

КОЛЛЕКТИВНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

*А. А. Заболотский**, *А. С. Кучьянов*, *Ф. А. Бенимецкий*, *А. И. Плеханов*

*Институт автоматизации и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 12 сентября 2017 г.

Проведено экспериментальное исследование флуоресценции суспензии сферических наночастиц, состоящих из золотого ядра, окруженного двуокисью кремния с имплантированными молекулами флуоресцеина. Теоретическое и численное исследование модели композитной наночастицы выполнено с учетом флуктуации поляризации. Показано, что локальная нелинейная обратная связь в системе приводит к характерным зависимостям ширины линии и интенсивности флуоресценции. При охлаждении среды от комнатной температуры до точки кипения азота наблюдалось сжатие спектра и сильный рост интенсивности флуоресценции. Сравнение экспериментальных данных и результатов численного моделирования показало, что наблюдаемые изменения не объясняются изменением параметров составных элементов наночастицы с изменением температуры. Анализ динамики фаз поляризации молекул красителя показал, что необходимо учитывать синергический эффект, являющийся физической основой плазмон-поляритонного сверхизлучения.

DOI: 10.7868/S0044451018020037

1. ВВЕДЕНИЕ

Наномасштабная интеграция органических и металлических частиц интенсивно исследуется в настоящее время, поскольку их сочетание, как ожидается, позволит открыть новые возможности для конструирования высокопроизводительных наноразмерных устройств [1–3]. Изменение формы частиц и материалов, из которых они состоят, позволяет менять их оптические свойства и области применения. Например, композитные частицы, содержащие металлические элементы и молекулы красителя, могут применяться как тераностик-агенты для опухолевых клеток [4]. Одна из главных проблем синтеза таких материалов заключается в точной структурной организации в нанометровом масштабе, поскольку функциональность в решающей степени зависит от правильного состава и взаимного расположения молекулярных агрегатов и неорганических наноструктур. Преимуществом возможного синергического эффекта являются специфические дополняющие особенности элементов, таких как большая сила осциллятора органической

фазы и высокая стабильность неорганической. Сильная электронная связь между органическими и неорганическими элементами определяет новые функциональные возможности, которыми не обладают отдельные компоненты. Оптимизация гетероструктур зависит от точного наноразмерного позиционирования отдельных материалов, которое требует экспериментального и теоретического анализа их специфических физических свойств. Таким образом, имеется важная задача формирования стратегии по созданию гибридных систем с управляемой структурой [2, 3].

Одним из известных примеров эффективной функциональности гибридной наносистемы является резонансное диполь-дипольное взаимодействие между органической сложной структурой и металлическими наночастицами (НЧ) [1–3]. Хорошо известно, что скорость спонтанного распада одиночного излучателя может быть увеличена или подавлена в зависимости от расстояния до НЧ [2]. Одним из известных примеров эффективной функциональности гибридной наносистемы является усиление генерации света вследствие резонансного диполь-дипольного взаимодействия между молекулами красителя и металлическими НЧ. Авторы работы [5] высказали гипотезу, о том, что «спазер», т. е. композитная наночастица сферической формы,

* E-mail: zabolotskii@iae.nsk.su

состоящая из металлического ядра размером порядка 10 нм и оболочки с инфильтрованными молекулами красителя, обладает свойствами наноразмерного лазера. Краситель, как и в обычном лазере, является усиливающей средой и металлическое ядро, обладающее резонансной плазмонной модой, выполняет функции резонатора в обычном лазере [3, 5]. Экспериментальные результаты, полученные в растворе, содержащем спазеры, интерпретируются в работе [6] как подтверждение лазерной генерации. Из-за масштабов, меньших длины волны, и роли локальных полей физический механизм усиления флуоресценции в спазере имеет ряд качественных отличий от генерации в лазере с размерами больше длины волны излучения. В подобных композитных системах из-за сильной диполь-дипольной связи и влияния потерь в металле относительное расположение молекул и взаимодействие индуцированных диполей могут играть критическую роль [7–9]. Ряд экспериментальных результатов по исследованию флуоресценции в системе квантовых точек и металлических пленок, полученных в работах [10–13], не объясняются взаимодействием отдельных излучателей с плазмонными колебаниями. В работах [14–16] отмечено, что в зависимости от расстояния между излучателями и металлическими НЧ наряду с явлениями, такими как безызлучательная передача энергии, возможно образование коллективных состояний, аналогичных сверхизлучательным в модели Дикке [15, 17]. Авторы работы [15] рассматривали систему линейных осцилляторов, помещенных вблизи точечной металлической НЧ без учета нелинейных и других эффектов, что не позволяет провести сравнение с экспериментальными данными, полученными при изучении спазеров и подобных наноструктур.

Природа коллективных эффектов в среде спазеров требует дальнейшего экспериментального и теоретического изучения наносферы. Модель, исследованная в работе [15], не учитывает специфики взаимодействия света с молекулами исследования. Анализ температурной зависимости параметров суспензии спазеров является одним из способов выявить характеристики процесса излучения. Для моделирования температурных эффектов часто применяется марковская динамика шума [18, 19]. Наибольшее влияние температурные флуктуации оказывают на фазы поляризаций активных переходов молекул. Уменьшение флуктуаций фаз поляризаций при охлаждении сопровождается ростом когерентности и ростом интенсивности флуоресценции среды. В эффекте Дикке когерентные эффекты прояв-

ляются для системы с размерами, много меньшими длины волны света. В суспензии с размерами, много большими длины волны, когерентные эффекты могут возникать в каждой композитной наночастице. Поэтому влияние флуктуаций в отдельном спазере должно быть критичным для формирования излучения системы.

Предполагается, что анализ экспериментальных и теоретических данных позволит получить дополнительную информацию о физическом механизме коллективной флуоресценции света в отдельном спазере. В настоящей работе для этой цели сравниваются результаты численного анализа простой модели спазера с учетом полученных экспериментальных данных для комнатной температуры и температуры кипения азота. В разд. 2 приводятся результаты экспериментальных исследований. В разд. 3 описана модель спазера. Раздел 4 посвящен сравнению численного анализа модели и экспериментальных данных. Электронные фотографии изучаемых наночастиц приведены в Приложении А. В Приложении В представлены характеристики сред, составляющих композитную наночастицу, для случаев комнатной температуры и температуры кипения жидкого азота.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Исследуемая нами среда представляла собой суспензию, состоящую из сферических наночастиц золота, окруженных однородной мезопористой кремнеземной оболочкой (спазеры), находящихся в среде растворенного красителя флуоресцеина. Средний диаметр золотой наночастицы составлял 13 нм, диаметр оболочки — 80 нм, см. Приложение А. Молекулы красителя инфильтрованы в мезопористую кремнеземную оболочку спазера. Концентра-

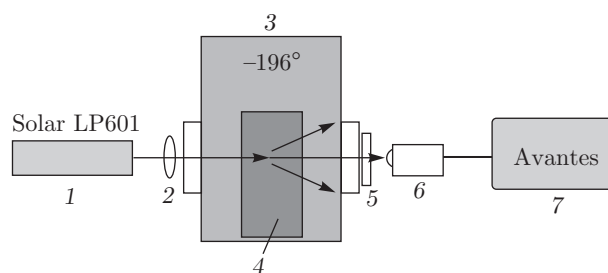


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 — параметрический генератор света “Solar LP601”, 2 — линза, 3 — криостат, 4 — кварцевая кювета с образцом, 5 — светофильтр, 6 — входная линза оптоволоконной системы, 7 — спектрометр AvaSpc 2048

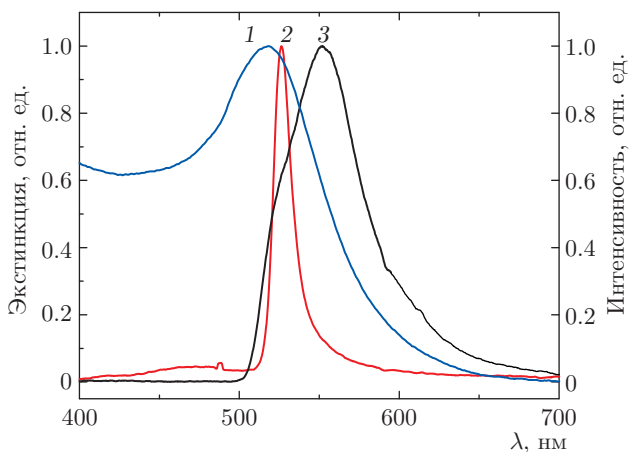


Рис. 2. Нормированная экстинкция гибридных наночастиц без красителя (1), вынужденное излучение спазеров (2), спонтанное излучение раствора флуоресцеина (3) в зависимости от длины волны

ция наночастиц составляла 10^{11} см^{-3} , а красителя — $5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ (10^{19} см^{-3}). Кювета с суспензией помещалась в криостат, имеющий окна для наблюдения излучения (рис. 1). Все грани кюветы шириной примерно 1 см были непараллельны друг другу для предотвращения паразитных резонансов. Оптическая накачка уровней красителя осуществлялась импульсным параметрическим генератором света “Solar LP601” на длине волны $\lambda = 490 \text{ нм}$. Длительность импульсов поля с частотой повторения 10 Гц, осуществляющего накачку, составляла 7 нс.

При комнатной температуре спектр флуоресценции красителя имеет ярко выраженный пик в области 550 нм и слабо выраженный пик в области 520 нм. С увеличением мощности накачки на длине волны 526 нм появляется пик, отвечающий излучению спазера, см. рис. 2. Рост интенсивности флуоресценции наблюдается в области второго слабого пика вследствие плазмонного резонанса ядра Au спазера. Ширина спектра, отвечающая спазеру, много меньше, чем для составляющих его сред. С ростом плотности мощности накачки P наблюдается сужение ширины спектра спазера, см. рис. 3. Интенсивность флуоресценции системы в области порога P_{th} претерпевает излом, характеризующий переход к нелинейному режиму. На рис. 3 видно, что порог по плотности мощности накачки составил $P_{th} \approx 250 \text{ кВт/см}^2$. Динамика флуоресценции при импульсной накачке демонстрирует укручение переднего фронта и рост амплитуды импульса поля при превышении порога $P > P_{th}$. Длительность

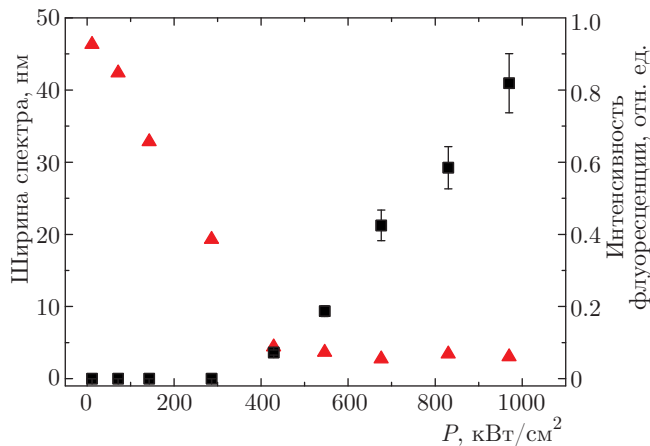


Рис. 3. Ширина спектра флуоресценции (треугольники) и ее интенсивность (квадраты) спазеров в этиловом растворе на длине волны $\lambda = 526 \text{ нм}$ в зависимости от плотности мощности накачки

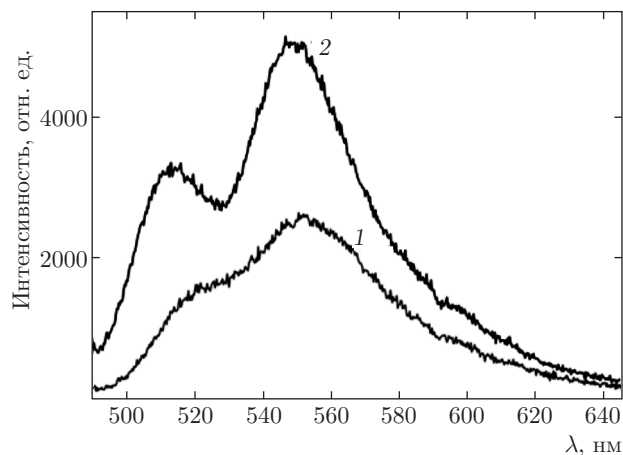


Рис. 4. Спектр излучения флуоресцеина при комнатной температуре (кривая 1) и при температуре жидкого азота (кривая 2)

люминесценции составляет 15.4 нс ниже порога и уменьшается до 10.6 нс выше порога для длины волны 526 нм и комнатной температуры.

При измерении спектральных характеристик спазера и его компонент использовался жидкий азот, который заливался в криостат. Плотность энергии накачки составляла 0.4 Дж/см^2 . Найдены спектры излучения раствора флуоресцеина (рис. 4), золотых наносфер (рис. 5) и суспензии композитных наночастиц с инфильтрованным в кремнеземную оболочку красителем флуоресцеина, т. е. спазеров (рис. 6). При комнатной температуре раствор флуоресцеина имеет спектр люминесценции, показанный на рис. 4 (кривая 1). Центр тяжести спектра смещен к 550 нм. Это связано с перепоглощением коротко-

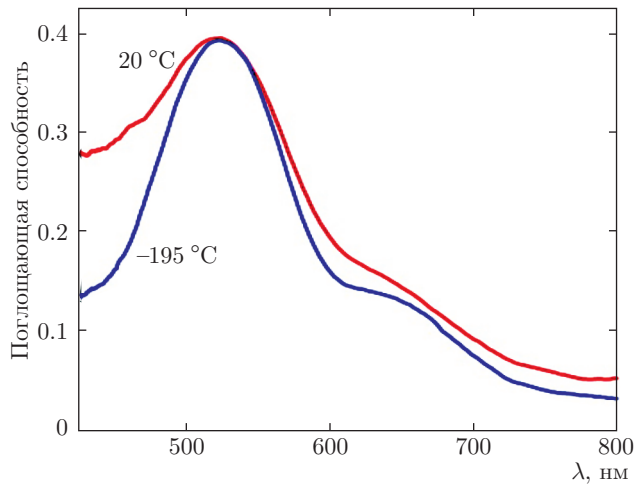


Рис. 5. Спектр поглощения сферических наночастиц золота при комнатной температуре и при $T = -195\text{ }^\circ\text{C}$

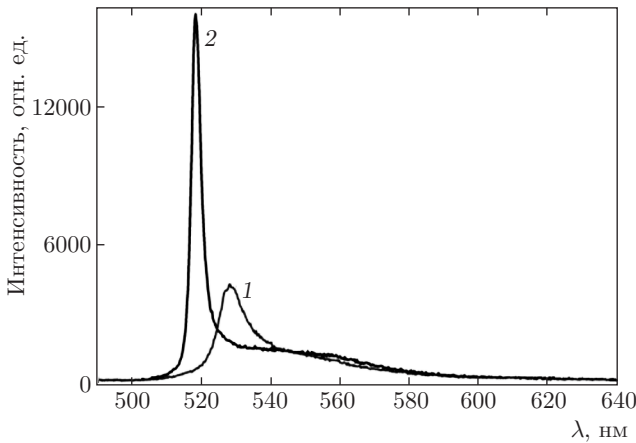


Рис. 6. Спектр излучения «спазеров» при комнатной температуре (кривая 1) и при температуре жидкого азота (кривая 2)

волновой части спектра при большой концентрации красителя. При охлаждении раствора жидким азотом интенсивность люминесценции увеличивается (рис. 4, кривая 2), а характерные пики спектра смещаются в коротковолновую область. При комнатной температуре в спектре излучения суспензии спазеров наблюдается относительно узкий (5 нм) пик на длине волны 529 нм, см. рис. 6. Охлаждение суспензии до температуры кипения азота приводит к резкому (более чем в 10 раз) увеличению интенсивности излучения и сдвигу спектрального пика до 518 нм. В обоих случаях интенсивность накачки была одинаковой. Обнаружено также, что с уменьшением температуры уменьшается порог плотности мощности накачки P_{th} .

3. МОДЕЛЬ НАНОСИСТЕМЫ

В эксперименте использовались синтезированные сферические спазеры с ядром Au радиусом $R_{Au} \approx 13$ нм. Молекулы красителя в оболочке спазера изолированы друг от друга. Расстояние между молекулами красителя и между центром ядра и внешним краем оболочки $R_e \approx 20\text{--}30$ нм. Оценка распределения молекул в оболочке и их число в одном спазере ($\approx 3 \cdot 10^3$, см. Приложение А) показывает, что большая часть молекул находится достаточно далеко от ядра Au и для таких условий справедливо приближение точечных диполей при описании молекул красителя и плазмонных колебаний.

Пусть $\mathbf{P}_n = \mathbf{d}_n(R_n + R_n^*)$ — вектор поляризации дипольных переходов молекул красителя $n = 1, 2, \dots, N$ и ядра $n = 0$. R_n — недиагональные элементы матрицы плотности двухуровневой среды красителя и плазмонного перехода. Далее ограничимся приближениями квазимонохроматических волн и точечных диполей. Уравнения Максвелла для амплитуд приводятся к виду

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} - k^2 \mathbf{E} = -\frac{\omega^2}{c^2} \sum_{n=0}^N \mathbf{P}_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n), \quad (1)$$

где $\mathbf{P}_n = \mathbf{d}_n \rho_n$ — вектор поляризации дипольных переходов молекул красителя в приближении вращающейся волны, $n = 1, 2, \dots, N$, металлического ядра $n = 0$, \mathbf{r}_n — положение n -й молекулы красителя, $\rho_n = R_n \exp(i\omega t)$ — амплитуда недиагонального элемента матрицы плотности двухуровневой среды, $k^2 = \omega^2 \epsilon_h / c^2$, ϵ_h — диэлектрическая проницаемость среды, $k = |\mathbf{k}|$ и \mathbf{k} — волновой вектор.

Уравнения Блоха двухуровневой среды, отвечающей молекуле красителя в точке $\mathbf{r}_j, j \neq 0$, имеют вид

$$\partial_t \rho_m + i(\omega_m - \omega - i\gamma_2) \rho_m = \frac{i(\mathbf{d}_a \cdot \mathbf{E}_m) n_m}{\hbar} + FG(t), \quad (2)$$

$$\partial_t n_m + \gamma_1 (n_m - n_m(0)) = \frac{2i}{\hbar} [(\mathbf{d}_a \cdot \mathbf{E}_m)^* \rho_m - (\mathbf{d}_a \cdot \mathbf{E}_m) \rho_m^*], \quad (3)$$

где n_m — разность заселенностей верхнего и нижнего уровней оптического перехода, γ_1, γ_2 — константы релаксации и ω_m — частота перехода, $\mathbf{E}(\mathbf{r}_m)$ — электрическое поле в точке нахождения молекулы красителя \mathbf{r}_m . $G(t)$ — функция, описывающая марковский дельта-коррелированный шум, [18, 19] и F — постоянная амплитуда.

Поле в точке \mathbf{r} , создаваемое дипольными переходами молекул красителя и НЧ, находящихся в точках соответственно \mathbf{r}_j , $j \neq 0$, и \mathbf{r}_0 , имеет вид

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi k^2}{\epsilon_h} \left[\sum_{j=0}^N \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{D}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j) \mathbf{d}_j \rho_j + \mathbf{A}_+ \exp(ikr) + \mathbf{A}_- \exp(-ikr) \right], \quad (4)$$

где $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{D}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — диадная функция Грина [20],

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{D}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\{ \left(\frac{3(1 - ikr)}{k^2 r^2} - 1 \right) \mathbf{e} \cdot \mathbf{e} + \mathbf{I} \left(\frac{ikr - 1}{k^2 r^2} + 1 \right) \right\} \frac{\exp(ikr)}{4\pi r}, \quad (5)$$

$\mathbf{e} = (\mathbf{r} - \mathbf{r}')/r$, $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ и \mathbf{A}_\pm — амплитуды внешних полей.

Для малой амплитуды ρ_0 возбуждения плазмонного перехода имеем

$$\partial_t \rho_0 + i(\omega_p - \omega - i\gamma_p) \rho_0 = -i \frac{\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}}{\hbar}, \quad (6)$$

где \mathbf{M} — эффективный дипольный момент НЧ.

В стационарном пределе и $F = 0$, $\mathbf{A}_- = 0$ с учетом выражений для поля находим из уравнений (2), (3):

$$\rho_j^{st} = \frac{(\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{E}) \eta_j^{st}}{\hbar(\omega_j - \omega - i\gamma_2)}, \quad (7)$$

$$\eta_j^{st} = \frac{2i}{\hbar\gamma_1} [(\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{E})^* \rho_j^{st} - \text{c.c.}] + P, \quad (8)$$

$$\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{E} = U_j + \sum_{n \neq j} \widehat{\mathbf{d}_j \mathbf{d}_n} \rho_n - \alpha(\omega) \widehat{\mathbf{d}_j \mathbf{m}} q, \quad (9)$$

$$U_j = \mathbf{d}_j \cdot \mathbf{A}_+(\mathbf{r}_j) - \alpha(\omega) \widehat{\mathbf{d}_j \mathbf{m}} (\mathbf{m} \cdot \mathbf{A}_+(\mathbf{r}_j)). \quad (10)$$

Здесь $\mathbf{m} = \mathbf{M}/|\mathbf{M}|$,

$$\widehat{\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2} = \mathbf{d}_1(\mathbf{r}_1) \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{D}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \mathbf{d}_2(\mathbf{r}_2).$$

Точка между векторами означает скалярное произведение. $\mathbf{A}_+(\mathbf{r}_j)$ — внешнее поле в точке \mathbf{r}_j , создаваемое другими спазерами, $P = \gamma_1 \eta_m(0) \forall m$, $q = \sum \widehat{\mathbf{m} \mathbf{d}_n} \rho_n$. Здесь и ниже суммирование проводится по молекулам красителя в оболочке одного спазера. $\alpha(\omega)$ — поляризация сферического ядра радиусом R_{Au} :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi R_{\text{Au}}^3}{3} \frac{\epsilon_p - \epsilon_h}{\epsilon_p + 2\epsilon_h}, \quad (11)$$

где ϵ_p и ϵ_h — диэлектрические поляризуемости соответственно ядра спазера и окружающей его среды. Второй член в правой части (9) описывает обмен энергией индуцированных поляризаций переходов молекул красителя между собой. При численном моделировании учитывалось взаимодействие одной молекулы с двумя ближайшими соседями.

Условие порога генерации для молекул красителя имеет вид

$$q[1 + P\alpha\beta] = 0, \quad (12)$$

где $\mathbf{m} = \mathbf{M}/|\mathbf{M}|$,

$$\beta = \sum_{j=1}^N \frac{\widehat{\mathbf{d}_j \mathbf{m}} \widehat{\mathbf{m} \mathbf{d}_j}}{\hbar(\omega_j - \omega - i\gamma_2)}$$

— эффективная поляризуемость молекул красителя в спазере.

Для $q \neq 0$ выражение (12) определяет частоту генерации ω_{th} и точку перехода линейного режима усиления в нелинейный, т. е. пороговое значение P_{th} , см. рис. 3.

В неявном виде решение для недиагонального элемента матрицы плотности имеет вид

$$\rho_j^{st} = \frac{\hbar\gamma_1(\omega_j - \omega + i\gamma_2)(\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{E})P}{\hbar^2\gamma_1[(\omega_j - \omega)^2 + \gamma_2^2] + 4\gamma_2|(\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{E})|^2}. \quad (13)$$

Из (9) и (13) находим

$$q = \sum_j \frac{\widehat{\mathbf{d}_j \mathbf{m}} \tilde{U}_j P \hbar\gamma_1(\omega_j - \omega + i\gamma_2)}{\hbar^2\gamma_1[(\omega_j - \omega)^2 + \gamma_2^2] + 4\gamma_2|\tilde{U}_j|^2}. \quad (14)$$

Здесь $\tilde{U}_j = U_j - \alpha(\omega) \widehat{\mathbf{d}_j \mathbf{m}} q$. Упростим последнее выражение, положив $\omega_j = \omega_1$, $\widehat{\mathbf{d}_j \mathbf{m}} \equiv f_{dm}$:

$$U_j \equiv U_1 = \mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{E}_+ - \alpha(\omega) f_{dm} \mathbf{m} \cdot \mathbf{E}_+.$$

Пусть N_d — эффективное число молекул красителя. Оценим $q = N_d f_{dm} \xi$. Тогда из (14) получаем

$$\xi = \frac{\tilde{U}_1 P \hbar\gamma_1(\omega_1 - \omega + i\gamma_2)}{\hbar^2\gamma_1[(\omega_1 - \omega)^2 + \gamma_2^2] + 4\gamma_2|\tilde{U}_1|^2}. \quad (15)$$

Численный анализ модели проводился для следующих параметров двухуровневой среды (молекулы красителя): $d_n \approx 4 \text{ Д}$, $d_0 \approx 4 \cdot 10^4 \text{ Д}$, $\gamma_1 = 0.01 \text{ эВ}$, $\lambda_d(T_R) = 523 \text{ нм}$, $\lambda_d(T_N) = 516 \text{ нм}$, $\gamma_2(T_R) = 79.2 \text{ мэВ}$, $\gamma_2(T_N) = 59.2 \text{ мэВ}$. Параметры сферической НЧ Au следующие: $\lambda_p(T_R) = 520 \text{ нм}$,

$\lambda_p(T_N) = 519.6$ нм, $\gamma_p(T_R) = 305$ мэВ, $\gamma_p(T_n) = 255$ мэВ. Для подгонки к экспериментальным данным использовался следующий вид восприимчивости Au:

$$\epsilon_p(w, T) = 11 - \frac{\omega_p^2(T)}{w^2 + I\gamma_p(T)w}, \quad \epsilon_h = 1.75.$$

Количество молекул красителя в одном спазере $N = 3 \cdot 10^3$. Считалось, что молекулы красителя адсорбированы оболочкой из раствора слоем приблизительно 10 нм возле ее внешней границы. Численное моделирование уравнений Блоха с целью исследования синхронизации поляризации молекул красителя было выполнено для $N = 10, 20$ молекул в спазере и для случаев одного импульса или цепочки импульсов с интервалом 10 нс и длительностью 7 нс внешнего поля накачки.

4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

В стационарном пределе численное моделирование проводилось для 10^3 молекул красителя, расположенных одним однородным слоем в сферической оболочке на одинаковом расстоянии от центра. Стационарное решение отвечает неоднородной поляризации ядра и неоднородному распределению поляризации молекул. Численное моделирование показало, что сужение спектра флуоресценции спазера появляется в линейном режиме для малых значений плотности мощности накачки, см. рис. 7, на котором показаны результаты численного решения уравнений (2), (3). С ростом коэффициента κ уменьшается порог P_{th} , как и в случае генерации света в лазерной среде [21]. Ширина спектра флуоресценции $\Delta\omega = \gamma_2 - \text{Im}(\kappa q)n_j$, $\kappa = \alpha\beta$, определяется величиной плазмон-поляритонной связи и линейно и нелинейно зависит от плотности мощности накачки как для $P < P_{th}$, так и для $P > P_{th}$. С ростом P ширина линии стремится к асимптотическому значению. Интенсивность поля, генерируемого спазером, имеет характерную для систем с нелинейной обратной связью зависимость от P (рис. 7). Зеркальный образ поляризации всех молекул красителя генерирует локальное поле, которое вызывает нелинейное смещение частоты каждой молекулы. Теоретические результаты, полученные в рамках простой модели (2), (3), находятся в качественном согласии с экспериментальными данными.

Выше отмечено, что при понижении температуры от T_R до T_N наблюдается уменьшение ширины

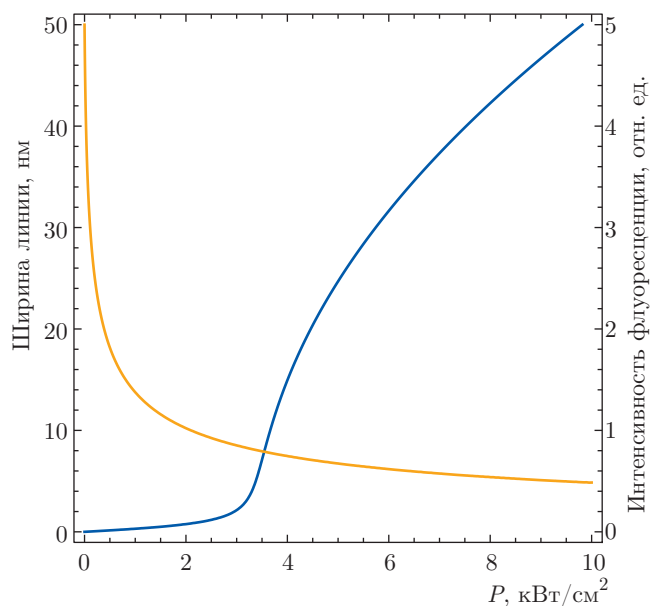


Рис. 7. (В цвете онлайн) Зависимости ширины линии флуоресценции (желтая линия, левый график) и ее интенсивности (синяя линия, правый график) от плотности мощности накачки P , полученные численно

линии люминесценции среды примерно в 2.4 раза и рост интенсивности генерируемого излучения более чем в 10 раз, см. рис. 6. Для того чтобы выявить физическую природу эффекта был проведен учет изменений параметров сред, составляющих спазер, с охлаждением ($T_R \rightarrow T_N$) в использованной модели и в полученных выше формулах. Обнаружено, что изменение параметров молекул красителя дает увеличение интенсивности флуоресценции спазера не более чем в 1.2 раза. Уменьшение ширины спектра люминесценции молекул красителя несущественно влияет на ширину спектра спазера, в отличие от изменения $\gamma_p(T)$. Основной вклад в γ_p для резонансной частоты вносит электрон-электронное кулоновское взаимодействие, которое слабо зависит от температуры. Изменение ω_p с изменением температуры приводит к сдвигу линии люминесценции менее чем на 0.4 нм и незначительному приросту ($\lesssim 5\%$) интенсивности флуоресценции, см. Приложение В. Моделирование показало, что подстановка измененных с понижением температуры ($T_R \rightarrow T_N$) параметров красителя и наносферы Au приводит к сжатию ширины спектра люминесценции спазера в итоге не более чем на 20–30% и к росту интенсивности менее чем на 40%. Таким образом, модель, в которой не учитываются дополнительные эффекты, не дает адекватного описания оптических процессов в спазере при понижении температуры. Это означает,

что для описания изменения спектральных характеристик спазера при $T_R \rightarrow T_N$ необходимо учитывать синергический эффект составляющих его сред, который, в частности, проявляется в сужении спектра и усилении интенсивности флуоресценции. Численный анализ показал, в частности, что для подгонки к экспериментальным данным зависимости $\Delta\omega(P)$ при понижении температуры требуется увеличить $q \text{Im} \kappa$ примерно в 10 раз. Увеличение κq возможно при переходе от хаотического распределения фаз поляризаций молекул к коллективному состоянию с синхронизированными фазами.

Вынужденная синхронизация фаз поляризаций \mathbf{P}_n в спазере возможна внешним полем или полями, генерируемыми другими спазерами ($A_+ \neq 0$). Внешнее поле на частоте флуоресценции в эксперименте отсутствует и расстояние между спазерами больше длины волны (см. рис. 12 и 13 ниже), поэтому возможна лишь самосинхронизация фаз поляризаций внутри каждого спазера. Численный анализ системы уравнений Блоха (2), (3) выполнен для $N_d = 10, 20$ молекул красителя. Моделирование, проведенное для произвольных начальных значений фаз ϕ_n , $n = 1, 2, 3, \dots$, поляризаций $\mathbf{P}_n(0) = |d_n \rho_n(0)| \exp(i\phi_n)$, $\rho_n(0) \sim 10^{-5}$, показало, что фазовая синхронизация поляризаций излучающих молекул красителя оказывает критическое влияние на спектр флуоресценции. Поскольку рост амплитуды флуктуаций приводит к дефазировке поляризаций молекул, будем ассоциировать рост F с ростом температуры. Обнаружено, что при полной синхронизации ($F = 0$) отношение $|\sum_n d_n \rho_n|^2 / (\sum_n |d_n \rho_n|^2)$ в области генерации возрастает пропорционально квадрату числа молекул красителя. За время, меньшее 1 нс, фазы всех поляризаций дипольных переходов становятся равными («ферромагнитное состояние») благодаря действию нелинейной обратной связи, пропорциональной $\Upsilon_j = \kappa q n_j$. Флуктуации $F \neq 0$ приводят к десинхронизации поляризаций. При увеличении амплитуды флуктуаций F возникает частичная синхронизация, в которой сосуществуют как состояния ферромагнитного типа, так и антиферромагнитного. Дальнейший рост температуры (рост F) вызывает разрушение этих состояний, что приводит к резкому уменьшению интенсивности генерируемого спазером поля, см. рис. 8.

Численное моделирование показало, что происходит конкуренция между температурными эффектами, приводящими к дефазировке излучателей, и локальной обратной связью. Пусть дипольный момент ядра направлен вдоль оси z . Для молекул, рас-

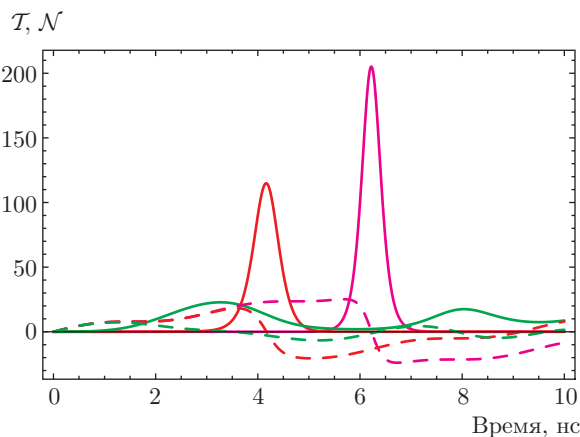


Рис. 8. (В цвете онлайн) Зависимости $\mathcal{T} = \left| \sum_{j=1}^{10} \rho_j \right|^2$ (сплошные линии) и $\mathcal{N} = \sum_{j=1}^{10} n_j$ (штриховые линии) от времени для разных амплитуд флуктуаций F : $F = 0$ (розовая линия), 0.01 (красная), 0.1 (зеленая). $P = \sin(t)^2$, $\kappa = 0.48 - 0.37i$

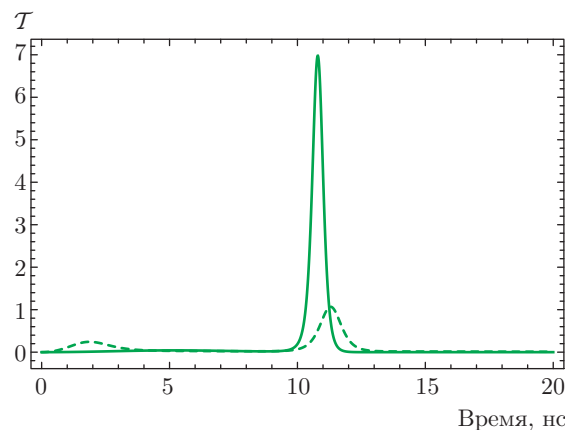


Рис. 9. Зависимости $\mathcal{T} = \left| \sum_{j=1}^{20} \rho_j \right|^2$ от времени для $F = 0.2$ (штриховая линия), 0.05 (сплошная линия). $P = \exp(-(t - 10)^2)$, $\kappa = 0.08 - 0.07i$

положенных на плоскости $z = 0$ на расстоянии r_1 вокруг ядра Au, изменение температуры приводит к существенно меньшему изменению интенсивности флуоресценции, чем для молекул на краю наночастицы r_2 . Это отвечает уменьшению коэффициента κ в r_1^6 / r_2^6 раз. На рис. 9 показано изменение величины \mathcal{T} при изменении температуры приблизительно в 4 раза для меньшего на порядок, чем в случае рис. 8, значения κ . На рис. 10 и 11 приводится динамика фаз поляризаций резонансных переходов молекул красителя, расположенных вокруг ядра в одной плоскости.

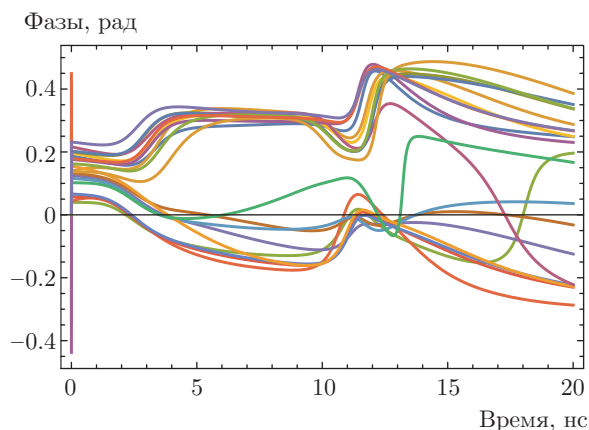


Рис. 10. (В цвете онлайн) Зависимость фаз поляризаций 20 активных переходов молекул красителя для $F = 0.2$ для параметров на рис. 9

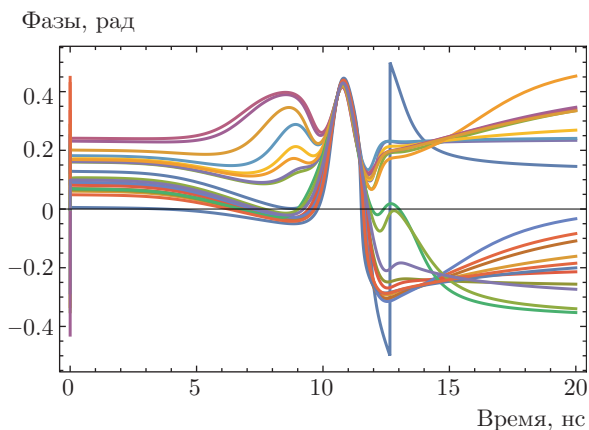


Рис. 11. (В цвете онлайн) Зависимость фаз поляризаций 20 активных переходов молекул красителя для $F = 0.05$ для параметров на рис. 9

В отсутствие флуктуаций суммарная заселенность \mathcal{N} верхних уровней двухуровневой системы монотонно возрастает с ростом P до момента возникновения импульса, см. рис. 8 и 9. Возникает характерная для коллективных эффектов временная задержка. С ростом F суммарная заселенность верхних уровней не достигает максимального значения, поскольку температурные флуктуации приводят к вынужденному излучению. При понижении температуры усиливается синхронизация поляризаций, что проявляется в наблюдаемых в эксперименте понижении порога генерации и смещении линии генерации спазера в синюю область приблизительно на 11 нм, что почти в 10 раз больше, чем при подстановке параметров сред спазера, измененных

с уменьшением температуры $T_R \rightarrow T_N$. Такое различие объясняется ростом $|\Upsilon_j|$ с уменьшением температуры и синхронизацией фаз.

Отметим, что сферическая симметрия спазеров не оптимальна для их применения в качестве нанолазеров. Для возбуждения плазмонов в металлическом ядре спазера необходимо нарушение сферической симметрии [9]. Как видно из рис. 13, в растворе образуются группы из двух и более близко расположенных спазеров. Поле, создаваемое молекулами соседнего спазера, поляризует ядро первого, поле которого приводит к неоднородности элементов матрицы плотности ρ_n спазера и в итоге к возникновению обратной связи, приводящей к синхронизации фаз.

Сравнение полученных в настоящей работе экспериментальных и теоретических результатов показало, что с охлаждением системы, при $T_R \rightarrow T_N$, возрастает степень синхронизации фотонных и плазмонных переходов, сопровождающаяся смещением линии генерации, сжатием спектра, уменьшением порога генерации и ростом интенсивности излучения. Численный анализ модели показал, что для большей величины локальной обратной связи κ влияние флуктуаций фазы меньше. То есть для молекул, расположенных ближе к ядру, температурная зависимость фаз более слабая, чем для расположенных ближе к границе оболочки. Синергический эффект, проявляющийся в синхронизации фаз поляризаций активных переходов молекул красителя в спазере, является физической основой генерации спазера. Отметим, что механизм формирования коллективных состояний в спазере иной, чем в модели Дике [17]. Этот механизм — плазмон-поляритонное сверхизлучение, обусловленное самосинхронизацией поляризаций молекулярных переходов красителя вследствие взаимодействия поляризации каждой молекулы красителя с суммарным образом в металлическом зеркальном ядре.

Авторы благодарят Р. А. Пархоменко за предоставленные синтезированные им спазеры.

Работа выполнена при поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований (проект П.10.2.5 Исследование организации и функциональных свойств наноструктурированных сред оптическими методами, № гос. рег. 120136544).

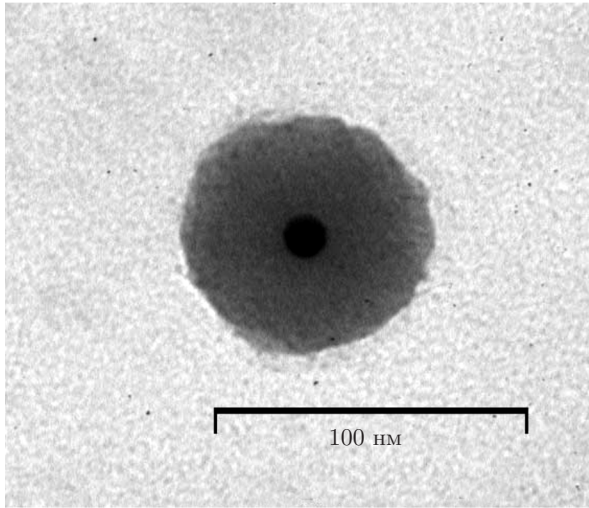


Рис. 12. Изображение одиночного спазера, полученное на просвечивающем электронном микроскопе

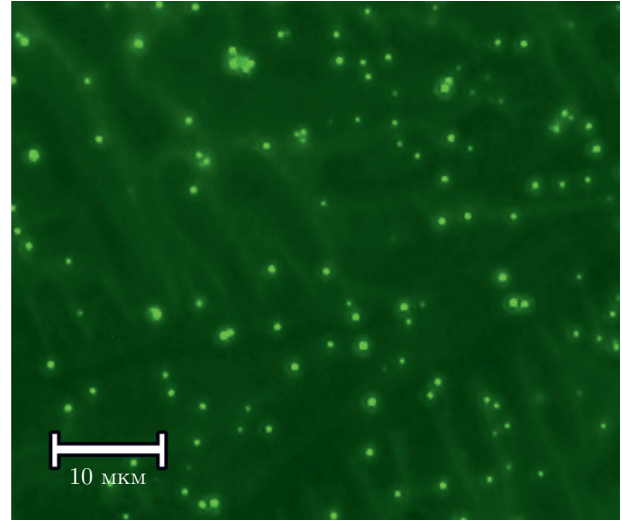


Рис. 13. (В цвете онлайн) Фотография спазеров в растворе, полученная на конфокальном микроскопе

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Форма и распределение спазеров

Электронно-микроскопическое исследование изучаемой суспензии показало, что средний диаметр золотого ядра гибридных наночастиц составляет 13 ± 5 нм, а средний радиус кремнеземной оболочки равен 40 ± 5 нм (рис. 12). Экспериментальные результаты, полученные при помощи конфокального микроскопа Carl Zeiss LSM 710, представленные на рис. 13, дают информацию о распределении и плотности спазеров по флуоресценции красителя, находящегося в пористой кремнеземной оболочке наночастиц, при слабой мощности накачки. В качестве накачки использовалась ксеноновая лампа (2 мВт на длине волны 488 нм) и светофильтр LP490.

Концентрация спазеров в растворе составила 10^{11} см $^{-3}$. Термогравиметрический анализ дал среднее число молекул красителя в оболочке приблизительно $3 \cdot 10^3$.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Влияние температуры на компоненты спазера

Изменение диэлектрической проницаемости Au описывается следующей феноменологической формулой:

$$\epsilon_{Au}(T) = 11 - \frac{\omega_p(T)^2}{\omega^2 + i\Gamma_p(T)\omega} + LT, \quad (16)$$

где LT — лоренцевский член, не зависящий от T , и $\omega_p(T) = \omega(T_R)/\sqrt{1 - \zeta(T_R - T)}$, $\zeta = 4.3 \cdot 10^{-5}$ К $^{-1}$. Зависимость $\Gamma(T)$ имеет вид

$$\begin{aligned} \Gamma_p(T) &= \Gamma(T_R) - \Gamma(T) - \Gamma_0, \\ \Gamma(T) &= \Gamma_{e-e}(T) + \Gamma_{e-ph}(T). \end{aligned} \quad (17)$$

Для Au феноменологическое значение $\Gamma_0 = 0.305$ эВ найдено из экспериментальных данных.

Рассеяние электронов на поверхности НЧ для размеров $R_{Au} \gtrsim 5$ нм не зависит от температуры. Зависимости от температуры констант релаксации, определяются константами электрон-электронного Γ_{e-e} и электрон-фононного рассеяния Γ_{e-ph} , которые имеют вид [22–24]

$$\Gamma_{e-e}(T) = \frac{\pi^2}{24\hbar E_F} [(k_B T)^2 + (\hbar\omega)^2], \quad (18)$$

$$\Gamma_{e-ph}(T) = \Gamma_0 \left[0.4 + \frac{4T^5}{\theta_D^5} \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^4 dz}{e^z - 1} \right]. \quad (19)$$

Здесь $\hbar E_F = 5.5$ эВ — энергия Ферми, k_B — константа Больцмана, $\theta_D = 170$ К — температура Дебая и $\Gamma_0 = 0.07$ эВ.

Зависимость ω_p от температуры можно объяснить изменением объема НЧ и соответствующим изменением электронной плотности n_e , включенной в выражение для $\omega_p \propto \sqrt{n_e}$, $\omega_p(T_N) = 1.00463\omega_p(T_R)$. Из (18) и (19) находим $\Gamma_{e-ph}(T_N) = 0.03994$ эВ, $\Gamma_{e-ph}(T_R) = 0.12295$ эВ, $\Gamma_{e-e}(T_N) = 0.425173$ эВ, $\Gamma_{e-e}(T_R) = 0.425217$ эВ, $\Gamma_{e-e}(T_R) - \Gamma_{e-e}(T_N) = 0.00004$ эВ, $\Gamma_{e-ph}(T_R) - \Gamma_{e-ph}(T_N) = 0.083$ эВ.

Основной вклад в релаксацию на резонансной частоте дает электрон-электронное кулоновское взаимодействие. Электрон-фононное рассеяние приводит к относительно небольшому вкладу в температурную зависимость релаксации. Изменение ω_p с изменением температуры приводит к смещению центра линии люминесценции менее чем на 0.5 нм. Наблюдаемый примерно в 10 раз больший сдвиг линии в синюю область спектра не объясняется температурной зависимостью параметров сред, составляющих спазер.

Для описания открытых квантовых систем иногда учитываются эффекты запаздывания (см., например, [25]). При этом эволюционное уравнение для матрицы плотности принимает вид интегродифференциального уравнения с интегралом по всей истории оператора плотности. В ряде подходов [26] такие уравнения сводятся к локальным по времени уравнениям с зависящими от времени коэффициентами. В нашей работе анализируется ограниченный набор экспериментальных данных. Многие параметры среды остаются неизвестными. В частности, применение более сложной четырехуровневой модели красителя столкнулось с отсутствием данных о положении уровней, скоростей релаксации молекулы красителя в оболочке кремнезема и их изменении с изменением температуры. Упрощенный подход в виде эффективной двухуровневой среды с накачкой позволяет извлечь усредненные значения параметров из полученных экспериментальных данных. Основной задачей аналитического и численного анализа было описание эксперимента и выявление качественно нового эффекта. Более детальный анализ композитной среды с учетом эффектов запаздывания возможно выполнить параллельно с новыми экспериментами для спазеров другой формы.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer (2007).
2. В. В. Климов, *Наноплазмоника*, Физматлит, Москва (2010).
3. Е. С. Андрианов, А. П. Виноградов, А. В. Дорофеев, А. А. Зябловский, А. А. Лисянский, А. А. Пухов, *Квантовая наноплазмоника*, ИД «Интеллект» (2015).
4. E. I. Galanzha, R. Weingold, D. A. Nedosekin, M. Sarimollaoglu, J. Nolan, W. Harrington, A. S. Kuchyanov, R. G. Parkhomenko, F. Watanabe, Z. Nima, A. S. Biris, A. I. Plekhanov, M. I. Stockman, and V. P. Zharov, *Nature Commun.* **8**, 15528 (2017).
5. D. J. Bergman and M. I. Stockman, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 027401 (2003).
6. M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalaev, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, and U. Wiesner, *Nature* **460**, 1110 (2009).
7. A. V. Sorokin, A. A. Zabolotskii, N. V. Pereverzev, S. L. Yefimova, Yu. V. Malyukin, and A. I. Plekhanov, *J. Phys. Chem. C* **118**, 7599 (2014).
8. A. V. Sorokin, A. A. Zabolotskii, N. V. Pereverzev, I. I. Bepalova, S. L. Yefimova, Y. V. Malyukin, and A. I. Plekhanov, *J. Phys. Chem. C* **119**, 2743 (2015).
9. A. A. Zabolotskii, *Optoelectr. Instr. Data Proc.* **52**, 388 (2016).
10. E. Dulkeith, M. Ringler, T. A. Klar, J. Feldmann, A. Muñoz Javier, and W. J. Parak, *Nano Lett.* **5**, 585 (2005).
11. M. Haridas and J. K. Basu, *Nanotech.* **21**, 415202 (2010).
12. M. Haridas, J. K. Basu, A. K. Tiwari, and M. Venkatapathi, *J. Appl. Phys.* **114**, 064305 (2013).
13. M. Praveena, A. Mukherjee, M. Venkatapathi, and J. K. Basu, *Phys. Rev. B* **92**, 235403 (2015).
14. R. Bonifacio and H. Morawitz, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1559 (1976).
15. V. N. Pustovit and T. V. Shahbazyan, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 077401 (2009).
16. D. Martin-Cano, L. Martin-Moreno, F. J. Garcia-Vidal, and E. Moreno, *Nano Lett.* **10**, 3129 (2010).
17. R. H. Dicke, *Phys. Rev.* **93**, 99 (1954).
18. К. В. Гардинер, *Стохастические методы в естественных науках*, Мир, Москва (1986).
19. Е. С. Андрианов, А. А. Пухов, А. П. Виноградов, А. В. Дорофеев, А. А. Лисянский, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 522 (2013).
20. Chen-To Tai, *Dyadic Green Functions in Electromagnetic Theory*, IEEE Ser. Electromagn. Waves, New York (1994).
21. O. Svelto, *Principles of Lasers*, Springer (1998).
22. W. E. Lawrence, *Phys. Rev. B* **13**, 5316 (1976).
23. T. Holstein, *Ann. Phys.* **29**, 410 (1964).
24. J.-S. G. Bouillard, W. Dickson, D. P. Ó Connor, G. A. Wurtz, and A. V. Zayats, *Nano Lett.* **12**, 1561 (2012).
25. R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **33**, 1338 (1960).
26. A. J. Leggett et al., *Rev. Mod. Phys.* **59**, 1 (1987).