

# РЕЛАКСАЦИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ЭМИТТЕРА ВБЛИЗИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ: АНАЛИЗ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ СВЕРХИЗЛУЧЕНИЯ

*И. Е. Протсенко<sup>a,c,\*</sup>, А. В. Усков<sup>a,c</sup>, В. М. Рудой<sup>b,c</sup>*

*<sup>a</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

*<sup>b</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук  
119071, Москва, Россия*

*<sup>c</sup> ООО «Новые энергетические технологии»  
143025, Сколково, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 31 декабря 2013 г.

Методами теории сверхизлучения определена скорость релаксации возбужденного состояния резонансного эмиттера (атома, молекулы, квантовой точки) вблизи металлической наночастицы при резонансном возбуждении в ней «плазмонов» — мод пространственно-однородных (дипольных) гармонических колебаний электронной плотности. Учтены отстройки от резонанса и нерадиационные потери, вызывающие подавление излучения эмиттера вблизи поверхности наночастицы. Результаты использованы для оценки пороговых условий генерации плазмонного («дипольного») нанолазера. Показано, что для эмиттера на расстоянии в 5–40 нм от эллипсоидальной наночастицы пороговые условия вынужденной (лазерной) генерации плазмонов оказываются выполненными при сравнительно небольших, порядка скорости спонтанного излучения эмиттера в свободное пространство, скоростях накачки эмиттера.

DOI: 10.7868/S0044451014080057

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В теории сверхизлучения (ТСИ) решена задача о спонтанном излучении нескольких атомов [1–3]. Подход, использованный в работах [1–3], есть обобщение теории [4, 5] спонтанного излучения в свободном пространстве, где решаются уравнения для амплитуд вероятностей состояний системы «атомы + поле». Поле рассматривается как термостат: испущенный атомом фотон никогда не возвратится к атому из бесконечно большого числа своих состояний, возбуждение каждого из которых является малым возмущением. Первая задача данной работы — обобщение подхода [1–3] на случай, когда рядом с атомом или квантовым резонансным эмиттером (молекулой, квантовой точкой) находится не другой атом, как в [1–3], а металлическая наночастица с частотами локализованных плазмонных резонан-

сов (ЛПР) гармонических колебаний электронной плотности, близкими к частоте излучающего переходу эмиттера. Излучение квантовых эмиттеров вблизи металлических наночастиц привлекает большое внимание, в частности, в связи с гигантским комбинационным рассеянием (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS), флуоресценцией, усиленной поверхностью, (Surface Enhanced Fluorescence, SEF) и другими эффектами [6, 7]. Резонансное излучение эмиттеров вблизи металлических наночастиц исследовалось многими авторами (см., например, [8, 9] и обзоры [6, 10, 11]), но без использования подходов ТСИ. Последние могут дать дополнительную информацию, например, описать неэкспоненциальный распад возбужденных состояний эмиттеров, генерацию плазмонов, в том числе в случае отстройки резонансной частоты эмиттера от частоты ЛПР. Подход на основе ТСИ, как будет видно из дальнейшего, прост, удобен, легко обобщается на случай многих частиц, его результаты представимы в виде аналитических формул либо являются решением систем

\*E-mail: protsenk@gmail.com

линейных дифференциальных уравнений, которые сравнительно легко интегрируются численно. Квантовый эмиттер и наночастица обмениваются одним фотоном, при этом могут оказаться существенными квантовые эффекты, они учитываются в подходе ТСИ естественным образом.

Второй целью работы является использование ТСИ для решения конкретной задачи: расчета скорости перехода эмиттера из возбужденного состояния в основное вблизи эллипсоидальной металлической наночастицы, имеющей резонансные и нерезонансные по отношению к эмиттеру моды ЛПР. Отличие скорости спонтанного излучения эмиттера вблизи нанотел, в резонаторе и т. д. от скорости его спонтанного излучения в свободном пространстве характеризуется фактором Парселла [12]. Модификация фактора Парселла для случая неточного резонанса при спонтанном излучении в резонаторе Фабри–Перо предложена в работе [5]. Ниже подход ТСИ обобщается для расчета фактора Парселла эмиттеров вблизи наночастиц при отстройке от резонанса и наличии нерадиационных потерь. Показано, что в случаях, когда справедлив классический подход [13] или квантовый подход [14] к расчету фактора Парселла эмиттеров вблизи наночастиц, результаты, полученные с их помощью и методами ТСИ в нашей работе, совпадают.

На пороге генерации обычных лазеров инверсия населенностей состояний их активной среды равна пороговому значению, при котором усиление активной среды компенсирует потери. При этом пренебрегают спонтанным излучением в моду генерации, так как оно практически не влияет на порог обычных лазеров. Однако в полупроводниковых лазерах с микрорезонатором [15], в лазерах с резонатором в виде микросферы [16], а также плазмонных нанолазерах [17] спонтанное излучение существенно влияет на порог генерации. Физический смысл и определение порогового условия для этого случая сформулированы в работе [15]: при достижении порога генерации вынужденное излучение начинает доминировать над спонтанным излучением в моду генерации. В работах [16, 17] получено выражение для инверсии населенностей  $D$  активной среды, справедливое при любых скоростях накачки и с учетом спонтанного излучения в моду (как выше, так и ниже порога):  $D = D_0 - n_0/n_s$ , где  $D_0$  — инверсия населенностей в отсутствие фотонов,  $n_0$  — число фотонов в моде генерации. Здесь и далее инверсия  $D$  безразмерна, это разность населенностей верхнего и нижнего состояний лазерного перехода атома активной среды,  $-1 < D < 1$ . Для лазера с двухуровневой активной

средой  $D_0 = (\Gamma_p \tau - 1)/(\Gamma_p \tau + 1)$ , где  $\Gamma_p$  — скорость накачки,  $\tau$  — время релаксации возбужденного состояния лазерного перехода,  $n_s = (1 + \Gamma_p \tau)/(4\Gamma\tau)$ ,  $\Gamma$  — полуширина линии лазерной моды<sup>1)</sup> (здесь и далее  $\Gamma_p$ ,  $\tau^{-1}$  и  $\Gamma$  имеют размерности  $\text{с}^{-1}$ ). Чтобы определить лазерный порог при наличии  $n_0$  фотонов в моде генерации, нужно, во-первых, решить задачу о лазерной генерации, определяющую  $n_0$  при любых  $\Gamma_p > 0$ , в том числе ниже порога, во-вторых, найти пороговую скорость накачки, когда вынужденное излучение в моду генерации начинает доминировать над спонтанным. Это сделано в работах [16, 17], в результате для пороговой величины  $\Gamma_{th}$  скорости накачки получено следующее выражение [17]:

$$\Gamma_{th} = \frac{1 + D_{th} + C}{(1 - D_{th})\tau}, \quad (1)$$

где  $D_{th}$  — величина инверсии на пороге генерации, явное выражение  $D_{th}$  из [18] приводится в разд. 6. Безразмерный коэффициент  $C > 0$ , из-за которого (1) отличается от обычного порогового условия, появляется из-за присутствия в лазерной моде на пороге генерации  $n_0$  фотонов спонтанного излучения. Понятно, что присутствие фотонов спонтанного излучения в моде генерации увеличивает  $\Gamma_{th}$ : энергия накачки на пороге тратится не только на компенсацию потерь, но и на генерацию фотонов. Покажем, что  $C \propto n_0$ , на примере лазеров с высокодобротными резонаторами, в которых  $\Gamma\tau \ll 1$ , рассматривая отношение  $n_0/n_s \ll 1$  в выражении  $D = D_0 - n_0/n_s$  как возмущение. В нулевом приближении, на пороге  $n_0 = 0$  и пороговое значение инверсии  $D_{th} = D_0$ ; в первом приближении  $D_{th} = D_0 - n_0/n_s$ . Подставляя сюда выражения для  $D_0$  и  $n_s$  через  $\Gamma_p \tau$ , выражая  $\Gamma_p$  через остальные величины и выполняя разложение по малой величине  $n_0/n_s$  до первого порядка, получаем (1) с  $C = 4\Gamma\tau n_0$ .

В работе [18] предложен «дипольный» нанолазер (ДНЛ), представляющий собой нанорезонатор — металлическую наночастицу (наноантенну), — рядом с которым расположены один или несколько эмиттеров с частотами излучающих переходов, близкими к частоте одного из ЛПР наночастицы. Наночастица и эмиттеры взаимодействуют друг с другом через «ближнее» (кулоновское) электрическое поле, и в наночастице происходит когерентная генерация

<sup>1)</sup> Смысл соотношения  $D = D_0 - n_0/n_s$  заключается в том, что излучение фотонов уменьшает инверсию  $D_0$ , обусловленную только накачкой и релаксацией. В частности, если ширина линии лазерной моды равна ширине лазерного перехода,  $2\Gamma = \tau^{-1} + \Gamma_p$ , то  $D = D_0 - 2n_0$ , т. е. излучение одного фотона приводит, как и следовало ожидать, к уменьшению  $D_0$  на 2.

плазмонов — квантов гармонических колебаний ее электронной плотности на частоте ЛПР. В обычных условиях число плазмонов в ДНЛ с небольшим числом эмиттеров имеет порядок единицы, поэтому существенна спонтанная генерация плазмонов. Она учитывалась в работе [17], где для пороговой скорости накачки получено выражение (1). Поскольку для ДНЛ условие  $\Gamma\tau \ll 1$  не выполняется, выражение для  $C$  из [17] отличается от приведенного выше, но его смысл остается тем же. Из формулы (1) следует, что генерация ДНЛ возможна, если  $0 < D_{th} < 1$  и  $\Gamma_p > \Gamma_{th}$ , причем<sup>2)</sup>  $\Gamma_{th} \sim \tau^{-1}$ . В обычном лазере  $\tau$  определяется спонтанным излучением в свободное пространство и процессами нерadiационного распада, если они есть, возбужденных состояний активной среды. В ДНЛ возможно многократное уменьшение  $\tau$  по сравнению с обычными лазерными средами, во-первых, из-за ускорения радиационного распада возбужденных состояний эмиттера металлической наночастицей, и во-вторых, из-за нерadiационного распада этих состояний вблизи поверхности металлической частицы. И первый эффект — флюоресценция, усиленная поверхностью, — и второй — тушение флюоресценции — хорошо известны [6, 7, 19, 20]. В работе [21] утверждается, что из-за многократного увеличения скорости спонтанного излучения лазерного перехода эмиттера вблизи металлических волноводных наноструктур и наночастиц пороговые значения плотности тока накачки наноразмерных полупроводниковых «плазмонных» лазеров типа ДНЛ, включающих эти структуры в качестве резонаторов, будут очень высоки, 100–1000 кА/см<sup>2</sup>, что делает невозможной реализацию таких нанолазеров с накачкой током инжекции и непрерывным режимом генерации. С точки зрения авторов [21] могут быть реализованы только плазмонные лазеры с импульсной накачкой мощным лазерным излучением, которые, конечно, не столь интересны, как плазмонные лазеры на основе полупроводников с накачкой током инжекции. Для того чтобы теоретически показать возможность реализации ДНЛ и ему подобных плазмонных лазеров на полупроводниковых структурах с накачкой током инжекции, необходимо найти условия, при которых ускорение спонтанного распада возбужденных состояний эмиттеров вблизи металлических наночастиц не мешает генерации. Определение таких условий с использованием результатов, полученных с помощью ТСИ, является третьей задачей настоящей работы.

<sup>2)</sup> Если оказывается, что  $D_{th} > 1$ , то генерация невозможна для любых  $\Gamma_p$  [18].

В частности, важным условием реализации ДНЛ является определение оптимального расстояния от наночастицы до эмиттера: на слишком больших расстояниях взаимодействие эмиттера и наночастицы будет слабым, на слишком малых — излучение эмиттера будет подавляться. Ниже будет показано, как определить это оптимальное расстояние, используя методы ТСИ.

В разд. 2 описываются состояния и гамильтониан для резонансного взаимодействия наночастицы и эмиттера. В разд. 3 выводятся уравнения движения для амплитуд вероятностей возбужденных состояний системы, состоящей из взаимодействующих эмиттера и металлической наночастицы. В разд. 4 рассчитываются скорости релаксации квазистационарных возбужденных состояний этой системы. В разд. 5 находятся скорость релаксации возбужденного состояния эмиттера вблизи наночастицы и фактор Парселла, обобщенный с учетом отстройки частоты излучения эмиттера от частоты ЛПР наночастицы и нерadiационного затухания состояний эмиттера вблизи наночастицы. В разд. 6 приводятся оценки фактора Парселла для серебряных и золотых наночастиц при условиях генерации ДНЛ. Результаты работы и перспективы применения методов ТСИ для теоретических исследований плазмонных нанолазеров и им подобных устройств обсуждаются в Заключении.

## 2. СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ, ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ И ГАМИЛЬТОНИАН

Рассмотрим систему, состоящую из металлической наночастицы–эллипсоида вращения и резонансного эмиттера, например, атома в прозрачном диэлектрике с показателем преломления  $n$ , см. рис. 1.

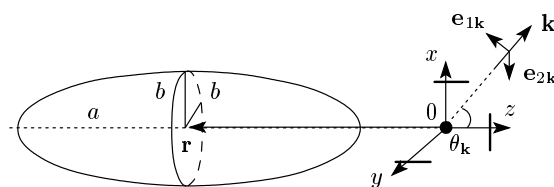


Рис. 1. Взаимное расположение наночастицы–эллипсоида вращения и эмиттера, система координат и состояния валентного электрона эмиттера с матричными элементами дипольного момента перехода вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Показаны волновой вектор  $\mathbf{k}$  и два единичных вектора  $\mathbf{e}_{1\mathbf{k}}$ ,  $\mathbf{e}_{2\mathbf{k}}$  поляризации фотона — плоской волны, излучаемой эмиттером

Эмиттер находится на расстоянии  $r$  от центра наночастицы, на продолжении одной из ее главных осей. Возбужденные состояния эмиттера имеют матричный элемент  $d_e$  дипольного момента перехода в основное состояние по направлению вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  (параллельных главным осям наночастицы-эллипсоида) системы координат с началом в месте расположения эмиттера. В начальный момент времени  $t = 0$  валентный электрон эмиттера находится в одном из возбужденных состояний. При  $t > 0$  эмиттер переходит из возбужденного состояния в основное, испуская фотон. Наночастица взаимодействует с этим фотоном, в результате чего в ней возникают пространственно-однородные (дипольные) гармонические колебания электронной плотности. Размеры наночастицы предполагаются много меньшими длины волны испущенного эмиттером фотона. Резонансные частоты  $\omega_\alpha$ ,  $\alpha = x, y, z$ , этих колебаний вдоль главных осей наночастицы соответствуют трем ЛПР колебаний ее электронной плотности. Предполагаем, что частота  $\omega_e$  перехода эмиттера  $\omega_e = \omega_z$ . Наночастица не слишком вытянута, так что частоты всех ЛПР близки:

$$\omega_\alpha - \omega_\beta \ll \omega_\alpha, \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (2)$$

Пространственно-однородные колебания электронной плотности наночастицы будем описывать как колебания квантового трехмерного гармонического осциллятора с частотами  $\omega_\alpha$  вдоль ее главных осей — осей системы координат на рис. 1. В системе «эмиттер + наночастица» может существовать не более одного возбуждения. Возбуждением может быть фотон электромагнитного поля, плазмон — квант колебания электронной плотности наночастицы — или, если фотон и плазмон отсутствуют, эмиттер может находиться в возбужденном состоянии. Таким образом, для описания системы достаточно ограничиться только следующими ее состояниями:  $|\alpha, 0, 0\rangle$  — эмиттер в возбужденном состоянии с дипольным моментом перехода в основное, направленным вдоль оси  $\alpha = x, y, z$ , наночастица в основном состоянии, поле не имеет фотонов;  $|0, \alpha, 0\rangle$  — эмиттер в основном состоянии, наночастица в первом возбужденном состоянии с дипольным моментом перехода в основное, направленным вдоль оси  $\alpha$ , поле не имеет фотонов;  $|0, 0, f\rangle$  — эмиттер и наночастица в основном состоянии, поле имеет один фотон моды  $f$ . В качестве мод электромагнитного поля рассматриваем плоские волны. Есть также основное состояние  $|0, 0, 0\rangle$  системы, в котором эмиттер и наночастица не возбуждены, фотонов нет. Таким образом, базисные состояния системы — это набор

$$\{|\alpha, 0, 0\rangle, |0, \alpha, 0\rangle, |0, 0, f\rangle, |0, 0, 0\rangle\}$$

для  $\alpha = x, y, z$  и бесконечного числа мод поля с индексами  $f$ . Подход, при котором рассматривается ограниченное число состояний системы, использовался при анализе [1–3] свержизлучения двух атомов, но здесь вместо одного из атомов рассматривается квантовый трехмерный гармонический осциллятор — металлическая наночастица. Наночастица-осциллятор характеризуется также матричными элементами  $d_{p\alpha}$  дипольных моментов переходов между своими состояниями;  $d_{p\alpha}$  могут быть выражены, как показано в работе [18] и в Приложении А, через резонансную поляризуемость наночастицы, которая определяется материалом, размерами и формой наночастицы. Отметим, что колебания электронной плотности наночастицы описывались с помощью модели квантового гармонического осциллятора с бозе-операторами рождения и уничтожения плазмонов в ряде работ, например, в работах [8, 9, 17, 18].

Из соображений симметрии очевидно, что в выбранной системе координат и при расположении наночастицы и эмиттера, показанном на рис. 1, дипольный момент наночастицы будет параллелен дипольному моменту, возникающему при переходе эмиттера из возбужденного состояния в основное. Анализ частного случая, представленного на рис. 1, может быть легко обобщен на случай произвольного расположения эмиттера и наночастицы-эллипсоида, это сделано в Приложении В.

Волновая функция системы «наночастица + эмиттер» имеет вид

$$|\psi\rangle = \left( C_{10}^{(\alpha)} |\alpha, 0, 0\rangle + C_{01}^{(\alpha)} |0, \alpha, 0\rangle + \sum_f C_f |0, 0, f\rangle \right) \exp(-i\omega_e t), \quad (3)$$

где комплексные коэффициенты  $C_{10}^{(\alpha)}$ ,  $C_{01}^{(\alpha)}$ ,  $C_f$  — медленно изменяющиеся амплитуды вероятностей соответствующих состояний,  $\exp(-i\omega_e t)$  — быстро осциллирующий множитель. Гамильтониан системы

$$H = H_p + H_e + \sum_f H_f + \sum_f (V_{pf} + V_{ef}) \quad (4)$$

есть сумма гамильтонианов:  $H_p$  — наночастицы,  $H_e$  — эмиттера,  $H_f$  — моды  $f$  поля,  $V_{pf}$  — взаимодействия наночастицы-диполя с модой поля, характеризуемой набором  $f = \{\mathbf{k}, \lambda_{\mathbf{k}}\}$ , т. е. волновым вектором

$\mathbf{k}$  и двумя направлениями поляризации, обозначенными индексами  $\lambda_{\mathbf{k}} = 1, 2$ , и  $V_{ef}$  — резонансного взаимодействия эмиттера с модой  $f$  поля,

$$V_{pf} = -\hbar \sum_{\alpha} \Omega_{pf}^{(\alpha)} \left[ a_f^+ e^{-i\varphi_p(\mathbf{k})} a_{\alpha} + a_{\alpha}^+ a_f e^{i\varphi_p(\mathbf{k})} \right]. \quad (5)$$

Здесь  $a_f^+$  — оператор рождения фотона моды  $f$ , например,  $a_f^+ |\alpha, 0, 0\rangle = |\alpha, 0, f\rangle$ ,  $a_f$  — оператор уничтожения фотона:  $a_f |0, 0, f\rangle = \delta_{ff'} |0, 0, 0\rangle$ ,  $\delta_{ff'}$  — символ Кронекера;  $a_{\alpha}$  — оператор перехода наночастицы-гармонического осциллятора из первого возбужденного состояния в основное с дипольным моментом перехода, параллельным оси  $\alpha$ , например,  $a_{\alpha'} |\alpha, 0, 0\rangle = \delta_{\alpha', \alpha} |0, 0, 0\rangle$ ,  $\delta_{\alpha', \alpha}$  — символ Кронекера;  $a_{\alpha}^+$  — оператор перехода наночастицы в первое возбужденное состояние из основного:  $a_{\alpha}^+ |0, 0, 0\rangle = |\alpha, 0, 0\rangle$ ;  $\varphi_p(\mathbf{k})$  — фаза поля моды  $f$  в центре наночастицы,

$$\varphi_p(\mathbf{k}) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_p, \quad (6)$$

$\mathbf{r}_p$  — радиус-вектор центра наночастицы в системе координат, на рис. 1  $\mathbf{r}_p \equiv \mathbf{r}$ . Для моды поля в прозрачном диэлектрике [22]

$$\Omega_{pf}^{(\alpha)} = \sqrt{\frac{2\pi d_p^2 \omega}{n^2 \hbar V}} \cos \theta_{\lambda_{\mathbf{k}}}^{(\alpha)}, \quad (7)$$

где  $d_p$  — матричный элемент дипольного момента перехода между соседними возбужденными состояниями наночастицы<sup>3)</sup>,  $\theta_{\lambda_{\mathbf{k}}}^{(\alpha)}$  — угол между дипольным моментом перехода наночастицы вдоль оси  $\alpha$  системы координат и направлением поляризации поля моды  $f$  с индексом  $\lambda_{\mathbf{k}}$ ,  $n$  — показатель преломления прозрачной среды, в которой находятся эмиттер и наночастица,  $V$  — объем квантования,  $\omega$  — частота моды поля, которое предполагается резонансным:  $\omega \approx \omega_e \approx \omega_{\alpha}$ . Волновое число  $k \equiv |\mathbf{k}| = n\omega/c$ , где  $c$  — скорость света в вакууме. Оператор энергии резонансного взаимодействия эмиттера с модой  $f$  поля имеет вид

$$V_{ef} = -\hbar \sum_{\alpha} \Omega_{ef}^{(\alpha)} \left[ a_f^+ e^{-i\varphi_e(\mathbf{k})} \sigma_{\alpha} + \sigma_{\alpha}^+ a_f e^{i\varphi_e(\mathbf{k})} \right]. \quad (8)$$

Здесь  $\sigma_{\alpha}$  — оператор перехода электрона эмиттера из возбужденного состояния в основное с дипольным моментом перехода, направленным вдоль оси  $\alpha$ ,

$$\varphi_e(\mathbf{k}) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_e, \quad (9)$$

<sup>3)</sup> Для слабовытянутых частиц, для которых выполняется условие (2), можно пренебречь разницей между дипольными моментами для разных главных осей наночастицы и считать, что все дипольные моменты одинаковы и равны  $d_p$ .

$\mathbf{r}_e$  — радиус-вектор в точку расположения эмиттера, в системе координат на рис. 1  $\mathbf{r}_e = 0$ ,

$$\Omega_{ef}^{(\alpha)} = \sqrt{\frac{2\pi d_e^2 \omega}{n^2 \hbar V}} \cos \theta_{\lambda_{\mathbf{k}}}^{(\alpha)}, \quad (10)$$

в силу сферической симметрии эмиттера матричный элемент  $d_e$  дипольного момента перехода между состояниями эмиттера одинаков для всех  $\alpha$ . Поскольку при взаимодействии наночастицы и эмиттера направления дипольных моментов их переходов совпадают, величина  $\cos \theta_{\lambda_{\mathbf{k}}}^{(\alpha)}$  в формулах (7) и (10) одинакова для одной и той же моды  $f$  поля. Величины  $d_p$  и  $d_e$  считаем действительными, их фазы отнесены к амплитудам вероятностей.

### 3. УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ДЛЯ АМПЛИТУД ВЕРОЯТНОСТЕЙ

Подставляя волновую функцию (3) в уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle \quad (11)$$

с гамильтонианом (4), пользуясь взаимной ортогональностью базисных состояний системы, а также тем, что

$$\begin{aligned} H_p |\alpha, 0, 0\rangle &= \hbar\omega_{\alpha} |\alpha, 0, 0\rangle, \\ H_e |0, \alpha, 0\rangle &= \hbar\omega_e |0, \alpha, 0\rangle, \\ H_f |0, 0, f\rangle &= \hbar\omega |0, 0, f\rangle \end{aligned} \quad (12)$$

(действия  $H_p$ ,  $H_e$  или  $H_f$  на остальные базисные состояния дают нуль), получаем систему уравнений для медленно изменяющихся амплитуд вероятностей:

$$\begin{aligned} \dot{C}_{10}^{(\alpha)} &= i \sum_f \Omega_{ef}^{(\alpha)} C_f e^{i\varphi_e(\mathbf{k})}, \\ \dot{C}_{01}^{(\alpha)} &= i(\omega_e - \omega_{p\alpha}) C_{01}^{(\alpha)} + i \sum_f \Omega_{pf}^{(\alpha)} C_f e^{i\varphi_e(\mathbf{k})}, \\ \dot{C}_f &= i(\omega_e - \omega) C_f + \\ &+ i \left[ \Omega_{ef}^{(\alpha)} C_{10}^{(\alpha)} e^{-i\varphi_e(\mathbf{k})} + \Omega_{pf}^{(\alpha)} C_{01}^{(\alpha)} e^{-i\varphi_p(\mathbf{k})} \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

В рассматриваемом случае, когда дипольные моменты переходов эмиттера и наночастицы параллельны друг другу, имеются три независимые системы уравнений: для каждого  $\alpha = x$  или  $\alpha = y$ , или  $\alpha = z$ . Поскольку при  $t = 0$  возбуждается состояние эмиттера с определенным индексом  $\alpha$ , в уравнении для  $C_f$  присутствует только один индекс  $\alpha$ . Следуя [2, 3],

адиабатически исключим  $C_f$  из (13). Для этого, интегрируя последнее из уравнений (13) по времени, найдем

$$C_f(t) = i \left[ \Omega_{ef}^{(\alpha)} e^{-i\varphi_e(\mathbf{k})} \int_0^t C_{10}^{(\alpha)}(\tau') e^{-i\delta\tau'} d\tau' + \Omega_{pf}^{(\alpha)} e^{-i\varphi_p(\mathbf{k})} \int_0^t C_{01}^{(\alpha)}(\tau') e^{-i\delta\tau'} d\tau' \right], \quad (14)$$

где отстройка  $\delta = \omega - \omega_e$ . Постоянная интегрирования в (14) равна нулю, так как фотоны при  $t = 0$  отсутствуют. Изменение  $C_f(t)$  происходит за время испускания или поглощения фотона эмиттером или наночастицей. Этот процесс намного быстрее изменения амплитуд вероятности  $C_{10}^{(\alpha)}$  и  $C_{01}^{(\alpha)}$ , поэтому в (14) можно перейти к марковскому приближению, т. е. считать, что  $C_f(t)$  определяется  $C_{10}^{(\alpha)}$  и  $C_{01}^{(\alpha)}$  непосредственно в момент времени  $t$ . Полагая в уравнении (14)

$$C_{10}^{(\alpha)}(\tau') = C_{10}^{(\alpha)}(t), \quad C_{01}^{(\alpha)}(\tau') = C_{01}^{(\alpha)}(t)$$

и вычисляя в нем интегралы по времени, получаем

$$C_f(t) \approx i \left[ \Omega_{ef}^{(\alpha)} e^{-i\varphi_e(\mathbf{k})} C_{10}^{(\alpha)}(t) + \Omega_{pf}^{(\alpha)} e^{-i\varphi_p(\mathbf{k})} C_{01}^{(\alpha)}(t) \right] \frac{1 - e^{-i\delta t}}{i\delta}. \quad (15)$$

Подстановка (15) в первые два уравнения системы (13) приводит к следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \dot{C}_{10}^{(\alpha)} &= -\frac{\gamma_e^r}{2} C_{10}^{(\alpha)} + i\Omega_{ep} C_{01}^{(\alpha)}, \\ \dot{C}_{01}^{(\alpha)} &= -\left(\frac{\gamma_p^r}{2} + i\delta_\alpha\right) C_{01}^{(\alpha)} + i\Omega_{pe} C_{10}^{(\alpha)}, \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$\gamma_e^r = 2 \sum_f \left( \Omega_{ef}^{(\alpha)} \right)^2 \frac{1 - e^{i\delta t}}{i\delta} \quad (17)$$

— скорость спонтанного излучения эмиттера в свободное пространство,

$$\begin{aligned} \Omega_{ep} &= i \sum_f \Omega_{ef}^{(\alpha)} \Omega_{pf}^{(\alpha)} \exp \{ i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p) \} \times \\ &\quad \times \frac{1 - e^{-i\delta t}}{i\delta}, \\ \Omega_{pe} &= i \sum_f \Omega_{ef}^{(\alpha)} \Omega_{pf}^{(\alpha)} \exp \{ i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_e) \} \times \\ &\quad \times \frac{1 - e^{-i\delta t}}{i\delta}, \end{aligned} \quad (18)$$

отстройка

$$\delta_\alpha = \omega_{p\alpha} - \omega_e, \quad (19)$$

$\gamma_p^r$  определяется соотношением, аналогичным (17), но с заменой  $\Omega_{ef}^{(\alpha)}$  на  $\Omega_{pf}^{(\alpha)}$ . Суммы в выражениях для  $\gamma_e^r$ ,  $\gamma_p^r$ ,  $\Omega_{ep}$ ,  $\Omega_{pe}$  вычислены в Приложении В. Заметим, что резонансное электромагнитное поле является «термостатом», состоящим из бесконечного числа мод. Электромагнитное поле приводит к диссипации энергии, т. е. к релаксации возбужденных состояний эмиттера и наночастицы в их основные состояния, но одновременно и к взаимодействию наночастицы и эмиттера. Диссипация энергии в (16) описывается слагаемыми, пропорциональными  $\gamma_e^r$  и  $\gamma_p^r$ , взаимодействие — слагаемыми, пропорциональными  $\Omega_{ep}$  и  $\Omega_{pe}$ . Колебания электронной плотности наночастицы и состояния эмиттера могут взаимодействовать не только с резонансным электромагнитным полем, но и с другими термостатами, вызывающими диссипацию энергии [23]. Указанные термостаты не связаны, как электромагнитное поле, с взаимодействием наночастицы и эмиттера, поэтому они могут быть описаны только заменой в (16) постоянных затухания  $\gamma_e^r$  и  $\gamma_p^r$  на

$$\gamma_{e\alpha} = \gamma_{e\alpha}^{nr} + \gamma_e^r \quad \text{и} \quad \gamma_p = \gamma_p^{nr} + \gamma_p^r, \quad (20)$$

где  $\gamma_{e\alpha}^{nr}$  и  $\gamma_p^{nr}$  — скорости «нерадиационного» затухания. Процедура адиабатического исключения переменных термостатов, приводящая к появлению слагаемых, пропорциональных  $\gamma_{e\alpha}^{nr}$  и  $\gamma_p^{nr}$  в (16), аналогична той, что привела к появлению в (16) слагаемых, пропорциональных  $\gamma_{e\alpha}^{nr}$  и  $\gamma_p^{nr}$ , описывающих спонтанное излучение эмиттера и наночастицы в свободное пространство.

Вблизи резонанса во всех формулах, в которых встречается резонансная частота колебаний, можно положить ее равной  $\omega_e$ , за исключением формулы, определяющей отстройку  $\delta_\alpha$ . В частности,  $\gamma_p^r$  можно считать одинаковым для всех  $\alpha$ , поэтому в (20) обозначение  $\gamma_{p\alpha}$  заменено на  $\gamma_p$ .

Используя результаты Приложения В, уравнения (16) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \dot{C}_{10}^{(\alpha)} &= -\frac{\gamma_{e\alpha}}{2} C_{10}^{(\alpha)} + i\Omega_{pf} C_{01}^{(\alpha)}, \\ \dot{C}_{01}^{(\alpha)} &= -\left(\frac{\gamma_{p\alpha}}{2} + i\delta_\alpha\right) C_{01}^{(\alpha)} + i\Omega_{pf} C_{10}^{(\alpha)}. \end{aligned} \quad (21)$$

В (21) и далее для наночастицы в виде эллипсоида вращения индексы  $\alpha = z, \rho$  и  $\rho = x, y$ ,

$$\Omega_p = \frac{nk_e^3 d_e d_p}{\hbar}, \quad \gamma_{e,p}^r = \frac{4nd_{e,p}^2 \omega_e^3}{3\hbar c^3}, \quad (22)$$

$f_z$  и  $f_p$  определяются соотношениями (47) Приложения В, скорости нерадикационного затухания  $\gamma_e^{nr}$  и  $\gamma_{e\alpha}^{nr}$ , входящие в (21) через (20) и зависящие от параметров наночастицы, будут определены ниже.

#### 4. СКОРОСТИ РЕЛАКСАЦИИ КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ЭМИТТЕРА И НАНОЧАСТИЦЫ

Система уравнений (21) диагонализуется заменой переменных  $C_{01}^{(\alpha)}, C_{10}^{(\alpha)} \rightarrow C_+^{(\alpha)}, C_-^{(\alpha)}$ :

$$C_{\pm}^{(\alpha)} = A_{\pm}^{(\alpha)} C_{10}^{(\alpha)} + B_{\pm}^{(\alpha)} C_{01}^{(\alpha)}, \quad (23)$$

где  $A_{\pm}^{(\alpha)}, B_{\pm}^{(\alpha)}$  — коэффициенты,  $C_{\pm}^{(\alpha)}$  — амплитуды вероятностей «квазистационарных» состояний  $|\alpha\pm\rangle$  системы «эмиттер + наночастица». Состояния  $|\alpha\pm\rangle$  не взаимодействуют друг с другом, но из-за спонтанного излучения и безызлучательной релаксации их амплитуды вероятностей уменьшаются со временем до нуля. Введя в уравнениях (21) безразмерное время  $\tau_{\alpha} = (\gamma_{e\alpha}/2)t$  и записав (21) в виде

$$\begin{aligned} \dot{C}_{10}^{(\alpha)} &= -C_{10}^{(\alpha)} + iD_{\alpha}C_{01}^{(\alpha)}, \\ \dot{C}_{01}^{(\alpha)} &= -\Gamma_{\alpha}C_{01}^{(\alpha)} + iD_{\alpha}C_{10}^{(\alpha)}, \end{aligned} \quad (24)$$

где

$$\Gamma_z = \frac{\gamma_p}{\gamma_{ez}}, \quad \Gamma_p = \frac{\gamma_p + 2i\delta}{\gamma_{ep}}, \quad D_{\alpha} = \frac{2\Omega_p f_{\alpha}}{\gamma_{e\alpha}}, \quad (25)$$

сделав в (24) замену

$$C_{10}^{(\alpha)} = A_{10}^{(\alpha)} e^{\lambda_{\alpha}\tau_{\alpha}}, \quad C_{01}^{(\alpha)} = A_{01}^{(\alpha)} e^{\lambda_{\alpha}\tau_{\alpha}},$$

где  $\lambda_{\alpha}$  — инкремент, и записав условия разрешимости получившейся системы алгебраических уравнений для  $A_{10}^{(\alpha)}, A_{01}^{(\alpha)}$  определяем два инкремента затухания:

$$\lambda_{\alpha}^{\pm} = -0.5 \left[ 1 + \Gamma_{\alpha} \pm \sqrt{(1 - \Gamma_{\alpha})^2 - 4D_{\alpha}^2} \right]. \quad (26)$$

В общем случае  $\lambda_{\alpha}^{\pm}$  — комплексная величина. Действительная (всегда отрицательная) часть  $\lambda_{\alpha}^{\pm}$  описывает переход эмиттера из возбужденного состояния в основное и связанное с этим возбуждение и затем затухание плазмона в наночастице, а мнимая часть — сдвиг частоты спонтанного излучения эмиттера относительно частоты его спонтанного излучения в пространстве без наночастицы. Инкременты  $\lambda_{\alpha}^{+}$  и  $\lambda_{\alpha}^{-}$  соответствуют быстро и медленно распадающимся («светлому»  $|\alpha+\rangle$  и «темному»  $|\alpha-\rangle$ ) состояниям системы «наночастица + эмиттер». При слабом взаимодействии между эмиттером и частицей,

когда  $|D_{\alpha}/\Gamma_{\alpha}| \ll 1$  или  $\Omega_{\alpha} \ll \gamma_p$ , и для обычного случая  $|\Gamma_{\alpha}| \gg 1$  имеем

$$\begin{aligned} \lambda_{\alpha}^{+} &\approx -\Gamma_{\alpha} \left( 1 - \frac{D_{\alpha}^2}{\Gamma_{\alpha}^2} + \dots \right), \\ \lambda_{\alpha}^{-} &\approx -1 - \frac{D_{\alpha}^2}{\Gamma_{\alpha}} \left( 1 + \frac{D_{\alpha}^2}{4\Gamma_{\alpha}^2} + \dots \right), \end{aligned} \quad (27)$$

где опущены слагаемые более высокого порядка малости по  $D_{\alpha}^2/\Gamma_{\alpha}^2$ . Заметим, что распад даже «темного» состояния (с инкрементом  $\lambda_{\alpha}^{-} \ll \lambda_{\alpha}^{+}$ ) может оказаться быстрее, чем распад возбужденного состояния изолированного эмиттера. Состояние  $|\alpha-\rangle$  является «темным» только в том смысле, что оно распадается медленнее «светлого»  $|\alpha+\rangle$ . Распад возбужденных состояний эмиттера происходит существенно (по крайней мере, в разы) быстрее, чем в свободном пространстве, если  $|D_{\alpha}^2/\Gamma_{\alpha}| > 1$ , что при достаточно большом  $D_{\alpha}$  может иметь место и в условиях слабого взаимодействия наночастицы и эмиттера, когда  $|D_{\alpha}/\Gamma_{\alpha}| \ll 1$ .

#### 5. СКОРОСТЬ РЕЛАКСАЦИИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЭМИТТЕРА ВБЛИЗИ НАНОЧАСТИЦЫ

В начальный момент времени, когда возбужден только эмиттер, система «эмиттер + наночастица» не находится ни в одном из своих квазистационарных состояний  $|\alpha\pm\rangle$ . Для того чтобы получить зависимость населенности возбужденного состояния эмиттера от времени, необходимо найти решение системы уравнений (24). Используя соотношение (23), уравнения (24) и начальные условия  $C_{10}^{(\alpha)}(0) = 1, C_{01}^{(\alpha)}(0) = 0$  при  $\tau_{\alpha} = 0$ , находим

$$\begin{aligned} C_{10}^{(\alpha)}(\tau_{\alpha}) &= (\lambda_{\alpha}^{-} - \lambda_{\alpha}^{+})^{-1} \times \\ &\times \left[ (1 + \lambda_{\alpha}^{-}) e^{\lambda_{\alpha}^{+}\tau_{\alpha}} - (1 + \lambda_{\alpha}^{+}) e^{\lambda_{\alpha}^{-}\tau_{\alpha}} \right], \\ C_{01}^{(\alpha)}(\tau_{\alpha}) &= iD_{\alpha} (\lambda_{\alpha}^{-} - \lambda_{\alpha}^{+})^{-1} \left( e^{\lambda_{\alpha}^{-}\tau_{\alpha}} - e^{\lambda_{\alpha}^{+}\tau_{\alpha}} \right). \end{aligned} \quad (28)$$

Населенность возбужденного состояния эмиттера  $n_{\alpha}^e = |C_{10}^{(\alpha)}|^2$ . Число плазмонов — квантов колебаний электронной плотности наночастицы — равно  $n_{\alpha}^p = |C_{01}^{(\alpha)}|^2$ . Для случая  $D_{\alpha}/\Gamma_{\alpha} \ll 1$  и  $\Gamma_{\alpha} \gg 1$ , используя (27), получаем

$$\begin{aligned} C_{10}^{(\alpha)}(\tau_{\alpha}) &= \exp \left\{ - \left( 1 + \frac{D_{\alpha}^2}{\Gamma_{\alpha}} \right) \tau_{\alpha} \right\}, \\ C_{01}^{(\alpha)}(\tau_{\alpha}) &= \frac{iD_{\alpha}}{\Gamma_{\alpha}} \left( \exp \left\{ - \left( 1 + \frac{D_{\alpha}^2}{\Gamma_{\alpha}} \right) \tau_{\alpha} \right\} - \right. \\ &\left. - \exp(-\Gamma_{\alpha}\tau_{\alpha}) \right). \end{aligned} \quad (29)$$

Как следует из (29), распад возбужденного состояния эмиттера в условиях его слабого взаимодействия с наночастицей является с хорошей точностью экспоненциальным, что отмечалось в работе [11], но для описания генерации плазмонов, сопровождающей излучение эмиттера, всегда требуются два инкремента, иначе невозможно выполнить начальные условия. Из (29) виден физический смысл условия слабой связи: если  $D_\alpha/\Gamma_\alpha \ll 1$ , то число генерируемых плазмонов мало,  $n_\alpha^p \sim |D_\alpha/\Gamma_\alpha|^2 \ll 1$ . Для сильной связи, когда  $D_\alpha/\Gamma_\alpha \geq 1$  и инкременты определяются уравнением (26), число плазмонов  $n_\alpha^p$  является величиной порядка 1.

Из формул (27), (29) и (25) следует, что скорость релаксации  $\gamma_{e\alpha}$  [с<sup>-1</sup>] населенности  $n_\alpha^e(\tau_\alpha)$  возбужденного состояния эмиттера имеет вид

$$\gamma_{e\alpha} \equiv \gamma_e^r F_\alpha, \quad F_\alpha = 1 + F_\alpha^{nr} + F_\alpha^r, \quad F_\alpha^{nr} = \frac{\gamma_{e\alpha}^{nr}}{\gamma_e^r}, \quad (30)$$

$$F_\alpha^r = \frac{9}{4} \operatorname{Re} \left( \frac{f_\alpha^2(\xi)}{1 + \gamma_p^{nr}/\gamma_p^r + 2i\delta_\alpha/\gamma_p^r} \right).$$

Здесь фактор Парселла  $F_\alpha$  определяет относительное изменение скорости распада состояния эмиттера за счет процессов нерадиационного (слагаемое  $F_\alpha^{nr}$ ) и радиационного (слагаемое  $F_\alpha^r$ ) затухания;  $\xi = m\omega_e/c$ , функция  $f_\alpha(\xi)$  определяется формулой (47) Приложения В, отстройка от ЛПП  $\delta_\rho = \omega_\rho - \omega_e \equiv \delta$ ,  $\delta_z = 0$ . При выводе (30) использовано соотношение  $(d_p/d_e)^2 = \gamma_p^r/\gamma_e^r$ . Отметим, что из-за интерференции излучений наночастицы и эмиттера (формальное отражение которой — комплексная функция  $f_\alpha^2(\xi)$  в (30)) возможно выполнение соотношения  $-1 < F_\alpha^r < 0$ , т.е. скорость радиационного распада возбужденных состояний эмиттера вблизи наночастицы может быть меньше, чем в отсутствие наночастицы. Этот же эффект имеет место и в случае двух атомов [2, 3]. Для сферической наночастицы выражение (30) без учета нерадиационного затухания (т.е. при  $F_\alpha^{nr} = 0$ ) совпадает с результатами классического анализа [13, 24] и квантового расчета (в пределе  $\xi \gg 1$ ) [14] фактора Парселла.

## 6. ОЦЕНКИ СКОРОСТИ РАСПАДА СОСТОЯНИЙ ЭМИТТЕРА ВБЛИЗИ ЭЛЛИПСОИДАЛЬНОЙ НАНОЧАСТИЦЫ

Оценим величину  $F_\alpha$  в зависимости от соотношения длин полуосей наночастицы и расстояния от наночастицы до эмиттера для случая, изображенного на рис. 1. Предположим, что эмиттер и наночастица помещены в прозрачный диэлектрик (например,

в полимер) с показателем преломления  $n = 1.5$  и что нерадиационных потерь эмиттера в отсутствие наночастицы нет. Диэлектрическую проницаемость металла наночастицы описываем формулой Друдэ

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_p^{nr}\omega}, \quad (31)$$

где  $\omega_p$  — плазменная частота. Для серебра примем те же величины параметров, что и в работе [14]:  $\hbar\gamma_p^{nr} = 0.067$  эВ,  $\hbar\omega_p = 8.04$  эВ. Для золота, согласно [25],  $1/\gamma_p^{nr} = 14$  фс или  $\hbar\gamma_p^{nr} = 0.045$  эВ,  $\hbar\omega_p = 8.45$  эВ. Скорость излучательной релаксации эмиттера примем приблизительно равной 10 МГц ( $\approx 10^{-7}$  эВ), что типично для дипольно-разрешенных атомных переходов видимого или ближнего ИК-диапазона. Согласно [26], поляризуемость наночастицы — эллипсоида вращения — вдоль ее главных осей  $\alpha = z, \rho$  равна

$$\alpha_{p\alpha} = \frac{ab^2}{3} \frac{\varepsilon - n^2}{n^2 + (\varepsilon - n^2)n_\alpha},$$

$$n_z = \frac{1 - e^2}{e^3} [\operatorname{Arth}(e) - e], \quad (32)$$

$$n_\rho = \frac{1}{2}(1 - n_z), \quad e = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2}.$$

При расчетах полагаем, что

$$\alpha_{p\alpha} = \alpha_{pz} \equiv \alpha_p \approx ab^2 \frac{\varepsilon - n^2}{2n^2 + \varepsilon}. \quad (33)$$

Частота  $\omega_e$  ЛПП наночастицы определяется из условия обращения в нуль действительной части знаменателя в выражении для  $\alpha_{pz}$ , что с учетом формул (31), (32) и  $\gamma_p^{nr} \ll \omega_e$  приводит к результату для частоты ЛПП вдоль оси  $z$ :

$$\omega_e^2 \approx \omega_p^2 \frac{1 + 3m_z}{1 + 2n^2} \approx \frac{\omega_p^2}{1 + 2n^2}, \quad (34)$$

где  $m_z$  связано с  $n_z$  из (32) соотношением  $n_z = 1/3 + m_z$ . С точностью, такой же как и в (34), находим для частот ЛПП вдоль осей  $x$  и  $y$

$$\omega_\rho^2 \approx \omega_p^2 \frac{1 - 3m_z/2}{1 + 2n^2}.$$

Учитывая последнее соотношение, формулы (34) и  $\omega_\rho^2 - \omega_e^2 \approx 2\omega_e\delta$ , находим

$$\delta = -\frac{9}{4} m_z \frac{\omega_p^2/\omega_e}{1 + 2n^2}. \quad (35)$$

Для  $\delta \ll \omega_e$  должно быть  $m_z \ll 1$ . Пользуясь тем, что  $d_p^2 = \alpha_{res} \hbar\gamma_p^{nr}/2$ , где  $\alpha_{res}$  — абсолютная величина резонансной поляризуемости наночастицы без



учета ее радиационных потерь (см. Приложение А), и используя выражение (22) для  $\gamma_p^r$  и формулы (33) и (31), находим

$$\begin{aligned} \gamma_p^r &= \frac{2n^3 ab^2}{(1+2n^2)^2} \frac{\omega_p^2 \omega_e^2}{c^3}, \\ \Delta &\equiv \frac{2\delta}{\gamma_p^r} = -\frac{9}{4} m_z \frac{1+2n^2}{n^3 ab^2 k_e^3}. \end{aligned} \quad (36)$$

При малых расстояниях между наночастицей и эмиттером возникает нерадиационное затухание возбужденных состояний последнего. Следуя работам [27, 28], будем считать, что это затухание — следствие взаимодействия диполя-эмиттера со своим изображением под поверхностью наночастицы, и электрическое поле изображения под поверхностью полностью поглощается наночастицей. В случае малых расстояний между частицей и эмиттером, на которых такое затухание существенно, поверхность наночастицы можно рассматривать как плоскую. Справедливость данного приближения подтверждается сравнением его результатов с результатами точных расчетов [28]. Используя формулы (26) из [27] или (3) из [28] для эмиттера, находящегося в прозрачной среде с показателем преломления  $n$  на расстоянии  $r > a$  от центра металлической наночастицы, получаем

$$\begin{aligned} \gamma_{ez}^{nr} &= \frac{3\gamma_e^r}{8} \operatorname{Im} \left( \frac{\varepsilon(\omega_e) - n^2}{\varepsilon(\omega_e) + n^2} \right) \frac{1}{(\xi - \xi_a)^3} = \\ &= \frac{3\gamma_e^r \gamma_p^{nr}}{2\gamma_p^r} \frac{1}{(r/a - 1)^3}, \quad \gamma_{e\rho}^{nr} = \frac{\gamma_{ez}^{nr}}{2}, \end{aligned}$$

где  $\xi_a = a\omega_e/c$ ,  $a$  и  $r$  — соответственно расстояния от центра наночастицы до ее поверхности и до эмиттера. Здесь учтено, что для ЛПР  $\varepsilon'(\omega_e) = -2n^2$ ,  $\varepsilon''(\omega_e) \ll \varepsilon'(\omega_e)$ , и использовано равенство

$$\frac{\gamma_p^{nr}}{\gamma_p^r} = \frac{\varepsilon''(\omega_p)}{2\xi_a^3 n^2},$$

которое следует из известного дисперсионного уравнения для дипольной моды наночастицы [11]. С учетом последних соотношений получаем, что величина  $F_\alpha^{nr}$ , входящая в (30), равна

$$F_\alpha^{nr} = \frac{3\gamma_p^{nr}/\gamma_p^r}{2(1 + \delta_{\alpha\rho})(r/a - 1)^3}, \quad (37)$$

и должно быть  $r > a$ .

Формулы (30) и (34)–(37) позволяют оценить  $F_\alpha$ , если известны параметры диэлектрической функции (31) металла наночастицы, длины ее полуосей,

расстояние от наночастицы до эмиттера и показатель преломления окружающей среды.

Определим среднюю скорость  $1/\tau$  затухания возбужденных состояний эмиттера в ДНЛ. Дипольную моду колебаний электронной плотности наночастицы вдоль ее большей оси, резонансную переходу эмиттера, считаем лазерной модой ДНЛ, нерезонансные дипольные моды колебаний, перпендикулярных главной оси, считаем нелазерными. Следуя работам [15, 29], исключим из  $1/\tau$  скорость спонтанной генерации в лазерную моду, эта скорость уже входит в уравнения ДНЛ и определяет там скорость спонтанной и вынужденной (в расчете на один плазмон) генерации плазмонов. Таким образом, при расчете  $1/\tau$  вместо  $F_z$  следует взять  $F_z - F_z^r$ . Поскольку некогерентная накачка ДНЛ переводит эмиттер в каждое из трех возбужденных состояний с равной вероятностью  $1/3$ , выполняется соотношение

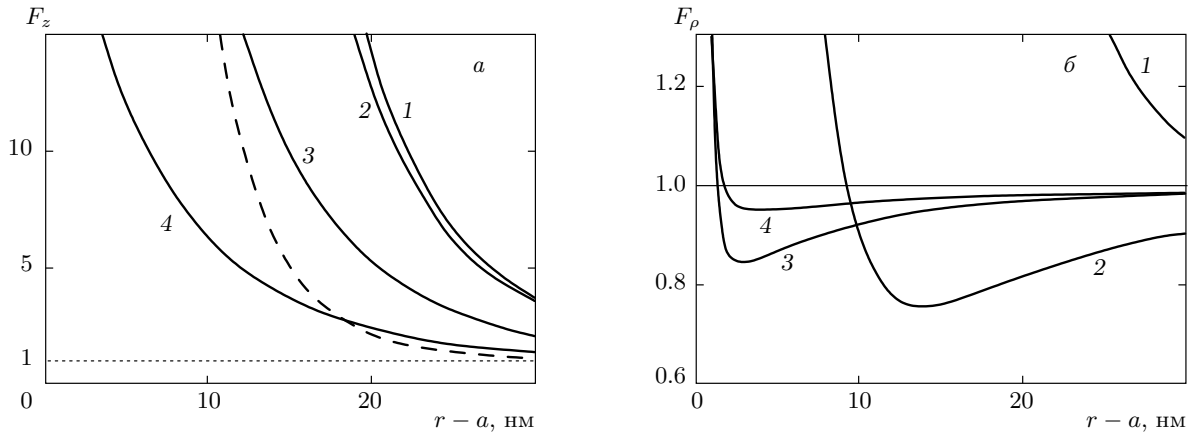
$$\frac{1}{\tau} = \frac{\gamma_e^r}{3} (F_z - F_z^r + 2F_\rho).$$

Используя последнее выражение и (30) для  $F_\alpha$ , находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \gamma_e^r F, \quad F = 1 + \frac{\gamma_p^{nr}/\gamma_p^r}{2(r/a - 1)^3} + \\ &+ \frac{3}{2} \operatorname{Re} \left( \frac{f_\rho^2(\zeta)}{1 + \gamma_p^{nr}/\gamma_p^r + i\Delta} \right). \end{aligned} \quad (38)$$

Единица в выражении для  $F$  относится к скорости спонтанного излучения в свободное пространство, второе слагаемое описывает нерадиационное затухание эмиттера, третье — изменение скорости спонтанного излучения эмиттера из-за его излучения в нелазерные моды наночастицы с частотами ЛПР, отстроенными от частоты ЛПР лазерной моды. Из-за интерференционных эффектов последнее слагаемое в выражении для  $F$  в (38) может быть отрицательным, но оно всегда больше  $-1$ .

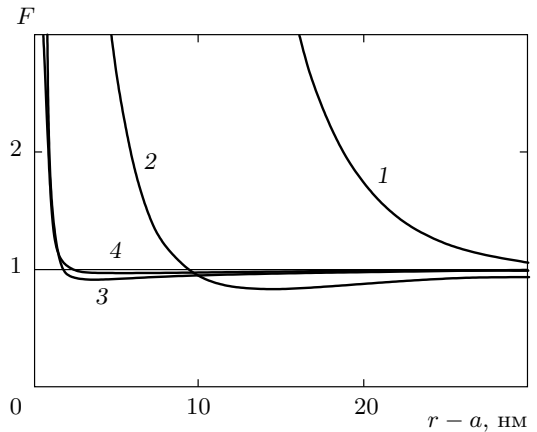
Заметим, что обычно фактор Парселла [12] учитывает изменение под воздействием окружения (например, резонатора) скорости спонтанного излучения эмиттера во все пространственные моды. При этом окружение (резонатор) имеет резонанс, совпадающий с резонансом эмиттера. Фактор  $F$ , определяемый формулой (38), учитывает спонтанное излучение только в нелазерные моды, и они могут быть отстроены от резонансной частоты эмиттера. Кроме того, в выражении для  $F$  учтено изменение скорости распада возбужденного состояния эмиттера за счет нерадиационного затухания вблизи металлической



**Рис. 2.** Факторы Парселла относительного увеличения скорости распада возбужденного состояния эмиттера при взаимодействии с резонансной лазерной модой (а)  $F_z$  и с нерезонансными нелазерными модами (б)  $F_\rho$  эллипсоидальной наночастицы в зависимости от расстояния до поверхности наночастицы при различных аспектных отношениях  $a/b$  длин ее полуосей:  $a/b = 1$  (1) (сферическая частица), 1.1 (2), 2 (3), 3 (4). Для сравнения на рис. 2а штриховой кривой показан фактор  $F_\rho < F_z$  для сферической частицы

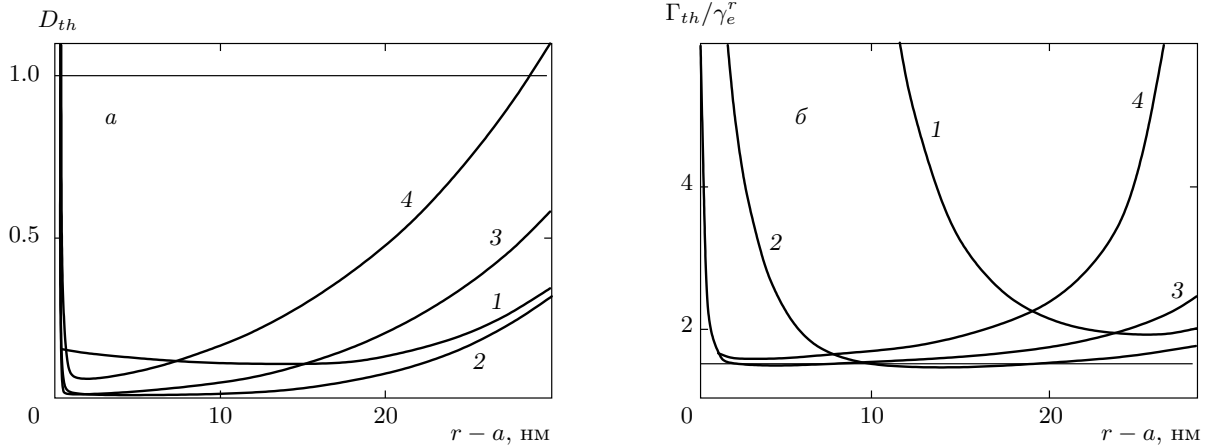
поверхности. Поэтому  $F$  можно назвать «обобщенным фактором Парселла» для плазмонных нанолазеров.

На рис. 2 показаны  $F_z$  и  $F_\rho$  как функции расстояния от эмиттера до серебряной наночастицы–эллипсоида вращения (см. рис. 1) с длиной, меньшей полуоси  $b = 10$  нм, и разными значениями аспектного отношения  $a/b$  длин полуосей. Видно, что  $F_\rho(r) < F_z(r)$  даже для сферической наночастицы, когда частота ЛПР одинакова для всех направлений колебаний электронной плотности наночастицы. Для частицы–эллипсоида при  $a/b \neq 1$  возникает отстройка частоты ЛПР колебаний электронной плотности поперек большей полуоси наночастицы от частоты резонансного перехода эмиттера. Из-за отстройки отношение  $F_\rho(r)/F_z(r)$  уменьшается при увеличении  $a/b$ . Рисунок 2 показывает, что даже при небольшой отстройке от резонанса скорость спонтанного излучения эмиттера в нерезонансные моды наночастицы на расстоянии 5–40 нм от ее поверхности оказывается, из-за деструктивной интерференции, даже меньше, чем скорость спонтанного излучения эмиттера в свободное пространство. Скорость же спонтанного излучения эмиттера в резонансную моду на этих расстояниях быстро растет по мере его приближения к поверхности наночастицы. На расстояниях в несколько нанометров от поверхности наночастицы существенную роль начинают играть нерадикационные потери излучения эмиттера из-за его взаимодействия с изображением в металле наночастицы, поэтому  $F_\rho$  и  $F_z$  быстро возрастают с приближением эмиттера к наночастице.



**Рис. 3.** Обобщенный фактор Парселла  $F$  эмиттера без спонтанного излучения в лазерную моду в зависимости от расстояния до наночастицы. Параметры кривых 1–4 те же, что и на рис. 2

На рис. 3 представлены зависимости «обобщенного фактора Парселла»  $F$  эмиттера от расстояния между ним и наночастицей без учета спонтанного излучения в лазерную моду. В случае вытянутых наночастиц (кривые 2–4 на рис. 3) увеличение  $F$  на малых расстояниях до наночастицы происходит из-за роста нерадикационных потерь, связанных с взаимодействием эмиттера и его изображения в наночастице. При этом вплоть до расстояний в несколько нанометров значение  $F$  для вытянутых наночастиц оказывается из-за интерференционных эффектов даже меньше единицы.



**Рис. 4.** Зависимости необходимых для достижения вынужденной (лазерной) генерации плазмонов порогового значения инверсии (а) и нормированной пороговой скорости накачки (б) от расстояния между эмиттером и наночастицей. Параметры кривых 1–4 те же, что и на рис. 2

В работе [17] получено выражение (1) для пороговой скорости  $\Gamma_p$  накачки ДНЛ, изображенного на рис. 1, с единственным эмиттером у наночастицы, резонансная частота которого  $\omega_e = \omega_z$  совпадает с частотой ЛПР-колебаний вдоль большей полуоси частицы и оси  $z$ , а частота  $\omega_\rho$  ЛПР-колебаний, перпендикулярных оси  $z$ , отстроена от  $\omega_e$  на величину  $\delta$ , определяемую (35). В такой системе будет возникать вынужденная генерация плазмонов лазерной моды на частоте  $\omega_z$ . Из-за отстройки от резонанса моды ЛПР с  $\omega_\rho \neq \omega_z$  находятся ниже порога генерации моды  $\omega_z$ , вынужденная генерация плазмонов на частоте  $\omega_\rho$  не возникнет, в этих нелазерных модах плазменных колебаний происходит спонтанная генерация, дающая вклад в потери. Определим порог генерации ДНЛ в этих условиях, используя результаты [17] и выражение для фактора Парселла (38). Подставляя в (1) явное выражение для  $C$  из [17] и  $\tau$  из (38), приводим (1) к виду

$$\begin{aligned} \frac{\Gamma_p}{\gamma_e^r} &> \frac{\Gamma_{th}}{\gamma_e^r} = \\ &= \frac{F}{1 - D_{th}} \left( 1 + D_{th} + \frac{\gamma_e^{nr} \gamma_p}{\gamma_e^r F (\gamma_e^r F + \gamma_p)} \right), \quad (39) \\ \gamma_e^{nr} &= \frac{\gamma_e^r \gamma_p^{nr} / \gamma_p^r}{2(r/a - 1)^3}, \\ D_{th} &= \frac{4\gamma_p F}{9\gamma_p^r |f_z(\xi)|^2} < 1, \end{aligned}$$

где  $f_z(\xi)$  определяется формулой (47) из Приложения В. При выводе (39) учитывался тот факт, что для случая, представленного на рис. 1, константа

$\Omega$  связи эмиттера и лазерной моды наночастицы за счет их диполь-дипольного взаимодействия, использованная в работе [17], совпадает со скоростью  $\Omega_p f_z(\xi)$  спонтанного излучения эмиттера в лазерную моду.

На рис. 4а показана величина  $D_{th}$  минимальной инверсной населенности резонансного перехода эмиттера, необходимая для вынужденного излучения (генерации) плазмонов, как функция расстояния между наночастицей и эмиттером. Видно, что необходимое условие  $D_{th} < 1$  выполняется при расстоянии от эмиттера до поверхности наночастицы от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. На рис. 4б приведена аналогичная зависимость для нормированной пороговой скорости накачки  $\Gamma_{th}/\gamma_e^r$ . Она свидетельствует о том, что для вытянутых наночастиц  $\Gamma_{th}/\gamma_e^r \approx 1$  в диапазоне расстояний от эмиттера до наночастицы от 1 нм до приблизительно 40 нм.

Расчет показывает, что при выбранных значениях параметров диэлектрической функции случай золотой наночастицы ничем принципиально не отличается от случая серебряной.

### 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подход, основанный на теории сверхизлучения — коллективного спонтанного излучения атомов — обобщен на случай эмиттера (атома, молекулы, квантовой точки) вблизи металлической наночастицы, рассматриваемой как трехмерный квантовый гармонический осциллятор. В качестве приме-

ра получены скорости релаксации возбужденных состояний эмиттера около «вытянутой» наночастицы–эллипсоида вращения, когда частота излучения эмиттера совпадает с частотой ЛППР только одной из пространственно-однородных дипольных мод колебаний электронной плотности наночастицы. Принято во внимание нерадиационное затухание излучения эмиттера вблизи поверхности металлической наночастицы. Рассмотрены случаи слабой и сильной связи эмиттера и наночастицы. В первом случае число плазмонов, возникающих в наночастице под действием излучения эмиттера, много меньше единицы и возбужденные состояния эмиттера затухают по экспоненциальному закону. При наличии сильной связи, когда число плазмонов порядка единицы, распад описывается двумя экспонентами. В случае слабой связи выражение для скорости радиационного затухания возбужденных состояний эмиттера вблизи сферической наночастицы совпадает с тем, которое получается как из классического [13, 24], так и из квантового [14] анализа наночастицы и эмиттера и без учета нерадиационных потерь эмиттера.

Показано, что на расстояниях 5–40 нм от поверхности вытянутой наночастицы скорости спонтанного излучения эмиттера во все моды ее дипольных колебаний, кроме одной — резонансной, могут быть даже несколько меньше, чем в свободное пространство, в то время как скорость спонтанного излучения в резонансную дипольную моду существенно превосходит скорость спонтанного излучения в свободное пространство. При этом скорости нерадиационного распада возбужденных состояний эмиттера, связанные с его взаимодействием с поверхностью частицы, еще достаточно малы. Таким образом, увеличение фактора Парселла не является препятствием к созданию плазмонных («дипольных») нанолазеров (ДНЛ), если в качестве резонансной лазерной моды выбрать одну из дипольных мод вытянутой металлической наночастицы. Можно найти оптимальное расположение эмиттеров относительно металлической наночастицы — резонатора ДНЛ, при котором радиационные потери эмиттеров сохраняются на уровне радиационных потерь в свободное пространство (в прозрачный диэлектрик) или будут даже немного меньше их. Рост скорости спонтанного излучения эмиттеров в лазерную моду наночастицы не препятствует, а способствует достижению порога лазерной генерации в этой моде: скорость спонтанного излучения в лазерную моду совпадает со скоростью вынужденного излучения, нормированной на число фотонов в лазерной моде [15, 29]. Показано, что при подстановке скорости распада возбужден-

ных состояний эмиттера (без учета скорости излучения в лазерную моду) в условия генерации ДНЛ, полученные в работе [17], эти условия выполняются в широком диапазоне параметров при умеренных скоростях накачки эмиттера — порядка скорости его спонтанного излучения в свободное пространство. Это позволяет, в принципе, создать ДНЛ на основе полупроводниковых структур и с непрерывным режимом генерации.

Нами предполагалось, что нерадиационное затухание возбужденных состояний эмиттера в отсутствие наночастицы не имеет места. На практике это условие может нарушаться, например, при наличии нескольких эмиттеров около наночастицы из-за их взаимодействия друг с другом через ближнее поле (аналогичное взаимодействию при «самоуширении» или «резонансном уширении» в газах [30]). Учет самоуширения резонансных переходов эмиттера в ДНЛ является предметом отдельного рассмотрения.

Подход, основанный на теории сверхизлучения, может оказаться плодотворным для анализа ДНЛ и других плазмонных нанолазеров, в том числе для анализа экспериментов, аналогичных [31], по генерации в нанолазерах с резонаторами–металлическими наночастицами с накачкой мощными фемтосекундными световыми импульсами. Уравнения (6) несложно обобщить на случай, когда имеется некогерентная накачка эмиттера и число плазмонов порядка и больше единицы, а также для нескольких эмиттеров при учете их взаимодействия друг с другом. Может быть определено оптимальное расположение эмиттеров относительно вытянутых наночастиц, когда радиационные потери эмиттеров при излучении в нерезонансные нелазерные моды наночастиц минимальны, а нерадиационные потери еще незначительны при максимальной скорости излучения эмиттеров в лазерную моду.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Вычисление матричного элемента дипольного момента перехода наночастицы-осциллятора

Комплексная амплитуда  $D_p = d_p a_p$  дипольного момента квантового гармонического осциллятора, где  $d_p$  — матричный элемент дипольного момента для перехода между состояниями осциллятора,  $a_p$  — бозе-оператор уничтожения кванта колебаний осциллятора. Допустим, осциллятор находится в резонансном классическом монохроматическом элект-

рическом поле комплексной амплитуды  $E$ . Уравнение движения для  $a_p$  есть

$$\dot{a}_p = -\frac{\gamma_p}{2} a_p + \frac{id_p E}{\hbar},$$

где  $\gamma_p$  — ширина линии осциллятора. В стационарном случае  $\dot{a}_p = 0$ , поэтому  $a_p = 2id_p E / (\gamma_p \hbar)$ . По определению поляризуемости  $\alpha_p$  осциллятора  $D_p = \alpha_p E$ . Таким образом,  $\alpha_p E = d_p a_p$  и, используя выражение для  $a_p$ , находим  $\alpha_p = 2id_p^2 / (\gamma_p \hbar)$ , откуда  $|d_p|^2 = \hbar \gamma_p |\alpha_p| / 2$ . Но последнее выражение определяет  $|d_p|^2$  в неявном виде, так как  $\gamma_p = \gamma_p^r + \gamma_p^{nr}$ , где  $\gamma_p^r \sim |d_p|^2$  — вклад радиационных потерь, а  $\gamma_p^{nr}$  — нерадиационных потерь в ширину линии. Поэтому приходим к результату, указанному после формулы (35):  $|d_p|^2 = \hbar \gamma_p^{nr} \alpha_{res} / 2$ , где  $\alpha_{res}$  — абсолютная величина резонансной поляризуемости наночастицы, определенная без учета ее радиационных потерь.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Вычисление коэффициентов в уравнениях (16)

Хотя процедура вычисления скорости  $\gamma_e^r$  спонтанного излучения в свободное пространство хорошо известна, целесообразно привести ее, так как некоторые используемые при определении  $\gamma_e^r$  соотношения будут полезны при вычислении  $\Omega_{ep}$  и  $\Omega_{pe}$ . Выполним в (17), (18) суммирование по набору индексов  $f$  с помощью частичной замены суммирования интегрированием:

$$\begin{aligned} \sum_f &\rightarrow V \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} \int d\Lambda_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda_{\mathbf{k}}} \approx V \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} \times \\ &\times \int d\Lambda_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda_{\mathbf{k}}} \approx n^3 V \int_{-\infty}^\infty \frac{\omega_e d\delta}{(2\pi c)^3} \int d\Lambda_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda_{\mathbf{k}}}, \end{aligned} \quad (40)$$

где интеграл по направлениям волнового вектора фотона

$$\int d\Lambda_{\mathbf{k}} = \int_0^{2\pi} d\varphi_{\mathbf{k}} \int_0^\pi \sin \theta_{\mathbf{k}} d\theta_{\mathbf{k}},$$

$\varphi_{\mathbf{k}}$  и  $\theta_{\mathbf{k}}$  — полярные углы волнового вектора  $\mathbf{k}$  моды поля в системе координат на рис. 1. Поскольку эмиттер излучает резонансный фотон, т. е.  $\delta = \omega - \omega_e \ll \omega_e$ , в (40)  $\omega$  заменяется на  $\omega_e$ . Для определенности предположим, что эмиттер при  $t = 0$  воз-

буждается в состояние с дипольным моментом перехода, параллельным оси  $z$ . В соответствии с (17)

$$\begin{aligned} \gamma_e^r &= 2 \sum_f \frac{2\pi d_e^2 \omega}{n^2 \hbar V} \frac{1 - e^{-i\delta t}}{i\delta} \cos^2 \theta_{\lambda_{\mathbf{k}}}^{(z)} = \\ &= \frac{4\pi n d_e^2 \omega_e^3}{\hbar (2\pi c)^3} \int_{-\infty}^\infty \frac{1 - e^{-i\delta t}}{i\delta} d\delta \int d\Lambda_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda_{\mathbf{k}}} \cos^2 \theta_{\lambda_{\mathbf{k}}}^{(z)}. \end{aligned} \quad (41)$$

Здесь

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{1 - e^{-i\delta t}}{i\delta} d\delta = \int_{-\infty}^\infty \frac{d\delta}{i\delta} + i \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{-i\delta t} d\delta}{\delta} = -i\pi,$$

так как первый интеграл равен нулю в силу нечетности подынтегральной функции, а второй нужно брать, переходя к комплексному  $\delta$ , интегрируя по контуру, замкнутому (поскольку  $t > 0$ ) в нижней части плоскости комплексных  $\delta$  — как показано на рис. 5 слева. Волновой вектор  $\mathbf{k}$  фотона и два единичных вектора  $\mathbf{e}_{\lambda_{\mathbf{k}}}$  поляризации этого фотона взаимно ортогональны, так что

$$\cos^2 \theta_{\mathbf{k}} + \cos^2 \theta_{1_{\mathbf{k}}}^{(z)} + \cos^2 \theta_{2_{\mathbf{k}}}^{(z)} = 1, \quad (42)$$

где  $\theta_{1_{\mathbf{k}}}^{(z)}$ ,  $\theta_{2_{\mathbf{k}}}^{(z)}$  — углы между векторами поляризации фотона и осью  $z$  системы координат на рис. 1, вдоль которой направлены дипольные моменты перехода наночастицы и эмиттера. Поскольку

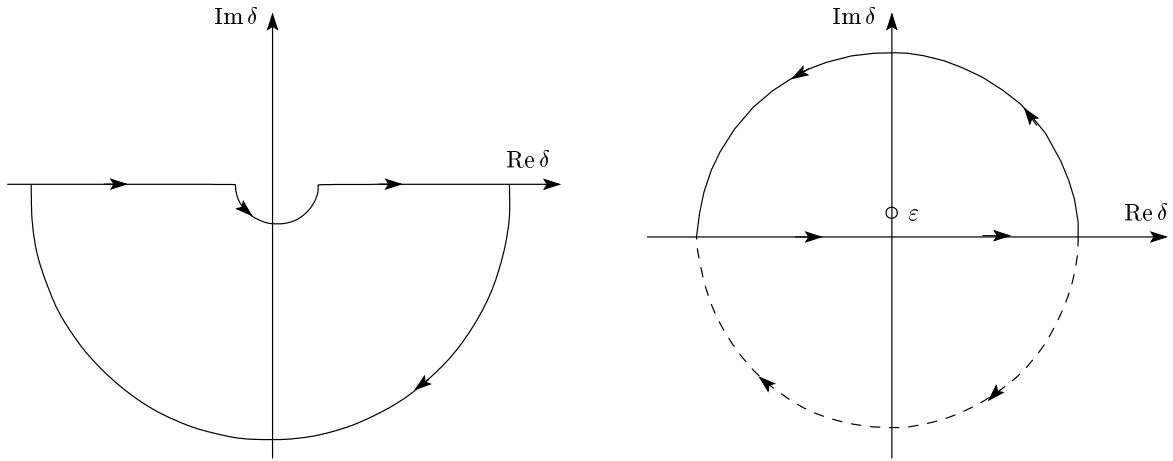
$$\sum_{\lambda_{\mathbf{k}}} \cos^2 \theta_{\lambda_{\mathbf{k}}}^{(\alpha)} \equiv \cos^2 \theta_{1_{\mathbf{k}}} + \cos^2 \theta_{2_{\mathbf{k}}},$$

из (42) следует

$$\begin{aligned} \int d\Lambda_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda_{\mathbf{k}}} \cos^2 \theta_{\lambda_{\mathbf{k}}}^{(\alpha)} &= \int_0^{2\pi} d\varphi_{\mathbf{k}} \times \\ &\times \int_0^\pi \sin \theta_{\mathbf{k}} (1 - \cos^2 \theta_{\mathbf{k}}) d\theta_{\mathbf{k}} = 2\pi \int_{-1}^1 (1 - x^2) dx = \frac{8\pi}{3}. \end{aligned}$$

Подставляя результаты вычислений в (41), находим известное выражение (22) для скорости  $\gamma_e^r$  спонтанного излучения атома в прозрачной диэлектрической среде с показателем преломления  $n$ . Выражение для  $\gamma_p^r$  отличается от выражения для  $\gamma_e^r$  заменой  $d_e^2$  на  $d_p^2$ .

Перейдем к вычислению  $\Omega_{ep}$ . В системе координат на рис. 1  $\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p = -\mathbf{r}$ , где  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор из



**Рис. 5.** Контуры интегрирования на комплексной плоскости  $\delta$ : слева — при вычислении интеграла в (41), справа — при вычислении интеграла (44) для слагаемых, пропорциональных  $e^{ikr}$  (сплошная линия в верхней полуплоскости), и для слагаемых, пропорциональных  $e^{-ikr}$  (штриховая линия в нижней полуплоскости)

начала координат, где расположен эмиттер, в центр наночастицы, так что

$$\begin{aligned} \Omega_{ep} &= i \sum_f \Omega_{ef}^{(z)} \Omega_{pf}^{(z)} \exp \{ i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p) \} \frac{1 - e^{-i\delta t}}{i\delta} = \\ &= \frac{ind_p d_e \omega_e^3}{2\pi \hbar c^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(1 - e^{-i\delta t}) d\delta}{i\delta} \times \\ &\times \int_0^\pi \exp(-ikr \cos \theta_{\mathbf{k}}) (1 - \cos^2 \theta_{\mathbf{k}}) \sin \theta_{\mathbf{k}} d\theta_{\mathbf{k}}. \quad (43) \end{aligned}$$

Здесь использовано соотношение (42) при выполнении суммирования по поляризациям фотона. Интеграл по  $d\delta$  в (43) берется по контуру в комплексной плоскости:  $\delta$  заменяется на  $\delta - i\varepsilon$ , после вычислений полагается  $\varepsilon = 0$ ,  $\Omega_{ep}$  вычисляется для стационарного случая, когда  $t \rightarrow \infty$ . Поскольку при  $\varepsilon \neq 0$  величина  $\Omega_{ep}$  должна оставаться конечной при  $t \rightarrow \infty$ , следует считать  $\varepsilon > 0$ . Устремляя  $t \rightarrow \infty$ , вместо (43) получаем

$$\begin{aligned} \Omega_{ep} &= \frac{nd_p d_e \omega_e^3}{2\pi \hbar c^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\delta}{\delta - i\varepsilon} \times \\ &\times \int_0^\pi \exp(-ikr \cos \theta_{\mathbf{k}}) (1 - \cos^2 \theta_{\mathbf{k}}) \sin \theta_{\mathbf{k}} d\theta_{\mathbf{k}}. \end{aligned}$$

Вычисляя

$$\begin{aligned} &\int_0^\pi \exp(-ikr \cos \theta_{\mathbf{k}}) (1 - \cos^2 \theta_{\mathbf{k}}) \sin \theta_{\mathbf{k}} d\theta_{\mathbf{k}} = \\ &= \int_{-1}^1 e^{-ikrx} (1 - x^2) dx = 4 \left[ \frac{\sin(kr)}{(kr)^3} - \frac{\cos(kr)}{(kr)^2} \right], \end{aligned}$$

находим

$$\Omega_{ep} = \frac{2nd_p d_e \omega_e^3}{\pi \hbar c^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\delta}{\delta - i\varepsilon} \left[ \frac{\sin(kr)}{(kr)^3} - \frac{\cos(kr)}{(kr)^2} \right]. \quad (44)$$

Заметим, что  $k = n\omega/c = n(\delta + \omega_e)/c$  зависит от  $\delta$ , эта зависимость входит в выражения для фазы, поэтому в (44) нельзя просто устремить  $\delta$  к нулю, как это сделано в (40). Запишем

$$\sin(kr) = \frac{e^{ikr} - e^{-ikr}}{2i}, \quad \cos(kr) = \frac{e^{ikr} + e^{-ikr}}{2}.$$

Интегралы в (44), содержащие  $\exp(ikr)$ , можно вычислить, замыкая контур интегрирования в верхней полуплоскости комплексных  $\delta$ , где мнимая часть  $\delta$  положительна и  $\exp(ikr) \rightarrow 0$  при  $\text{Im } \delta \rightarrow \infty$ . Подынтегральное выражение в (44) имеет полюс  $\delta = i\varepsilon$ , см. правую часть рис. 5. При вычислении интегралов в (44), содержащих  $\exp(-ikr)$ , контур интегрирования замыкается в нижней полуплоскости, где полюса нет, и, следовательно, вклад таких интегралов в (44) равен нулю и в (44) их следует опустить. Поскольку

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\delta - i\varepsilon} \left[ \frac{1}{2i(kr)^3} - \frac{1}{2(kr)^2} \right] e^{ikr} d\delta \Big|_{\varepsilon=0} =$$

$$= 2\pi i \left[ \frac{1}{2i(k_e r)^3} - \frac{1}{2(k_e r)^2} \right] e^{ik_e r},$$

получаем

$$\Omega_{ep} = \frac{2nd_p d_e \omega_e^3}{\pi \hbar c^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\delta - i\varepsilon} \times$$

$$\times \left[ \frac{1}{2i(kr)^3} - \frac{1}{2(kr)^2} \right] e^{ikr} d\delta \Big|_{\varepsilon=0} =$$

$$= 2\Omega_p \left[ \frac{1}{(nk_e r)^3} - \frac{i}{(nk_e r)^2} \right] e^{ink_e r},$$

где

$$\Omega_p = \frac{nd_p d_e \omega_e^3}{\hbar c^3}, \quad k_e = \frac{\omega_e}{c}.$$

Исходные выражения (18) для  $\Omega_{ep}$  и  $\Omega_{pe}$  различаются только знаком  $\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_e) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ , а выражение (44) от этого знака не зависит, поэтому

$$\Omega_{ep} = \Omega_{pe}.$$

Чтобы получить уравнения для произвольного расположения наночастицы и эмиттера, используем известное выражение [32] для амплитуды  $\mathbf{E}_{21}$  электрического поля  $\mathbf{E}_{21} \exp(-i\omega t)$  диполя, совершающего гармонические колебания с частотой  $\omega_e$  и амплитудой  $\mathbf{d}_e$  в прозрачной среде с показателем преломления  $n$ :

$$\mathbf{E}_{21} = \frac{n\mathbf{d}_e \omega_e^3}{c^3} \left( \frac{1}{kr} + \frac{1}{(kr)^2} - \frac{1}{(kr)^3} \right) e^{ikr} +$$

$$+ \frac{n\omega_e^3}{c^3} \mathbf{e}_r (\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{d}_e) \left( -\frac{1}{kr} - \frac{3i}{(kr)^2} + \frac{3}{(kr)^3} \right) e^{ikr}, \quad (45)$$

где  $k = n\omega_e/c$  — волновое число поля в среде,  $r$  — расстояние от диполя до точки наблюдения,  $\mathbf{e}_r$  — единичный вектор вдоль прямой, соединяющей диполь и точку наблюдения 2. Для случая представленного на рис. 1 диполя-эмиттера, возбужденного вдоль оси  $z$ , в центре наночастицы, находящейся на расстоянии от эмиттера, имеем

$$\mathbf{E}_{21} = 2n\mathbf{d}_e \frac{\omega_e^3}{c^3} \left( \frac{1}{(kr)^3} - \frac{i}{(kr)^2} \right) e^{ikr}.$$

Если в точке 2 находится диполь с амплитудой  $\mathbf{d}_p$ , параллельный диполю  $\mathbf{d}_e$ , то

$$\frac{\mathbf{d}_p \cdot \mathbf{E}_{21}}{\hbar} =$$

$$= \Omega_p 2 \left( \frac{1}{(kr)^3} - \frac{i}{(kr)^2} \right) e^{ikr} = \Omega_{ep} = \Omega_{pe}. \quad (46)$$

Соотношение (46), которое получено для частного случая расположения диполей, показанного на рис. 1, и возбуждения колебаний эмиттера вдоль оси  $z$ , сохранится, очевидно, и для случая произвольного расположения диполя-эмиттера относительно наночастицы-диполя — трехмерного гармонического осциллятора. Пользуясь (46), по аналогии с (21) можно записать систему шести уравнений с  $\alpha = x, y, z$  для произвольного расположения наночастицы и эмиттера в системе координат, связанной с главными осями наночастицы:

$$\dot{C}_{10}^{(\alpha)} = -\frac{\gamma_{e\alpha}}{2} C_{10}^{(\alpha)} + i \sum_{\beta=x,y,z} \Omega_{\alpha\beta} C_{01}^{(\beta)},$$

$$\dot{C}_{01}^{(\alpha)} = -\left( \frac{\gamma_{p\alpha}}{2} + i\delta_{\alpha} \right) C_{01}^{(\alpha)} + i \sum_{\beta=x,y,z} \Omega_{\alpha\beta} C_{10}^{(\beta)},$$

где, согласно (45) и (46),

$$\Omega_{\alpha\beta} = \frac{d_{p\alpha} (\mathbf{E}_{21})_{\alpha}}{\hbar} = \frac{nd_e d_p \omega_e^3}{c^3 \hbar} \delta_{\alpha\beta} \times$$

$$\times \left( \frac{1}{kr} + \frac{i}{(kr)^2} - \frac{1}{(kr)^3} \right) e^{ikr} +$$

$$+ \frac{nd_p d_e \omega_e^3}{c^3 \hbar} e_{r\alpha} e_{r\beta} \left( -\frac{1}{kr} - \frac{3i}{(kr)^2} + \frac{3}{(kr)^3} \right) e^{ikr},$$

или сокращенно —

$$\Omega_{\alpha\beta} = \Omega_p \{ f_{\rho}(\xi) \delta_{\alpha\beta} + [f_z(\xi) - f_{\rho}(\xi)] e_{r\alpha} e_{r\beta} \}.$$

Здесь  $e_{r\alpha}$  — компонента единичного вектора в направлении от эмиттера в центр наночастицы вдоль оси  $\alpha$  системы координат,

$$f_z(\xi) = 2 \left( \frac{1}{\xi^3} - \frac{i}{\xi^2} \right) e^{i\xi},$$

$$f_{\rho}(\xi) = \left( \frac{1}{\xi} - \frac{1}{\xi^3} + \frac{i}{\xi^2} \right) e^{i\xi}, \quad (47)$$

$$\xi = rnk_e \equiv \frac{rn\omega_e}{c},$$

$r$  — расстояние между эмиттером и центром наночастицы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Th. Richter, *Annalen der Physik* **491**, 266 (1979).
2. P. W. Milonni and P. L. Knight, *Phys. Rev. A* **10**, 1096 (1974).
3. И. Е. Проценко, *ЖЭТФ* **130**, 195 (2006).

4. V. Weisskopf and E. Wigner, *Z. Physik* **63**, 54 (1930).
5. А. Н. Ораевский, *УФН* **164**, 415 (1994).
6. M. Ruscenga et al., *Chem. Rev.* **111**, 3669 (2011).
7. S. M. Morton et al., *Chem. Rev.* **111**, 3962 (2011).
8. Е. С. Андрианов, А. А. Пухов, А. В. Дорофеев и др., *Письма в ЖЭТФ* **97**, 522 (2013).
9. Е. С. Андрианов, А. А. Пухов, А. В. Дорофеев и др., *ЖЭТФ* **144**, 1 (2013).
10. В. В. Климов, *УФН* **173**, 1008 (2003).
11. В. В. Климов, *Наноплазмоника*, Физматлит, Москва (2009).
12. E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **69**, 681 (1946).
13. H. Mertens, A. F. Koenderink, and A. Polman, *Phys. Rev. B* **76**, 115123 (2007).
14. J. B. Khurgin and G. Sun, *J. Opt. Soc. Amer. B* **26**, B83 (2009).
15. G. Bjork, A. Karlsson, and Y. Yamamoto, *Phys. Rev. A* **50**, 1675 (1994).
16. I. Protsenko et al., *Phys. Rev. A* **59**, 1667 (1999).
17. I. E. Protsenko, *J. Rus. Laser Res.* **33**, 559 (2012).
18. I. E. Protsenko et al., *Phys. Rev. A* **71**, 063812 (2005).
19. P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 113002 (2006).
20. P. Johansson, H. Xu, and M. Käll, *Phys. Rev. B* **72**, 035427 (2005).
21. J. B. Khurgin and G. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 011105 (2012).
22. Е. В. Ткаля, *Письма в ЖЭТФ* **7**, 449 (2000).
23. M. J. Collett and C. W. Gardiner, *Phys. Rev. A* **30**, 1386 (1984).
24. Y. S. Kim, P. T. Leung, and T. F. George, *Surface Sci.* **195**, 1 (1988).
25. R. L. Olmon et al., *Phys. Rev. B* **86**, 235147 (2012).
26. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Физматлит, Москва (2001).
27. D. V. Guzatov and V. V. Klimov, *Chem. Phys. Lett.* **412**, 341 (2005).
28. P. Bharadwaj and L. Novotny, *Opt. Express* **15**, 14266 (2007).
29. N. Gregersen et al., *Appl. Phys. Lett.* **100**, 131107 (2012).
30. R. A. Pasmanter and A. Ben-Reuven, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **13**, 57 (1973).
31. M. A. Noginov et al., *Nature* **460**, 1110 (2009).
32. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория поля*, Наука, Москва (1988).