

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФИЗИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**



*имени
П.Н.Лебедева*

Ф И А Н

ПРЕПРИНТ

3

В.С. ЗУЕВ

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПОЛЯРИТОНЫ
И ПЛАЗМОНЫ: СПОНТАННОЕ
ИЗЛУЧЕНИЕ АТОМА ВБЛИЗИ
ТЕЛА МАЛОГО РАЗМЕРА**

МОСКВА 2006

УДК 535.32/58+535.2; 535.375

**Поверхностные поляритоны и плазмоны:
спонтанное излучение атома вблизи тела малого размера**

В.С.Зуев.

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 53
zuev@sci.lebedev.ru

В работе дается интерпретация опытам, в которых наблюдалась увеличенная на 14 и более порядков вероятность спонтанного комбинационного рассеяния у молекулы, находящейся на поверхности наночастицы из серебра. Молекула находится в поле поверхностного плазмона, благодаря чему локальное поле и плотность состояний поля оказываются увеличенными в такой степени, что дают возрастание на 12-13 порядков. Дополнительное возрастание на 1-2 порядка объясняется эффектом антенны у пары наночастиц, одна из которых предельно мала, а другая достаточно велика, чтобы служить эффективной приемно-излучающей антенной.

1. Введение: неоднородные пространства и спонтанное излучение атомов

В последние 20 лет внимание исследователей и практиков было привлечено к возможности подавления спонтанного излучения атомов (молекул) в неоднородном пространстве, в котором отсутствуют моды электромагнитного поля на частоте атомного перехода. Такие среды получили название фотонных кристаллов. Для англоязычного читателя осталась, по-видимому, неизвестной книга [1], вышедшая в свет в 1986 году, где обсуждались запрещенные фотонные зоны в периодически неоднородных средах и подавление спонтанного излучения в них. В вопросе о фотонных кристаллах принято среди первых цитировать работы [2,3], опубликованные в 1987 году. Для полноты картины укажем также работу [4], которая является вводным курсом к проблеме фотонных кристаллов.

Но представляет также интерес не подавление, а, напротив, увеличение вероятности радиационного перехода в атоме. Такая возможность возникает у атомов вблизи тел наноразмера. Этот интерес является не только академическим, но и практическим. Несомненно, что способность атома спонтанно испускать оптические импульсы длительностью не 10^{-8} с, а во много раз более короткие может найти полезные практические применения.

Побуждающим мотивом для исследований по увеличению вероятности радиационных оптических переходов являются многочисленные экспериментальные работы последних лет, наиболее интересными среди них являются работы [5,6]. В работах [5,6] сообщается, что по измерениям в некоторых случаях вероятность спонтанного комбинационного рассеяния на одиночной молекуле, прикрепленной к одиночной металлической частице наноразмеров, оказывается увеличенной на 14 и более порядков. Ниже мы приведем наши аргументы в пользу того, что такое возрастание вероятности действительно возможно вопреки известным нам (из личных писем) высказываниям, хотя и не опубликованным, якобы об ошибочности результатов работ [5,6]. По нашему мнению, результаты работ [5,6] вполне надежны и потому требуют адекватной интерпретации.

Когда обсуждают вопрос об увеличении вероятности спонтанных переходов, то первой цитируют работу 1946 года знаменитого Перселла [7]. Он указывал на возможность значительного увеличения величины ρ_E , величины, пропорциональной числу радиационных осцилляторов поля, при изменении структуры пространства. Величина ρ_E входит множителем в выражение для вероятности радиационного перехода. Надо также допускать возможное изменение энергии взаимодействия момента с полем. Перселл показал, что ничтожно малая вероятность излучательного перехода для ядерного магнитного момента, время перехода $5 \cdot 10^{21}$ с, может быть увеличена на 20 порядков, если магнитный момент поместить в среду в виде резонансной электрической цепи. Кстати нужно сказать, что работу [7] сейчас нельзя найти ни с помощью Google, ни иным способом. American Physical Society так организовало свой сайт publish.aps.org, что эта работа теперь скрывается в общем разделе Proceedings of the American Physical Society объемом более 7 Mb. Она доступна только тому, кто наверняка знает о ее существовании, и кто знает ее расположение. По ссылке ее найти нельзя.

2. Собственные электромагнитные волны неоднородных пространств

Мы рассмотрим вопрос о неоднородных пространствах, о пространствах, содержащих материальные тела. Нас будут интересовать поверхностные волны, так называемые поляритоны и поляритон-плазмоны, которые возникают на поверхности тел с $\varepsilon < 0$. Таким свойством обладает сапфир на длине волны около 12 мкм [8,9] и хорошо отражающие свет металлы на оптических частотах, см., например, [10]. Поляритоны и поляритон-плазмоны являются собственными волнами волнового уравнения. Поляритоны и поляритон-плазмоны принято считать составными волнами в том смысле, что они представляют собой коллективные движения электромагнитной энергии и элементарных возбуждений среды, фононов – в сапфире и электронов проводимости – в металлах. Такое представление о волнах возникает при микроскопическом рассмотрении процессов в среде. При введении ε , макроскопической характеристики среды, поляритоны и плазмоны выступают как собственные электромагнитные волны неоднородного пространства.

Поверхностные волны распространяются вдоль границы раздела двух сред. Их амплитуды экспоненциально убывают при удалении от границы раздела. Мы намеренно не употребляем слово «затухают», так как их экспоненциальное убывание не связано с поглощением и существует при полном отсутствии поглощения.

а. Поверхностные волны на плоских границах раздела

Начнем с рассмотрения плазмона на одиночной плоской границе раздела сред с $\varepsilon_1 \geq 1$ и $\varepsilon_2 < 0$, $|\varepsilon_2| > \varepsilon_1$ [10]. На такой границе раздела (оси x и y лежат в плоскости границы раздела, ось z – перпендикулярна к этой границе и направлена в сторону среды с ε_2 , $z = 0$ – на границе раздела) может распространяться волна $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\kappa_z z} e^{i(k_x x + k_y y)}$ с волновым числом $k_{pl} > \omega/c$, равным

$$k_{pl} = \frac{\omega}{c} \sqrt{k_x^2 + k_y^2} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \quad (1)$$

Поле этой волны экспоненциально убывает по z при удалении от границы раздела с декрементами $\kappa_z = (\omega/c)(\varepsilon_1^2 / |\varepsilon_1 + \varepsilon_2|)^{1/2}$ и $\kappa_z = -(\omega/c)(\varepsilon_2^2 / |\varepsilon_1 + \varepsilon_2|)^{1/2}$.

На избранной частоте на поверхности раздела могут существовать не только волны с волновым числом k_{pl} , но волны с произвольным волновым числом $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$. Однако чем больше разница между k и k_{pl} , тем меньше амплитуда поверхностной волны. При k , приближающемся к k_{pl} амплитуда поверхностной волны сильно растет. При учете потерь амплитуда оказывается конечной.

Рассмотрим пространство с тремя слоями вещества, см. рис. 1. Слои 1 и 3 будем считать веществами с $\varepsilon_1, \mu_1 \geq 1$ и $\varepsilon_3, \mu_3 \geq 1$, слой 2 – хорошо отражающий металл $\varepsilon_2 < 0$, $\mu_2 \geq 1$. Все рассматриваемые ниже волны имеют вид

$$\begin{aligned} H_{iy}(\vec{r}, t) &= H_{iy} e^{ik_{iz} z} e^{i(k_{ix} x - i\omega t)}, \\ E_{ix}(\vec{r}, t) &= (ck_{iz} / \omega \varepsilon_j) H_{iy} e^{ik_{iz} z} e^{i(k_{ix} x - i\omega t)}, \quad E_{iz}(\vec{r}, t) = -(ck_{ix} / \omega \varepsilon_j) H_{iy} e^{ik_{iz} z} e^{i(k_{ix} x - i\omega t)}. \end{aligned} \quad (2)$$

В области 1 имеется заданная неоднородная (по-английски - исчезающая) плоская волна, такая, как, например, за гипотенузной поверхностью призмы в опыте с полным внутренним отражением. Она описывается формулами (2) с индексами $i = 0$, $j = 1$. Кроме падающей волны в слое 1 имеется отраженная волна. Она описывается формулами (2) с индексами $i = 1$, $j = 1$. Мы будем предполагать, что отраженная волна не оказывает влияния на источник падающей волны, так как она экспоненциально убывает в сторону к источнику (в сторону отрицательных z), и ее повторными отражениями можно пренебречь. В слое 2, который пока считаем бесконечно протяженным, имеется проникающая в слой металла волна, которая описывается формулами (2) с индексами $i = 2$, $j = 2$. Применяем граничные условия и в результате получаем ($e_2 = -\varepsilon_2$):

$$k_{0x} = k_{1x} = k_{2x}, \quad (3)$$

$$H_{1y}(\vec{r}, t) = \frac{1 + (\kappa_{2z}\varepsilon_1 / \kappa_{0z}e_2)}{1 - (\kappa_{2z}\varepsilon_1 / \kappa_{0z}e_2)} H_{0y} e^{\kappa_{0z}(z-d_1)} e^{i(k_{0x}x - \omega t)}, \quad (4)$$

$$H_{2y}(\vec{r}, t) = \frac{2}{1 - (\kappa_{2z}\varepsilon_1 / \kappa_{0z}e_2)} H_{0y} e^{-\kappa_{2z}(z-d_1)} e^{i(k_{0x}x - \omega t)}. \quad (5)$$

При $\kappa_{2z}\varepsilon_1 / \kappa_{0z}e_2 = 1$ амплитуды отраженной и проникшей волн становятся бесконечно большими. Эта бесконечность исчезает при учете потерь в среде 2. Наблюдается явление резонанса. Если вычислить резонансное k_{0x} с учетом последнего равенства $\kappa_{2z}\varepsilon_1 / \kappa_{0z}e_2 = 1$, то получим

$$k_{0x}^2 = (\omega/c)^2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \frac{\varepsilon_1 \mu_2 - \varepsilon_2 \mu_1}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}. \quad (6)$$

При $\mu_1 = \mu_2 = 1$ мы получим формулу $k_{0x}^{pl} = (\omega/c) \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}$ для волнового числа поверхностного плазмона, см. выше. Таким образом, формулы (4) и (5) демонстрируют наличие поверхностно-плазмонного резонанса.

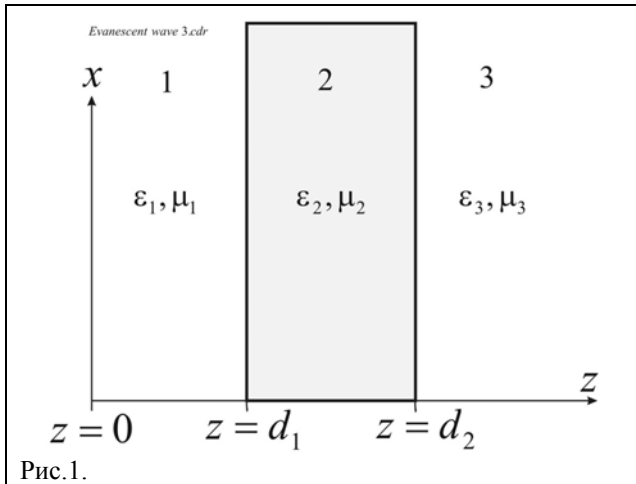


Рис.1.

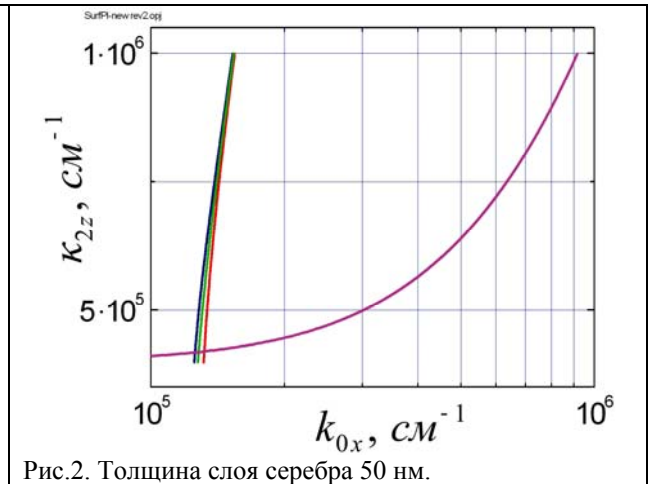


Рис.2. Толщина слоя серебра 50 нм.

Теперь рассмотрим исчезающую волну в пространстве с плоским слоем металла ограниченной протяженности по z . По-прежнему будем иметь в виду хорошо отражающий металл $\varepsilon_2 < 0$, $\mu_2 \geq 1$. Структура пространства и обозначения таковы, как на рис.1. В данном случае нужно рассматривать волны вида (2): падающую волну с индексом 0, отраженную границей при $z = d_1$ волну с индексом 1, проникающую в слой металла волну с индексом 2, отраженную на границе $z = d_2$ волну с индексом r и проникающую в пространство 3 волну с индексом 3. Есть основания считать, что

$$k_{0z} = i\kappa_{0z}, \quad k_{1z} = -i\kappa_{0z}, \quad k_{2z} = i\kappa_{2z}, \quad k_{rz} = -i\kappa_{2z}, \quad k_{3z} = i\kappa_{0z}. \quad (7)$$

При этом мы предположили, что $\varepsilon_3 = \varepsilon_1$. Будем применять граничные условия на границах сред и в результате получим уравнения:

$$\begin{aligned} -H_{1y} e^{\kappa_{0z}d_1} + H_{2y} e^{-\kappa_{2z}d_1} + 0 \cdot H_{3y} + H_{ry} e^{\kappa_{2z}d_1} &= H_{0y} e^{-\kappa_{0z}d_1}, \\ H_{1y} e^{\kappa_{0z}d_1} - \frac{\kappa_{2z}\varepsilon_1}{\kappa_{0z}e_2} H_{2y} e^{-\kappa_{2z}d_1} + 0 \cdot H_{3y} + \frac{\kappa_{2z}\varepsilon_1}{\kappa_{0z}e_2} H_{ry} e^{\kappa_{2z}d_1} &= H_{0y} e^{-\kappa_{0z}d_1}, \\ 0 \cdot H_{1y} + H_{2y} e^{-\kappa_{2z}d_2} - H_{3y} e^{-\kappa_{0z}d_2} + H_{ry} e^{\kappa_{2z}d_2} &= 0, \\ 0 \cdot H_{1y} - \frac{\kappa_{2z}\varepsilon_1}{\kappa_{0z}e_2} H_{2y} e^{-\kappa_{2z}d_2} - H_{3y} e^{-\kappa_{0z}d_2} + \frac{\kappa_{2z}\varepsilon_1}{\kappa_{0z}e_2} H_{ry} e^{\kappa_{2z}d_2} &= 0. \end{aligned}$$

Вычисления дают следующий результат:

$$\begin{aligned}
H_{1y} &= -H_{0y} \frac{(K-1)(K+1)(1-e1/e2)}{(K-1)^2 - (K+1)^2(e1/e2)}, \quad H_{2y} = -2H_{0y} \frac{(K-1)}{(K-1)^2 - (K+1)^2(e1/e2)}, \\
H_{3y} &= -4H_{0y} \frac{Ke1}{(K-1)^2 - (K+1)^2(e1/e2)}, \quad H_{ry} = -2H_{0y} \frac{(K+1)(e1/e2)}{(K-1)^2 - (K+1)^2(e1/e2)}, \\
e1 &= e^{-(\kappa_{2z}-\kappa_{0z})d_2}, \quad e2 = e^{(\kappa_{2z}+\kappa_{0z})d_2}, \quad K = (\kappa_{2z}\varepsilon_1 / \kappa_{0z}e_2).
\end{aligned} \tag{8}$$

Знаменатели в формулах (8) обращаются в нуль при двух значениях K :

$$K = \frac{1 + e^{-\kappa_{2z}d_2}}{1 - e^{-\kappa_{2z}d_2}}, \quad \frac{1 - e^{-\kappa_{2z}d_2}}{1 + e^{-\kappa_{2z}d_2}}. \tag{9}$$

Расщепление резонанса в пленке связано с существованием симметричной и антисимметричной мод. При большой толщине слоя, когда $e^{-\kappa_{2z}d_2} \ll 1$, расщепление мало, и резонансное значение K приблизительно равно 1, а при малой толщине металлического слоя $1 + e^{-\kappa_{2z}d_2} \gg 1 - e^{-\kappa_{2z}d_2}$, и расщепление резонанса становится большим. Эффект расщепления поверхностно-плазмонного резонанса в слое металла ограниченной толщины подробно обсуждался в [11].

Поле в пространстве со слоем металла, на который воздействует исчезающая волна, содержит одновременно 5 исчезающих волн. Это – воздействующая волна H_{0y} , отраженная от 1-й границы волна H_{1y} , проникшая в слой металла волна H_{2y} , отраженная 2-й границей волна H_{ry} и проникшая за слой металла волна H_{3y} . Для определенности мы выбрали для обсуждения поперечно-магнитные волны H_{iy} , то есть TM -волну. Амплитуды волн H_{1y} , H_{2y} , H_{ry} и H_{3y} значительно превышают H_{0y} . В условиях поверхностно-плазмонного резонанса эти амплитуды обращаются в бесконечность (в отсутствие потерь), тогда как H_{0y} остается конечной. Граничное условие равенства тангенциальных компонент полей на 1-й границе выполняется благодаря приближенному равенству H_{1y} и H_{2y} на этой границе. На 2-й границе эффект повторяется: волна H_{2y} , будучи малой у 2-й границы, порождает приблизительно равные и большие по амплитуде волны H_{ry} и H_{3y} . Волны H_{1y} , H_{2y} и H_{ry} , H_{3y} попарно образуют поверхностные волны на 1-й и 2-й границах металла, соответственно.

Наличие волн увеличенной амплитуды в слое металла не противоречит закону сохранения энергии. Дело в том, что рассмотренная выше задача не является задачей на распространение электромагнитного излучения, а является задачей на отыскание собственных волн $\vec{H}_n(\vec{r})$ волнового уравнения без времени

$\Delta \vec{H}(\vec{r}) + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon \mu \vec{H}(\vec{r}) = 0$ в неоднородном пространстве, то есть с соответствующими граничными

условиями. Задача на распространение – это поиск решения уравнения $\Delta \vec{H}(\vec{r}, t) - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{H}(\vec{r}, t) = 0$ в

виде $\vec{H} = \sum_n [a_n(t)\vec{H}_n + a_n^*(t)\vec{H}_n^*]$, где $\vec{H}_n(\vec{r})$ - решения волнового уравнения без времени.

Исходя из равенств (9) и учитывая, что $\kappa_{2z} = \sqrt{k_{0x}^2 - (\omega/c)^2 \varepsilon_2 \mu_2}$ можно построить две кривые $k_{0x} = \varphi_1(\kappa_{2z})$ и $k_{0x} = \varphi_2(\kappa_{2z})$:

$$\begin{aligned}
k_{0x} = \varphi_1(\kappa_{2z}) &= \sqrt{\left(\frac{\kappa_{2z}\varepsilon_1}{e_2} \frac{1 + e^{-\kappa_{2z}d_2}}{1 - e^{-\kappa_{2z}d_2}}\right)^2 + (\omega/c)^2 \varepsilon_1 \mu_1}, \\
k_{0x} = \varphi_2(\kappa_{2z}) &= \sqrt{\left(\frac{\kappa_{2z}\varepsilon_1}{e_2} \frac{1 - e^{-\kappa_{2z}d_2}}{1 + e^{-\kappa_{2z}d_2}}\right)^2 + (\omega/c)^2 \varepsilon_1 \mu_1}.
\end{aligned} \tag{10}$$

При $\kappa_{2z}d_2 \gg 1$ обе кривые совпадают, имея вид

$$k_{0x} = \sqrt{(\kappa_{2z}\epsilon_1/\epsilon_2)^2 + (\omega/c)^2 \epsilon_1\mu_1}. \quad (11)$$

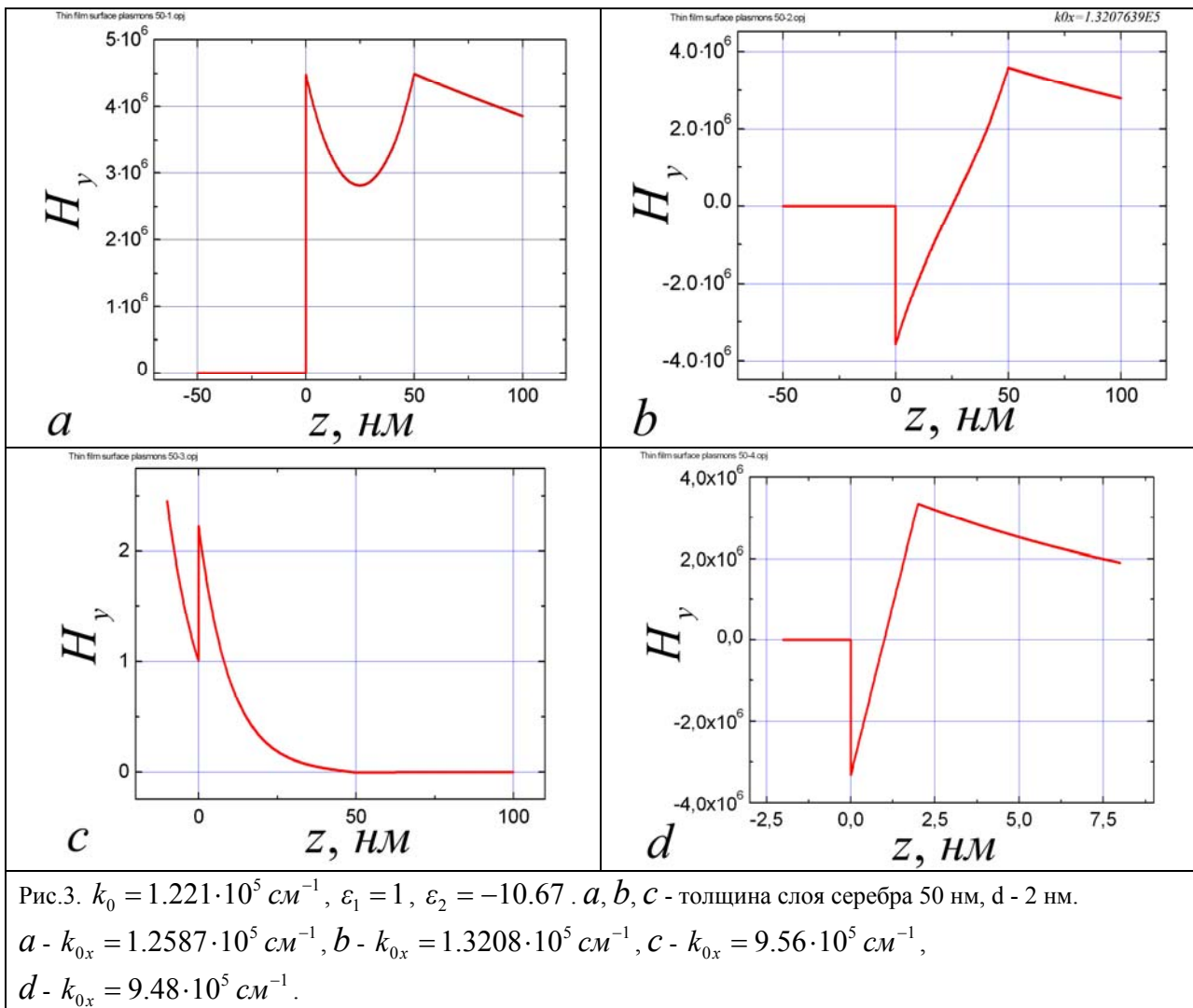
Здесь и далее мы все формулы пишем при заданном $\omega = const$.

Кривые (10) - это геометрическое место точек, пар значений κ_{2z} и k_{0x} , которые обращают в нуль знаменатели в формулах (8). Однако k_{0x} и κ_{2z} связаны друг с другом равенством

$$\kappa_{2z} = \sqrt{k_{0x}^2 + (\omega/c)^2 \epsilon_2\mu_2}. \quad (12)$$

Пересечение кривых по формулам (12) и (10) либо (11) дает волновое число соответствующего поверхностного плазмона.

На рис.2 показано поведение кривых (10), (11) и (12), толщина слоя серебра 50 нм. Среди 3-х почти вертикальных кривых на рис.2 левая кривая относится к плазмону с меньшей пространственной частотой, правая - к плазмону с большей пространственной частотой, между ними - к плазмону на поверхности металла неограниченно большой толщины. Пологая кривая построена по формуле (12).



Кривые (10), (11) и (12) пересекаются при значениях k_{0x} от $1.26 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ до $1.32 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, что не намного превышает $1.221 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, значение $k_0 = \omega_0/c$. Пересечения - это пространственные частоты плазмонных резонансов. На поверхности могут быть возбуждены волны с достаточно произвольной

пространственной частотой k_{0x} , в том числе - короткие волны, например с $k_{0x} = 0.9 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$. На рис.3 показаны амплитуды возбуждаемых волн. На фрагментах *a* и *b* можно видеть, что вблизи плазмонного резонанса амплитуды поверхностных волн почти в 10^7 раз превышают амплитуду $H_{0y}(z = d_1)$ прилегающей волны (*a* - для симметричного и *b* - для антисимметричного плазмона), а в отсутствие резонанса, см. фрагмент *c*, амплитуда равна приблизительно $2H_{0y}(z = d_1)$. Вдали от плазмонного резонанса амплитуда поверхностной волны мала. Возникает задача увеличения эффективности возбуждения коротковолновых поверхностных волн.

Эта задача решается посредством перехода к слоям металла малой толщины. На рис.4 приведены те же кривые, что и на рис.2, но для слоя серебра толщиной 2 нм. Среди 3-х почти вертикальных кривых на рисунке левая кривая относится к плазмону с меньшей пространственной частотой, правая - к плазмону с большей пространственной частотой, между ними - к плазмону на поверхности металла неограниченной толщины. Пологая кривая построена по формуле (12).

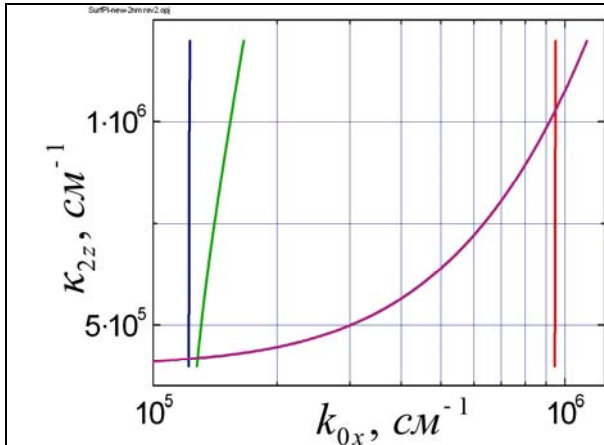


Рис.4. Толщина слоя серебра 2 нм.

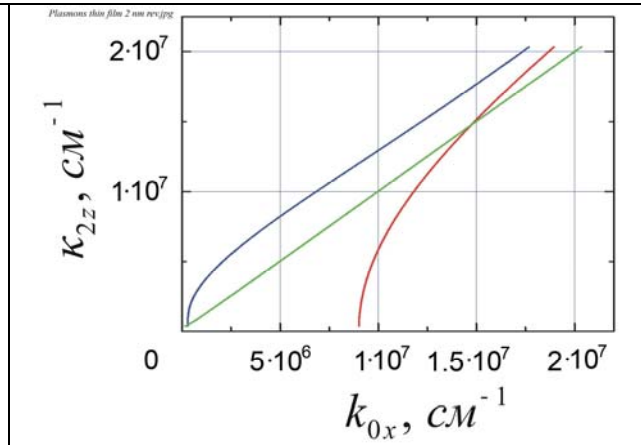


Рис.5. Толщина слоя металла равна 2 нм, $\epsilon_2 = -10$, $\epsilon_1, \epsilon_3 = 9$, $k_0 = \omega/c = 10^5 \text{ см}^{-1}$. Левая кривая – симметричный плазмон, правая кривая – антисимметричный плазмон, средняя линия построена по (12).

Расщепление плазмонных мод для пленки 2 нм значительно увеличено по сравнению с расщеплением для пленки 50 нм. Кривая (12) в данном случае пересекается с кривой для антисимметричного плазмона при $k_{0x} \approx 0.95 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$. На фрагменте *d* рис.3 можно видеть, что вблизи этого значения k_{0x} амплитуда возбуждаемой волны вновь оказывается чрезвычайно большой, почти в 10^7 раз превышающей $H_{0y}(z = d_1)$. Отметим, что на фрагментах рис.3 не изображена волна, отраженная границей при $z = d_1$.

Дополнительное и значительное увеличение пространственной частоты плазмонов можно достигнуть для пленки металла, помещенной между слоями вещества с ϵ_1, ϵ_3 , сравнимым по величине с $|\epsilon_2|$. На рис.5 показан расчет для пленки металла с $\epsilon_2 = -10$ и $\epsilon_1, \epsilon_3 = 9$ и $\omega/c = 10^5 \text{ см}^{-1}$. Для антисимметричного плазмона резонанс теперь наблюдается при $k_{0x} \approx 1.5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$, что в 120 раз больше, чем волновое число плоской волны на той же частоте в вакууме. Длина волны поверхностного плазмона оказывается равной ~ 4.3 нм вместо ~ 520 нм.

В связи с проделанным расчетом для плазмонов оптических частот и с длиной волны, как у фотона мягкого рентгена, отметим недавно появившееся сообщение [12]. Это сообщение известно нам лишь по названию “Plasmonics: Optical Frequencies but with X-ray Wavelengths” и по краткой аннотации, в которых не указано, как получать коротковолновые плазмоны.

Рассчитаем потери распространения плазмонов с длиной волны 50 нм. Мы проделаем этот расчет таким же способом, как это сделано для плазмона на поверхности металла бесконечной толщины в [10].

Нужно найти комплексный корень уравнения

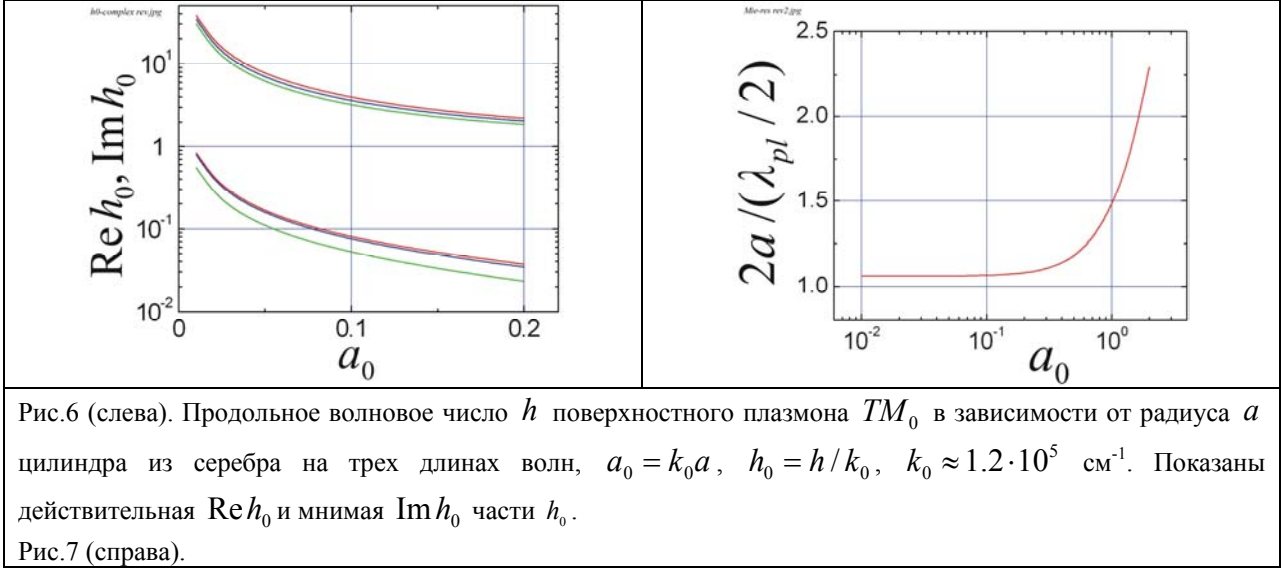
$$(2/d_2) - (e_2 k_{0x} / \epsilon_1) [1 - (\omega/c)^2 \epsilon_1 \mu_1 / (2k_{0x}^2)] = \sqrt{k_{0x}^2 + (\omega/c)^2 e_2 \mu_2}. \quad (13)$$

Тогда будет найдено $\text{Im} k_{0x}$ при $e_2 = e_2' + ie_2''$.

Будем считать, что $e_2 = e_2' + ie_2''$ и что $e_2' \gg e_2''$. Соответственно, будем считать, что $k_{0x} = k_{0x}' + ik_{0x}''$ и что $|k_{0x}'| \gg |k_{0x}''|$ и $\varepsilon_1 = \mu_1 = \mu_2 = 1$. В результате при $k = k_{0x}/k_0 \gg 1$ получим:

$$k_{0x}'' \approx -\frac{e_2''}{e_2} k_{0x} (e_2 - \frac{k}{e_2(k^2 + e_2)^{0.5}}) \approx -\frac{e_2''}{e_2} k_{0x}. \quad (14)$$

На длине волны 514.5 нм отношение $|e_2'|/e_2''$ составляет ~ 30 [13]. Это означает, что пробег волны составляет ~ 30 длин волн. На длине волны около 1000 нм пробег может составить до 100 длин волн, см. [13].



Впрочем вопрос потерях распространения не является критическим. Во-первых, они вполне приемлемы в правильно организованных применениях, и, во-вторых, имеется возможность применить прилегающий усиливающий слой, который будет компенсировать потери распространения. Имеются сообщения о таких успешных опытах [14].

Ранее при рассмотрении поверхностных плазмонов непременно обсуждали вопрос о неровностях на поверхности металла, см., например, [10]. Более того, из опытов с неровностями извлекали интересную науку [15]. Нас сейчас интересуют идеально гладкие поверхности. Современная технология способна предложить атомно-гладкие поверхности [16]. Впрочем малые неоднородности плохо излучают: эквивалентный излучающий диполь оказывается малым, см. ниже.

б. Поверхностные волны на цилиндрической границе

Теперь рассмотрим плазмоны на цилиндрической поверхности. Это рассмотрение интересно само по себе, но также позволит рассмотреть приближенно задачу о наносфере и наноэллипсоиде. Выражения для поверхностных волн в цилиндрических координатах (r, θ, z) мы получим, воспользовавшись формулами для цилиндрических волн из [17]. Среди многочисленных поверхностных мод цилиндра только мода, содержащая $\vec{n}_{0\gamma} e^{ihz}$, так называемая TM_0 мода не имеет критической частоты: она существует на цилиндрах сколь угодно малого диаметра. Именно ее мы и будем рассматривать. Будем считать радиус цилиндра равным a , все физические величины и переменные для пространства вне цилиндра будем отмечать индексом 1, внутри цилиндра – индексом 2. Поле этой моды имеет вид

$$\vec{N}_{0\gamma} = \vec{n}_{0\gamma} e^{ihz}, \quad \vec{n}_{0\gamma} = \frac{ih}{\sqrt{k^2}} \frac{d}{dr} Z_0(\gamma r) \cdot \vec{i}_r - \frac{\gamma^2}{\sqrt{k^2}} Z_0(\gamma r) \cdot \vec{i}_z. \quad (15)$$

Здесь $\gamma = \sqrt{h^2 - k^2}$, $k^2 = \varepsilon\mu(\omega/c)^2$, $Z_0(\gamma r) = I_0(\gamma r)$, $K_0(\gamma r)$ - модифицированные бесселевы функции. Поскольку k^2 может принимать как положительные, так и отрицательные значения, поэтому мы пишем $\sqrt{k^2}$, подразумевая, что $\sqrt{k^2}$ равно $i|k|$, если $k^2 < 0$, и равно k , если $k^2 > 0$. В соответствии со свойствами модифицированных бесселевых функций для пространства внутри цилиндра выбираем функцию $I_0(\gamma r)$, она ограничена при $r = 0$, для пространства вне цилиндра - $K_0(\gamma r)$, которая монотонно убывает при увеличении r . Выбирая векторный потенциал в виде $\vec{A}_i = A_i \vec{N}_{0\gamma} e^{-i\omega t}$, вычисляя поле \vec{E} и \vec{H} и затем приравнивая при $r = a$ тангенциальные компоненты \vec{E} и \vec{H} вне и внутри цилиндра получаем следующее характеристическое уравнение:

$$\frac{\gamma_2 I_0(\gamma_2 a)}{\gamma_1 K_0(\gamma_1 a)} = -\frac{\varepsilon_2 I_1(\gamma_2 a)}{\varepsilon_1 K_1(\gamma_1 a)}. \quad (16)$$

В дальнейшем нам понадобятся выражения для векторного потенциала внутри и вне цилиндра. Они имеют следующий вид ($\kappa_2 = \sqrt{-k_2^2}$):

$$\begin{aligned} \vec{A}_1 &= 2|A_2|R_A \left\{ \frac{h\gamma_1}{k_1} K_1(\gamma_1 r) \sin(hz) \cdot \vec{i}_r - \frac{\gamma_1^2}{k_1} K_0(\gamma_1 r) \cos(hz) \cdot \vec{i}_z \right\} \cos \omega t, \\ \vec{A}_2 &= 2|A_2| \left\{ -\frac{h\gamma_2}{\kappa_2} I_1(\gamma_2 r) \sin(hz) \cdot \vec{i}_r - \frac{\gamma_2^2}{\kappa_2} I_0(\gamma_2 r) \cos(hz) \cdot \vec{i}_z \right\} \cos \omega t, \\ R_A &= \frac{|A_1|}{|A_2|} = \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)^2 \frac{k_1 I_0(\gamma_2 a)}{\kappa_2 K_0(\gamma_1 a)}. \end{aligned} \quad (17)$$

Формулы (17) написаны для отрезка цилиндра резонансной длины $l = \lambda_{pt}/2 = \pi/h$. На рис.6 представлена зависимость $h_0 = h/k_0$, то есть нормированного на $k_0 = \omega/c$ продольного волнового числа h от нормированного радиуса цилиндра $a_0 = ak_0$ для трех длин волн 514.5 нм, 540 нм и 580 нм. Цилиндр изготовлен из серебра Ag , для диэлектрической проницаемости Ag приняты следующие значения на избранных длинах волн: $\varepsilon_2(514.5) = -10.67 + 0.326i$, $\varepsilon_2(540) = -12.3 + 0.4i$, $\varepsilon_2(580) = -14.76 + 0.389i$. Они получены путем интерполяции данных из [13]. Пространство вне цилиндра имеет $\varepsilon_1 = 1$. Принято также, что $\mu_1, \mu_2 = 1$. Когда a мало, тогда TM_0 - волна оказывается сильно замедленной в сравнении с плоской волной в свободном пространстве. Напряженности $\vec{E}_i = -(1/c)\partial\vec{A}_i/\partial t = i(\omega/c)\vec{A}_i$ и $\vec{H}_i = \text{rot}\vec{A}_i$ имеют вид:

$$\vec{E}_1 = 2\frac{\omega}{c}|A_2|R_A \left\{ \frac{h\gamma_1}{k_1} K_1(\gamma_1 r) \sin hz \cdot \vec{i}_r - \frac{\gamma_1^2}{k_1} K_0(\gamma_1 r) \cos hz \cdot \vec{i}_z \right\} \sin \omega t, \quad (18)$$

$$\vec{E}_2 = 2\frac{\omega}{c}|A_2| \left\{ -\frac{h\gamma_2}{\kappa_2} I_1(\gamma_2 r) \sin hz \cdot \vec{i}_r - \frac{\gamma_2^2}{\kappa_2} I_0(\gamma_2 r) \cos hz \cdot \vec{i}_z \right\} \sin \omega t,$$

$$\vec{H}_1 = 2|A_2|R_A \frac{k_1\gamma_1}{\mu_1} K_1(\gamma_1 r) \cos hz \cos \omega t \cdot \vec{i}_\theta, \quad \vec{H}_2 = 2|A_2| \frac{\kappa_2\gamma_2}{\mu_2} I_1(\gamma_2 r) \cos hz \cos \omega t \cdot \vec{i}_\theta. \quad (19)$$

Сравнивая \vec{E}_1 и \vec{E}_2 в (18) можно обнаружить, что z -компоненты электрического поля совпадают по фазе по обе стороны границы, разделяющей две среды, а r -компоненты находятся в противофазе. Картина силовых линий похожа на ту, что имеет элементарный электрический диполь. Мы воспользуемся этим обстоятельством ниже при вычислении излучения отрезка цилиндра.

Для последующих вычислений матричного элемента взаимодействия атома с полем необходимо нормировать TM_0 - волну по соотношению

$$\int_V [\vec{A}(\vec{r})]^2 d\tau = 4\pi c^2, \quad (20)$$

которое принято в квантовой теории излучения для собственных волн поля (осцилляторов поля). В (20) $\vec{A}(\vec{r})$ - координатная часть векторного потенциала $\vec{A}(\vec{r}, t)$. Вид потенциала $\vec{A}(\vec{r})$ изменяется при переходе из пространства $i=1$ в пространство $i=2$, поэтому интеграл в (20) состоит из двух частей: одна часть - для пространства $i=1$ и вторая часть - для пространства $i=2$.

$$\int_V [\vec{A}(\vec{r})]^2 d\tau = \int_{\substack{\text{Space} \\ i=1}} [\vec{A}_1(\vec{r})]^2 d\tau + \int_{\substack{\text{Space} \\ i=2}} [\vec{A}_2(\vec{r})]^2 d\tau = \frac{4\pi^2 |A_2|^2}{k_0 h_0} (C_1 + C_2) = 4\pi c^2, \quad (21)$$

$$C_1 = R_A^2 (h_0 / k_{01})^2 \text{Int}K_1 + (\gamma_{01} / k_{01})^2 \text{Int}K_0, \quad C_2 = (h_0 / \kappa_{02})^2 \text{Int}I_1 + (\gamma_{02} / \kappa_{02})^2 \text{Int}I_0,$$

$$\text{Int}K_n = \int_{\gamma_{01} a_0}^{\infty} x [K_n(x)]^2 dx, \quad \text{Int}I_n = \int_0^{\gamma_{02} a_0} x [I_n(x)]^2 dx, \quad n = 0, 1,$$

$$k_0 = \omega / c, \quad h_0 = h / k_0, \quad k_{01} = k_1 / k_0, \quad \gamma_{01} = \gamma_1 / k_0, \quad \gamma_{02} = \gamma_2 / k_0, \quad \kappa_{02}^2 = -k_{02}^2.$$

Выражение для $|A_2|^2$, квадрата модуля амплитуды потенциала нормированной TM_0 - моды поля имеет вид:

$$|A_2|^2 = \frac{c^2}{\pi} \frac{h_0 k_0}{C_1 + C_2}. \quad (22)$$

в. Сферическая и эллипсоидальная границы

Дополнительно мы рассмотрим плазмонный резонанс в наносфере и наноэллипсоиде. Эти резонансы будут исследованы способом, который отличается от традиционного и основан на рассмотрении поверхностных волн. В результате мы сможем показать, что в явлении плазмонного резонанса в наносфере (наноэллипсоиде) существует характерный размер аналогично тому, что мы привыкли видеть в иных явлениях резонансов, как механических, так и электромагнитных. При традиционном рассмотрении так называемого плазмонного резонанса и наведенного дипольного момента наносферы (наноэллипсоида, см., например, [17,18]) этот характерный размер не проявляется явно.

Поле в наносфере рассмотрим приближенно, заменяя наносферу отрезком металлического цилиндра диаметром $2a$ и длиной $2a$. Будем пользоваться представлениями о собственных поверхностных волнах-плазмонах металлического цилиндра. Нас по-прежнему будет интересовать только поверхностная TM_0 - волна как волна, существующая на цилиндре сколь угодно малого диаметра. На торцах отрезка цилиндра TM_0 - волна отражается как на разомкнутом конце длинной линии. Такие граничные условия будут точными, если длинная линия поддерживает распространение только одной волны. В нашем случае при $a \ll \lambda$ мы имеем две волны - поверхностную TM_0 - волну и дипольную волну, поле которой пропорционально \sqrt{r} в волновой зоне наносферы. Если сравнивать поверхностные волны на цилиндрах разного диаметра и, соответственно, разной (резонансной) длины, то при одинаковой энергии в TM_0 - волне энергия излучается в тем меньшей степени, чем меньше диаметр цилиндра. Отсюда следует, что предположение об отсутствии иных волн, кроме TM_0 - волны, выполняется тем лучше, чем меньше диаметр наноцилиндра, и тем лучше работают принятые выше граничные условия. Вычисляя зависимость $h_0(a_0)$ выразим длину наноцилиндра, которая равна $2a$, в длинах волн λ_{pl} поверхностной TM_0 - волны. Отношение $2a / (\lambda_{pl} / 2)$ будет показывать, сколько полуволн $\lambda_{pl} / 2$ укладывается на отрезке цилиндра длиной $2a$. На рис. 7 приведена зависимость $2a / (\lambda_{pl} / 2)$ от $a_0 = k_0 a$ для $\varepsilon_1 = 1$ и $\varepsilon_2 = -2$. Видно, что

при $a_0 < 0.1$ это отношение равно практически 1. Таким образом, отрезок малого цилиндра диаметром $2a$ и длиной $2a$ при малом a оказывается, начиная с некоторого a , полуволновым резонатором для TM_0 -волны и остается впредь полуволновым резонатором при дальнейшем уменьшении a . Но тем не менее длина цилиндра оказывается тем характерным размером, который определяет резонанс в малом цилиндре.

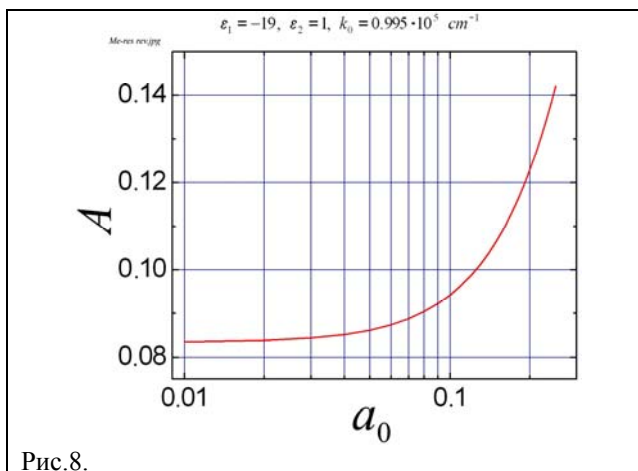


Рис.8.

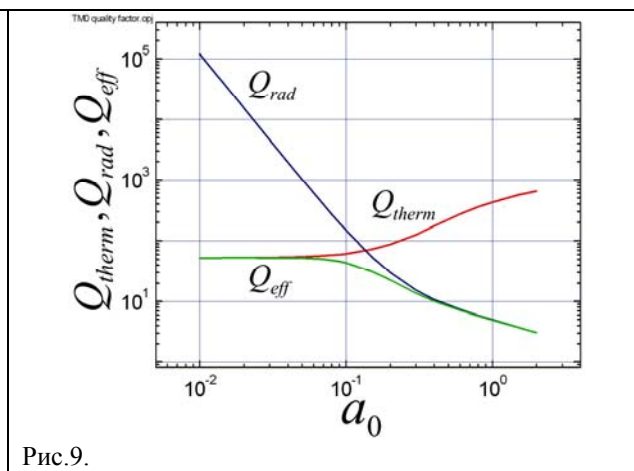


Рис.9.

Аналогичное рассмотрение можно проделать для наносфероида. В нем плазмонный резонанс наблюдается при значении $\varepsilon_2 = 1 - 2/A$ [16], где

$$A = \int_0^{\infty} \frac{a^2 c ds}{(s + c^2)^{3/2} (s + a^2)}. \quad (23)$$

Мы имеем в виду наносфероид с полуосями a и c (причем $c > a$) из материала ε_2 в среде с $\varepsilon_1 = 1$. Поле \vec{E}_0 в падающей плоской волне параллельно большой оси сфероида. Для сферы $A = 2/3$. Величина A остается неизменной при таком изменении a и c , при котором отношение a/c остается неизменным. Таким образом при традиционном рассмотрении плазмонный резонанс в наносфероиде, как и в наносфере, не зависит от линейного размера наносфероида.

При $\varepsilon_2 = -19$, что имеет место для серебра на $\lambda = 633$ нм, резонансное значение A равно 0.1. Снова составляем отношение $2a/(\lambda_{pl}/2)$ при $\varepsilon_2 = -19$ и $\varepsilon_1 = 1$ и выясняем его зависимость от радиуса наноцилиндра a . Затем это отношение отождествляем с отношением полуосей наносфероида, то есть считаем малую полуось равной радиусу наноцилиндра a , а большую полуось равной $c = \lambda_{pl}/4$, и вычисляем по формуле (23) значение A . Результаты вычислений представлены на рис.8. При малом $a_0 = ak_0$ величина A выходит на значение 0.084, которое можно признать мало отличающимся от точного значения 0.1.

В результате мы приходим к выводу, что малая сфера радиуса $a \ll 2\pi c/\omega = \lambda$ из металла с $\varepsilon_2 = -2$ оказывается полуволновым резонатором для падающего излучения: на диаметре сферы укладывается половина плазмонной длины волны λ_{pl} . Тот же результат возникает и для наносфероида с тем отличием, что резонансное значение ε_2 для эллипсоида зависит от отношения его полуосей и отличается от -2 . Таким образом природа резонанса в наносфере и наносфероиде не отличается от природы иных резонансов в том смысле, что имеется зависимость от размера резонирующего тела, хотя и своеобразная [19].

3. Переход с испусканием фотона в поверхностную волну

Теперь мы имеем все необходимое для вычисления вероятностей излучательных переходов. Мы будем следовать представлениям квантовой теории излучения, изложенной в [20]. Вероятность спонтанного излучательного перехода описывается формулой

$$w_{n|0} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{n|0}|^2 \rho_{E_n}. \quad (24)$$

Вероятность $w_{n|0}$ имеет размерность, обратную времени, матричный элемент оператора взаимодействия $H_{n|0}$ - размерность энергии, плотность состояний поля ρ_E - размерность, обратную энергии. Для двухфотонного перехода, каким является комбинационное рассеяние фотона, также применяется формула (24), но с заменой $H_{n|0}$ на составной матричный элемент

$$K_{n|0} = \sum_{n'} \frac{H_{n|n'} H_{n'|0}}{E_0 - E_{n'}}. \quad (25)$$

Индексом n' обозначены промежуточные состояния системы атом (скорее молекула) + поле, отличающиеся от начального состояния возбуждением атома в состояние более высокой энергии, чем начальная, и отсутствием фотона в поле.

Теперь задача состоит в вычислении матричного элемента $H_{n|0}$ и в определении плотности состояний ρ_E . Процедура состоит в представлении поля в виде собственных волн рассматриваемого пространства, в виде радиационных осцилляторов поля, которые квантуют. Рассматривая однородное пространство обычно представляют поле в виде набора плоских волн. Можно применить разложение по цилиндрическим либо по сферическим волнам. Результат вычислений не должен зависеть от выбора представления поля, на что обращено специальное внимание в [20], хотя и без конкретной демонстрации этого свойства. В работе [21] мы проделали рассмотрение с помощью сферических волн и получили результат, полностью тождественный результату при рассмотрении плоских волн. Для неоднородного пространства рассмотрение требуется проделывать вновь.

Матричный элемент оператора взаимодействия вычисляется по формуле

$$H_{n|0} \equiv H_{an_\lambda|bn_\lambda} = -(e/mc) \int \psi_a^* \Psi_{n_\lambda}^* (\vec{p}(a_\lambda \vec{A}_\lambda + a_\lambda^\dagger \vec{A}_\lambda^*)) \psi_b \Psi_{n_\lambda} d\tau. \quad (26)$$

Индексы n_λ и n_λ' отличаются на ± 1 (однофотонный переход).

Вид функций \vec{A}_λ зависит от способа описания пространства, то есть от выбора координат и структуры пространства. В (26) Ψ_{n_λ} , Ψ_{n_λ}' - собственные функции гамильтониана свободного поля излучения, ψ_a , ψ_b - собственные функции гамильтониана свободного атома, a_λ и a_λ^\dagger - операторы уничтожения и рождения фотона, соответственно, $d\tau = d\tau_{ab} \cdot d\tau_U$ - элемент объема в фазовом пространстве переменных атома τ_{ab} и поля τ_U . При переходе с рождением фотона только интеграл $\int \Psi_{n_\lambda}^* a_\lambda^\dagger \Psi_{n_\lambda}' d\tau_U$ дает вклад в $H_{n|0}$, и этот интеграл равен $a_{n_\lambda+1|n_\lambda}^\dagger = \sqrt{(n_\lambda+1)\hbar/2\omega_\lambda}$. Для спонтанного процесса испускания следует положить $n_\lambda = 0$.

В (26) остается вычислить интеграл по атомным координатам τ_{ab} . Можно считать, что $\vec{A}_1(\vec{r})$ практически постоянно в той части пространства, где отличаются от нуля волновые функции ψ_a и ψ_b . Поэтому $\vec{A}_1(\vec{r})$ можно вынести из-под знака интеграла по τ_{ab} . Теперь припомним, что мы рассматриваем стоячую волну на отрезке наноцилиндра длиной π/\hbar . Векторный потенциал TM_0 - моды имеет две компоненты, $A_{1r}(\vec{r})$ и $A_{1z}(\vec{r})$. Произведение $\vec{p} \cdot \vec{A}_1$ имеет максимумы при $z = \pm\pi/(2\hbar)$ и при $z = 0$. В первом случае атомный диполь должен быть ориентирован вдоль направления вектора \vec{i}_r , а во 2-м случае - вдоль вектора \vec{i}_z . Вместо $\int \psi_a^* |\vec{p}| \psi_b d\tau_{ab}$ мы подставляем $-i\omega m x_{ab}$, x_{ab} - матричный элемент атомной координаты x . В результате получим следующие выражения для $|H_{an_\lambda=1|bn_\lambda=0}|^2$ (мы положили $r = a$):

$$\begin{aligned}
|H_{an_{\lambda}=1|bn_{\lambda}=0}|^2 &= (2\hbar\omega^3 e^2 / c^4) |A_2|^2 R_A^2 |x_{ab}|^2 (h_0\gamma_{01} / k_{01}) K_1^2(\gamma_{01}a_0), \\
|H_{an_{\lambda}=1|bn_{\lambda}=0}|^2 &= (2\hbar\omega^3 e^2 / c^4) |A_2|^2 R_A^2 |x_{ab}|^2 (\gamma_{01}^2 / k_{01}) K_0^2(\gamma_{01}a_0).
\end{aligned} \tag{27}$$

Нам нужно выражение для ρ_E , для плотности числа осцилляторов поля в шкале энергий. Здесь мы воспользуемся рекомендациями из работы [7]. Эти рекомендации состоят в том, что ρ_E равно $Q_{eff} / \hbar\omega$, где Q_{eff} - добротность резонанса. Эта добротность определяется потерями в веществе наноцилиндра, то есть величиной $\varepsilon_2'' \neq 0$, а также потерями на излучение. Все эти потери дают $Q_{eff} = \frac{Q_{therm}Q_{rad}}{Q_{therm} + Q_{rad}}$. Здесь $Q_{therm} = \text{Re } h / \text{Im } h$, $Q_{rad} = \hbar(ck_0)^2 / (2\pi\langle W \rangle)$, и $\langle W \rangle$ - мощность, излучаемая TM_0 - модой в том случае, когда в ней содержится энергия $\hbar\omega = \hbar ck_0$. Коэффициент поглощения $\text{Im } h = k_0 \cdot \text{Im } h_0$ представлен на рис.6.

Отрезок цилиндра с TM_0 - волной с осциллирующими зарядами противоположного знака на своих концах излучает во внешнее пространство. Такой же цилиндр, но бесконечной протяженности и также с TM_0 - волной не излучает вовсе из-за деструктивной интерференции излучения источников, расположенных друг от друга на расстоянии, которое меньше $\lambda_0 = 2\pi / \omega$. Чтобы рассчитать излучаемую мощность нам нужно знать величину наведенного дипольного момента. Эта величина возникает при суммировании наведенной поляризации \vec{P}_2 по объему отрезка наноцилиндра. В соответствии с определением поляризации [16] имеем:

$$\vec{P}_2 = \frac{(\varepsilon_2 - 1)}{4\pi} \vec{E}_2(\vec{r}). \tag{28}$$

Полный дипольный момент \vec{d}_2 наноцилиндра получим при интегрировании z - компоненты \vec{P}_2 по r и z . P_{2r} - компонента не дает вклада в \vec{d}_2 . Мы дополнительно умножим полученную величину на $(\hbar / 2\omega)^{1/2}$ с тем, чтобы учесть нормировку TM_0 - моды.

$$\vec{d}_2 = (\hbar / 2\omega) \int_{-\pi/(2h)}^{\pi/(2h)} dz \int_{S=\pi a^2} P_{2z} ds. \tag{29}$$

Мы рассчитаем среднее значение $\langle W \rangle$ мощности излучения по формуле для элементарного осциллирующего диполя [16], d_{02} - амплитуда осцилляций диполя:

$$\langle W \rangle = (1/3)cd_{02}^2k_0^4. \tag{30}$$

$$Q_{rad} = \omega\tau = \omega \frac{\hbar\omega}{\langle W \rangle} = \hbar\omega^2 / \langle W \rangle. \tag{31}$$

Величины Q_{rad} , Q_{therm} и Q_{eff} для разных a_0 показаны на рис.9.

Теперь мы готовы вычислить скорость спонтанной эмиссии. Мы сделаем это для \vec{p} , совпадающего по направлению с \vec{i}_r . Результат следующий:

$$W_{an_{\lambda}=1|bn_{\lambda}=0}^{(TM_0)} = F_1 \cdot F_2, \quad F_1 = \frac{4}{3} \frac{e^2\omega^3}{\hbar c^3} |x_{ab}|^2, \quad F_2 = \frac{3h_0}{C_1 + C_2} R_A^2 \left(\frac{h_0\gamma_{01}}{k_{01}} \right)^2 K_1^2(\gamma_{01}a_0) \frac{\text{Re } h}{\text{Im } h}. \tag{32}$$

Фактор F_1 совпадает с выражением для скорости спонтанного испускания в свободном пространстве, см. выше. Фактор F_2 показывает, какие изменения происходят в пространстве с наноцилиндром. Напомним, что мы делаем вычисления для разрешенного электро-дипольного перехода, а не для какого-либо запрещенного (в дипольном приближении), магнитно-дипольного или квадрупольного перехода. Для $a_0 = 0.02$ получаем $F_2 \approx 10^7$. Это означает, что в этих условиях дипольный переход происходит за время $\sim 10^{-15}$ с: атом излучает фемтосекундный импульс практически белого света. Это – расчетный результат. В [22] сообщается об экспериментально наблюдаемом от 28 нс до ~ 235 пс сокращении времени однофотонного спонтанного излучения квантовой точки, излучающей в поверхностный плазмон.

4. Сравнение с экспериментом

Теперь мы готовы сравнить вычислительные результаты с теми, что известны из эксперимента [5,6]. В [6] изучено комбинационное рассеяние света одиночной молекулой rhodamine 6G (R6G), прикрепленной к одиночной наночастице серебра Ag . Для малого числа «горячих» наночастиц наблюдалось увеличенное в 10^{14} раз сечение комбинационного рассеяния. Наблюдалась также отчетливая ориентационная и поляризационная зависимости эффекта.

Вычисления показывают, что при некоторых условиях действительно может случиться огромное увеличение вероятности и сечения комбинационного рассеяния. Это случается в том случае, когда рассеивающая свет молекула прикреплена к поверхности серебряной наночастицы. Если удлиненная серебряная частица имеет определенную длину и диаметр, скажем, 20 нм и 4 нм, соответственно, тогда для падающего, 514.5 нм, и рассеянного, ~ 540 -580 нм, излучения наблюдается резонанс в возбуждении поверхностного TM_0 -плазмона на Ag наночастице. Добротность резонанса составляет приблизительно 50. Из-за разброса в размерах далеко не все наночастицы оказываются резонансными.

Самое эффективное возбуждение TM_0 -плазмона случается в том случае, когда падающее излучение линейно поляризовано, причем вектор \vec{E} направлен вдоль длины наночастицы. Максимальное усиление комбинационного рассеяния случается для молекулы, прикрепленной к одной из вершин наночастицы, причем направление максимальной поляризуемости совпадает с направлением \vec{E} . Для вершин наносфероида это нормаль к поверхности.

Выше мы уже отмечали, что для $a_0 = 0.02$ (диаметр и длина 4 нм и 20 нм) может случиться 10^7 -кратный рост вероятности однофотонного излучательного перехода. Для двухфотонного перехода (комбинационное рассеяние) матричный элемент $H_{n|0}$ заменяется на составной матричный элемент $K_{n|0}$, и возникает пропорциональная $|\vec{E}|^4$ и F_2^2 зависимость сечения рассеяния. Рост может оказаться 10^{14} -кратным.

Однако при более внимательном рассмотрении оказывается, что для полной интерпретации эксперимента не хватает одного – двух порядков. Дело в том, при $a_0 = 0.02$ наночастица плохо излучает, будучи слишком маленькой. $1/Q_{rad}$ заметно меньше, чем $1/Q_{therm}$. Испущенный фотон скорее поглощается, чем излучается вовне. Интегральная по времени интенсивность испускания оказывается уменьшенной в Q_{rad}/Q_{therm} . Мы говорим об интегральной интенсивности потому, что детектор едва ли различает длительность импульсов. Наночастица-резонатор затягивает импульс.

Выше мы не приняли во внимание то, что поверхность может оказывать стимулирующее действие на излучательный переход в атоме (молекуле), например, путем увеличения матричного элемента $K_{n|0}$. Виртуальные переходы на верхние промежуточные уровни могут оказаться резонансными. При этом расщепление для нижней пары уровней может оставаться неизменным, что приведет к постоянству стоксова сдвига при рассеянии и при изменении окружения молекулы.

Есть и иное предположение. Возможно, «горячая» частица представляет собой агрегат из двух частиц в контакте, одна – большая, ~ 300 нм, вторая – 20 нм. Обе частицы резонансные. Наиболее сильное поле – вблизи малой частицы. Большая частица мало усиливает действующее поле, но служит хорошей приемной и излучающей антенной. При таком рассмотрении вполне можно найти недостающие два порядка для полного объяснения эксперимента из [5,6]. Эффект поверхности может дать дополнительное усиление впридачу к антенному эффекту.

5. Заключение

Подведем итог. Поверхностные плазмоны (в более широком смысле, поверхностные поляритоны) – хорошо изученный объект. Выше мы рассмотрели дополнительные особенности поверхностных плазмонов на тонких плоских слоях, на цилиндрических и сферических поверхностях. На таких поверхностях плазмоны испытывают дополнительное, более чем 10-кратное замедление по сравнению с замедлением на плоских границах раздела диэлектрика и материала с $\varepsilon < 0$. Еще больше замедлить плазмоны можно, если поместить материал с $\varepsilon < 0$ в среду с $\varepsilon_m \approx |\varepsilon|$ с условием, что $\varepsilon_m < |\varepsilon|$. Общее замедление может быть более чем 100-кратным. В результате на оптических частотах можно возбудить электромагнитные волны с длиной волны менее 10 нм.

Оценены потери распространения сильно замедленных плазмонов. Затухание оптических плазмонов происходит на 30-100 длинах волн. Такое затухание можно признать приемлемым. Кроме того пленки и нити можно поместить в среду с усилением, чем будут компенсированы потери распространения. В работе [13] описаны успешные опыты по усилению поверхностных плазмонов с помощью прилегающего усиливающего слоя.

Сильно замедленные плазмоны на тонких пленках могут быть возбуждены с помощью плазмонов на тонких нитях, которые приведены в контакт с пленкой. Для возбуждения плазмонов на тонких нитях разработаны эффективные средства [23]. Имеется также возможность возбуждать плазмоны на тонких пленках и нитях с помощью адсорбированных атомов и молекул, которые в свою очередь возбуждаются внешним излучением. Адсорбированные атомы и молекулы могут также служить средством связи между двумя тонкими слоями или двумя нитями, между слоем и нитью.

Появились сообщения о нитях из золота и серебра толщиной в один атом [24]. Естественно возникает вопрос о собственных волнах таких нитей. Однако едва ли будет правильно описывать электромагнитные свойства материала таких нитей с помощью диэлектрической проницаемости, принятой для материала большого объема. Вопрос требует дополнительного изучения.

Выявленная возможность эффективного возбуждения коротковолновых ($\sim 4,3$ нм) поверхностных волн, длина волны которых в 120 раз меньше длины волны в вакууме на избранной частоте, открывает возможность для постановки вопроса о развитии оптики (то есть оптических преобразований - отклонение, фокусировка, гауссовы пучки, фотонные кристаллы и т.п.) очень коротких поверхностных волн. Эта возможность может оказаться очень целесообразной в применениях.

Дана интерпретация опытам, в которых наблюдалась увеличенная на 14 и более порядков вероятность спонтанного комбинационного рассеяния у молекулы, находящейся на поверхности наночастицы из серебра. Молекула находится в поле поверхностного плазмона, благодаря чему локальное поле и плотность состояний поля оказываются увеличенными в такой степени, что дают возрастание на 12-13 порядков. Дополнительное возрастание на 1-2 порядка объясняется эффектом антенны у пары наночастиц, одна из которых предельно мала, а другая достаточно велика, чтобы служить эффективной приемно-излучающей антенной.

Список литературы

1. В. П. Быков, Г. В. Шепелев. Излучение атомов вблизи материальных тел. Наука, Москва, 1986
2. E. Yablonovitch. Phys. Rev. Lett., v. 58, 2059 (1987)
3. S. John. Phys. Rev. Lett., v. 58, 2486 (1987)
4. J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn. Photonic crystals. Molding the flow of light. Princeton, Princeton Univ. Press, 1995
5. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dazari, and M. S. Feld. Phys. Rev. Lett., v.76, 2444 (1996)
6. S. Nie and S. R. Emory. Science, v.275, 1102-1106 (1997)
7. E.M.Purcell. Phys. Rev., v.69, 681 (1946)
8. H.Failache, S.Saltiel, A.Ficher, D.Bloch, and M.Ducloy. Phys. Rev. Lett., v.88, 243603 (2002)
9. M.Schubert, T.E.Tiwald, and C.M.Herzinger. Phys. Rev. B, v.61, 8187-8201 (2000)
10. H.Raether. Surface Plasmons. Springer, Berlin, 1988
11. G. J. Kovacs and G. D. Scott. Phys. Rev. B, v.16, 1297-1311 (1977)
12. E. Yablonovitch. Plasmonics: Optical Frequencies but with X-ray Wavelengths. The 89th OSA Annual Meeting Frontiers in Optics 2005 & Laser Science XXI Conference, October 16-20, 2005, paper FWJ1
13. P.B.Johnson and R.W.Christy, Phys. Rev. B, v.6, 4370 (1972)
14. J. Seidel, S. Grafstroem, and L. Eng. Phys. Rev. Lett., v.94, 177401 (2005)
15. K. Seal, A. K.Sarychev, H. Noh, D. A. Genov, A. Yamilov, V. M. Shalaev, Z. C. Ying, and H. Cao. Phys. Rev. Lett., v.94, 226101 (2005)
16. S.V. Romanenko, V.A. Kagadei, E.V. Nefeyodtsev, D.I. Proskurovsky. Cleaning of Si and GaAs Surface in the Atomic Hydrogen Flow Formed by the Source Based on Low-Pressure Arc Discharge. Proceedings of

the 7th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. July 25-29, 2004. Tomsk, Russia

17. J. A. Stratton. Electromagnetic Theory. N. Y., McGraw-Hill Book Co., Inc., 1941
18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. М., Наука, 1982
19. В. С. Зуев, А. В. Францесон, Д. В. Власов, Г. Я. Зуева. Оптика и спектроскопия, т.96, 472-476 (2004)
20. W. Heitler. The quantum theory of radiation. Oxford Univ. Press, London, 1954
21. В.С.Зуев, А.В.Францесон. Оптика и спектроскопия, т.93, 117-127 (2002)
22. A. Neogi, Ch.-W.Lee, H.O.Everitt, T.Kuroda, A.Tackeuchi, and E.Yablonovitch. Enhancement of spontaneous emission in a quantum well by resonant surface plasmon coupling. arXiv:cond-mat/0204150 v1 5 Apr 2002
23. M. Ohtsu, K. Kobayashi, T. Kawazoe, S. Sangu, and T. Yatsui. IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics, v.8, 839-862 (2002)
24. W. H. A. Thijssen, D. Marjenburgh, R. H. Bremmer, and J. M. van Ruitenbeek. Phys. Rev. Lett., v.96, 026806 (2006)