

Сверхизлучение нескольких атомов вблизи металлической наноструктуры

И.Е.Проценко, А.В.Усков

В предположении, что число эмиттеров (атомов) вблизи сферической металлической наночастицы велико – более нескольких сотен, так что они сильно взаимодействуют друг с другом, и образуются их коллективные состояния (состояния Дике), показано, что наночастица ускоряет сверхизлучение эмиттеров аналогично тому, как она ускоряет спонтанное излучение одного эмиттера. При этом часть энергии, запасенной эмиттерами, поглощается наночастицей, а оставшаяся их энергия переходит в импульс сверхизлучения. При выбранных в работе значениях параметров, поглощенная наночастицей энергия примерно равна излученной. Определены коллективные состояния эмиттеров и наночастицы, получены выражения для временной зависимости мощности импульса сверхизлучения, его длительности и задержки относительно момента возбуждения эмиттеров.

Ключевые слова: металлическая наноструктура, локализованный плазмонный резонанс, коллективное спонтанное излучение.

1. Введение

Известно, что скорость спонтанного излучения резонансного эмиттера – атома, молекулы или квантовой точки может существенно увеличиваться вблизи металлической наночастицы [1]. Известен также эффект коллективного спонтанного излучения или сверхизлучения [2, 3], когда спонтанное излучение диполь-дипольно взаимодействующих эмиттеров, находящихся в объеме размером менее или порядка длины волны их резонансного излучения, появляется в виде короткого импульса с некоторой задержкой относительно момента возбуждения эмиттеров. Возникает вопрос: не может ли скорость коллективного спонтанного излучения эмиттеров вблизи металлической наночастицы увеличиваться, как и скорость спонтанного излучения одного эмиттера? Из теории сверхизлучения Дике для резонансных эмиттеров в отсутствие наночастицы известно, что сверхизлучение возникает, когда образуются симметричные коллективные состояния (состояния Дике) эмиттеров: перестановка эмиттеров местами не изменяет такие состояния. Могут ли состояния Дике или близкие к ним образовываться для эмиттеров вблизи наночастицы? Можно предположить, что для возникновения таких состояний необходимо, чтобы взаимодействие между эмиттерами было бы сильнее, чем взаимодействие каждого эмиттера и наночастицы.

И.Е.Проценко. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; ООО «Новые энергетические технологии», Россия, 143025 Московская обл., технопарк Сколково, ул. Новая, 100; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: protsenk@gmail.com

А.В.Усков. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; ООО «Новые энергетические технологии», Россия, 143025 Московская обл., технопарк Сколково, ул. Новая, 100; e-mail: alexusk@lebedev.ru

Поступила в редакцию 27 марта 2014 г., после доработки – 27 ноября 2014 г.

Системы из эмиттеров вблизи металлических наночастиц в объеме размером менее или порядка длины волны исследовались в ряде экспериментов по генерации когерентного излучения. Например в [4] условия эксперимента очень похожи на те, которые необходимы для наблюдения сверхизлучения: в [4] несколько тысяч эмиттеров, резонансно излучающих в видимом спектральном диапазоне, расположены в малом объеме – в оболочке сферической металлической наночастицы на расстоянии порядка десяти нанометров от ее поверхности; резонансные частоты эмиттеров и частота локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) наночастицы совпадают, эмиттеры быстро (по сравнению со временем излучения) возбуждаются импульсом внешнего поля, их плотность в оболочке наночастицы высока, и они сильно взаимодействуют друг с другом. В экспериментах измерялись характеристики (центральная частота, длительность, энергия) импульса поля отклика эмиттеров на их некогерентное возбуждение импульсом внешнего поля с частотой, отличной от частоты ЛПР.

Теория сверхизлучения для одного эмиттера вблизи металлической наночастицы сформулирована в [5] на основе работ [6, 7] при учете запаздывания во взаимодействии эмиттера и наночастицы, а также поглощения излучения в наночастице и взаимодействия эмиттера с высшими мультипольными модами колебаний ее поляризации. Исследование сверхизлучения вблизи металлических наночастиц тесно связано с исследованиями плазмонных нанолазеров [8] – единственных генераторов когерентного электромагнитного поля, максимальный размер которых (несколько десятков нанометров) много меньше длины волны излучения видимого или ближнего ИК диапазона. Такие нанолазеры помогут решить актуальную проблему создания наноразмерных оптоэлектронных интерфейсов, совместимых с микроэлектронными чипами [9]. Фазированные решетки нанолазеров, исследуемые теоретически [10] и экспериментально [11], могут быть использованы для генерации мощного и узконаправленного (одномодового) когерентного излучения.

Исследование сверхизлучения вблизи металлических наночастиц в связи с разработкой наноразмерных лазеров успешно развивается (см., напр., [12] и приведенные там ссылки). Однако в ряде работ, например в [13], на основании численных расчетов предсказывается, что импульс сверхизлучения эмиттеров вблизи металлической наночастицы хотя и возможен, но содержит весьма малую энергию, не превышающую энергии трех возбужденных эмиттеров, независимо от их общего числа возле наночастицы. Этот результат интересен, т.к. он означает весьма эффективное поглощение излучения эмиттеров наночастицей, что может быть полезно, в частности, для увеличения эффективности фотоэмиссии из металлических наночастиц [14] для применений, например, в плазмонной фотовольтаике [15]. С другой стороны, на основе результатов работы [13] можно заключить, что энергия сверхизлучения большого числа эмиттеров всегда практически полностью поглощается металлической наночастицей, и это плохо для применений эффектов сверхизлучения в плазмонных нанолазерах. Одна из целей настоящей работы – показать, что при определенных условиях импульс сверхизлучения вблизи металлической наночастицы может иметь энергию, гораздо большую энергии только трех возбужденных эмиттеров, при этом его длительность оказывается существенно меньше, чем в случае такой же системы эмиттеров без наночастицы.

Детальный численный анализ сверхизлучения возле металлической наночастицы может быть, в принципе, выполнен на основе уравнений, приведенных в [5] либо в [13]. Технически это возможно, скорее всего, не более чем для нескольких десятков эмиттеров, что и было сделано в [13]. Однако, как будет показано ниже, для наблюдения импульса сверхизлучения с энергией порядка запасенной в эмиттерах число последних должно превышать 500–1000 (что и имело место в эксперименте [4]). Для такого большого числа эмиттеров трудно решить задачу численно, поэтому мы на основе модели Дике обоснуем и будем использовать приближенный аналитический подход к анализу сверхизлучения вблизи металлической наночастицы. Для простоты ограничимся случаем сферической наночастицы и будем считать, что эмиттеры расположены достаточно (но не слишком, см. ниже) близко к ней – на расстоянии от 10 нм до нескольких десятков нанометров от ее поверхности, так что при описании их взаимодействия с наночастицей можно использовать квазистатическое приближение.

Известно выражение для мощности импульса сверхизлучения N одинаковых атомов в объеме, размером много меньшим длины волны излучения [3]. Ниже будет получено аналогичное выражение для мощности импульса сверхизлучения атомов (эмиттеров) вблизи металлической наночастицы. Сначала в разд.2 воспроизведем известные результаты: опишем коллективное спонтанное излучение двух и затем N атомов. Хотя излагаемый подход к описанию сверхизлучения хорошо известен, он приводится, например, в [7], но представляется целесообразным воспроизвести его еще раз. Во-первых, как справочный материал для удобства читателя, во-вторых, для обсуждения приближений и некоторых интересных вопросов, касающихся сверхизлучения, в частности возникновения нелинейности и роли квантовых флуктуаций. В-третьих, обозначения и результаты для сверхизлучения ансамбля атомов будут использованы в разд.3 для одного и затем N атомов (эмиттеров) вблизи сферической металлической наночастицы, а

также для вывода выражения для временной зависимости мощности импульса сверхизлучения. Для типичных параметров эмиттеров и наночастицы в разд.4 будут сделаны оценки для мощности и энергии импульса сверхизлучения. В Заключении приведем обсуждение результатов.

2. Сверхизлучение нескольких атомов (модель Дике)

2.1. Коллективное спонтанное излучение двух атомов

Допустим, есть два одинаковых атома, каждый из которых имеет единственный валентный электрон и частоту ω перехода этого электрона из первого возбужденного в основное состояние. В начальный момент времени $t = 0$ валентные электроны атомов быстро, за время, много меньшее времени излучения атомов, возбуждаются, например, импульсом внешнего поля с определенной поляризацией в состоянии с дипольным моментом перехода (далее – дипольным моментом), перпендикулярным прямой, соединяющей атомы (рис.1). После возбуждения происходит спонтанное излучение атомов, при этом они взаимодействуют друг с другом, обмениваясь фотонами. Из соображений симметрии очевидно, что направления дипольных моментов атомов сохраняются и при спонтанном излучении атомов после их возбуждения, поэтому две другие моды поляризации атомов, направления дипольных моментов которых показаны штриховыми стрелками на рис.1,а, возбуждаться не будут, и их можно не рассматривать. Определим скорость спонтанного излучения таких атомов (рис.1). Взаимодействие между атомами через обмен фотонами становится возможным после того, как один из них испустит фотон (рис.2,а). Атом, оставшийся возбужденным, испускает фотон, а невозбужденный атом может его поглотить (рис.2,б). Через некоторое время атомы испустят второй фотон в свободное пространство, после чего они окажутся в основном состоянии. Взаимодействие между атомами через обмен фотонами – это диполь-дипольное взаимодействие [16,17]. Если атомы находятся достаточно близко друг к другу – на расстоянии r , меньшем длины волны λ испускаемых фотонов или равном ей, то скорость (вероятность в единицу времени) Ω их диполь-дипольного взаимодействия велика: превышает скорость спонтанного излучения γ , одного изолированного атома, поэтому при $r \leq \lambda$ взаимодействие атомов существенно влияет на

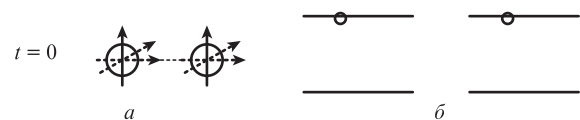


Рис.1. Постановка задачи для двух эмиттеров (а) и их возбужденные состояния (б). Сплошные стрелки – направления дипольных моментов переходов эмиттеров при их возбуждении и во время спонтанного излучения. Штриховые стрелки – направления дипольных моментов переходов, которые не возбуждаются.

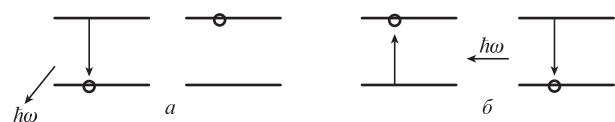


Рис.2. Схема рассматриваемого процесса: один из эмиттеров на рис.1 испускает фотон (а) и эмиттеры начинают взаимодействовать, испуская и поглощая фотоны (б).

их излучение. Если же $r \gg \lambda$, то $\Omega \ll \gamma_r$, взаимодействием между атомами можно пренебречь, в том числе из-за его запаздывания, и каждый атом излучает независимо.

Следуя [2], опишем спонтанное излучение атомов с учетом их взаимодействия, для чего рассмотрим состояния атомов. Будем считать, что взаимодействие атомов достаточно сильное: $\Omega \gg \gamma_r$, поэтому при определении их состояний спонтанным излучением можно пренебречь. Обозначим цифрой 1 состояние возбужденного атома, а цифрой 0 – невозбужденного. Тогда состояние двух атомов на рис.1,б будет $|11\rangle$, на рис.2,а – $|01\rangle$, на рис.2,б – $|10\rangle$, а состояние $|00\rangle$ соответствует обоим атомам в основном состоянии. Состояния двух невзаимодействующих атомов показаны на рис.3,а. Из-за диполь-дипольного взаимодействия вместо состояний $|01\rangle$ и $|10\rangle$ возникают их суперпозиции. Если атомы находятся на малом ($r \ll \lambda$) расстоянии друг от друга, то эти суперпозиции,

$$|\pm\rangle = (1/\sqrt{2})(|10\rangle \pm |01\rangle), \quad (1)$$

будут иметь энергии $\hbar(\omega \pm \delta)$. Если же атомы находятся на расстоянии $r \geq \lambda$, то у них будут другие состояния с разными статистическими весами входящих в суперпозицию слагаемых. Чтобы получить такие состояния необходимо учесть запаздывание во взаимодействии атомов [17, 7]. Величина $\hbar\delta$ сдвига энергетических уровней атомов на рис.3,б относительно уровней на рис.3,а зависит от энергии взаимодействия, которая увеличивается с уменьшением расстояния между атомами. Будем считать, что атомы расположены достаточно близко друг к другу, чтобы их состояние описывалось суперпозицией (1), но не слишком близко, так что выполняется условие

$$\delta \ll \omega. \quad (2)$$

Можно показать [7], что существует диапазон расстояний между атомами, для которого одновременно справедливы выражения (1) и (2). При выполнении условия (2) для вычисления скорости излучения двух атомов можно пренебречь изменением энергии состояний $|\pm\rangle$ относительно энергий состояний $|01\rangle$ и $|10\rangle$ невзаимодействующих атомов.

Знак симметричного состояния $|+\rangle$ не изменяется при перестановке атомов. Компоненты операторов дипольных моментов переходов левого атома на рис.1–3 обозначим \hat{d}_1 , правого – \hat{d}_2 , а соответствующие матричные элементы – $\langle \hat{d}_1 \rangle = \langle \hat{d}_2 \rangle \equiv d$. Поскольку направления дипольных моментов при испускании атомами фотонов не изменяются, рассматриваются единственные компоненты \hat{d}_1 и \hat{d}_2 векторных операторов дипольных моментов. Оператор дипольного момента системы двух атомов $\hat{d}^{(2)} = \hat{d}_1 + \hat{d}_2$, а скорость спонтанного излучения атомов $\gamma_{\alpha\beta}^{(2)} \propto (\langle \alpha | \hat{d}^{(2)} | \beta \rangle)^2$, где $\langle \alpha | \dots | \beta \rangle$ означает усреднение для перехода из состояния $|\beta\rangle$ в состояние $\langle \alpha |$; α, β обозначают 10, 01, +, – и т.д. Матричные элементы

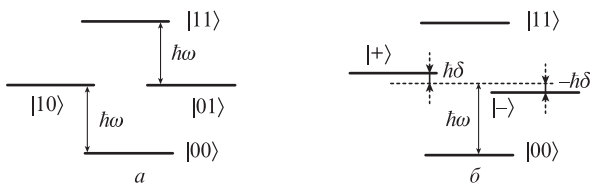


Рис.3. Энергетические состояния двух эмиттеров: без взаимодействия друг с другом (а) и при взаимодействии друг с другом через обмен фотоном (б).

$$\begin{aligned} \langle + | \hat{d}^{(2)} | 11 \rangle &= \langle 00 | \hat{d}^{(2)} | + \rangle = \sqrt{2} d, \\ \langle - | \hat{d}^{(2)} | 11 \rangle &= \langle 00 | \hat{d}^{(2)} | - \rangle = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

т.е. при спонтанном излучении двух близко расположенных (когда запаздывание во взаимодействии пренебрежимо мало) атомов из состояния $|11\rangle$ возбуждается только симметричное их состояние. Несимметричное состояние $|-\rangle$ не возбуждается и, следовательно, не излучает: оно является «темным». Заметим, что какое-то запаздывание во взаимодействии есть всегда, поэтому состояние $|-\rangle$ никогда не является полностью темным, оно с некоторой вероятностью и возбуждается и излучает. Скорости спонтанных переходов

$$\gamma_{11+}^{(2)} = \gamma_{+00}^{(2)} = 2\gamma_r. \quad (4)$$

Таким образом, спонтанное излучение двух близко расположенных атомов происходит согласно схеме на рис.4, где W_{11} и W_+ – населенности соответствующих состояний системы атомов. Этому рисунку соответствует система уравнений баланса для W_{11} и W_+ :

$$\dot{W}_{11} = -2\gamma_r W_{11}, \quad \dot{W}_+ = 2\gamma_r W_{11} - 2\gamma_r W_+,$$

решение которой при начальных условиях $W_{11}(0) = 1$, $W_+(0) = 0$ есть

$$W_{11}(t) = \exp(-2\gamma_r t), \quad W_+(t) = 2\gamma_r t \exp(-2\gamma_r t). \quad (5)$$

Скорость P_2 излучения двух атомов равна взятой с обратным знаком сумме скоростей спонтанного излучения из каждого состояния на рис.4:

$$P_2 \equiv 2\gamma_r W_{11} + 2\gamma_r W_+ = 2\gamma_r \exp(-2\gamma_r t)(1 + 2\gamma_r t). \quad (6)$$

Если атомы находятся далеко друг от друга и их взаимодействием можно пренебречь, тогда скорость их излучения

$$P_{20} = 2\gamma_r \exp(-\gamma_r t) \quad (7)$$

– есть удвоенная скорость излучения одного атома. Заметим, что выражение (7) не может быть получено непосредственно из (6). Для перехода от (6) к (7) необходимо учитывать запаздывание во взаимодействии атомов и пользоваться состояниями атомов, отличными от (1) [7, 17].

Зависимости $P_2(t)$ и $P_{20}(t)$ представлены на рис.5. Зависимость $P_2(t)$ имеет максимум $2\gamma_r$ при $t = 0$, совпадающий с максимумом $P_{20}(t)$, но спонтанное излучение двух взаимодействующих атомов на начальном этапе происходит немного быстрее, чем невзаимодействующих.

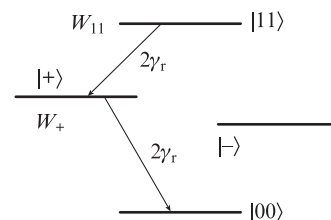


Рис.4. Переходы при спонтанном излучении двух близко расположенных эмиттеров.

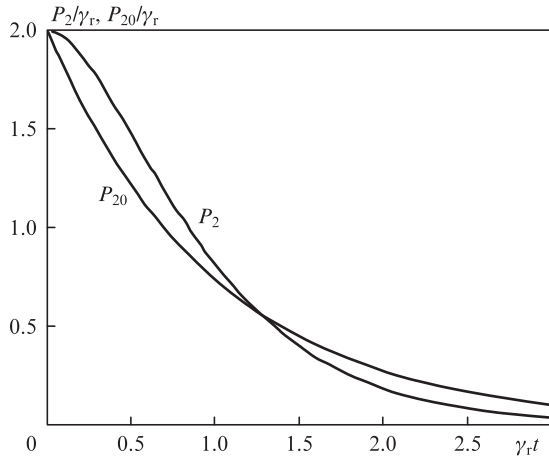


Рис.5. Скорости спонтанного излучения двух взаимодействующих (P_2) и двух не взаимодействующих (P_{20}) эмиттеров.

2.2. Сверхизлучение N атомов

В рамках модели Дике через симметричные состояния, возникающие в приближении мгновенного взаимодействия между атомами, будет происходить спонтанное излучение любого числа взаимодействующих атомов. Несимметричные состояния при этом не возбуждаются и ниже не рассматриваются. Обозначим симметричные состояния N атомов, из которых имеется $n \leq N$ возбужденных (назовем их «состояния с n возбуждениями»), как $|N, n\rangle$. Чтобы определить скорость излучения, найдем квадрат матричного элемента дипольного момента перехода между симметричными состояниями $|N, n\rangle$ и $|N, n - 1\rangle$. Состояние $|N, n\rangle$ есть сумма C_N^n слагаемых, каждое из которых соответствует невзаимодействующим атомам: n возбуждений распределено по $N \geq n$ атомам. Например, состояние $|3, 2\rangle = (1/\sqrt{3})(|110\rangle + |101\rangle + |011\rangle)$. Состояния из суперпозиции $|N, n\rangle$ переходят при спонтанном радиационном распаде в состояния из суперпозиции $|N, n - 1\rangle$, более низкие по энергии. Например, слагаемое $|110\rangle$ состояния $|3, 2\rangle$ переходит в слагаемое $|100\rangle$ или $|010\rangle$ состояния $|3, 1\rangle = (1/\sqrt{3})(|100\rangle + |010\rangle + |001\rangle)$. Таким образом, если $\hat{d}^{(N)} = \sum_{i=1}^N \hat{d}_i$ – оператор дипольного момента N атомов с матричными элементами $\langle \hat{d}_i \rangle = d$, то матричные элементы

$$\langle N, n - 1 | \hat{d}^{(N)} | N, n \rangle = \frac{1}{\sqrt{C_N^n}} \frac{1}{\sqrt{C_N^{n-1}}} n C_N^n d, \tag{8}$$

$$\langle \hat{d}^{(N)} \rangle^2 = \frac{C_N^n}{C_N^{n-1}} n^2 d^2 = (N - n + 1) n d^2.$$

Соответственно скорость спонтанного излучения при переходе из состояния $|N, n\rangle$ в $|N, n - 1\rangle$ есть

$$\gamma_n^{(N)} = (N - n + 1) m \gamma_r. \tag{9}$$

Для определения скорости $P_N(t)$ спонтанного излучения системы из N взаимодействующих атомов необходимо решить систему скоростных уравнений для населенностей $W_n^{(N)}$ состояний $|N, n\rangle$ ($n = N, \dots, 1$):

$$\dot{W}_N^{(N)} = -\gamma_N^{(N)} W_N^{(N)},$$

.....

$$\dot{W}_N^{(N)} = \gamma_{n+1}^{(N)} W_{n+1}^{(N)} - \gamma_n^{(N)} W_n^{(N)}, \tag{10}$$

$$\dot{W}_1^{(N)} = \gamma_2^{(N)} W_2^{(N)} - \gamma_1^{(N)} W_1^{(N)},$$

а затем найденные $W_n^{(N)}$ подставить в выражение

$$P_N = \sum_{n=1}^N \gamma_n^{(N)} W_n^{(N)} = \gamma_r \sum_{n=1}^N (N - n + 1) n W_n^{(N)}. \tag{11}$$

Система (10) может быть, в принципе, решена аналитически: решение находится последовательно для первого, второго и для остальных уравнений. Однако при $N, n \gg 1$ приближенное выражение для P_N может быть получено без решения системы (10). Действительно, скорость P_N спонтанного излучения есть скорость изменения среднего числа возбужденных атомов $\langle n \rangle \equiv \sum_{n=1}^N n W_n^{(N)}$: $P_N = d\langle n \rangle / dt$. В этом можно убедиться непосредственно на простом примере трех атомов. Таким образом,

$$\frac{d\langle n \rangle}{dt} = \gamma_r \sum_{n=1}^N (N - n + 1) n W_n^{(N)} \equiv \gamma_r [(N + 1)\langle n \rangle - \langle n^2 \rangle], \tag{12}$$

где $\langle n^2 \rangle \equiv \sum_{n=1}^N n^2 W_n^{(N)}$. В общем случае уравнение (12) нельзя решить, не решив предварительно систему (10), однако при $N, n \gg 1$ в (12) можно использовать приближение $\langle n^2 \rangle \approx \langle n \rangle^2$, и тогда вместо (12) и (10) получается одно, но нелинейное уравнение для $\langle n \rangle$:

$$\frac{d\langle n \rangle}{dt} = \gamma_r [(N + 1)\langle n \rangle - \langle n \rangle^2]. \tag{13}$$

Приближение $\langle n^2 \rangle \approx \langle n \rangle^2$ означает пренебрежение квантовыми флуктуациями числа возбужденных атомов. Переход от выражения (12) к (13), или, что то же самое, от системы линейных уравнений (10) к единственному, но нелинейному уравнению (13) – интересный пример того, как при пренебрежении флуктуациями в линейной квантовой системе возникает нелинейность и существенно уменьшается число динамических переменных, описывающих систему.

Известно аналитическое решение (13) с начальными условиями $\langle n \rangle(0) = N$ (когда все атомы при $t = 0$ возбуждены):

$$\langle n \rangle(t) = \frac{1}{2} \left[1 - (N + 1) \tanh \left(\frac{N + 1}{2} \gamma_r t - \frac{\ln N}{2} \right) \right].$$

Дифференцируя это решение по времени, получаем скорость сверхизлучения в модели Дике

$$P_N(t) = \gamma_r \left(\frac{N + 1}{2} \right)^2 \operatorname{sech}^2 \left[\frac{N + 1}{2} \left(\gamma_r t - \frac{\ln N}{N + 1} \right) \right]. \tag{14}$$

Формула (14) определяет длительность $2/[\gamma_r(N + 1)]$ импульса сверхизлучения и время $(N + 1)/(\gamma_r \ln N)$ его задержки относительно момента возбуждения атомов. Приближение $\langle n^2 \rangle \approx \langle n \rangle^2$ не нарушает закона сохранения энергии

$$\int_0^\infty P_N(t) dt = N, \tag{15}$$

т.е. число N излученных фотонов соответствует числу возбужденных атомов.

Сформулируем еще раз упрощающие предположения, использованные в рамках модели Дике:

1. Одинаковость взаимодействия каждого атома со всеми другими. Отказ от этого предположения приведет к тому, что «светлые», симметричные состояния атомов станут несимметричными. В той или иной степени будут возбуждаться и излучать и «темные», несимметричные состояния атомов.

2. Отсутствие влияния спонтанного излучения на состояние системы, причем состояния (1) или аналогичные состояния многих атомов получены без учета излучения. Это – хорошее приближение при условии, что взаимодействие между атомами достаточно сильное: скорость спонтанного излучения изолированного атома по отношению к скорости взаимодействия этого атома с другими мала.

3. Пренебрежение запаздыванием во взаимодействии между атомами.

4. Частоты переходов между состояниями взаимодействующих атомов предполагаются одинаковыми, но на самом деле они отличаются от частот переходов невзаимодействующих атомов на величину $\sim \delta E_{\text{int}}/\hbar$, где δE_{int} – флуктуация энергии взаимодействия между атомами. Это отличие приведет к неоднородному уширению переходов в ансамбле атомов [16] и должно быть учтено при более детальном анализе, особенно при больших плотностях атомов.

3. Сверхизлучение нескольких атомов вблизи сферической металлической наночастицы

Допустим теперь, что несколько атомов находятся вблизи сферической металлической наночастицы, а частоты ω переходов атомов в свободном пространстве и локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) наночастицы совпадают. Будем рассматривать наночастицу как квантовый гармонический осциллятор с состояниями $|n_p\rangle$ ($n_p = 0, 1, \dots$ – число квантов колебаний) и матричным элементом оператора \hat{d}_p дипольного момента перехода между соседними состояниями $\langle n_p | \hat{d}_p | n_p + 1 \rangle = d_p \sqrt{n_p + 1}$. Считаем, что запаздыванием во взаимодействии между атомами и наночастицей можно пренебречь – это соответствует квазистатическому приближению. В отличие от сверхизлучения атомов без наночастицы рассматриваемый случай имеет следующие особенности:

- во взаимодействии принимает участие гармонический осциллятор, который может быть возбужден, в принципе, в сколь угодно высокое состояние;

- дипольный момент d_p осциллятора отличается от дипольного момента d атома;

- наночастица-осциллятор имеет нерадиационные потери;

- нерадиационные потери имеет также атом (эмиттер) из-за его взаимодействия со слабо излучающими мультипольными модами наночастицы, практически вся энергия колебаний которых поглощается наночастицей.

Будем обозначать базисные состояния системы без учета взаимодействия атомов и наночастицы как $|N, n - n_p\rangle |n_p\rangle$, где $|N, n - n_p\rangle$ – состояние N атомов, среди которых имеется $n - n_p$ возбужденных, причем полное число возбужденных в данном состоянии системы равно n . Рассмотрим сначала случай одного атома возле наночастицы, а затем – случай нескольких атомов.

3.1. Излучение одного атома вблизи сферической наночастицы

Допустим, что в системе может существовать не более одного плазмона – кванта ЛПР колебаний электронной плотности наночастицы: последняя рассматривается, таким образом, как двухуровневая система. Это приближение оправданно, т.к. плазмон имеет большие потери и возбудить его гораздо труднее, чем даже несколько атомов вблизи наночастицы.

Будем для простоты считать, что в начальный момент времени атом (эмиттер), находящийся возле сферической наночастицы на расстоянии r от ее центра, переводится в возбужденное состояние импульсом внешнего поля, поляризация которого или параллельна прямой, соединяющей эмиттер и центр наночастицы, или перпендикулярна ей. В этом случае направления дипольных моментов наночастицы и эмиттера при излучении остаются параллельными друг другу: излучает та же самая пространственная мода поляризации наночастицы и эмиттера, которая была возбуждена. Другие моды поляризации не возбуждаются, и мы их не рассматриваем.

Предположим, что состояния $|1, 0\rangle |1\rangle$ и $|1, 1\rangle |0\rangle$ наночастицы и атома без учета их взаимодействия имеют одинаковую энергию $\hbar\omega$. Если атом и наночастица расположены близко друг к другу, то нужно учитывать их резонансное взаимодействие через электромагнитное поле, из-за чего система будет находиться в суперпозиции состояний $|1, 0\rangle |1\rangle$ и $|1, 1\rangle |0\rangle$:

$$A_0^{(1,1)} |1, 1\rangle |0\rangle + A_1^{(1,1)} |1, 0\rangle |1\rangle. \quad (16)$$

Коэффициенты $A_{n_p}^{(1,n)}$ медленно меняются по сравнению с множителем $\exp(-i\omega t)$, опущенным в (16), и определяются из системы уравнений

$$\dot{A}_0^{(1,1)} = -(\gamma/2)A_0^{(1,1)} - i\Omega_{\text{dd}}^{(1)}A_1^{(1,1)}, \quad (17)$$

$$\dot{A}_1^{(1,1)} = -(\Gamma/2)A_1^{(1,1)} - i\Omega_{\text{dd}}^{(1)}A_0^{(1,1)},$$

которые следуют из уравнения Шредингера, описывающего взаимодействие наночастицы и атома с учетом релаксации их возбужденных состояний [14]. Процессам релаксации в (17) отвечают слагаемые $-(\gamma/2)A_0^{(1,1)}$ и $-(\Gamma/2)A_1^{(1,1)}$, где $\Gamma = \Gamma_r + \Gamma_{\text{nr}}$ – скорость релаксации (ширина линии) ЛПР, учитывающая вклады излучательной (Γ_r) и безызлучательной (Γ_{nr}) релаксаций; $\hbar\Omega_{\text{dd}}^{(1)}$ – матричный элемент оператора энергии диполь-дипольного взаимодействия наночастицы и атома. В условиях квазистатического приближения

$$\hbar\Omega_{\text{dd}}^{(1)} = -\frac{\xi n_0}{2r^3} dd_p, \quad (18)$$

где d и d_p – матричные элементы дипольных моментов атома и наночастицы, считающиеся действительными; n_0 – показатель преломления прозрачной среды, в которую помещены атом и наночастица; множитель $\xi = 2$, если направления дипольных моментов переходов параллельны прямой, соединяющей центры наночастицы и атома, и $\xi = -1$, если направления перпендикулярны этой прямой. Выражение (18) получено в Приложении. В первом из уравнений (17) $\gamma = \gamma_r + \gamma_{\text{nr}}$, где γ_{nr} – скорость излучения эмиттера во все высшие мультипольные моды, явное выра-

жение для которой найдено в [18]. Высшие мультипольные моды наночастицы практически не излучают, так что вся находящаяся в них энергия вызывает нагрев наночастицы, поэтому γ_{nr} есть скорость нерадиационных потерь эмиттера вблизи наночастицы.

Вводя безразмерное время $\tau = (\Gamma/2)t$, перепишем (17) в виде

$$\begin{aligned}\dot{A}_0^{(1,1)} &= -(\gamma/\Gamma)A_0^{(1,1)} - i\Omega_{11}A_1^{(1,1)}, \\ \dot{A}_1^{(1,1)} &= -A_1^{(1,1)} - i\Omega_{11}A_0^{(1,1)},\end{aligned}\quad (19)$$

где $\Omega_{11} = 2\Omega_{dd}^{(1)}/\Gamma$.

Решив систему (19), можно найти волновые функции состояний системы с одним возбуждением. Однако если для двух атомов без наночастицы взаимодействие приводит к возникновению новых, $|\pm\rangle$, взаимно ортогональных, $\langle +|- \rangle = 0$, базисных состояний обоих атомов, то подобных взаимно ортогональных состояний атома и наночастицы построить, строго говоря, невозможно, поскольку в системе существует диссипация: нерадиационные и радиационные потери энергии атомом и наночастицей.* Напомним, что при определении состояний взаимодействующих атомов в модели Дике диссипацией энергии из-за спонтанного излучения пренебрегалось, поскольку скорость взаимодействия между атомами считалась много большей скорости спонтанного излучения отдельного атома. В случае же с наночастицей скорость Γ велика: $\Gamma \gg \gamma$. Действительно, в наших условиях $\Gamma \sim \Gamma_r$ и составляет примерно несколько терагерц (см. оценки в п.3.2), в то время как для оптических переходов в атомах $\gamma \sim \gamma_r \approx 0.1$ ГГц. Таким образом, потери в наночастице сильно влияют на ее взаимодействие с атомами и должны быть учтены при определении коллективных состояний. Для симметрии и удобства в первом из уравнений (19) оставлено слагаемое, описывающее радиационные и нерадиационные потери атома, хотя оно и мало по сравнению со вторым.

В общем случае вместо (19) следует использовать систему уравнений для элементов матрицы плотности – бинарных комбинаций коэффициентов $A_i^{(1,1)}$ ($i = 0, 1$), т.е. населенностей $|A_i^{(1,1)}|^2$ состояний $|1, 0\rangle|1\rangle$ и $|1, 1\rangle|0\rangle$, и недиагональных элементов – произведений $A_0^{(1,1)}A_1^{(1,1)*}$. Однако мы будем рассматривать случай слабого взаимодействия атома и наночастицы, когда $\Omega_{11} \ll 1$. Для обычных параметров эмиттера и наночастицы последнее соотношение имеет место, если эмиттер находится на расстоянии от центра наночастицы, большем 15–20 нм, что и предполагается в дальнейшем. Действительно, согласно (18) и известной формуле для скорости спонтанного излучения диполя в свободное пространство [3],

$$\Omega_{11} = 2\Omega_{dd}^{(1)}/\Gamma \sim 2\sqrt{\gamma_r\Gamma_r}/[\Gamma(kr)^3] \sim (kr)^{-3}\sqrt{\gamma_r/\Gamma_r},$$

где $k = 2\pi n_0/\lambda_{LPR}$, а λ_{LPR} – длина волны ЛПР в вакууме. Принимая $\gamma_r \sim 10^8$ Гц, $\Gamma_r \sim 10^{12}$ Гц, так что $\sqrt{\gamma_r/\Gamma_r} \ll 1$, а также $\lambda_{LPR} = 520$ нм и $n_0 = 1.5$ (для золотой наночастицы в полимерной оболочке), получаем $2\Omega_{dd}^{(1)}/\Gamma < 0.3 \ll 1$ для $r > 18$ нм. В общем случае энергия (18) взаимодействия наночастицы и эмиттера включает в себя слагаемое, пропорциональное $(kr)^{-3}$ и отвечающее квазистатическому

приближению, а также слагаемые, пропорциональные $(kr)^{-2}$ и $(kr)^{-1}$. Слагаемое, отвечающее квазистатическому приближению, по крайней мере в три раза больше остальных, если $(kr)^3 < 0.1 \ll 1$, что выполняется для $r < 26$ нм. Таким образом, предположения о слабом взаимодействии и о квазистатическом приближении выполняются пусть и в не очень большом, но конечном интервале $18 < r < 26$ нм, что достаточно для оценок в первом приближении, хотя для более точных оценок и более широкого интервала r от квазистатического приближения надо будет отказаться.

При условиях $\Omega_{11} \ll 1$ и $\gamma/\Gamma \sim \gamma_r/\Gamma_r \ll 1$ в (19) можно адиабатически исключить $A_1^{(1,1)}$, положив $\dot{A}_1^{(1,1)} = 0$. Тогда $A_1^{(1,1)} = -i\Omega_{11}A_0^{(1,1)}$, и это выражение подставляем в первое из уравнений (19), после чего оно сводится к соотношению $\dot{A}_0^{(1,1)} = -(\gamma/\Gamma + \Omega_{11}^2)A_0^{(1,1)}$. Таким образом, оказывается, что состояние системы с одним возбуждением (возбуждены или атом, или наночастица) – единственное, и его можно приближенно, с точностью до членов, пропорциональных Ω_{11}^2 , описать волновой функцией

$$|\Psi_{11}\rangle = a_0^{(1,1)}(|1, 1\rangle|0\rangle - i\Omega_{11}|1, 0\rangle|1\rangle),\quad (20)$$

где $a_0^{(1,1)} = 1/\sqrt{1 + \Omega_{11}^2} \approx 1$ определяется из условия нормировки $\langle \Psi_{11}|\Psi_{11}\rangle = 1$. Поскольку состояние с данной энергией – единственное, вопрос о его ортогональности какому-либо другому состоянию не возникает. Населенность W_{11} состояния (20) экспоненциально уменьшается из-за излучательных и безызлучательных переходов в состояние $|1, 0\rangle|0\rangle$ со скоростью $\gamma + \Gamma\Omega_{11}^2$, но увеличивается из-за таких же переходов со скоростью Γ из состояния $|1, 1\rangle|1\rangle$. Заметим, что для слабого взаимодействия ($\Omega_{11} \ll 1$) инкремент затухания состояния (20) – чисто действительный, т.е. изменением частоты излучения эмиттера и наночастицы по сравнению с частотой излучения эмиттера в свободное пространство можно пренебречь с точностью до членов, пропорциональных Ω_{11}^2 .

Можно записать систему уравнений баланса населенностей:

$$\begin{aligned}\dot{W}_{12} &= -\Gamma W_{12}, \\ \dot{W}_{11} &= \Gamma W_{12} - (\gamma + \Gamma\Omega_{11}^2)W_{11}, \\ \dot{W}_{10} &= (\gamma + \Gamma\Omega_{11}^2)W_{11},\end{aligned}\quad (21)$$

где W_{12} и W_{10} – населенности состояний $|1, 1\rangle|1\rangle$ и $|1, 0\rangle|0\rangle$ соответственно; время – размерная величина.

Для определения скорости излучения системы атом–наночастица необходимо в (21) разделить скорости излучательной и безызлучательной релаксаций. Очевидно, что для перехода $|1, 1\rangle|1\rangle \rightarrow |\Psi_{11}\rangle$, для которого $\Gamma = \Gamma_r + \Gamma_{nr}$, слагаемое, пропорциональное Γ_r , есть скорость излучательной релаксации, а пропорциональное Γ_{nr} – безызлучательной. Чтобы установить, какая часть пропорциональной $\gamma + \Gamma\Omega_{11}^2$ скорости релаксации состояния $|\Psi_{11}\rangle$ относится к излучательной релаксации, а какая – к безызлучательной, вычислим матричные элементы оператора $\hat{d} + \hat{d}_p$ дипольного момента атома и наночастицы для перехода $|\Psi_{11}\rangle \rightarrow |1, 0\rangle|0\rangle$. Скорость излучательной релаксации будет определяться квадратом матричного элемента $\hat{d} + \hat{d}_p$. С точностью до малых поправок, пропорциональных Ω_{11}^2 , и используя условие $d_p \gg d$, что следует из соотношений $\Gamma_r/\gamma_r = d_p^2/d^2$ и $\Gamma_r/\gamma_r \gg 1$, находим

* Базисные взаимно ортогональные состояния в общем случае должны включать в себя состояния термостата – моды электромагнитного поля, куда происходит излучение и через которое взаимодействуют эмиттеры и наночастица.

$$\langle 1, 0 | \langle 0 | \hat{d} + \hat{d}_p | \Psi_{11} \rangle$$

$$= \langle 1, 0 | \langle 0 | (\hat{d} + \hat{d}_p) (|1, 1\rangle |0\rangle - i\Omega_{11} |1, 0\rangle |1\rangle) = d - i\Omega_{11} d_p.$$

Скорость излучательной релаксации для перехода $|\Psi_{11}\rangle \rightarrow |1, 0\rangle |0\rangle$ пропорциональна $|d - i\Omega_{11} d_p|^2$, поэтому она равна $\gamma_r + \Gamma_r \Omega_{11}^2$. Соответственно скорость безызлучательной релаксации этого перехода $\gamma + \Gamma \Omega_{11}^2 - (\gamma_r + \Gamma_r \Omega_{11}^2) = \gamma_{nr} + \Gamma_{nr} \Omega_{11}^2$.

Мы получили, что из-за взаимодействия атома с наночастицей скорость его излучения в свободное пространство увеличивается на величину $\Gamma_r \Omega_{11}^2$ относительно скорости спонтанного излучения γ_r атома без наночастицы. При взаимодействии атома с наночастицей кроме излучения возникает и безызлучательная релаксация его возбужденного состояния из-за поглощения части излучения атома наночастицей, в том числе при возбуждении практически не излучающих мультипольных мод колебаний ее электронной плотности. Безызлучательная релаксация атома происходит со скоростью $\gamma_{nr} + \Gamma_{nr} \Omega_{11}^2$. Предположим, что эмиттер расположен не слишком близко к поверхности наночастицы (т. е. на расстоянии свыше 5 нм [18]), так что $\gamma_{nr} \leq \gamma_r$. Поскольку $\Gamma_r, \Gamma_{nr} \gg \gamma_r, \gamma_{nr}$, то $\Gamma_r \Omega_{11}^2 \gg \gamma_r$ и $\Gamma_{nr} \Omega_{11}^2 \gg \gamma_{nr}$ даже для $\Omega_{11}^2 \ll 1$ (слабое взаимодействие атома и наночастицы).

3.2. Сверхизлучение N атомов вблизи сферической наночастицы

Рассмотрим сферическую наночастицу в диэлектрической оболочке радиусом r , на поверхности которой находится большое число ($N \gg 1$) атомов-эмиттеров. В начальный момент времени они переводятся когерентным импульсом внешнего поля в возбужденные состояния, дипольные моменты переходов из которых в основное состояние имеют одно и то же направление. Исходя из соображений симметрии, для $N \gg 1$ можно предположить, что такое же направление будет иметь и дипольный момент наночастицы, возбуждаемый при обмене фотонами между наночастицей и эмиттерами после их возбуждения. Убедимся в этом. Заметим, что в квазистатическом приближении точечный диполь-эмиттер возле сферической наночастицы взаимодействует с ней так, как если бы дипольный момент наночастицы был сосредоточен в ее центре. Направление поляризации одного эмиттера возле наночастицы в общем случае не совпадает с направлением дипольного момента наночастицы, т. к. электрическое дипольное излучение эмиттера имеет как компоненту, параллельную его дипольному моменту, так и компоненту, направленную вдоль прямой, соединяющей центры наночастицы и эмиттера (рис.6,а). Однако если число эмиттеров N в оболочке наночастицы достаточно велико ($N \gg 1$) и они в начальный момент времени одинаково поляризованы возбуждающим импульсом, то в системе имеется ось симметрии – направление начальной поляризации эмиттеров. Будем считать, что эмиттеры находятся на поверхности оболочки наночастицы, т. е. на одном и том же расстоянии от ее центра. Тогда компоненты полей эмиттеров, параллельные оси симметрии, когерентно (в фазе) складываются в центре наночастицы. Компоненты же полей эмиттеров, перпендикулярные оси симметрии, с хорошей точностью взаимно уничтожаются: для каждого диполя \mathbf{d} , направление на который из центра наночастицы составляет угол θ с вертикалью – направлением вектора

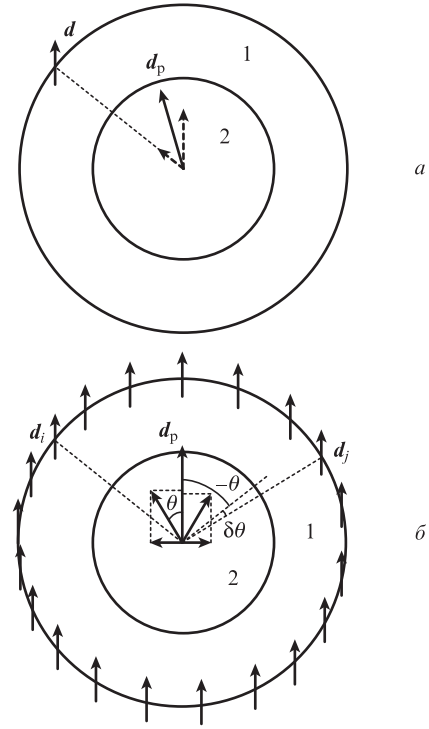


Рис.6. Постановка задачи с единственным эмиттером на оболочке 1 сферической металлической наночастицы 2 (направление дипольного момента наночастицы, наведенного излучением эмиттера, не совпадает в общем случае с направлением дипольного момента эмиттера) (а) и с $N \gg 1$ эмиттерами, находящимися на оболочке сферической металлической наночастицы и имеющими одно и то же направление дипольных моментов (б).

\mathbf{d} , найдется почти осесимметричный ему другой диполь, направление на который составляет угол с вертикалью, близкий к $-\theta$ (рис.6,б). Разумеется, полной осевой симметрии расположения диполей нет, т. к. распределение эмиттеров на оболочке случайно. Однако если диполь на оболочке и сдвинут относительно своей средней, осесимметричной позиции, то на величину порядка $2r(\pi/N)^{1/2}$ – характерного размера части поверхности оболочки, приходящейся на один диполь. Соответственно для $N \gg 1$ флуктуации $\delta\theta$ относительно угла, соответствующего средним, осесимметричным позициям эмиттеров, малы: $\delta\theta \sim \sqrt{\pi/N} \ll 1$. С такой же точностью взаимно уничтожаются компоненты полей эмиттеров, перпендикулярные оси симметрии, и можно считать, что направление дипольного момента наночастицы совпадает с направлением дипольных моментов эмиттеров.

Оценим, когда энергия диполь-дипольного взаимодействия атома с наночастицей мала по сравнению со средней энергией взаимодействия между данным атомом и другими $N - 1 \approx N$ атомами, находящимися на поверхности оболочки частицы:

$$\frac{n_0 d d_p}{r^3} \ll N n_0 d^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle, \quad (22)$$

где $\langle 1/r^3 \rangle$ означает усреднение по всем атомам. Можно оценить, что $\langle 1/r^3 \rangle \leq 1/r^3$. Учитывая последнее неравенство и выражая условие (22) через скорости $\Gamma_r \propto d_p^2$ и $\gamma_r \propto d^2$ спонтанного излучения эмиттера и наночастицы получаем, что (22) выполняется, если

$$\Gamma_r / \gamma_r \ll N^2. \quad (23)$$

Для сферической наночастицы радиусом a можно получить выражение [5]

$$\Gamma_r = \frac{2n_0^3 a^3}{(1 + 2n_0^2)^2} \frac{\omega^4}{c^3},$$

где ω – частота ЛПР; c – скорость света в вакууме. При $a = 10$ нм скорость $\Gamma_r \approx 7$ ТГц для золотой или серебряной наночастицы. Принимая для дипольно разрешенных переходов эмиттера $\gamma_r \approx 0.1$ ТГц, получаем, что условие (23) выполняется для $N \gg 260$, т.е. на поверхности оболочки наночастицы должно быть не менее 500–1000 излучающих атомов.

Будем считать, что число эмиттеров достаточно велико и условие (23) выполнено. Тогда можно предположить, что сформируются коллективные состояния (состояния Дике) эмиттеров и уже эти состояния будут взаимодействовать с наночастицей. Оператор диполь-дипольного взаимодействия наночастицы и коллективных состояний эмиттеров

$$\hat{V}_{dd} = -(n_0/2) \left[\hat{d}_p \sum_{i=1}^N \hat{d}_i^+ (-1 + 3 \cos^2 \theta_i) / r_i^3 + \text{компл. сопр.} \right],$$

где θ_i – угол между направлением дипольного момента i -го атома и отрезком длиной r_i , соединяющим центры i -й наночастицы и атома (рис.6,б). Из-за того что величина $(-1 + 3 \cos^2 \theta_i) / r_i^3$ изменяется от атома к атому, матричные элементы \hat{V}_{dd} будут отличными от нуля не только для переходов между симметричными состояниями эмиттеров, что существенно, если число эмиттеров порядка 1. Однако для большого числа эмиттеров такими переходами можно пренебречь. Действительно, при описании наночастицы мы используем ее «макроскопическое» поле, которое пропорционально полному дипольному моменту \hat{d}_p , связанному с колебаниями большого числа электронов проводимости, а не «микроскопическое» поле, представляющее собой сумму полей от каждого электрона в отдельности. Точно так же можно использовать макроскопическое поле от оболочки, содержащей большое число эмиттеров, которое пропорционально полному дипольному моменту оболочки $\sum_{i=1}^N \hat{d}_i$. Поэтому выражение для оператора \hat{V}_{dd} диполь-дипольного взаимодействия наночастицы и коллективных состояний большого числа эмиттеров можно с хорошей точностью записать в виде

$$\begin{aligned} \hat{V}_{dd} &= -\frac{n_0}{2r^3} \left(\hat{d}_p \sum_{i=1}^N \hat{d}_i^+ + \text{компл. сопр.} \right) (-1 + 3 \langle \cos^2 \theta \rangle) \\ &= -\frac{n_0}{4r^3} \left(\hat{d}_p \sum_{i=1}^N \hat{d}_i^+ + \text{компл. сопр.} \right), \end{aligned} \quad (24)$$

где угловые скобки означают усреднение по всем атомам. Матричный элемент \hat{V}_{dd} , определяемого выражением (24), будет отличен от нуля, только если матричный элемент $\sum_{i=1}^N \hat{d}_i$ отличен от нуля, а это имеет место лишь для переходов между симметричными состояниями атомов. Матричные элементы оператора перехода (24) между состояниями $|N, n_e - 1\rangle |n_p + 1\rangle$ и $|N, n_e\rangle |n_p\rangle$ с одинаковой энергией суть

$$\begin{aligned} \langle n_p | \langle N, n_e | \hat{V}_{dd} | N, n_e - 1 \rangle | n_p + 1 \rangle \\ = \langle n_p + 1 | \langle N, n_e - 1 | \hat{V}_{dd} | N, n_e \rangle | n_p \rangle \\ = \hbar \Omega_{dd} [(N - n_e + 1) n_e (n_p + 1)]^{1/2}, \end{aligned}$$

где $n_e = n - n_p$;

$$\hbar \Omega_{dd} = -\frac{n_0}{4r^3} d d_p. \quad (25)$$

Предполагаем, что взаимодействие эмиттеров и наночастицы – слабое, поэтому в ней возбуждается не более одного плазмона, т.е. $n_p = 0, 1$, и в системе существует не более $N + 1$ возбуждений. Состояния системы с одинаковой энергией, аналогичные (16), суть

$$A_0^{(N,n)} |N, n\rangle |0\rangle + A_1^{(N,n)} |N, n - 1\rangle |1\rangle, \quad n = 1, \dots, N; \quad (26)$$

коэффициенты $A_0^{(N,n)}, A_1^{(N,n)}$ определяются из уравнений

$$\begin{aligned} \dot{A}_0^{(N,n)} &= -(\gamma_n^{(N)}) / \Gamma A_0^{(N,n)} - i \Omega_{Nn} A_1^{(N,n)}, \\ \dot{A}_1^{(N,n)} &= -A_1^{(N,n)} - i \Omega_{Nn} A_0^{(N,n)}, \end{aligned} \quad (27)$$

а $\dot{A}_1^{(N,N+1)} = -A_1^{(N,N+1)}$. В уравнениях (27) $\gamma_n^{(N)}$ – скорость излучения N атомов, среди которых имеются n возбужденных, определяемая (9);

$$\Omega_{Nn} = 2(\Omega_{dd} / \Gamma) [(N - n + 1) n]^{1/2}; \quad (28)$$

использовано безразмерное время $\tau = \Gamma t / 2$. Предполагаем, как и в случае одного атома и наночастицы, слабость взаимодействия ($\Omega_{Nn} \ll 1$) и быструю релаксацию плазмона ($\gamma_n^{(N)} / \Gamma \ll 1$). Тогда, адиабатически исключая $A_1^{(N,n)}$ из (27) и полагая там $\dot{A}_1^{(N,n)} = 0$, находим

$$\begin{aligned} A_1^{(N,n)} &= -i \Omega_{Nn} A_0^{(N,n)}, \\ \dot{A}_0^{(N,n)} &= -(\gamma_n^{(N)} / \Gamma + \Omega_{Nn}^2) A_0^{(N,n)} \end{aligned} \quad (29)$$

и волновую функцию состояния системы эмиттеры–наночастица с n возбуждениями

$$|\Psi_{Nn}\rangle = (1 + \Omega_{Nn}^2)^{-1/2} (|N, n\rangle |0\rangle - i \Omega_{Nn} |N, n - 1\rangle |1\rangle). \quad (30)$$

Решая (29) и используя (9), (28), получаем, что населенность $W_{Nn} = |A_0^{(N,n)}|^2$ состояния с волновой функцией (30) уменьшается за счет излучательной и безызлучательной релаксаций со скоростью

$$\Gamma_{Nn} = (N - n + 1) n [\gamma + 4(\Omega_{dd}^2 / \Gamma)]. \quad (31)$$

Система при этом релаксирует в состояние $|\Psi_{N, n-1}\rangle$, но величина W_{Nn} увеличивается со скоростью $\Gamma_{N, n+1}$ из-за перехода $|\Psi_{N, n+1}\rangle \rightarrow |\Psi_{Nn}\rangle$. Вычисляя матричные элементы оператора

$$\hat{d}_{\text{tot}} = \hat{d}_p + \sum_{i=1}^N \hat{d}_i$$

полного дипольного момента наночастицы и атомов для перехода $|\Psi_{Nn}\rangle \rightarrow |\Psi_{N, n-1}\rangle$, находим с точностью до членов порядка $\Omega_{Nn}^2 \ll 1$ выражение

$$\begin{aligned} \langle N, n - 1 | \langle 0 | + i \Omega_{Nn} \langle N, n - 2 | \langle 1 | \\ \times \left(\hat{d}_p + \sum_{i=1}^N \hat{d}_i \right) (|N, n\rangle |0\rangle - i \Omega_{Nn} |N, n - 1\rangle |1\rangle) = \end{aligned}$$

$$= \sum_{i=1}^N \langle N, n-1 | \hat{d}_i | N, n \rangle - i \Omega_{Nn} d_p.$$

Вычисляя квадраты модулей матричных элементов \hat{d}_{tot} , определяем скорости

$$\gamma_{Nn} = (N-n+1)n[\gamma_r + 4\Gamma_r(\Omega_{dd}/\Gamma)^2]$$

излучательной релаксации на переходах $|\Psi_{Nn}\rangle \rightarrow |\Psi_{Nn-1}\rangle$. Пренебрегая быстрым процессом – релаксацией плазмона из возбужденного состояния, получаем систему скоростных уравнений для населенностей W_{Nn} состояний $|\Psi_{Nn}\rangle$:

$$\begin{aligned} \dot{W}_{NN} &= -\Gamma_{NN} W_{NN}, \\ \dots\dots\dots \\ \dot{W}_{Nn} &= \Gamma_{Nn+1} W_{Nn+1} - \Gamma_{Nn} W_{Nn}, \\ \dots\dots\dots \\ \dot{W}_{N0} &= \Gamma_{N1} W_{N1}. \end{aligned} \quad (32)$$

Таким образом, в условиях сильного взаимодействия между эмиттерами, когда существуют их симметричные состояния, наночастица изменяет процесс сверхизлучения атомов так, что из-за увеличения скорости спонтанного излучения одного атома увеличивается скорость сверхизлучения. Вследствие поглощения излучения атомов наночастицей происходит безызлучательная релаксация населенностей возбужденных состояний атомов, которые, как и скорость сверхизлучения, увеличиваются из-за взаимодействия атомов.

4. Характеристики сверхизлучения вблизи металлической наночастицы

4.1. Временная зависимость мощности импульса сверхизлучения

Как и для сверхизлучения нескольких атомов, в данном случае можно найти точное решение системы уравнений баланса (32), решая ее, начиная с первого уравнения, и затем определить скорость сверхизлучения. Для последней можно получить аналитическое выражение, аналогичное (14), если пренебречь флуктуациями числа возбужденных атомов. Мощность излучения N атомов вблизи наночастицы

$$P_N^p(t) = \frac{d\langle n \rangle}{dt} - [\gamma_{nr} + 4\Gamma_{nr}(\Omega_{dd}/\Gamma)^2] \langle (N-n+1)n \rangle, \quad (33)$$

где второе слагаемое в правой части – средняя скорость нерадикационного затухания населенностей состояний атомов;

$$\langle (N-n+1)n \rangle = \sum_{n=1}^N W_{Nn} (N-n+1)n. \quad (34)$$

Выражение для $d\langle n \rangle/dt$ будет таким же, как и выражение (14), полученное в модели Дике для атомов без наночастицы, но вместо γ_r надо подставить

$$\gamma_p = \gamma + 4\Omega_{dd}^2/\Gamma$$

– полную скорость затухания населенности одного атома вблизи наночастицы. Считая, что в начальный момент времени все атомы возбуждены, и пренебрегая квантовыми флуктуациями, т.е. делая замену $\langle n^2 \rangle \approx \langle n \rangle^2$, по аналогии с (14) получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\langle n \rangle}{dt} &\equiv \gamma_p \langle (N-n+1)n \rangle \\ &= \gamma_p \left(\frac{N+1}{2} \right)^2 \operatorname{sech}^2 \left[\frac{N+1}{2} \left(\gamma_p t - \frac{\ln N}{N+1} \right) \right]. \end{aligned} \quad (35)$$

Из (33)–(35) находим мощность сверхизлучения атомов в присутствии наночастицы:

$$P_N^p(t) = \gamma_{pr} \left(\frac{N+1}{2} \right)^2 \operatorname{sech}^2 \left[\frac{N+1}{2} \left(\gamma_p t - \frac{\ln N}{N+1} \right) \right], \quad (36)$$

где $\gamma_{pr} = \gamma_r + 4\Gamma_r(\Omega_{dd}/\Gamma)^2$ – скорость спонтанного излучения одного атома вблизи наночастицы, усредненная по положениям атомов. Результат (36) вполне понятен. В случае слабого взаимодействия между атомами и наночастицей ($\Omega_{dd}/\Gamma \ll 1$) последняя ускоряет процесс сверхизлучения в той же степени, что и излучение одного атома. При этом наночастица поглощает часть энергии, которую атомы имели в начальный момент времени, причем скорость поглощения энергии тоже увеличивается, как и скорость излучения одного атома вблизи наночастицы. Только часть (γ_{pr}/γ_p) энергии, запасенной атомами в начальный момент времени, высвечивается, с задержкой $(N+1) \times (\gamma_p \ln N)^{-1}$, в виде импульса сверхизлучения с длительностью $\{[(N+1)/2]\gamma_p\}^{-1}$.

4.2. Оценки мощности и энергии сверхизлучения

Мощность P_N^p сверхизлучения можно выразить через параметры наночастицы. Для этого представим P_N^p в (36) в единицах γ_r и в зависимости от безразмерного времени $\tau = \gamma_r t$:

$$\gamma_r^{-1} P_N^p(\tau) = F_r \left(\frac{N+1}{2} \right)^2 \operatorname{sech}^2 \left[\frac{N+1}{2} \left(F_p \tau - \frac{\ln N}{N+1} \right) \right], \quad (37)$$

где $F_p = 1 + \gamma_{nr}/\gamma_r + 4\Omega_{dd}^2/(\gamma_r \Gamma)$ – фактор, описывающий среднее по эмиттерам увеличение, относительно γ_r , скоростей излучательной и безызлучательной релаксаций, а $F_r = 1 + (\Gamma_r/\Gamma)4\Omega_{dd}^2/(\gamma_r \Gamma)$ – фактор, описывающий увеличение только излучательной релаксации возбужденного состояния одного атома вблизи наночастицы. В [18] получены выражения для γ_{nr} ,

$$\gamma_{nr}^{\parallel} = \frac{3\gamma_r \Gamma_{nr}}{2\Gamma_r} \frac{1}{(r/a-1)^3}, \quad \gamma_{nr}^{\perp} = \frac{\gamma_{nr}^{\parallel}}{2},$$

в случаях, когда дипольные моменты переходов эмиттера направлены соответственно вдоль и перпендикулярно оси, соединяющей центры наночастицы и эмиттера. Однако в рассматриваемых условиях дипольный момент эмиттера составляет угол θ с упомянутой осью (рис.6,б). Можно считать, что начальный импульс возбуждает эмиттер в состоянии с дипольным моментом перехода, параллельным оси эмиттер–центр наночастицы, с вероятностью $\cos^2\theta$. Усреднение по эмиттерам на поверхности сферической оболочки дает среднюю вероятность воз-

буждения в параллельном оси направлении $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/2$ (и такую же – в перпендикулярном направлении), поэтому

$$\frac{\gamma_{nr}}{\gamma_r} = \frac{1}{2\gamma_r} (\gamma_{nr}^{\parallel} + \gamma_{nr}^{\perp}) = \frac{9\Gamma_{nr}}{4\Gamma_r} \frac{1}{(r/a - 1)^3}. \quad (38)$$

Учитывая соотношение (25), выражение для скорости спонтанного излучения одного эмиттера $\gamma_r = 4n_0\omega^3 d^2 / (3hc^3)$, такое же выражение для Γ_r , но с заменой d на d_p и соотношение $\Gamma = \Gamma_r + \Gamma_{nr}$, можно получить

$$\frac{4\Omega_{dd}^2}{\gamma_r \Gamma} = \frac{9}{64(kr)^6} \frac{1}{1 + \Gamma_{nr}/\Gamma_r}, \quad (39)$$

где $k = \omega/c$ – волновое число ЛПР. Подставляя (38) и (39) в выражения для F_p и F_r , находим

$$F_p = 1 + \frac{9\Gamma_{nr}}{4\Gamma_r} \frac{1}{(r/a - 1)^3} + \frac{9}{64(kr)^6} \frac{1}{1 + \Gamma_{nr}/\Gamma_r}, \quad (40)$$

$$F_r = 1 + \frac{9}{64(kr)^6} \frac{1}{(1 + \Gamma_{nr}/\Gamma_r)^2}.$$

Для сферической наночастицы радиусом a

$$\frac{\Gamma_{nr}}{\Gamma_r} = \frac{\varepsilon''(\omega)}{2(ka)^3 n_0^5}, \quad (41)$$

где $\varepsilon''(\omega)$ – абсолютная величина мнимой части диэлектрической проницаемости наночастицы на частоте ЛПР. Соотношение (41) следует из известного дисперсионного уравнения для дипольной моды наночастицы [19]. Выражение для поляризуемости α_p сферической наночастицы радиусом a имеет вид [20]

$$\alpha_p = a^3 (\varepsilon - n_0^2) / (2n_0^2 + \varepsilon), \quad (42)$$

где $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость металла наночастицы. Частота ЛПР наночастицы определяется из условия обращения в нуль действительной части знаменателя в (42):

$$\varepsilon'(\omega) = -2n_0^2. \quad (43)$$

Диэлектрическая проницаемость металла наночастицы описывается формулой Друдэ

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + i\Gamma_{nr}\omega), \quad (44)$$

где ω_p – плазменная частота. Для серебра используем те же значения параметров, что и в [21]: $\hbar\Gamma_{nr} = 0.067$ эВ, $\hbar\omega_p = 8.04$ эВ. Для золота, согласно [22], $\hbar\Gamma_{nr} = 0.045$ эВ, $\hbar\omega_p = 8.45$ эВ. Эмиттеры расположены на поверхности диэлектрической оболочки металлической наночастицы, показатель преломления оболочки $n_0 = 1.5$, а сами частицы находятся в прозрачной среде (например, в воде) с примерно таким же показателем преломления. Используя приведенные выше данные и пренебрегая в (44) членом $\Gamma_{nr}\omega$ по сравнению с ω^2 , из (43) и (44) определяем частоту ω ЛПР и $\varepsilon''(\omega)$ на этой частоте:

$$\omega = \frac{\omega_p}{(2n_0^2 + 1)^{1/2}}, \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \Gamma_{nr}}{\omega^3},$$

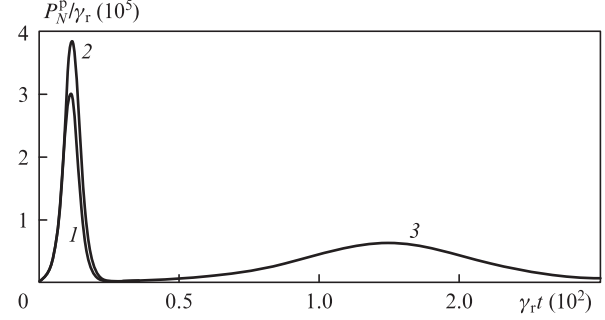


Рис. 7. Мощности импульсов сверхизлучения 500 эмиттеров на поверхности сферической оболочки радиусом 25 нм серебряной (1) и золотой (2) сферических наночастиц радиусом 10 нм, а также на поверхности диэлектрической сферической наночастицы радиусом 25 нм (3).

откуда для ЛПР наночастицы из серебра (золота) получаем оценку $\hbar\omega = 3.43$ (3.6) эВ, что соответствует волновому числу ЛПР в вакууме $k = 0.017$ (0.018) нм^{-1} и $\varepsilon''(\omega) = 0.107$ (0.069).

На рис. 7 показаны временные зависимости мощности импульсов сверхизлучения для $N = 500$ атомов, находящихся на поверхности диэлектрической оболочки радиусом 25 нм сферической серебряной или золотой наночастицы радиусом 10 нм. Кривые 1 и 2 рассчитаны по формуле (37). Для сравнения на рис. 7 приведена кривая 3 – импульс сверхизлучения 500 атомов на поверхности диэлектрической наночастицы, полученная с помощью (14). Импульсы 1 и 2 сверхизлучения в присутствии наночастицы содержат часть (F_r/F_p) запасенной ими энергии: импульс 1 – 44%, а импульс 2 – 59%. Импульс 3 сверхизлучения в отсутствие наночастицы содержит всю начальную энергию атомов.

5. Заключение

В предположении, что число эмиттеров вблизи металлической наночастицы велико – более нескольких сотен, так что взаимодействие между эмиттерами намного сильнее взаимодействия каждого эмиттера и наночастицы, и существуют симметричные состояния Дике эмиттеров, скорость сверхизлучения вблизи наночастицы увеличивается по сравнению со скоростью сверхизлучения эмиттеров в отсутствие наночастицы так же, как увеличивается скорость спонтанного излучения одного эмиттера вблизи наночастицы. При этом из-за поглощения наночастицей излучается только часть F_r/F_p энергии, запасенной эмиттерами, где F_r и F_p определяются выражениями (40). Для золотой или серебряной наночастицы радиусом 10 нм излучаемая энергия, как следует из рис. 7 и наших оценок, составляет примерно 50% от запасенной энергии. Получено аналитическое выражение для временной зависимости мощности импульса сверхизлучения в приближении модели Дике, в частности в пренебрежении квантовыми флуктуациями числа возбужденных эмиттеров и неоднородным уширением переходов эмиттеров. Импульс сверхизлучения вблизи металлической наночастицы оказывается существенно короче, а его задержка – существенно меньше, чем в отсутствие наночастицы.

Достаточно большая энергия сверхизлучения – отличие нашего результата от численного расчета [13], где в импульс сверхизлучения переходила энергия не более чем трех эмиттеров из их общего числа (несколько десятков). Причина отличия заключается в нашем предположении

о существовании симметричных состояний эмиттеров вблизи наночастицы. Обоснование этого предположения: при достаточно большом числе эмиттеров, находящихся в оболочке наночастицы, взаимодействие одного эмиттера со всеми другими становится сильнее, чем его взаимодействие с наночастицей. В этом случае можно считать, что в системе образуются коллективные состояния (состояния Дике) эмиттеров и эти состояния взаимодействуют с наночастицей. Коллективное спонтанное излучение эмиттеров ускоряется наночастицей, при этом часть излучения поглощается в ней.

Отметим, что такое же большое число эмиттеров необходимо для наблюдения нелинейных эффектов в дипольном (плазмонном) нанолазере [23]: порога генерации и сужения ее линии. Возможно, что большое (не менее нескольких сотен) число эмиттеров в низкодобротных плазмонных наноразмерных системах – общее условие для наблюдения в них нелинейных эффектов, примером которых является сверхизлучение. Если же число эмиттеров относительно невелико – несколько десятков или менее (при радиусе наночастицы и ее оболочки порядка десятков нанометров), то для сверхизлучения может быть справедлив результат работы [13] или близкий к нему. В [13] предполагалось некогерентное возбуждение эмиттеров: их возбужденным состояниям в начальный момент времени соответствовали произвольные направления дипольных моментов переходов в основное состояние. Нами рассмотрен более простой случай когерентного возбуждения эмиттеров в состоянии с одним и тем же направлением дипольного момента перехода. Очевидно, что начальное когерентное возбуждение увеличивает эффективность взаимодействия эмиттеров друг с другом. Это – еще одна причина того, что в нашем случае энергия импульса сверхизлучения гораздо выше, чем в [13].

Предположение о том, что даже в отсутствие наночастицы возбуждаются только коллективные, полностью симметричные состояния Дике, требует более строгого обоснования и определения области параметров, при которых оно хорошо выполняется. В аналогичных системах без металлической наночастицы это предположение оказывается несправедливым из-за различия во взаимодействии каждого из эмиттеров с другими и соответствующего неоднородного уширения (самоуширения) [16]. Вследствие этого при излучении возбуждаются не только светлые, полностью симметричные состояния эмиттеров, но и темные, несимметричные состояния. Если темные состояния будут возбуждаться достаточно эффективно (фактически, переставая быть темными), то импульс сверхизлучения не возникает: частично темные состояния рано или поздно будут излучать, что приведет к разрушению импульса сверхизлучения. В случае же с наночастицей, как отмечалось в [13], темные состояния могут к тому же эффективно взаимодействовать с высшими мультипольными модами наночастицы, что может привести не только к уширению импульса, но и к дополнительному уменьшению его энергии. С другой стороны, из рис.7 следует, что, если существуют состояния Дике эмиттеров, сверхизлучение происходит очень быстро, за время ~ 10 пс. Эффективное возбуждение темных мод эмиттеров и высших мультипольных мод наночастицы за столь короткое время может быть невозможным. Кроме того, если эмиттеры расположены на расстоянии более 5–10 нм от поверхности наночастицы, то их взаимодействие с высшими мультипольными модами наночастицы вряд ли существенно повлияет на сверхизлучение, по-

скольку эффективное взаимодействие одного эмиттера с такими модами происходит, когда расстояние от эмиттера до поверхности наночастицы составляет менее 5 нм [18].

Самоуширение состояний эмиттеров, находящихся вблизи наночастицы, требует отдельного исследования. Оно определяется флуктуациями энергии взаимодействия эмиттеров друг с другом: чем более равномерно распределены эмиттеры в оболочке, тем меньше флуктуации их энергии взаимодействия и самоуширение. Кроме того, в случае с металлической наночастицей импульс сверхизлучения гораздо короче, чем без нее, а самоуширение переходов эмиттеров одинаково в обоих случаях. Это позволяет надеяться на наблюдение импульса сверхизлучения эмиттеров возле металлических наночастиц, что, возможно, и имело место в [4]. Вполне вероятно, что более подходящими окажутся не сферические, а вытянутые эллипсоидальные или цилиндрические наночастицы либо нанопроволоки. Заметим, что в экспериментах сверхизлучение в отсутствие наночастиц наблюдалось в вытянутых, протяженных системах [16].

Приведенные выше оценки показывают, что при определенных условиях можно получить импульс сверхизлучения системы эмиттеров вблизи металлической наночастицы с энергией, составляющей заметную часть (десятки процентов) от энергии, запасенной эмиттерами. Эти результаты будут полезны при разработке плазмонного нанолазера на основе сверхизлучения, по аналогии со «сверхизлучающими» лазерами, экспериментально исследованными в [24]. Такие нанолазеры могут быть использованы для создания узконаправленных оптических пучков так же, как в радиодиапазоне применяются фазированные антенные решетки. Возможно, что эффект ускорения сверхизлучения эмиттеров вблизи металлической наночастицы окажется полезным для генерации коротких импульсов.

Приложение. Энергия диполь-дипольного взаимодействия наночастицы и атома

Оператор дипольного момента атома $\hat{d} \exp(-i\omega t) + \hat{d}^+ \exp(i\omega t)$ имеет матричные элементы $d \exp(-i\omega t)$ и $d^* \exp(i\omega t)$ переходов соответственно из возбужденного в основное состояние атома и обратно. Матричные элементы можно считать действительными: $d^* = d$. Электрическое поле $[\hat{E}_p \exp(-i\omega t) + \hat{E}_p^+ \exp(i\omega t)]/2$ от наночастицы в месте расположения атома тоже является оператором, т. к. оно зависит от амплитуд \hat{d}_p и \hat{d}_p^+ оператора $\hat{d}_p \exp(-i\omega t) + \hat{d}_p^+ \exp(i\omega t)$ дипольного момента наночастицы. Для малых расстояний r между атомом и наночастицей, таких, что $kr \ll 1$ ($k = 2\pi n_0 c/\omega$, n_0 – показатель преломления прозрачной среды, в которую помещены атом и наночастица), $\hat{E}_p = \xi n_0 \hat{d}_p / r^3$, где $\xi = 2$, если направления дипольных моментов переходов параллельны прямой, соединяющей центры наночастицы и атома, и $\xi = -1$, если эти направления перпендикулярны данной прямой. Таким образом, оператор энергии диполь-дипольного взаимодействия наночастицы и атома

$$\begin{aligned} & -[\hat{d} \exp(-i\omega t) + \hat{d}^+ \exp(i\omega t)] \frac{1}{2} [\hat{E}_p \exp(-i\omega t) + \hat{E}_p^+ \exp(i\omega t)] \\ & = -\frac{1}{2} (\hat{d} \hat{E}_p^+ + \hat{d}^+ \hat{E}_p) = -\frac{\xi n_0}{2r^3} (\hat{d} \hat{d}_p^+ + \hat{d}^+ \hat{d}_p), \end{aligned}$$

а его матричный элемент

$$\langle 1, 1 | \langle 0 | -\frac{\xi n_0}{2r^3} (\hat{d}\hat{d}_p^+ + \hat{d}^+\hat{d}_p) | 1, 0 \rangle | 1 \rangle = -\frac{\xi n_0}{2r^3} dd_p.$$

1. Rycenga M., Cogley C.M., Zeng J., Li W., Moran C.H., Zhang Q., Qin D., Xiaet Y. *Chem. Rev.*, **111**, 3669 (2011).
2. Dicke R.H. *Phys. Rev.*, **93**, 99 (1954).
3. Аллен Л., Эберли Дж. *Оптический резонанс и двухуровневые атомы* (М.: Мир, 1978, с.175).
4. Noginov M.A., Zhu G., Belgrave A.M., Bakker R., Shalaev V.M., Narimanov E.E., Stout S., Herz E., Suteewong T., Wiesner U. *Nat. Lett.*, **460**, 1110 (2009).
5. Проценко И.Е., Усков А.В., Рудой В.М. *ЖЭТФ*, **146**, 265 (2014).
6. Richter Th. *Ann. Phys.*, **491**, 266 (1979).
7. Проценко И.Е. *ЖЭТФ*, **130**, 195 (2006).
8. Protsenko I.E., Uskov A.V., Zaimidoroga O.A., Samoilov V.N., O'Reilly E.P. *Phys. Rev. A*, **71**, 063812 (2005).
9. Nezhad M.P., Simic A., Bondarenko O., Slutsky B.A., Mizrahi A., Fainman Y. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7942**, 79420A (2011).
10. Andrianov E.S., Pukhov A.A., Dorofeenko A.V., Vinogradov A.P., Lisyansky A.A. *Opt. Express*, **19**, 24849 (2011).
11. Zhou W., Dridi M., Suh J.Y., Kim C.H., Co D.T., Wasielewski M.R., Schatz G.C., Odom T.W. *Nat. Nanotechnol. Lett.*, **8**, 506 (2013).
12. Fleury R., Alu A. *Phys. Rev. B*, **87**, 201101(R) (2013).
13. Pustovit V.N., Shahbazyan T.V. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 077401 (2009).
14. Проценко И.Е., Усков А.В. *УФН*, **185**, 543 (2012).
15. Иксанов Р.Ш., Проценко И.Е., Усков А.В. *Письма в ЖТФ*, **39**, 1 (2013).
16. Андреев А.В., Емельянов В.И., Ильинский Ю.А. *Кооперативные явления в оптике* (М.: Наука, 1988).
17. Milonni P.W., Knight P.L. *Phys. Rev. A*, **10**, 1096 (1974).
18. Guzatov D.V., Klimov V.V. *Chem. Phys. Lett.*, **412**, 341 (2005).
19. Климов В.В. *Нанолазмоника* (М.: Физматлит, 2009, с.120).
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред* (М.: Физматлит, 2001, с.70).
21. Khurgin J.B., Sun G. *J. Opt. Soc. Am. B*, **26**, B83 (2009).
22. Olmon R.L., Slovick B., Johnson T.W., Shelton D., Oh S.-H., Boreman G.D., Raschke M.B. *Phys. Rev. B*, **86**, 235147 (2012).
23. Protsenko I.E. *J. Russ. Laser Res.*, **33**, 559 (2012).
24. Bohnet J.G., Chen Z., Weiner J.M., Meiser D., Holland M.J., James K., Thompson J.K. *Nature*, **484**, 78 (2012).