (6.1)$$

где γ_0 — скорость излучательной релаксации атома в свободном пространстве, γ — скорость излучательной релаксации атома вблизи наноантенны, P и P_0 — мощности излучения классического диполя в свободном пространстве и в неоднородном окружении, \mathbf{d}_{tot} — полный дипольный момент системы атом + тело, \mathbf{d} — дипольный момент атома. Мощность излучения диполя в неоднородном окружении отлична от мощности излучения в свободном пространстве по следующим причинам. Излучающий атом наводит поляризует наночастицу, и сумма дипольных моментов атома и наночастицы отлична от дипольного момента атома. А так как мощность излучения диполя пропорциональна квадрату его дипольного момента, то мощность излучения системы, состоящей из атома и наночастицы, отлична от мощности излучения атома в свободном пространстве.

7 Резонансная флуоресценция

Рассмотрим явление резонансной флуоресценции, в процессе которого атом возбуждается непрерывным резонансным лазерным полем, и излучает на частоте, равной частоте возбуждающего поля. Остановимся на двух случаях: резонансная флуоресценция двухуровневого атома, возбуждаемого лазерным полем на частоте ω_L , и резонансная флуоресценция трехуровневого атома в Λ конфигурации, возбуждаемого двумя лазерными полями с частотами ω_L и ω'_L .

На флуоресценцию атома влияет не только изменение скорости излучательной релаксации и частоты Раби вблизи наночастицы, но и поглощение энергии излучения атома в материале наночастицы, которое описывается нерадиационной скоростью распада. На малых расстояниях от поверхности наночастицы нерадиационные потери обычно доминируют над потерями на излучение, что приводит к явлению гашения флуоресценции. Скорость нерадиационных распадов увеличивается обратно пропорционально кубу расстояния Δ до поверхности [2]:

$$\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)^{\text{nonradiative}} \sim \text{Im} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_H}{\varepsilon(\omega) + \varepsilon_H} \frac{1}{(k\Delta)^3}. \quad (7.1)$$

В приложении А рассчитано усиление интенсивности флуоресценции атома вблизи наносферы с учетом безызлучательной части скорости релаксации, но без рассмотрения формы спектра. Согласно этим расчетам, и в соответствии с формулой (7.1), нерадиационными потерями можно пренебречь на расстояниях от поверхности более 20–30 нм. Поэтому далее спектр флуоресценции рассчитывается без учета омических потерь в наночастице.

7.1 Двухуровневое приближение

Пусть двухуровневый атом расположен в точке с радиус-вектором \mathbf{r}_0 и подвергается воздействию сильного непрерывного лазерного поля. Возмущенный атом возбуждается в верхнее энергетическое состояние и затем спонтанно излучает по всем направлениям. Оператор поля $\mathbf{E}^{(+)}$ в точке \mathbf{r} , ассоциируемый с этим флуоресцентным полем излучения, определяется выражением [53]:

$$\mathbf{E}^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \frac{\omega^2 d \sin \eta}{4\pi \varepsilon_0 c^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \bar{x} \sigma_- \left(t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|}{c} \right), \quad (7.2)$$

и аналогичным для $\mathbf{E}^{(-)}$, где ω — атомная частота перехода, d — матричный элемент оператора дипольного момента, σ_- — атомный понижающий оператор.

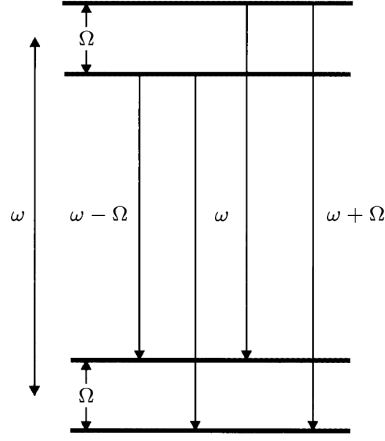


Рис. 7.1. Расщепление атомных уровней двухуровневого атома при динамическом эффекте Штарка.

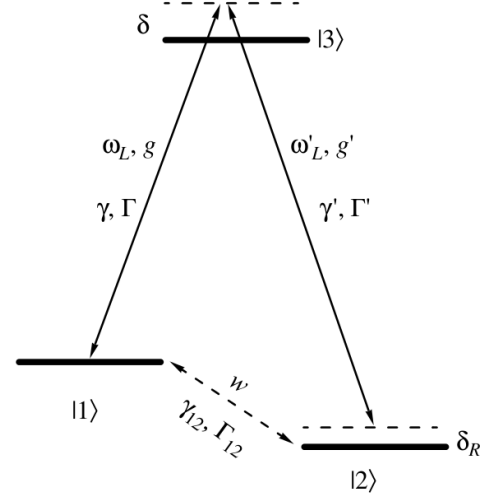


Рис. 7.2. Схема трехуровневой Λ-системы.

Спектр мощности $S(\mathbf{r}, \omega)$ флуоресцентного света получается путем фурье-преобразования нормально упорядоченной корреляционной функции поля

$$S(\mathbf{r}_0, \omega_0) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^\infty d\tau \langle E^{(-)}(\mathbf{r}, t) E^{(+)}(\mathbf{r}, t + \tau) \rangle e^{i\omega_0 \tau}. \quad (7.3)$$

Из (7.2) следует, что

$$\langle E^{(-)}(\mathbf{r}, t) E^{(+)}(\mathbf{r}, t + \tau) \rangle = I_0(\mathbf{r}) \langle \sigma_+(t) \sigma_-(t + \tau) \rangle, \quad (7.4)$$

где

$$I_0(\mathbf{r}) = \left(\frac{\omega^2 d \sin \eta}{4\pi \epsilon_0 c^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \right)^2. \quad (7.5)$$

Далее можно получить спектр резонансной флуоресценции в пределе сильного поля, когда $\Omega \gg \gamma/4$, где $\Omega = \frac{d\mathcal{E}}{\hbar}$ — частота Раби управляющего поля, γ — скорость релаксации атома. В этом приближении спектр флуоресценции имеет вид [53, 54]:

$$S(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{I_0(\mathbf{r})}{8\pi} \left[\frac{3\gamma/4}{(\omega - \Omega - \omega_0)^2 + (3\gamma/4)^2} + \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} + \frac{3\gamma/4}{(\omega + \Omega - \omega_0)^2 + (3\gamma/4)^2} \right]. \quad (7.6)$$

В сильном поле проявляется динамический эффект Штарка, в результате чего энергетические уровни атома расщепляются (рис. 7.1), а спектр резонансной флуоресценции атома имеет не один пик, как в случае слабого поля, а три, боковые пики отстоят от центрального на Ω . Физическое толкование такого явления можно дать, рассмотрев атомно-полевое взаимодействие в представлении «одетого» атома.

При приближении атома к наноантенне изменяется поле, в которое помещен атом, что ведет к изменению частоты Раби и скорости релаксации. Изменяя, при помощи

наноантенны, интенсивность падающего излучения, мы можем управлять положением боковых пиков относительно центрального, а изменяя γ — можем управлять шириной пиков.

7.2 Трехуровневое приближение

Рассмотрим трехуровневую Λ -систему, схема которой приведена на рис. 7.2. Λ -конфигурация трехуровневой системы подразумевает, что в дипольном приближении переходы 1–3 и 2–3 разрешены, а переход 1–2 запрещен. Система возбуждается двумя монохроматическими лазерными полями с частотами ω_L и ω'_L и амплитудами \mathbf{A}_{ω_L} и $\mathbf{A}_{\omega'_L}$, γ и Γ — скорости релаксации и дефазировки на переходах 1–3 и 2–3, Γ_{12} — скорость дефазировки на переходе 1–2. Обозначим частоты Раби внешнего поля как $g = \mathbf{d}_{13}\mathbf{A}_{\omega_L}/\hbar$ и $g' = \mathbf{d}_{23}\mathbf{A}_{\omega'_L}/\hbar$, где \mathbf{d}_{13} и \mathbf{d}_{23} — дипольные матричные элементы соответствующих переходов. Рамановской двухфотонной расстройкой называется $\delta_R = \omega'_L - \omega_L - \omega_{12}$, где ω_{12} — частота перехода 1–2.

Согласно [55], при нулевой рамановской расстройке $\delta_R = 0$, в пределе насыщающего поля $g_\Lambda = \sqrt{g^2 + g'^2} \gg \gamma, \Gamma, \delta$, полагая $\Gamma_{12} \ll \Gamma$, спектр рассчитывается по формуле:

$$S(\omega) = 2 \operatorname{Re} \left[\sum_{k=0}^8 \frac{C_k^{13}}{i(\omega - \omega_L) + \lambda_k} + \frac{C_k^{23}}{i(\omega - \omega'_L) + \lambda_k} \right], \quad (7.7)$$

где коэффициенты интенсивности C в рассматриваемом приближении равны

$$\begin{aligned} C_0^{13} &= C_0^{23} = C_0^{13} = C_0^{23}, & C_2^{13} &= \frac{\Gamma_{12}}{\gamma} \cos^4 \varphi \sin^2 \varphi, & C_2^{23} &= \frac{\Gamma_{12}}{\gamma} \cos^2 \varphi \sin^4 \varphi, \\ C_3^{13} &= \frac{\Gamma_{12}}{2\gamma} \cos^4 \varphi \sin^2 \varphi \left(1 + \frac{i(2\Gamma - 11\gamma)}{64g_\Lambda} \right), & C_3^{23} &= \frac{\Gamma_{12}}{2\gamma} \cos^2 \varphi \sin^4 \varphi \left(1 + \frac{i(2\Gamma - 11\gamma)}{64g_\Lambda} \right), \\ C_4^{13} &= (C_3^{13})^*, & C_4^{23} &= (C_3^{23})^*, & C_5^{13} &= C_5^{23} = C_7^{13} = C_7^{23} = 0, \\ C_6^{13} &= \frac{\Gamma_{12}}{\gamma} \cos^4 \varphi \sin^2 \varphi \left(1 - \frac{i(2\Gamma - \gamma) - \delta}{g_\Lambda} \right), & C_6^{23} &= \frac{\Gamma_{12}}{\gamma} \cos^2 \varphi \sin^4 \varphi \left(1 - \frac{i(2\Gamma - \gamma) - \delta}{g_\Lambda} \right), \\ C_8^{13} &= \frac{\Gamma_{12}}{\gamma} \cos^4 \varphi \sin^2 \varphi \left(1 + \frac{i(2\Gamma - \gamma) - \delta}{g_\Lambda} \right), & C_8^{23} &= \frac{\Gamma_{12}}{\gamma} \cos^2 \varphi \sin^4 \varphi \left(1 + \frac{i(2\Gamma - \gamma) - \delta}{g_\Lambda} \right). \end{aligned}$$

а λ , собственные значения лиувиллиана, равны

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= 0, & \lambda_1 &= -\frac{\gamma}{2}, & \lambda_2 &= -\Gamma, \\ \lambda_3 &= ig_\Lambda - \frac{3\gamma}{4} - \frac{\Gamma}{2}, & \lambda_4 &= -ig_\Lambda - \frac{3\gamma}{4} - \frac{\Gamma}{2}, & \lambda_5 &= i\frac{g_\Lambda + \delta}{2} - \frac{\Gamma}{2}, \\ \lambda_6 &= i\frac{g_\Lambda - \delta}{2} - \frac{\Gamma}{2}, & \lambda_7 &= i\frac{-g_\Lambda + \delta}{2} - \frac{\Gamma}{2}, & \lambda_8 &= i\frac{-g_\Lambda - \delta}{2} - \frac{\Gamma}{2}. \end{aligned}$$

Девять собственных значений определяют предельное число линий в спектре флуоресценции трехуровневого атома, однако в условиях рамановского резонанса для рассматриваемого приближения в спектре в общем случае наблюдается две группы по пять линий, так как отличны от нуля лишь пять коэффициентов C_k^{i3} для каждого из рассматриваемых переходов $i = 1, 2$. При ненулевой рамановской расстройке спектр обогащается, и каждая из групп состоит из семи линий.

8 Резонансная флуоресценция вблизи наночастицы сферической формы

Рассмотрим случай сферической наночастицы. Схема рассматриваемой системы приведена на рис. 3.1. Наночастица находится в окружающей среде с диэлектрической проницаемостью ε_H в электромагнитном поле $\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, $\mathbf{E}_0 = \{E_{0x}, E_{0y}, E_{0z}\}$, диэлектрическая проницаемость материала наночастицы ε , радиус сферы обозначим за a .

8.1 Расчет поля

Перейдем в сферическую систему координат:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta. \quad (8.1)$$

В сферической системе координат решениями уравнения Лапласа являются шаровые функции: [56]:

$$u_{nm}(r, \theta, \varphi) = \begin{cases} r^n Y_n^{(m)}(\theta, \varphi), \\ r^{-(n+1)} Y_n^{(m)}(\theta, \varphi). \end{cases} \quad (8.2)$$

где $Y_n^{(m)}$ — сферические гармоники.

Учитывая граничные условия, и условия $\Phi(r, \theta, \varphi) < \infty$, получим решение уравнений для собственных функций (5.18)–(5.21):

$$\Phi_n^{(m)} = \begin{cases} \left(\frac{r}{a}\right)^n Y_n^{(m)}(\theta, \varphi), & r < a, \\ \left(\frac{a}{r}\right)^{n+1} Y_n^{(m)}(\theta, \varphi), & r > a. \end{cases} \quad (8.3)$$

Далее, в соответствии с (5.16), можно рассчитать поле для произвольного падающего на наночастицу поля \mathbf{E}^0 . В однородном электрическом поле возбуждаются только дипольные моды с $n = 1$ [2].

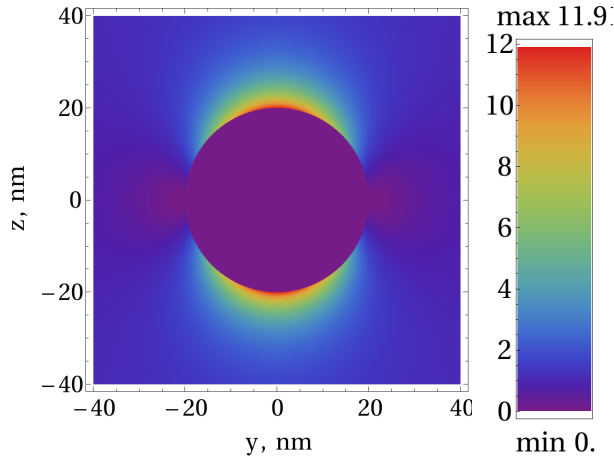


Рис. 8.1. Квадрат электрической напряженности (ε -метод) вблизи серебряной сферической наночастицы $|\mathbf{E}|^2/|\mathbf{E}_0|^2$ в плоскости $x = 0$ при $a = 20$ нм и $\lambda = 590$ нм. Падающее поле поляризовано вдоль оси z .

Дипольный момент частицы равен [2]

$$\mathbf{d} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_H}{4\pi} \int_V \mathbf{E} dV = \varepsilon_H \overset{\leftrightarrow}{\alpha} \mathbf{E}_0. \quad (8.4)$$

Отсюда можно вычислить поляризуемость сферы $\overset{\leftrightarrow}{\alpha} = \text{diag}(\alpha, \alpha, \alpha)$, где

$$\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_H}{\varepsilon + 2\varepsilon_H} a^3. \quad (8.5)$$

Теперь мы можем рассчитать поле как в приближении точечного диполя, так и в рамках ε -метода. Аналитические расчеты были проведены в системе компьютерной алгебры Mathematica. В случае сферы результаты для обоих методов совпадают.

На рис. 8.1 приведен пример расчета распределения квадрата электрической напряженности вне и внутри сферической наночастицы из серебра, длина волны $\lambda = 590$ нм, падающее поле однородно и поляризовано вдоль оси z .

8.2 Скорость релаксации

Согласно [2] рассчитаем скорость излучательной релаксации атома вблизи сферической наночастицы:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \left| 1 + \frac{2(\varepsilon - \varepsilon_H)}{\varepsilon + 2\varepsilon_H} \left(\frac{a}{r} \right)^3 \right|^2 \quad (8.6)$$

для радиальной ориентации диполя относительно сферы и

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \left| 1 - \frac{(\varepsilon - \varepsilon_H)}{\varepsilon + 2\varepsilon_H} \left(\frac{a}{r} \right)^3 \right|^2 \quad (8.7)$$

для тангенциальной ориентации. ε и ε_H — диэлектрические проницаемости частицы и окружающей среды, a — радиус сферы, r — радиальная координата атома, γ_0 — скорость излучательной релаксации атома в свободном пространстве, γ — скорость излучательной релаксации атома вблизи наночастицы сферической формы

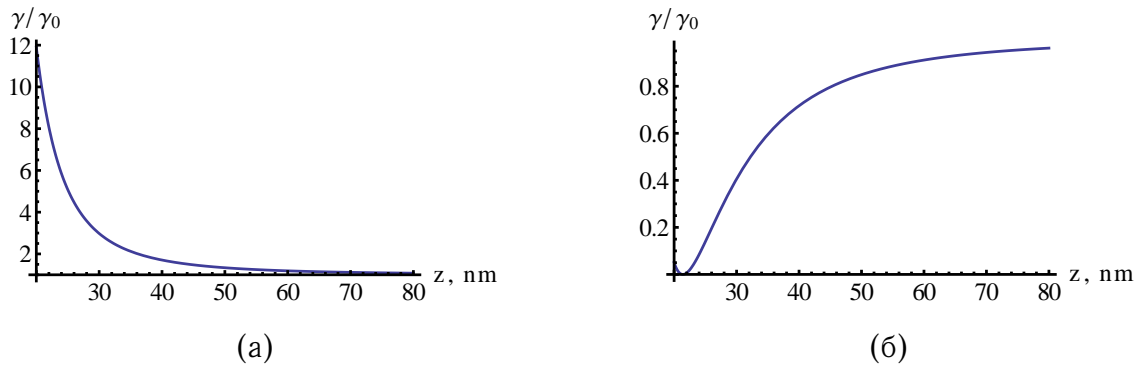


Рис. 8.2. Скорость излучательной релаксации вблизи серебряной наносферы в зависимости от радиальной координаты атома при радиальной (а) и тангенциальной (б) ориентациях диполя, $a = 20$ нм, $\lambda = 590$ нм.

$\gamma = \gamma(r)$, то есть зависит только от радиальной координаты атома. На рис. 8.2 приведена зависимость γ вблизи серебряной наносферы от радиальной координаты атома при радиальной и тангенциальной ориентациях диполя.

Обращение в нуль скорости излучательной релаксации атома с тангенциальной ориентацией дипольного момента при приближении к поверхности наноантенны связано с тем, что в наноантенне наводится дипольный момент, равный по модулю, но противоположный по направлению дипольному моменту атома. В результате суммарный момент системы становится равным нулю, и она практически перестает излучать.

Для получения хорошо разрешенных спектров, содержащих информации о внутренней структуре атома (например, спектров Апанасевича-Моллоу в случае двухуровневой модели атома), необходимо значительное усиление поля для появления боковых компонент и малые значения γ (при больших γ отдельные линии будут неразличимы). Поэтому определим коэффициент полезности R как

$$R = \frac{E/E_0}{\gamma/\gamma_0}. \quad (8.8)$$

где в качестве E и γ в случае тангенциального и радиального расположения диполя нужно брать соответствующие значения. Нашей задачей является определение таких положений атома вблизи наноантенны, при которых коэффициент полезности максимален. На рис. 8.3 приведено пространственное распределение R вблизи наносферы. Отметим, что для радиальной ориентации диполя относительно сферы значения R не превышают 1, γ растет быстрее, чем поле E при приближении к поверхности сферы, поэтому коэффициент полезности R вблизи наноантенны стремится к нулю. Поэтому при радиальной ориентации диполя компоненты спектра уширяются. В случае тангенциальной ориентации диполя, коэффициент полезности R может принимать значения, большие единицы, в этих областях спектр флуоресценции должен становится более четким, чем в свободном

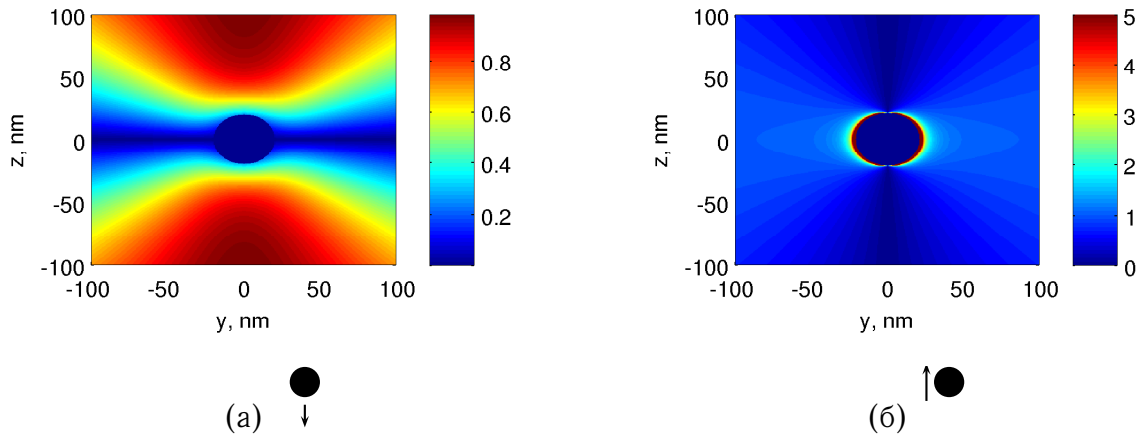


Рис. 8.3. Коэффициент полезности R вблизи наносферы в плоскости $x = 0$ при радиальной (а) и тангенциальной (б) ориентациях диполя при $a = 20$ нм, $\lambda = 590$ нм. В случае тангенциальной ориентации (б) все значения больше 5 показаны одним цветом

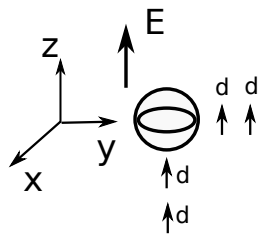


Рис. 8.4. Рассматриваемые положения атома относительно наносферы.

пространстве.

8.3 Спектр резонансной флуоресценции

Одной из целей дипломной работы является изучение влияния сферической наночастицы на спектр резонансной флуоресценции атома. В разделе 7 были представлены формулы для расчета спектра резонансной флуоресценции двухуровневого и трехуровневого атомов в свободном пространстве. В разделах 8.1 и 8.2 было показано, как рассчитывать изменение напряженности электрического поля и скорости излучательной релаксации атома вблизи наносферы. Используя эти результаты, рассчитаем спектр резонансной флуоресценции атома вблизи наносферы.

Пусть внешнее электрическое поле поляризовано вдоль оси z , дипольный момент атома \mathbf{d} также направим вдоль оси z . Рассмотрим следующие случаи расположения атома относительно наносферы (рис. 8.4). В первом случае атом располагается на оси y , имея относительно наносферы тангенциальное направление дипольного момента, во втором случае атом расположен на оси z , имея радиальное направление дипольного момента.

На рис. 8.5 приведен вид спектра резонансной флуоресценции двухуровневого атома для трех различных положений атома относительно сферы в случае радиального и тангенциального направлений дипольного момента относительно сферы. На рис. 8.6 показана

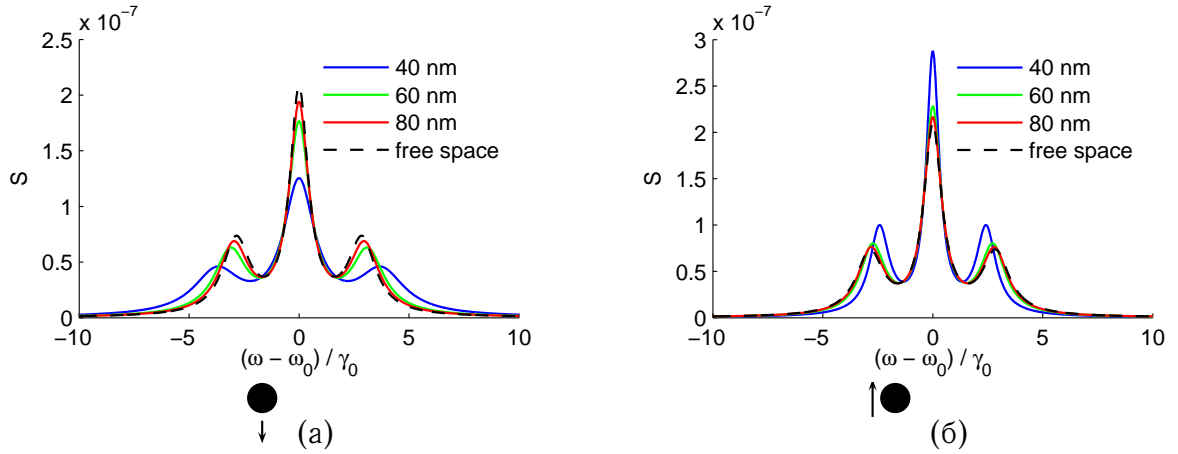


Рис. 8.5. Спектр резонансной флуоресценции двухуровневого атома вблизи наносферы для различных положений атома. Расстояния от центра сферы до атома равны 40 нм, 60 нм и 80 нм. Штриховой линией показан спектр резонансной флуоресценции в свободном пространстве. $a = 20$ нм, $\lambda = 590$ нм, $\gamma_0 = 20$ МГц, (а) радиальная ориентация диполя, (б) тангенциальная ориентация диполя, падающее поле 500 В/м, $\Omega_R/\gamma_0 = 2,9$.

зависимость спектра резонансной флуоресценции двухуровневого атома вблизи наносферы для различных значений радиуса сферы. Параметры атома взяты из [7]. Дипольный момент перехода рассчитан по формуле [1, 53]

$$d = \left(\frac{3\gamma_0\pi\epsilon_0\hbar c^3}{\omega_0^3} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (8.9)$$

Когда диполь ориентирован радиально, то при приближении двухуровневого атома к поверхности нанопластины спектр флуоресценции уширяется. Если поместить атом в свободном пространстве в достаточно сильное поле для появления трех пиков в спектре, а потом начать приближать к атому наносферу, то отдельные линии уширяются и становятся менее различимы, а также увеличивается полная ширина спектра. В случае тангенциальной ориентации диполя, при приближении атома к сфере, отдельные компоненты спектра сужаются, однако общая ширина спектра сужается тоже.

На рис. 8.7 приведены спектры резонансной флуоресценции трехуровневого атома для разных значений расстояний между наносферой и атомом при нулевой однофотонной расстройке $\delta = 0$, а на рис. 8.8 при $\delta = 3\Gamma$. В отличие от приближения двухуровневого атома, где спектр флуоресценции имеет три пика, в трехуровневом приближении при нулевой рамановской расстройке спектр флуоресценции имеет пять пиков на каждом из двух разрешенных переходов. В условиях неточного резонанса, когда однофотонная расстройка δ не равна нулю, спектр флуоресценции трехуровневой системы перестает быть симметричным.

При приближении атома к сферической нанопластине при радиальном положении ди-

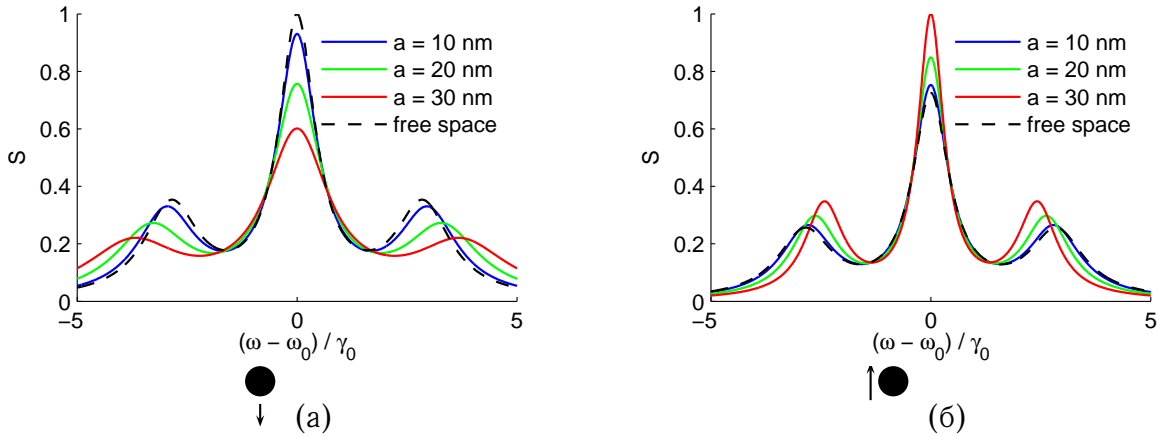


Рис. 8.6. Спектр резонансной флуоресценции двухуровневого атома вблизи наносферы для различных значений радиуса сферы $a = 10$ нм, 20 нм и 30 нм. Расстояние от поверхности сферы до атома 30 нм, $\lambda = 590$ нм, $\gamma_0 = 20$ МГц, (а) радиальная, (б) тангенциальная ориентация диполя. Штриховой линией показан спектр резонансной флуоресценции в свободном пространстве

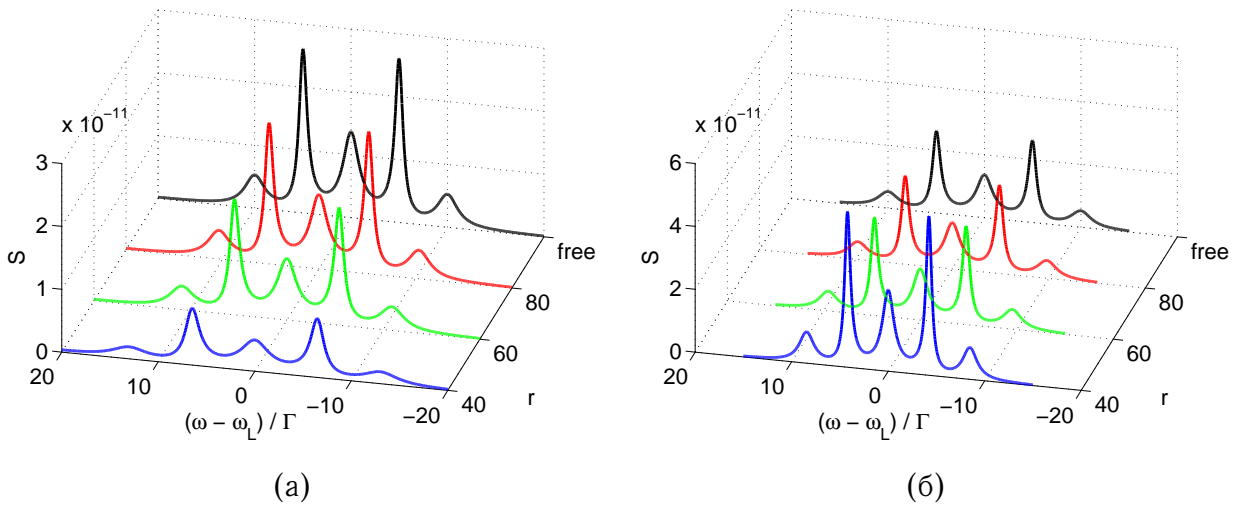


Рис. 8.7. Спектр резонансной флуоресценции трехуровневой системы вблизи серебряной наносферы радиуса $a = 20$ нм в зависимости от координат атома: (а) радиальное положение диполя, (б) тангенциальное положение диполя. Линией черного цвета показан спектр резонансной флуоресценции в свободном пространстве. Параметры расчета $g_{\Lambda}^0 = 10\Gamma$, $\delta = 0$, $\gamma = \Gamma = 20 \cdot 10^6$, $\Gamma_{12} = 0.001\Gamma$, $\varphi = \pi/4$, $\lambda_L = 590$ нм, $\omega'_L = \omega_L + 40\gamma$

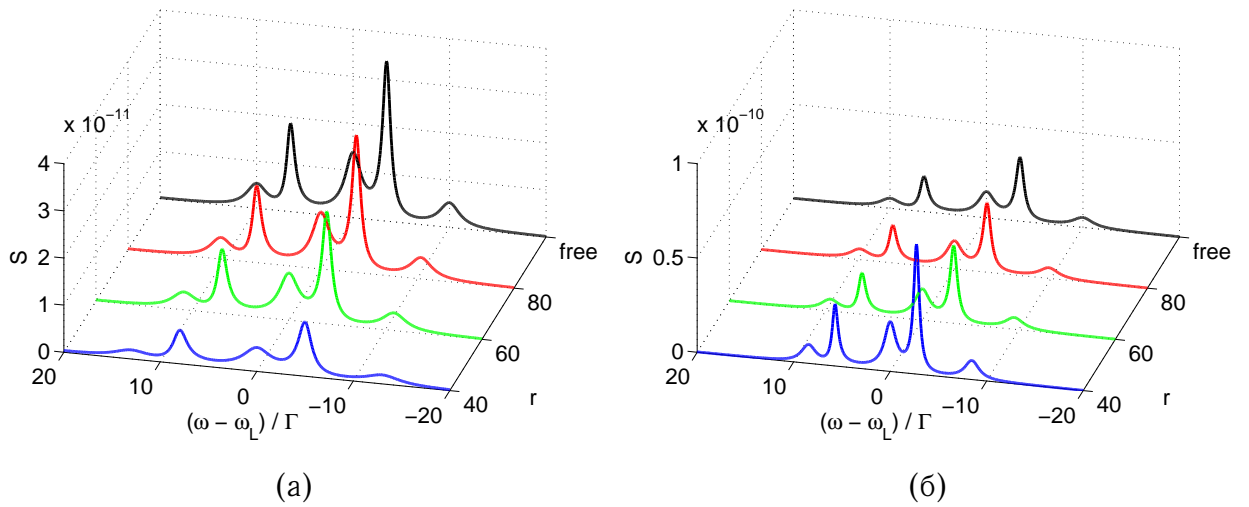


Рис. 8.8. Спектр резонансной флуоресценции трехуровневой системы вблизи серебряной наносферы радиуса $a = 20$ нм в зависимости от координат атома: (а) радиальное положение диполя, (б) тангенциальное положение диполя. Линией черного цвета показан спектр резонансной флуоресценции в свободном пространстве. Параметры расчета $g_{\Lambda}^0 = 10\Gamma$, $\delta = 3\Gamma$, $\gamma = \Gamma = 20 \cdot 10^6$, $\Gamma_{12} = 0.001\Gamma$, $\varphi = \pi/4$, $\lambda_L = 590$ нм, $\omega'_L = \omega_L + 40\gamma$

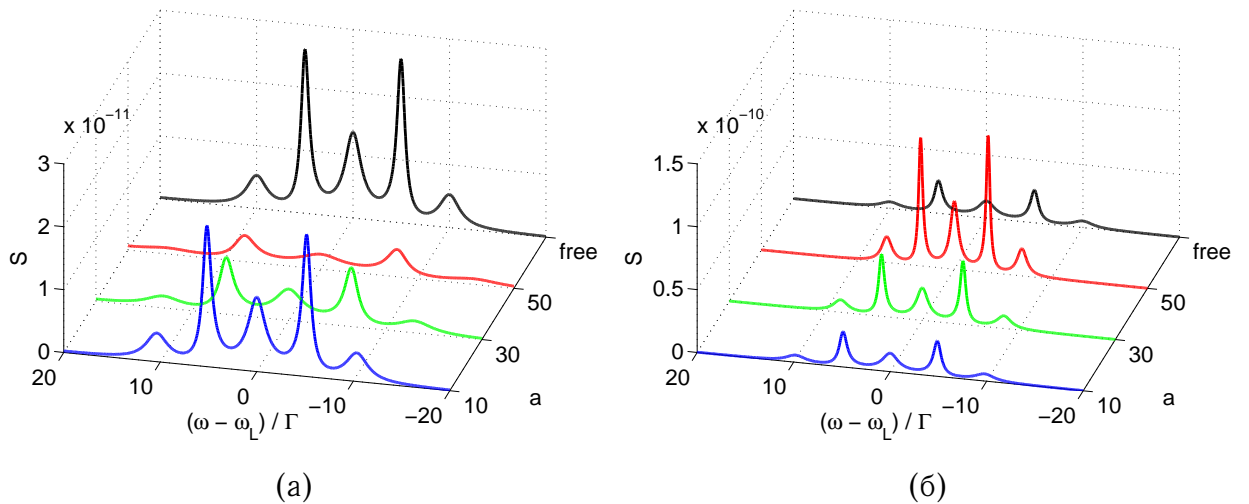


Рис. 8.9. Спектр резонансной флуоресценции трехуровневой системы вблизи наносферы в зависимости от радиуса сферы: (а) радиальное положение диполя, (б) тангенциальное положение диполя. Расстояние между атомом и поверхностью наносферы равно 30 нм. Линией черного цвета показан спектр резонансной флуоресценции в свободном пространстве. Параметры расчета $g_{\Lambda}^0 = 10\Gamma$, $\delta = 0$, $\gamma = \Gamma = 20 \cdot 10^6$, $\Gamma_{12} = 0.001\Gamma$, $\varphi = \pi/4$, $\lambda_L = 590$ нм, $\omega'_L = \omega_L + 40\gamma$

поля спектр флуоресценции уширяется и отдельные спектральные линии становятся менее различимы. При тангенциальном положении диполя, наоборот, линии сужаются, а также уменьшается общая ширина спектра из-за уменьшения частоты Раби. Частота Раби уменьшается, потому что сферическая наноантенна не усиливает, а ослабляет тангенциальную компоненту электрической напряженности поля.

На рис. 8.9 приведена зависимость спектра резонансной флуоресценции трехуровневой системы от радиуса сферы при фиксированном расстоянии между атомом и поверхностью, равном 30 нм. В первом случае, когда атом имеет нормальную ориентацию диполя и расположен на оси z , с увеличением радиуса сферы спектр расплывается, так как увеличивается частота Раби и скорость излучательной релаксации. Во втором случае, когда атом расположен на оси y и имеет тангенциальную ориентацию дипольного момента, с увеличением радиуса сферы уменьшается скорость излучательной релаксации и частота Раби.

9 Резонансная флуоресценция вблизи наночастицы сфероидальной формы

Теперь в качестве наноантенны рассмотрим частицу в форме вытянутого сфероида. Схематическое изображение наноантенны приведено на рис. 3.1. Пусть c и a — большая и малая полуоси эллипсоида соответственно. Отметим, что результаты, полученные для наносфероида, могут быть использованы также для моделирования оптических процессов вблизи сферы (если $a \approx c$), а также иглы сканирующего оптического микроскопа (в пределе $c/a \rightarrow \infty$).

9.1 Расчет напряженности электрического поля

Теория. В случае вытянутого сфероида уравнение Лапласа решается в вытянутых сфероидальных координатах [2, 57], которые имеют вид (рис. 9.1)

$$(\xi, \eta, \varphi), \xi \in (1, \infty), \eta \in (-1, 1), \varphi \in (0, 2\pi), \quad (9.1)$$

$$x = f \sqrt{(1 - \eta^2)(\xi^2 - 1)} \cos \varphi, \quad (9.2)$$

$$y = f \sqrt{(1 - \eta^2)(\xi^2 - 1)} \sin \varphi, \quad (9.3)$$

$$z = f \xi \eta. \quad (9.4)$$

где фокус эллипсоида

$$f = \sqrt{c^2 - a^2}, \quad (9.5)$$

Отметим, что это не единственный способ введения вытянутых сфероидальных координат [58, 59]. Решение уравнения Лапласа имеет вид [2]:

$$\varphi = P_n^m(\eta) \begin{bmatrix} Q_n^m(\xi) \\ P_n^m(\xi) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{bmatrix}, \quad (9.6)$$

где $n \geq m$ — произвольные целые числа, $P_n^m(\xi)$, $Q_n^m(\xi)$ — присоединенные полиномы Лежандра первого и второго родов, определенные при $\xi > 1$, $P_n^m(\eta)$ — присоединенные полиномы Лежандра первого рода, определенные при $-1 < \eta < 1$ [60]. Поверхностью рассматриваемой наночастицы является поверхность

$$\xi_0 = \frac{c}{\sqrt{c^2 - a^2}}. \quad (9.7)$$

Присоединенные полиномы Лежандра $P_n^m(\xi)$ растут на бесконечности, поэтому решение уравнения Лапласа вне наночастицы ($\xi > \xi_0$) следует искать в виде

$$\varphi^{out} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n P_n^m(\eta) Q_n^m(\xi) [\alpha_{nm}^{out} \cos m\varphi + \beta_{nm}^{out} \sin m\varphi] \quad (9.8)$$

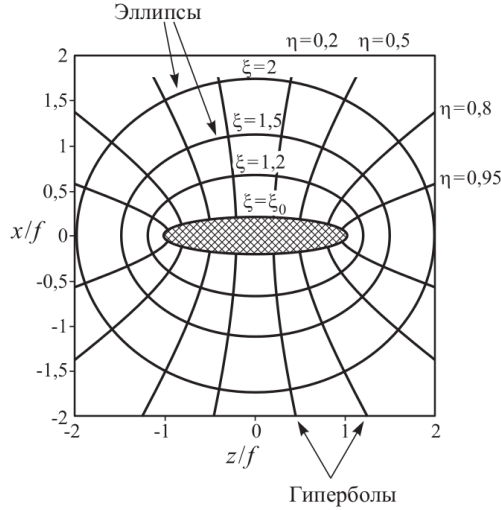


Рис. 9.1. Вытянутые сфероидальные координаты [2]

Присоединенные полиномы Лежандра $Q_n^m(\xi)$ имеют особенности при $\xi = 1$ (на линии, соединяющей фокусы), поэтому внутри сфероида ($1 < \xi < \xi_0$) решение надо искать в виде

$$\varphi^{in} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n P_n^m(\eta) P_n^m(\xi) [\alpha_{nm}^{in} \cos m\varphi + \beta_{nm}^{in} \sin m\varphi]. \quad (9.9)$$

Учитывая граничные условия в задаче (5.18)–(5.21), получим уравнения для коэффициентов

$$\alpha_{nm}^{in} P_n^m(\xi_0) = \alpha_{nm}^{out} Q_n^m(\xi_0), \quad (9.10)$$

$$\varepsilon_n^m \alpha_{nm}^{in} (P_n^m(\xi_0))' = \varepsilon_H \alpha_{nm}^{out} (Q_n^m(\xi_0))', \quad (9.11)$$

$$\beta_{nm}^{in} P_n^m(\xi_0) = \beta_{nm}^{out} Q_n^m(\xi_0), \quad (9.12)$$

$$\varepsilon_n^m \beta_{nm}^{in} (P_n^m(\xi_0))' = \varepsilon_H \beta_{nm}^{out} (Q_n^m(\xi_0))'. \quad (9.13)$$

Отсюда

$$\varepsilon_n^m = \varepsilon_H \frac{P_n^m(\xi_0)(Q_n^m(\xi_0))'}{Q_n^m(\xi_0)(P_n^m(\xi_0))'}, \quad (9.14)$$

$$\alpha_{nm}^{in} = \beta_{nm}^{in} = \frac{1}{P_n^m(\xi_0)}, \quad (9.15)$$

$$\alpha_{nm}^{out} = \beta_{nm}^{out} = \frac{1}{Q_n^m(\xi_0)}. \quad (9.16)$$

Так как согласно [2], в сфероиде в однородном поле возбуждаются только дипольные моды с $n = 1$, то будем работать в дипольном приближении. Оставим в (9.8), (9.9) только слагаемые с $n = 1$ и перенумеруем оставшиеся функции так, что внутри сфероида

$$\varphi^{in} = \sum_{n=1}^3 \varphi_n^{in} = P_1^0(\eta) P_1^0(\xi) \alpha_{10}^{in} + P_1^1(\eta) P_1^1(\xi) \alpha_{11}^{in} \cos \varphi + P_1^1(\eta) P_1^1(\xi) \beta_{11}^{in} \sin \varphi. \quad (9.17)$$

Вне сфероида

$$\varphi^{out} = \sum_{n=1}^3 \varphi_n^{out} = P_1^0(\eta) Q_1^0(\xi) \alpha_{10}^{out} + P_1^1(\eta) Q_1^1(\xi) \alpha_{11}^{out} \cos \varphi + P_1^1(\eta) Q_1^1(\xi) \beta_{11}^{out} \sin \varphi. \quad (9.18)$$

Явные выражения для спецфункций, используемых в дипольном приближении, имеют вид

$$P_1(\eta) = \eta, \quad P_1^1(\eta) = \sqrt{1 - \eta^2}, \quad (9.19)$$

$$P_1(\xi) = \xi, \quad P_1^1(\xi) = \sqrt{\xi^2 - 1}, \quad (9.20)$$

$$Q_1(\xi) = \frac{1}{2}\xi \ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - 1, \quad Q_1^1(\xi) = \sqrt{\xi^2 - 1} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} + \frac{\xi}{1 - \xi^2} \right). \quad (9.21)$$

Определитель якобиана перехода равен

$$\left| \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\xi, \eta, \varphi)} \right| = -f^3(\xi^2 - \eta^2). \quad (9.22)$$

Выражение для градиента в криволинейной системе координат имеет вид

$$\nabla \varphi = \sum_i \mathbf{e}_i \frac{1}{H_i} \frac{\partial \varphi}{\partial q^i},$$

где коэффициенты Ламэ в случае вытянутой сфероидальной системы координат имеют вид

$$H_1 = f \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1}}, \quad H_2 = f \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2}}, \quad H_3 = f \sqrt{(1 - \eta^2)(\xi^2 - 1)}. \quad (9.23)$$

Обозначим

$$p_i = \frac{\int_{V^+} (\nabla \varphi_n \nabla \varphi_0) dV}{\int_{V^+} (\nabla \varphi_n, \nabla \varphi_n) dV}.$$

После вычисления интегралов получаем

$$p_1 = -E_{0z} f \xi_0, \quad (9.24)$$

$$p_2 = -E_{0x} f \sqrt{\xi_0^2 - 1}, \quad (9.25)$$

$$p_3 = -E_{0y} f \sqrt{\xi_0^2 - 1}. \quad (9.26)$$

где падающее поле равно $\mathbf{E}_0 = \{E_{0x}, E_{0y}, E_{0z}\}$. Полный потенциал внутри сфероидов легко приводится к декартовой системе координат и имеет вид

$$\varphi^{in} = -E_{0x}(1 + q_2)x - E_{0y}(1 + q_3)y - E_{0z}(1 + q_1)z,$$

где

$$q_i = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_H}{\varepsilon_n - \varepsilon(\omega)}.$$

Потенциал вне сфероида

$$\varphi^{out} = \varphi_0 - \quad (9.27)$$

$$- q_1 E_{0z} f \eta \left(\xi \ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - 1 \right) \frac{\xi_0}{\ln \frac{\xi_0 + 1}{\xi_0 - 1} - 1} \quad (9.28)$$

$$- q_2 E_{0x} x \left(\frac{1}{2} \ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} + \frac{\xi}{1 - \xi^2} \right) \frac{1}{\frac{1}{2} \ln \frac{\xi_0 + 1}{\xi_0 - 1} + \frac{\xi_0}{1 - \xi_0^2}} \quad (9.29)$$

$$- q_2 E_{0y} y \left(\frac{1}{2} \ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} + \frac{\xi}{1 - \xi^2} \right) \frac{1}{\frac{1}{2} \ln \frac{\xi_0 + 1}{\xi_0 - 1} + \frac{\xi_0}{1 - \xi_0^2}}. \quad (9.30)$$

Для преобразования потенциала к декартовым координатам необходимо получить преобразование, обратное (9.1)–(9.4). Оно выглядит следующим образом:

$$\xi = \frac{1}{2}(p + q), \quad (9.31)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(p - q), \quad (9.32)$$

$$\varphi = \arctg \frac{y}{x} \text{ (с учетом знаков } y \text{ и } x \text{)}. \quad (9.33)$$

где

$$p = \sqrt{\frac{r^2 + 2zf + f^2}{f^2}}, \quad (9.34)$$

$$q = \sqrt{\frac{r^2 - 2zf + f^2}{f^2}}, \quad (9.35)$$

$$r = x^2 + y^2 + z^2. \quad (9.36)$$

Ища в декартовых координатах градиент, находим поле вне сфероида

$$\mathbf{E}^{out} = -\nabla \varphi^{out} = - \left\{ \frac{\partial \varphi^{out}}{\partial x}, \frac{\partial \varphi^{out}}{\partial y}, \frac{\partial \varphi^{out}}{\partial z} \right\}.$$

Конечные выражения для потенциала вне сфероида очень громоздкие, поэтому здесь не приводятся.

Имея выражения для собственных функций, можно найти электрическое поле внутри сфероида в однородном внешнем поле и по формуле (8.4) рассчитать поляризуемость вытянутого сфероида $\alpha = \text{diag}(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$:

$$\alpha_x = \alpha_y = \frac{ca^2}{3} \frac{\varepsilon - \varepsilon_H}{\varepsilon_H + L_1(\varepsilon - \varepsilon_H)}, \quad \alpha_z = \frac{ca^2}{3} \frac{\varepsilon - \varepsilon_H}{\varepsilon_H + L_0(\varepsilon - \varepsilon_H)}, \quad (9.37)$$

где геометрический фактор равен

$$L_m = \frac{1}{1 - \varepsilon_1^m / \varepsilon_H}. \quad (9.38)$$

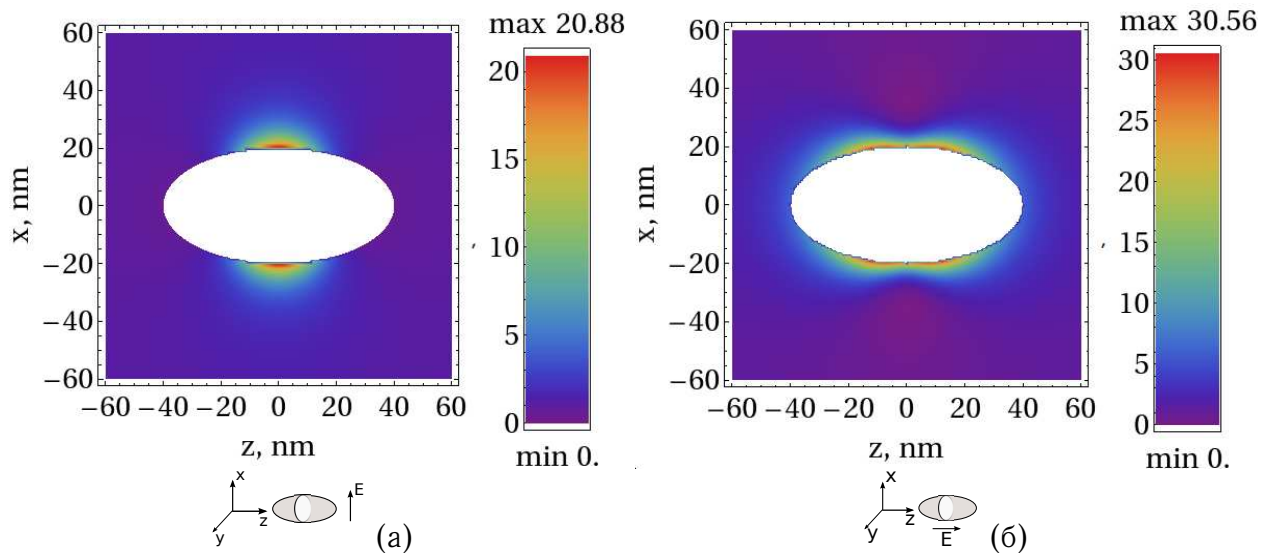


Рис. 9.2. Распределение квадрата электрической напряженности (приближение точечного диполя) вблизи серебряного наносфероида, помещенного в однородное поле (а) $(1, 0, 0)$, (б) $(0, 0, 1)$ В/м, в плоскости xz , при $a = 20$ нм, $c = 40$ нм, $\lambda = 590$ нм.

Результаты. На рис. 9.2, 9.3 показано распределение квадрата напряженности электрического поля вблизи серебряного наносфероида, помещенного в однородное поле при разных поляризациях падающего поля. Для расчетов использовались приближение точечного диполя и ε -метод. Результаты, полученные при расчете двумя способами, различаются достаточно сильно. На рис. 9.4 показано различие между квадратами напряженности, получаемой при расчетах разными методами.

Усиление внешнего поля определяется кривизной поверхности. Чем больше кривизна поверхности, тем больше должно усиливаться поле (эффект острия громоотвода). Это свойство наблюдается при расчетах ε -методом (рис. 9.3). Внешнее поле усиливается сильнее, когда его поляризация совпадает с осью сфероида, при этом наибольшая интенсивность концентрируется там, где кривизна поверхности наибольшая (на «остриях» наночастицы). В приближении же точечного диполя (рис. 9.2) это свойство нарушается.

9.2 Скорость релаксации

Будем говорить, что дипольный момент имеет ξ -ориентацию, если координаты вектора дипольного момента в сфероидальной системе координат (рис. 9.1) имеют только ξ -компоненту, остальные компоненты равны нулю. Аналогично будем говорить про η и φ -ориентации диполя. Согласно [28, 33], нормированная скорость спонтанной релаксации

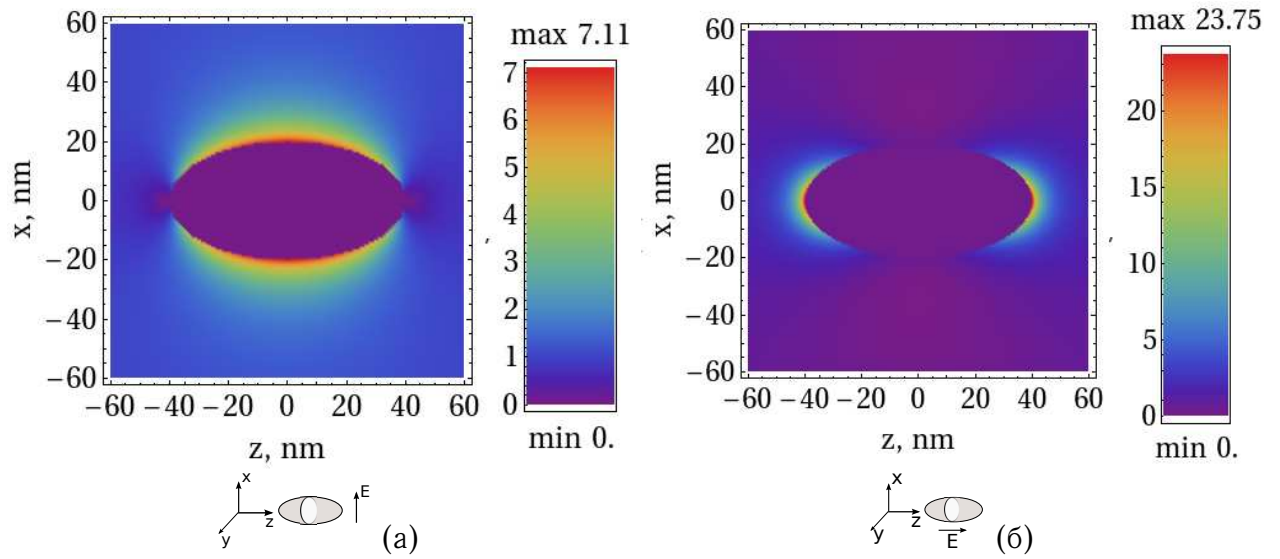


Рис. 9.3. Распределение квадрата электрической напряженности (ϵ -метод) вблизи серебряного наносфероида, помещенного в однородное поле (а) $(1, 0, 0)$, (б) $(0, 0, 1)$ В/м, в плоскости xz , при $a = 20$ нм, $c = 40$ нм, $\lambda = 590$ нм.

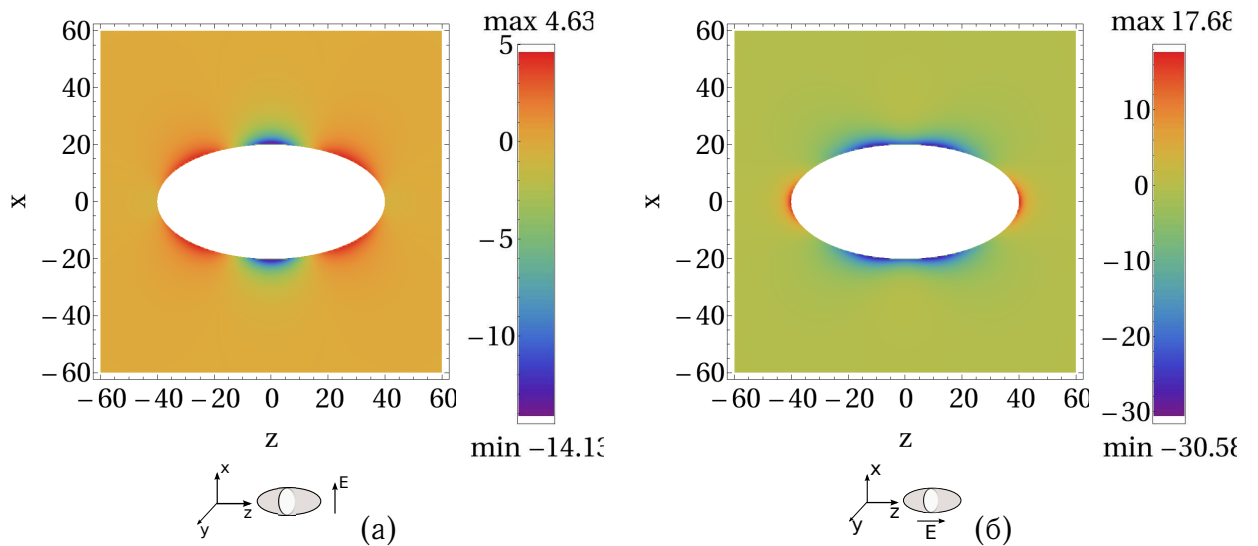


Рис. 9.4. $\mathbf{E}_1^2 - \mathbf{E}_2^2$, где \mathbf{E}_1 — электрическая напряженность, рассчитанная в рамках ϵ -метода, \mathbf{E}_2 — электрическая напряженность в приближении точечного диполя, вблизи серебряного наносфероида, помещенного в однородное поле (а) $(1, 0, 0)$, (б) $(0, 0, 1)$ В/м, в плоскости xz , при $a = 20$ нм, $c = 40$ нм, $\lambda = 590$ нм.

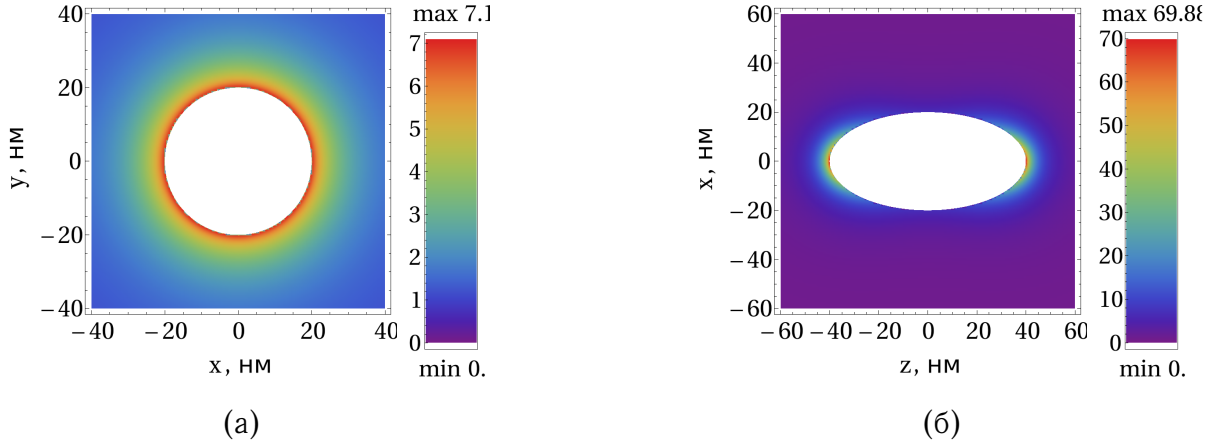


Рис. 9.5. Нормированная скорость излучательной релаксации γ/γ_0 атома с нормальной (ξ) ориентацией диполя вблизи серебряного сфероида в плоскости (а) xy , (б) xz , при $a = 20$ нм, $c = 40$ нм, $\lambda = 590$ нм.

для нормальной (ξ), η и φ ориентаций диполя в общем случае равна:

$$\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)_\xi = \frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2} \left[\eta^2 \left| 1 + G_{10} \frac{d}{d\xi} Q_1(\xi) \right|^2 + (1 - \eta^2) \left| \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 - 1}} + G_{11} \frac{d}{d\xi} Q_1^1(\xi) \right|^2 \right], \quad (9.39)$$

$$\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)_\eta = \frac{\eta^2(\xi^2 - 1) \left| 1 + G_{11} \frac{Q_1^1(\xi)}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \right|^2}{\xi^2 - \eta^2} + \frac{(1 - \eta^2)\xi^2 \left| 1 + G_{10} \frac{Q_1(\xi)}{\xi} \right|^2}{\xi^2 - \eta^2}, \quad (9.40)$$

$$\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)_\varphi = \left| 1 + G_{11} \frac{Q_1^1(\xi)}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \right|^2. \quad (9.41)$$

где

$$G_{10} = \frac{(\varepsilon - 1)\xi_0}{\xi_0 \frac{d}{d\xi_0} Q_1(\xi_0) - \varepsilon Q_1(\xi_0)}, \quad (9.42)$$

$$G_{11} = \frac{(\varepsilon - 1)\xi_0}{\sqrt{\xi_0^2 - 1} \frac{d}{d\xi_0} Q_1^1(\xi_0) - \varepsilon \xi_0 \frac{d}{d\xi_0} Q_1(\xi_0)}, \quad (9.43)$$

Q_1 и Q_1^1 определены в (9.21).

На рис. 9.5, 9.6, 9.7 приведены зависимости скорости излучательной релаксации от положения атома для ξ и η ориентаций дипольного момента атома. Как и в случае со сферой, скорость релаксации увеличивается при приближении к наносфероиду для нормальной ориентации дипольного момента, и уменьшается для тангенциальной ориентации. Наибольшее увеличение скорости излучательной релаксации происходит вблизи «острых» концов сфероида.

Одно из преимуществ наночастицы в форме сфероида над наночастицей в форме сферы заключается в том, что появляется дополнительная степень свободы. Можно изменять не только размер частицы, но также соотношение полуосей a/c , подбирая оптимальные

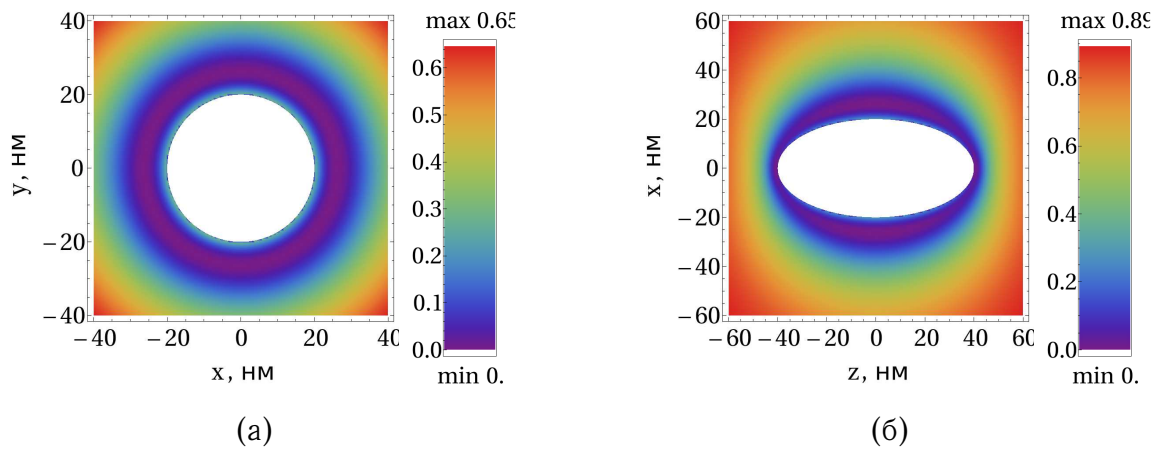


Рис. 9.6. Нормированная скорость излучательной релаксации γ/γ_0 атома с тангенциальной (η) ориентацией диполя вблизи серебряного сфероида в плоскости (а) xy , (б) xz , при $a = 20$ нм, $c = 40$ нм, $\lambda = 590$ нм.

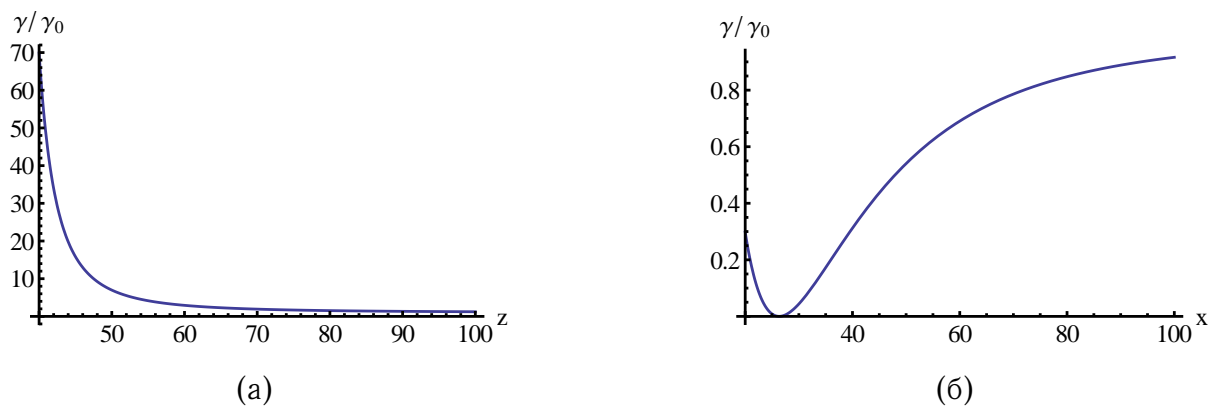


Рис. 9.7. Нормированная скорость излучательной релаксации γ/γ_0 атома вблизи серебряного сфероида. (а) Атом расположен на оси z , ξ -ориентация диполя. (б) Атом расположен на оси x , η -ориентация диполя. $a = 20$ нм, $c = 40$ нм, $\lambda = 590$ нм.

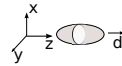
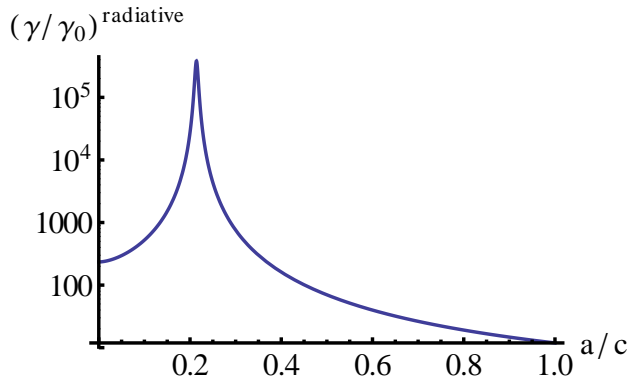


Рис. 9.8. Нормированная скорость излучательной релаксации γ/γ_0 атома с нормальной ориентацией диполя на полюсе серебряного сфероида в зависимости от соотношения полуосей сфероида a/c при $a = 20$ нм, $c = 40$ нм, $\lambda = 590$ нм.

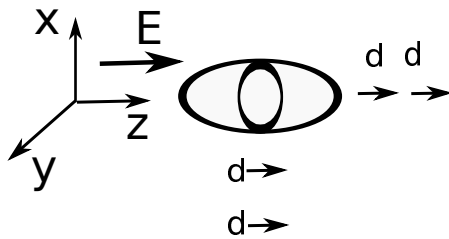


Рис. 9.9. Рассматриваемые положения атома относительно наносфероида.

значения. На рис. 9.8 представлена зависимость скорости релаксации атома, расположенного на поверхности наносфероида, с нормальной ориентацией дипольного момента. Эта зависимость имеет резонансный характер.

9.3 Спектр резонансной флуоресценции

В соответствии с результатами раздела 7 были рассчитаны спектры двух- и трехуровневого атомов вблизи наносфероида из серебра. При этом рассматривалось два случая (рис. 9.9). В первом случае атом расположен на оси z и имеет нормальную (ξ) ориентацию дипольного момента. Во втором случае атом расположен на оси x , тангенциальное (η) направление диполя. Т.е. в декартовой системе координат дипольный момент всегда направлен вдоль оси z . Внешнее поле с частотой ω однородно и направлено вдоль оси z .

На рис. 9.10, 9.11 построены спектры резонансной флуоресценции вблизи наносфероида в зависимости от положения атома, в двухуровневом и трехуровневом приближениях. Когда дипольный момент атома направлен нормально к поверхности, при приближении к поверхности сфероида спектр расплывается за счет увеличения скорости релаксации и частоты Раби. Если дипольный момент имеет тангенциальное направление, то при приближении к поверхности спектр сужается за счет уменьшения скорости релаксации и уменьшения частоты Раби.

Спектр резонансной флуоресценции можно изменять, меняя отношение полуосей сфероида c/a . На рис. 9.12 представлена зависимость спектра резонансной флуоресценции от большой полуоси сфероида, при фиксированной малой полуоси и постоянном рас-

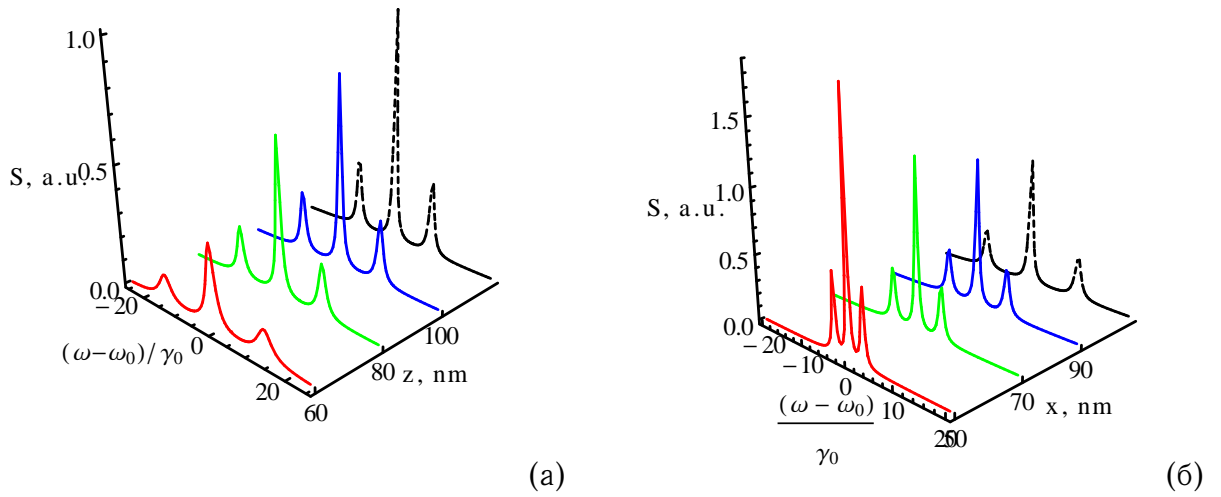
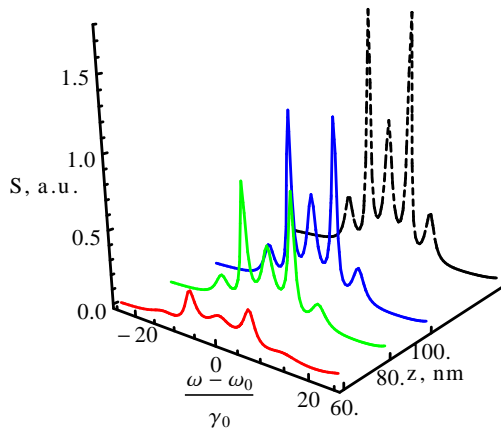
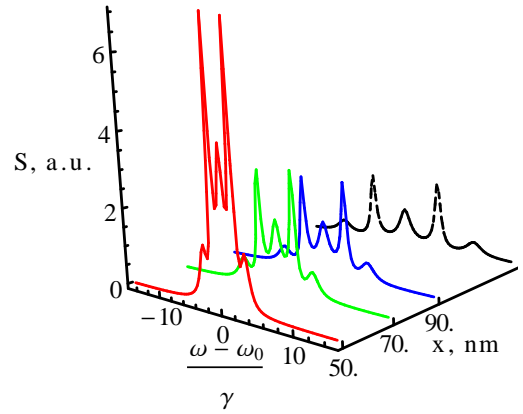


Рис. 9.10. Спектр резонансной флуоресценции двухуровневого атома в зависимости от координаты атома. (а) ξ -ориентация, атом на оси z , (б) η -ориентация, атом на оси x . Черной штриховой линией показан спектр резонансной флуоресценции в свободном пространстве. Падающее поле $(0, 0, E_z)$, полуоси сфероида $a = 20$ нм, $c = 40$ нм, $g_\Lambda^0 = 10\Gamma$, $\gamma = 20 \cdot 10^6$, $\lambda_L = 590$ нм.

стоянии от атома до поверхности, в обоих рассматриваемых случаях. При увеличении большой полуоси наносфероида спектр уширяется при нормальном направлении дипольного момента и сужается при тангенциальном направлении диполя.

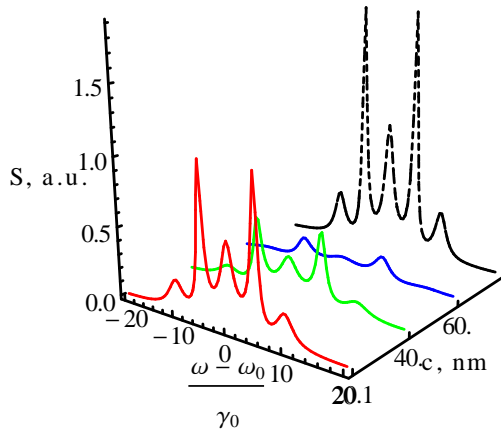


(a)

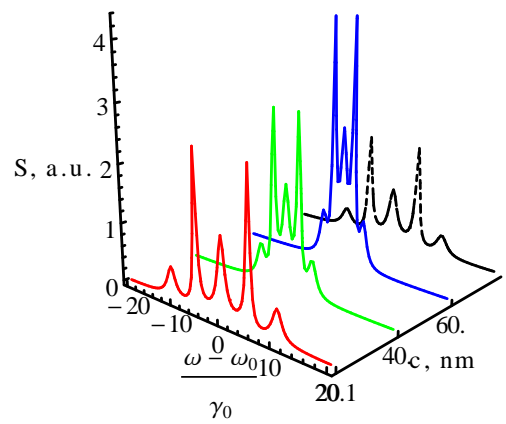


(б)

Рис. 9.11. Спектр резонансной флуоресценции трехуровневого атома в зависимости от координаты атома. (а) ξ -ориентация, атом на оси z , (б) η -ориентация, атом на оси x . Черной штриховой линией показан спектр резонансной флуоресценции в свободном пространстве. Падающее поле $(0, 0, E_z)$, полуоси сфероида $a = 20$ нм, $c = 40$ нм, $g_{\Lambda}^0 = 10\Gamma$, $\delta = 0$, $\gamma = \Gamma = 20 \cdot 10^6$, $\Gamma_{12} = 0.001\Gamma$, $\varphi = \pi/4$, $\lambda_L = 590$ нм, $\omega'_L = \omega_L + 40\gamma$.



(a)



(б)

Рис. 9.12. Спектр резонансной флуоресценции трехуровневого атома в зависимости от большой полуоси c . Расстояние от атома до поверхности наночастицы 30 нм. (а) ξ -ориентация, атом на оси z , (б) η -ориентация, атом на оси x . Черной штриховой линией показан спектр резонансной флуоресценции в свободном пространстве. Падающее поле $(0, 0, E_z)$, малая полуось сфероида $a = 20$ нм, $g_{\Lambda}^0 = 10\Gamma$, $\delta = 0$, $\gamma = \Gamma = 20 \cdot 10^6$, $\Gamma_{12} = 0.001\Gamma$, $\varphi = \pi/4$, $\lambda_L = 590$ нм, $\omega'_L = \omega_L + 40\gamma$.

10 Заключение

Результаты, содержащиеся в дипломной работе:

- Рассчитано распределение напряженности электрического поля вне и внутри наноантенн сферической и сфероидальной форм, помещенных во внешнее лазерное излучение с однородной амплитудой. Проведено сравнение двух методов расчета поля: метода точечного диполя и ε -метода. Для наносферы оба метода дают одинаковые результаты. Для наносфероида результаты расчетов двумя методами различаются, и для получения правильного распределения напряженности электрического поля следует пользоваться ε -методом.
- Рассчитано распределение скорости излучательной релаксации атома вблизи сферической и сфероидальной наноантенн при различных положениях атома и различных направлениях его дипольного момента.
- Рассчитаны спектры резонансной флуоресценции одиночного атома вблизи сферической и сфероидальной наноантенн в двухуровневом и трехуровневом приближениях при различных положениях атома относительно наноантенны. Построены зависимости спектров резонансной флуоресценции от положения атома вблизи наноантенны. Показано, что вблизи наноантенны спектр меняется: в случае тангенциальной ориентации диполя при приближении атома к поверхности наноантенны ширина спектральных линий и расстояние между ними уменьшаются, в случае радиальной ориентации диполя ширина спектральных линий и расстояние между ними увеличиваются.

Построены зависимости спектров резонансной флуоресценции от размеров наноантенны при фиксированном расстоянии от атома до поверхности наноантенны.

В случае сферической наночастицы при увеличении её радиуса происходит уширение спектральных линий и увеличение расстояния между спектральными линиями при нормальной ориентации дипольного момента атома относительно поверхности наносферы и сужение спектральных линий и уменьшение расстояния между ними в случае тангенциальной ориентации дипольного момента.

В случае наночастицы в форме вытянутого сфероида при увеличении его большой полуоси происходит уширение спектральных линий и увеличение расстояния между спектральными линиями при нормальной ориентации дипольного момента атома относительно поверхности наносферы и сужение спектральных линий и уменьшение расстояния между ними в случае тангенциальной ориентации дипольного момента.

- Показано, что при приближении атома к поверхности наноантенны происходит гашение флуоресценции вследствие омических потерь в металле.

А Расчет усиления флуоресценции при помощи диадной функции Грина

В настоящем приложении показан пример расчета усиления флуоресценции одиночной молекулы (атома) вблизи сферической наноантенны с использованием диадной функции Грина [23]. Нас интересует зависимость усиления и гашения флуоресценции молекулы от расстояния до сферы.

Все расчеты будем проводить в системе СИ. Рассмотрим молекулу, расположенную в точке \mathbf{r}_0 , как двухуровневую систему с дипольным моментом перехода \mathbf{p} и частотой перехода ω . Центр сферической частицы радиусом a находится в точке \mathbf{r}_p . На систему падает лазерное излучение, поляризованное вдоль оси z . Мощность сигнала флуоресценции пропорциональна γ_{em} — коэффициенту флуоресценции молекулы (fluorescence rate). Флуоресценция состоит из двух процессов — поглощения фотона на частоте ω_1 и дальнейшего испускания фотона на частоте ω_2 . Будем считать, что $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, в соответствии с [29] одночастотное приближение в данном случае применимо. Процессы поглощения и излучения будем считать независимыми. Для слабого возбуждения (при отсутствии насыщения) $\gamma_{em} = \gamma_{exc} \cdot q$, где γ_{exc} — коэффициент возбуждения (excitation rate), а q — квантовый выход. Если γ_r — излучательная часть коэффициента спонтанной релаксации, а γ — полная скорость спонтанной релаксации молекулы, то квантовый выход равен

$$q = \gamma_r / \gamma. \quad (\text{A.1})$$

Усиление флуоресценции вблизи наноантенны равно

$$\frac{\gamma_{em}}{\gamma_{em}^0} = \frac{\gamma_{exc}}{\gamma_{exc}^0} \frac{q}{q^0}, \quad (\text{A.2})$$

переменные с верхним индексом 0 соответствуют молекуле в свободном пространстве, без индекса 0 — молекуле вблизи наноантенны. Излучающую молекулу можно рассматривать как классический диполь [23, 50, 61]. Обозначим полную скорость распада возбужденной молекулы как

$$\gamma^0 = \gamma_r^0 + \gamma_{nr}^0, \quad (\text{A.3})$$

где γ_r^0 — излучательная скорость распада, γ_{nr}^0 — безызлучательная скорость распада в свободном пространстве. γ_{nr}^0 отвечает за собственные безызлучательные потери внутри молекулы и поэтому не зависит от расстояния между молекулой и антенной. Тогда собственный квантовый выход молекулы в свободном пространстве равен

$$q^0 = \frac{\gamma_r^0}{\gamma_r^0 + \gamma_{nr}^0}. \quad (\text{A.4})$$

Наличие антенны вносит в систему дополнительные потери (например, омические потери в антенне), поставим им в соответствие γ_{abs} . Скорость распада и квантовый выход в присутствии антенны принимают вид

$$\gamma = \gamma_r + \gamma_{nr} + \gamma_{abs}, \quad (\text{A.5})$$

$$q = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_{nr} + \gamma_{abs}}. \quad (\text{A.6})$$

Положив $\gamma_{nr} = \gamma_{nr}^0$ и учитывая выражение для q^0 (A.4), получим конечное выражение для q :

$$q = \frac{\gamma_r/\gamma_r^0}{\gamma_r/\gamma_r^0 + \gamma_{abs}/\gamma_r^0 + (1 - q^0)/q^0}. \quad (\text{A.7})$$

Теперь для расчета усиления флуоресценции по формулам (A.2) и (A.7) нужно вычислить $\gamma_{exc}/\gamma_{exc}^0$, γ_r/γ_r^0 и γ_{abs}/γ_r^0 .

Скорость переноса энергии от молекулы к частице γ_{abs} можно рассчитать, зная мощность P_{abs} , излучаемую молекулой и поглощаемую в частице [4], как

$$\frac{\gamma_{abs}}{\gamma_r^0} = \frac{P_{abs}}{P_0}, \quad (\text{A.8})$$

где $P_0 = \frac{\omega^4 |\mathbf{p}|^2}{12\pi\epsilon_0 c^3}$ — мощность, излучаемая классическим диполем, колеблющимся с частотой ω и дипольным моментом \mathbf{p} . Согласно [50, 49],

$$P_{abs} = \frac{1}{2} \int_V \text{Re}(\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}^*) d\mathbf{r}^3, \quad (\text{A.9})$$

где интегрирование ведется по объему наноантенны, \mathbf{j} — плотность токов, созданная полем молекулы в частице, \mathbf{E} — напряженность электрического поля. Плотность тока можно выразить как $\mathbf{j} = \omega\epsilon_0\epsilon''\mathbf{E}$, где ϵ'' — мнимая часть диэлектрической проницаемости вещества ϵ наноантенны. В итоге

$$P_{abs} = \frac{1}{2} \int_V \omega\epsilon_0 \text{Im}(\epsilon) \mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E} d\mathbf{r}^3. \quad (\text{A.10})$$

\mathbf{E} выразим через диадную функцию Грина системы [50]: $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = (k^2/\varepsilon_0)\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)\mathbf{p}$, где $k = \omega/c$. Теперь найдем диадную функцию Грина нашей системы. Считаем известной функцию Грина однородного пространства [50], которая определяет электрическую напряженность в точке \mathbf{r} , создаваемую осциллирующим диполем, находящимся в точке \mathbf{r}_0 :

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \left[\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \frac{1}{k^2} \nabla \otimes \nabla \right] G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0), \quad G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|}. \quad (\text{A.11})$$

В рассматриваемой системе поле в точке \mathbf{r} есть сумма полей молекулы \mathbf{E}_m и поля частицы \mathbf{E}_p . Для сферической частицы квазистатическая поляризуемость равна [50]

$$\overset{\leftrightarrow}{\alpha}(\omega) = 4\pi\varepsilon_0 a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}, \quad (\text{A.12})$$

где a — радиус сферы, $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$ — единичная диада. В дипольном приближении

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_m + \mathbf{E}_p &= \frac{k^2}{\varepsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)\mathbf{p} + \frac{k^2}{\varepsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p) \left[\overset{\leftrightarrow}{\alpha} \mathbf{E}_m(\mathbf{r}_p) \right] = \\ &= \frac{k^2}{\varepsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)\mathbf{p} + \frac{k^2}{\varepsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p) \left[\overset{\leftrightarrow}{\alpha} \frac{k^2}{\varepsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_0)\mathbf{p} \right] = \\ &= \frac{k^2}{\varepsilon_0} \left[\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) + \frac{k^2}{\varepsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p) \overset{\leftrightarrow}{\alpha} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_0) \right] \mathbf{p}. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

По определению функции Грина $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = (k^2/\varepsilon_0)\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)\mathbf{p}$. Значит, функция Грина равна

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) + \frac{k^2}{\varepsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p) \overset{\leftrightarrow}{\alpha} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_0). \quad (\text{A.14})$$

При маленьких расстояниях между молекулой и частицей, поверхность частицы можно считать плоской. В этом случае, интегрируя по полупространству (A.10), можно получить формулу [50]

$$\frac{\gamma_{\text{abs}}}{\gamma_{\text{r}}^0} = \frac{3}{16} \text{Im} \frac{\varepsilon(\omega_1) - 1}{\varepsilon(\omega_1) + 2} \cdot \frac{2}{k^2 z^3} \frac{(p_x^2 + p_y^2 + 2p_z^2)}{|\mathbf{p}|^2}, \quad (\text{A.15})$$

где z — расстояние между молекулой и поверхностью частицы, $\mathbf{p} = \{p_x, p_y, p_z\}$. Считая $p_x = p_y = 0$, получим

$$\frac{\gamma_{\text{abs}}}{\gamma_{\text{r}}^0} = \frac{3}{16} \text{Im} \frac{\varepsilon(\omega_1) - 1}{\varepsilon(\omega_1) + 2} \cdot \frac{2}{k^2 z^3}. \quad (\text{A.16})$$

Далее, учитывая, что γ_{r} пропорциональна мощности, излучаемой классическим диполем [4], а эта мощность пропорциональна $|\mathbf{p}|^2$, получим

$$\begin{aligned} \frac{\gamma_r}{\gamma_r^0} &= \frac{|\mathbf{p} + \mathbf{p}_{\text{induced}}|^2}{|\mathbf{p}|^2} = \frac{|\mathbf{p} + \overset{\leftrightarrow}{\alpha} \mathbf{E}_m(\mathbf{r}_p)|^2}{|\mathbf{p}|^2} = \\ &= \frac{|\mathbf{p} + \overset{\leftrightarrow}{\alpha} \frac{k^2}{\varepsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_0) \mathbf{p}|^2}{|\mathbf{p}|^2} = \left| \mathbf{n}_p + \frac{k^2}{\varepsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\alpha} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_0) \mathbf{n}_p \right|^2, \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

где \mathbf{n}_p — единичный вектор в направлении дипольного момента молекулы.

Учитывая, что $p_x = p_y = 0$ и выражение для $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$ (A.12), получим

$$\frac{\gamma_r}{\gamma_r^0} = \left| 1 + 2 \frac{a^3}{(a+z)^3} \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} \right|^2. \quad (\text{A.18})$$

Если \mathbf{E}_0 — поле падающего на систему лазерного излучения, а \mathbf{E}_s — поле, переизлучаемое частицей, то в случае слабого возбуждения и размеров частицы меньше длины волны $\gamma_{\text{exc}} \propto |\mathbf{p} \cdot [\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) + \mathbf{E}_s(\mathbf{r}_0)]|^2$, где ω_1 — частота падающего поля. Выражая \mathbf{E}_s при помощи функции Грина, получим

$$\frac{\gamma_{\text{exc}}}{\gamma_{\text{exc}}^0} = \frac{|\mathbf{p} \cdot [\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) + \mathbf{E}_s(\mathbf{r}_0)]|^2}{|\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0)|^2} = \frac{|\mathbf{p} \cdot [\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) + \frac{k^2}{\varepsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_p) \overset{\leftrightarrow}{\alpha} \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_p)]|^2}{|\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0)|^2}. \quad (\text{A.19})$$

Если размеры частицы много меньше длины волны, то $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_p) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0)$, тогда

$$\frac{\gamma_{\text{exc}}}{\gamma_{\text{exc}}^0} = \frac{|\mathbf{n}_p \cdot [\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \frac{k^2}{\varepsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_p) \overset{\leftrightarrow}{\alpha}] \mathbf{n}_{E_0}|^2}{|\mathbf{n}_p \cdot \mathbf{n}_{E_0}|^2}, \quad (\text{A.20})$$

где \mathbf{n}_{E_0} — единичный вектор в направлении \mathbf{E}_0 . Используя выражение для поляризуемости (A.12), получим

$$\frac{\gamma_{\text{exc}}}{\gamma_{\text{exc}}^0} = \left| 1 + 2 \frac{a^3}{(a+z)^3} \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} \right|^2. \quad (\text{A.21})$$

Таким образом, используя формулы (A.2), (A.7), (A.16), (A.18), (A.21), можно рассчитать усиление флуоресценции молекулы рядом с частицей.

Получены зависимости:

- Зависимость скоростей возбуждения $\gamma_{\text{exc}}/\gamma_{\text{exc}}^0$, затухания в частице $\gamma_{\text{abs}}/\gamma_r^0$, квантового выхода q и усиления флуоресценции $\gamma_{\text{em}}/\gamma_{\text{em}}^0$ от расстояния между молекулой и частицей при длине волны падающего излучения $\lambda = 590$ нм (рис. A.1);
- Зависимость усиления флуоресценции от размера наносферы a . Длина падающей волны $\lambda = 590$ нм, $q_0 = 1$ (рис. A.2).

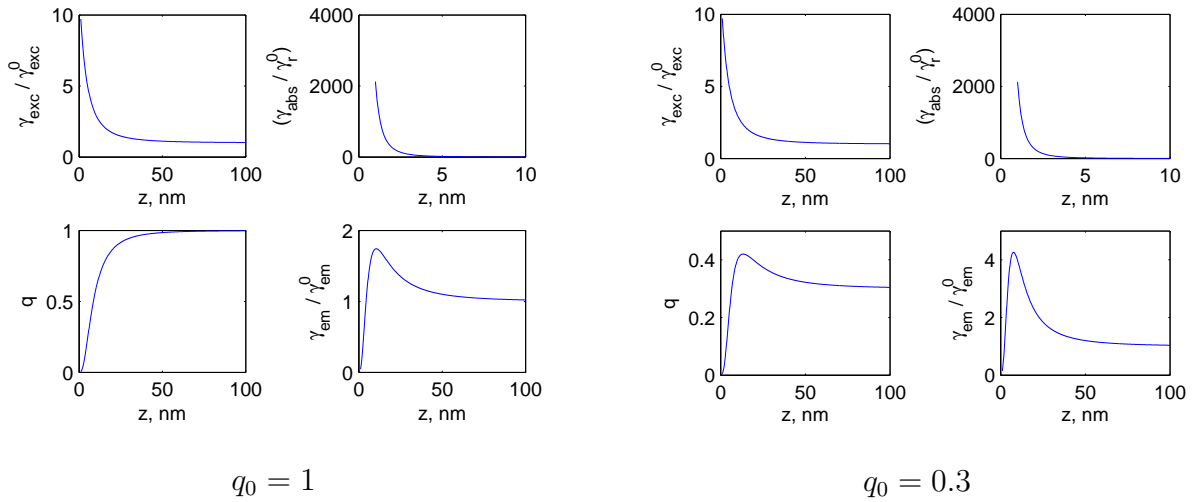


Рис. А.1. Зависимость скоростей возбуждения $\gamma_{\text{exc}}/\gamma_{\text{exc}}^0$, затухания в частице $\gamma_{\text{abs}}/\gamma_{\text{r}}^0$, квантового выхода q и усиления флуоресценции $\gamma_{\text{em}}/\gamma_{\text{em}}^0$ от расстояния между молекулой и серебряной наносферой радиуса 20 нм при длине волны падающего излучения $\lambda = 590$ нм.

- Зависимость усиления флуоресценции для золотой и серебряной сферических частиц в зависимости от длины волны падающего излучения (рис. А.3).

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- при помощи сферической наноантенны можно добиться усиления флуоресценции одиночной молекулы. При этом, при приближении молекулы на расстояния около 10 нм и меньше усиление флуоресценции переходит в её гашение и стремится к нулю непосредственно на поверхности наноантенны;
- при помощи сферической наноантенны можно улучшать квантовый выход молекул с первоначально низким квантовым выходом. Квантовый выход равный 1 можно только уменьшить (что естественно, т.к. он не может быть больше 1). Из-за гашения флуоресценции непосредственно вблизи поверхности наноантенны квантовый выход при приближении молекулы к поверхности стремится к нулю.

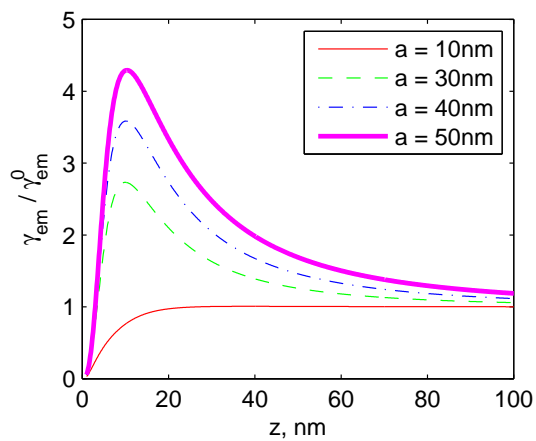


Рис. А.2. Зависимость усиления флуоресценции от размера серебряной наносферы a . Длина падающей волны $\lambda = 590$ нм, $q_0 = 1$

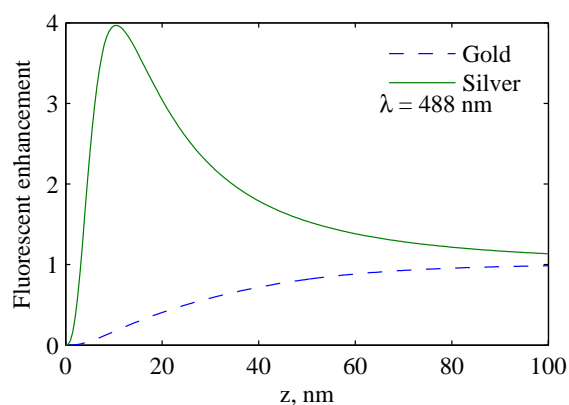
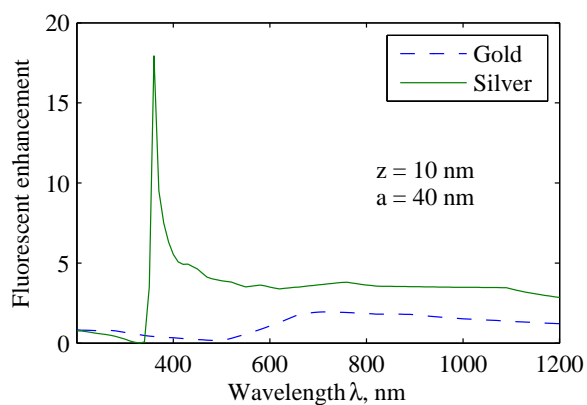


Рис. А.3. Усиление флуоресценции для золотой и серебряной сферических частиц в зависимости от (а) длины волны падающего излучения при $z = 10$ нм, (б) от расстояния между частицей и молекулой z при $\lambda = 488$ нм.

Список литературы

- [1] Лукас Новотный и Берт Хехт. *Основы нанооптики*. Ред. В.В. Самарцев. Физматлит, 2009.
- [2] В.В. Климов. *Наноплазмоника*. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2009.
- [3] Mark L. Brongersma. “Engineering optical nanoantennas”. В: *Nature Photon.* 2 (2008), стр. 270–272.
- [4] Palash Bharadwaj, Bradley Deutsch, и Lukas Novotny. “Optical Antennas”. В: *Adv. Opt. Photon.* 1.3 (2009), стр. 438–483. URL: <http://aop.osa.org/abstract.cfm?URI=aop-1-3-438>.
- [5] Lukas Novotny и Niek van Hulst. “Antennas for light”. В: *Nat Photon* 5.2 (Feb. 2011), стр. 83–90. ISSN: 1749-4885. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2010.237>.
- [6] Anika Kinkhabwala et al. “Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna”. В: *Nature Photon.* 3 (2009), стр. 654–657.
- [7] Ying Gu et al. “Resonance fluorescence of single molecules assisted by a plasmonic structure”. В: *Phys. Rev. B* 81.19 (May 2010), стр. 193103.
- [8] Wenshan Cai и Vladimir Shalaev. *Optical Metamaterials. Fundamentals and Applications*. Springer, 2010.
- [9] Nikolay I. Zheludev. “The Road Ahead for Metamaterials”. В: *Science* 328.5978 (2010), стр. 582–583. URL: <http://www.sciencemag.org/content/328/5978/582.short>.
- [10] N. I. Zheludev. “A Roadmap for Metamaterials”. В: *Optics & Photonics News* 22 (2011), стр. 30–35.
- [11] Ю.Е. Терехов, А.В. Журавлёв, и Г.В. Белокопытов. “Матрица поляризуемости П-образных металлических нанорезонаторов”. 2011.
- [12] V. A. Fedotov et al. “Sharp Trapped-Mode Resonances in Planar Metamaterials with a Broken Structural Symmetry”. В: *Phys. Rev. Lett.* 99.14 (Oct. 2007), стр. 147401.
- [13] А.К. Sarychev и V. M. Shalaev. *Electrodynamics of Metamaterials*. World Scientific, 2007.
- [14] Martin Wegener и Stefan Linden. “Shaping optical space with metamaterials”. В: *Physics Today* October (Oct. 2010), стр. 32–36. URL: www.physicstoday.org.
- [15] В. Г. Веселаго. “Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями ϵ и μ ”. В: *Успехи физических наук* 92.7 (1967), стр. 517. URL: <http://ufn.ru/ru/articles/1967/7/d/>.
- [16] Shuang Zhang et al. “Plasmon-Induced Transparency in Metamaterials”. В: *Phys. Rev. Lett.* 101.4 (July 2008), стр. 047401.
- [17] C. L. Garrido Alzar, M. A. G. Martinez, и P. Nussenzveig. “Classical analog of electromagnetically induced transparency”. В: *American Journal of Physics* 70.1 (2002), стр. 37–41. URL: <http://link.aip.org/link/?AJP/70/37/1>.
- [18] N. Papasimakis et al. “Metamaterial Analog of Electromagnetically Induced Transparency”. В: *Phys. Rev. Lett.* 101.25 (Dec. 2008), стр. 253903.

- [19] P. Tassin et al. “Low-Loss Metamaterials Based on Classical Electromagnetically Induced Transparency”. В: *Phys. Rev. Lett.* 102.5 (Feb. 2009), стр. 053901.
- [20] J. B. Pendry. “Negative Refraction Makes a Perfect Lens”. В: *Phys. Rev. Lett.* 85 (18 Oct. 2000), стр. 3966–3969. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.3966>.
- [21] Lukas Novotny. “Effective Wavelength Scaling for Optical Antennas”. В: *Phys. Rev. Lett.* 98.26 (June 2007), стр. 266802.
- [22] Maxim Sukharev и Tamar Seideman. “Optical Properties of Metal Tips for Tip-Enhanced Spectroscopies”. В: *J. Phys. Chem. A* 113 (2009), стр. 7508–7513.
- [23] Palash Bharadwaj и Lukas Novotny. “Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement”. В: *Opt. Express* 15.21 (2007), стр. 14266–14274. URL: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-15-21-14266>.
- [24] R. Carminati et al. “Radiative and non-radiative decay of a single molecule close to a metallic nanoparticle”. В: *Optics Communications* 261.2 (2006), стр. 368 –375. ISSN: 0030-4018. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVF-4HWXJYH-6/2/cca56b2e57299a31f0f57c5740d3e545>.
- [25] J. N. Farahani et al. “Single Quantum Dot Coupled to a Scanning Optical Antenna: A Tunable Superemitter”. В: *Phys. Rev. Lett.* 95.1 (June 2005), стр. 017402.
- [26] Heinrich G. Frey et al. “High-Resolution Imaging of Single Fluorescent Molecules with the Optical Near-Field of a Metal Tip”. В: *Phys. Rev. Lett.* 93.20 (Nov. 2004), стр. 200801.
- [27] Sergei Kühn et al. “Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna”. В: *Phys. Rev. Lett.* 97.1 (July 2006), стр. 017402.
- [28] V V Klimov, M Ducloy, и V S Letokhov. “Spontaneous emission of an atom in the presence of nanobodies”. В: *Quantum Electronics* 31.7 (2001), стр. 569. URL: <http://stacks.iop.org/1063-7818/31/i=7/a=R03>.
- [29] Pascal Anger, Palash Bharadwaj, и Lukas Novotny. “Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence”. В: *Phys. Rev. Lett.* 96.11 (2006), стр. 113002.
- [30] Palash Bharadwaj, Pascal Anger, и Lukas Novotny. “Nanoplasmonic enhancement of single-molecule fluorescence”. В: *Nanotechnology* 18.4 (2007), стр. 044017. URL: <http://stacks.iop.org/0957-4484/18/i=4/a=044017>.
- [31] В. В. Климов. “Спонтанное излучение атомного осциллятора, расположенного вблизи идеально проводящей конической поверхности”. В: *Письма в ЖЭТФ* 68 (1998), стр. 610–613.
- [32] V. V Klimov и Y. A. Perventsev. “Variation of the emission characteristics of an atom located near an ideally conducting conical surface”. В: *Quantum Electronics* 29.10 (1999), стр. 847. URL: <http://stacks.iop.org/1063-7818/29/i=10/a=A03>.
- [33] V.V. Klimov, M. Ducloy, и V.S. Letokhov. “Spontaneous emission of an atom placed near a prolate nanospheroid”. В: *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* 20 (1 2002). 10.1140/epjd/e2002-00107-2, стр. 133–148. ISSN: 1434-6060. URL: <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2002-00107-2>.

- [34] V V Klimov и D V Guzatov. “Optical properties of an atom in the presence of a two-nanosphere cluster”. В: *Quantum Electronics* 37.3 (2007), стр. 209. URL: <http://stacks.iop.org/1063-7818/37/i=3/a=A02>.
- [35] D V Guzatov и V V Klimov. “Properties of spontaneous radiation of an atom located near a cluster of two spherical nanoparticles”. В: *Quantum Electronics* 35.10 (2005), стр. 891. URL: <http://stacks.iop.org/1063-7818/35/i=10/a=A02>.
- [36] D.V. Guzatov и V.V. Klimov. “Optical properties of a two-nanospheroid cluster: analytical approach”. В: *arXiv* (2010). URL: <http://arxiv.org/abs/1010.5760v1>.
- [37] P. Melchior et al. “Optical near-field interference in the excitation of a bowtie nanoantenna”. В: *Phys. Rev. B* 83.23 (June 2011), стр. 235407.
- [38] Arvind Sundaramurthy et al. “Field enhancement and gap-dependent resonance in a system of two opposing tip-to-tip Au nanotriangles”. В: *Phys. Rev. B* 72.16 (Oct. 2005), стр. 165409.
- [39] N. I. Zheludev et al. “Lasing spaser”. В: *Nat Photon* 2.6 (June 2008), стр. 351–354. ISSN: 1749-4885. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2008.82>.
- [40] I. E. Protsenko et al. “Dipole nanolaser”. В: *Phys. Rev. A* 71 (6 June 2005), стр. 063812. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.71.063812>.
- [41] D V Guzatov. “Frequency shift of radiation of an atom near a cluster of two perfectly conducting spherical nanoparticles”. В: *Quantum Electronics* 35.10 (2005), стр. 901. URL: <http://stacks.iop.org/1063-7818/35/i=10/a=A03>.
- [42] D.V. Guzatov и V.V. Klimov. “Optical properties of a plasmonic nano-antenna: Analytical approach”. 2011.
- [43] G. Sun и J. B. Khurgin. “Theory of optical emission enhancement by coupled metal nanoparticles: An analytical approach”. В: *Applied Physics Letters* 98.11, 113116 (2011), стр. 113116. URL: <http://link.aip.org/link/?APL/98/113116/1>.
- [44] M. Ringler et al. “Shaping Emission Spectra of Fluorescent Molecules with Single Plasmonic Nanoresonators”. В: *Phys. Rev. Lett.* 100.20 (May 2008), стр. 203002.
- [45] V. I. Balykin. “Parallel fabrication of nanostructures via atom projection”. В: *Physics-Uspexhi* 50.7 (2007), стр. 744–749. URL: <http://ufn.ru/en/articles/2007/7/g/>.
- [46] E. M. Purcell. “Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies”. В: *Phys. Rev.* 69.11-12 (June 1946). E.M.Purcell, *Phys.Rev.*69, 681 (1946) *Phys. Rev. Proceedings of the American Physical Society*, 69, 674 (1946), стр. 681.
- [47] P. B. Johnson и R. W. Christy. “Optical Constants of the Noble Metals”. В: *Phys. Rev. B* 6 (1972), стр. 4370–4379.
- [48] Н.Н. Войтович, Б.З. Каценеленбаум, и А.Н. Сивов. *Обобщенный метод собственных колебаний в теории дифракции*. Москва: Наука, 1977.
- [49] J.D. Jackson. *Classical electrodynamics*. John Wiley & Sons, 1999.
- [50] Lukas Novotny и Bert Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [51] Stephen M Barnett et al. “Decay of excited atoms in absorbing dielectrics”. В: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 29.16 (1996), стр. 3763. URL: <http://stacks.iop.org/0953-4075/29/i=16/a=019>.

- [52] Vladimir P Bykov. “Spontaneous emission from a medium with a band spectrum”. В: *Soviet Journal of Quantum Electronics* 4.7 (1975), стр. 861. URL: <http://stacks.iop.org/0049-1748/4/i=7/a=A10>.
- [53] М.О. Скалли и М.С. Зубайри. *Квантовая оптика*. Ред. В.В. Самарцев. Quantum Optics, Scully, М.О. and Zubairy, М.С. Москва, Физматлит, 2003.
- [54] В. R. Mollow. “Power Spectrum of Light Scattered by Two-Level Systems”. В: *Phys. Rev.* 188.5 (Dec. 1969), стр. 1969–1975.
- [55] I. V. Bargatin и В. А. Grishanin. “Fluorescence and Absorption Spectra of the L-System in the Case of Raman Resonance”. В: *Optics and Spectroscopy* 87 (1999), стр. 367–375.
- [56] А.Г. Свешников, А.Н. Боголюбов, и В.В Кравцов. *Лекции по математической физике*. Издательство Московского университета, 1993.
- [57] В. Смайт. *Электростатика и электродинамика*. М.: ИЛ, 1954.
- [58] Г. Корн и Т. Корн. *Справочник по математике*. М.: Наука, 1974.
- [59] Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред*. Ред. Л.П. Питаевский. Москва: Физматлит, 2005.
- [60] Milton Abramowitz и Irene Stegun, eds. *Handbook of Mathematical Functions*. National Bureau of Standards, 1964.
- [61] Yong Xu, Reginald K. Lee, и Amnon Yariv. “Finite-difference time-domain analysis of spontaneous emission in a microdisk cavity”. В: *Phys. Rev. A* 61.3 (Feb. 2000), стр. 033808.