

ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П.Н. ЛЕБЕДЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

УДК 535.14; 535.37; 539.18; 539.19

ГУЗАТОВ ДМИТРИЙ ВИКТОРОВИЧ

СПОНТАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ
ВБЛИЗИ НАНООБЪЕКТОВ СЛОЖНОЙ КОНФИГУРАЦИИ

01.04.21 – Лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2007

Работа выполнена в Отделении квантовой радиофизики им. Н.Г. Басова
Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук – Климов Василий Васильевич – Физи-
ческий институт им. П.Н. Лебедева РАН

Официальные оппоненты:

1. доктор физико-математических наук – Быков Владимир Павлович – Инсти-
тут общей физики им. А.М. Прохорова РАН
2. доктор физико-математических наук – Макаров Александр Аркадьевич –
Институт спектроскопии РАН

Ведущая организация: Московский государственный университет им. М.В. Ломо-
носова, Физический факультет

Защита состоится 26 марта 2007 г. в 12 часов на заседании Диссертационного
совета К002.023.02 Физического института им. П.Н. Лебедева РАН по адресу:
119991, Москва, Ленинский проспект, 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического института им.
П.Н. Лебедева РАН.

Автореферат разослан _____ 2007 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета К002.023.02

доктор физико-математических наук

В.А. Чуенков

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В настоящее время в связи с развитием нанотехнологий большое внимание уделяется исследованию оптических свойств наноразмерных тел и их влиянию на излучение атомов и молекул. При этом исследуемые нанотела являются преимущественно синтетическими, полученными с помощью нанотехнологий. В настоящее время возможно создание таких экзотических нанообъектов, как нанокольца и нанопояса из оксида цинка, серебряные нанокубы и золотые нанокоробки, золотые треугольные нанопризмы, полупроводниковые (CdTe) тетраподы, и мн. др. Кроме этого, современные нанотехнологии позволяют создавать сложные наносистемы и наноприборы, состоящие, например, из излучающей наночастицы в виде полупроводникового стержня и выращенного на одном из его концов нанорезонатора (золотой наносферы). Система нанотело + наноизлучатель может служить усилителем поверхностных плазмонов с помощью стимулированного излучения (Spaser). Наночастицы могут быть использованы для создания дипольного нанолазера, состоящего из квантовой точки и металлической наносферы.

В последние годы, благодаря развитию нанотехнологий и способов манипулирования отдельными атомами и молекулами, ставится вопрос уже не только об исследовании оптических свойств атомов и молекул, расположенных вблизи нанотел, но и о целенаправленном изменении их свойств и ис-

пользовании этих изменений в практических целях. Спонтанное излучение одиночного атома, захваченного наноотверстием (полый иглой сканирующего микроскопа), может служить источником нанолокализованного света, с помощью которого возможно исследование объектов с нанометровым разрешением. Очень важным является также то, что существует возможность согласовать оптические свойства наночастицы (частоту плазмонного или фотон-поляритонного резонанса) с оптическими свойствами обнаруживаемого атома (частотой поглощения (излучения)). Таким образом можно обеспечить высокую частотную селективность обнаружения атомов и молекул, что может быть использовано для создания разнообразных наносенсоров, нанодетекторов, искусственных флуорофоров. Кроме этого, повышенный интерес к металлическим наночастицам вызван также их использованием для оптико-акустической томографии биологических тканей, поскольку существует возможность подобрать такую форму наночастицы, чтобы плазмонный резонанс был для нее на заданной частоте (излучения лазера).

В настоящее время хорошо изучены свойства спонтанного излучения атома (молекулы) вблизи микро- и наносфер, наносфероидов, нанопроволоки (нановолокна), идеально проводящей конической поверхности, наноотверстия. Однако на практике часто встречаются нанообъекты более сложной конфигурации. Особенно интересными и перспективными представляются исследования оптических свойств кластеров из двух и более металлических наночастиц, так как изменение геометрии кластера приводит к возможности эффективного управления спектром плазмонных колебаний.

Другой важнейшей геометрией является геометрия трехосного эллипсоида, поскольку общая геометрия эллипсоида включает в себя сферу, иглу и диск. Трехосный эллипсоид обладает двумя управляемыми безразмерными параметрами (соотношениями между полуосями), а, например, сфероид – одним. Это определяет уникальные свойства наноэллипсоида по сравнению с другими наночастицами, и делает его привлекательным объектом исследований.

Целью настоящей работы является теоретическое исследование электромагнитного взаимодействия атомов и молекул с наноразмерными телами, а также оптических свойств нанотел, находящихся в поле излучения. Источником электромагнитного поля может быть как внешнее устройство (лазер), так и спонтанное излучение возбужденного атома, расположенного вблизи нанотела. При этом основное внимание будет уделено взаимодействию излучения с нанообъектами сложной конфигурации, такими как кластер из двух наносфер, трехосный наноэллипсоид и двухслойная сфероидальная наночастица.

Научная новизна работ, представленных в диссертации, заключается в получении целого ряда новых результатов при исследовании взаимодействия атомов (молекул, квантовых точек) с нанообъектами сложной конфигурации: кластера из двух наносфер и трехосного наноэллипсоида. Наиболее существенные из них перечислены в разделе “Основные результаты”. Подчеркнем новизну лишь следующих основных положений, доказанных в исследованиях:

- Впервые найдено аналитическое решение для наведенного дипольного момента трехосного наноэллипсоида, находящегося в произвольном неоднородном электромагнитном поле.
- Впервые найдено связанное состояние плазмонов в кластере из двух металлических сферических наночастиц.

Научная и практическая ценность диссертации заключается прежде всего в том, что разработанные подходы и найденные решения являются основой как для теоретических, так и для экспериментальных исследований в области нанооптики. Ряд полученных результатов может найти практическое применение в ближайшем будущем при создании наносенсоров и искусственных флюорофоров, при расчетах нанолазеров, расчетах квантовых логических элементов для квантовых компьютеров. Полученные аналитические результаты могут быть использованы для контроля численных алгоритмов, разработанных для нанобъектов более сложной конфигурации.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Наведенный дипольный момент трехосного эллипсоида в произвольном неоднородном поле определяется произведением поляризуемости наночастицы, вычисленной в однородном поле, и внешнего поля, усредненного по объему эллипсоида.

2. Металлическая наночастица в форме трехосного эллипсоида может быть использована для создания искусственных флюорофоров, обладающих как повышенным поглощением, так и повышенным излучением.
3. В кластере из двух металлических наносфер существуют связанные состояния плазмонов, которые исчезают при достаточно больших расстояниях между сферами.
4. Кластер из двух металлических наносфер может быть использован для создания наноструктур, позволяющих обнаруживать и детектировать атомы и молекулы.
5. Диэлектрическая сфероидальная наночастица с металлической оболочкой может быть использована при оптико-акустических исследованиях в качестве контрастного агента.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на семинарах Физического института им. П.Н. Лебедева РАН и на международных конференциях: «X International conference on quantum optics» (Минск, Беларусь, 2004), «Российско-венгерский семинар по квантовой оптике» (Москва, Россия, 2006), «XI International conference on quantum optics» (Минск, Беларусь, 2006).

Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором или при его определяющем участии.

Публикации: Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях ведущих отечественных и зарубежных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, 4 глав, объединяющих 17 разделов, Заключения, 37 рисунков, а также списка цитированной литературы, включающей 144 названия. Общий объем диссертации 193 стр.

Краткое содержание работы

В ГЛАВЕ 1 излагаются основы используемой в настоящей работе общей теории слабого нерезонансного взаимодействия атомов и молекул с нанотелами. Нанотела рассматриваются как макроскопические, но достаточно малые в сравнении с характерной длиной волны излучения, для того чтобы можно было воспользоваться теорией Релея. С другой стороны, наночастицы предполагаются достаточно большими, чтобы можно было пренебречь эффектами пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости. Данная теория применима для атомов, молекул, квантовых точек и других излучательных систем, размеры которых достаточно малы по сравнению с размерами рассматриваемых нанотел. В дальнейшем для обозначения наноразмерных излучательных систем используется термин атом. В последующих главах настоящей работы данная теория применяется к кластеру из двух сферических наночастиц и трехосному наноэллипсоиду.

В ГЛАВАХ 2 и 3 рассматривается взаимодействие атома с его собственным полем излучения, модифицированным присутствием кластера из двух наносфер. В ГЛАВЕ 2 рассматривается кластер из двух идеально проводящих наносфер. Несмотря на то, что двухчастичный кластер из идеально проводящих наносфер – является частным случаем кластера из наносфер произвольного состава (рассматриваемый в ГЛАВЕ 3) если диэлектрическую проницаемость материала наносфер устремить к бесконечности, тем не менее совершить такой предельный переход затруднительно, поэтому удобно отдельно рассмотреть кластер идеально проводящих наносфер. В §1 ГЛАВЫ 2 в бисферических координатах решена квазистатическая задача для потенциала с дипольным источником возбуждения. Решение получено в виде ряда. Относительная скорость спонтанного распада вблизи идеально проводящего нанотела представлена в виде отношения квадратов модулей полного дипольного момента системы атом + нанотело к дипольному моменту перехода атома. Полный дипольный момент вычислен с помощью асимптотического выражения для поля на больших расстояниях от системы. Далее в §1 скорость спонтанного распада исследуется при различных ориентациях дипольного момента перехода атома и положениях атома по отношению к кластеру. На Рис.1 представлена относительная скорость спонтанного распада атома, расположенного в плоскости оси кластера, от положения атома. Как видно из этого рисунка, скорость спонтанного распада для атома, расположенного в зазоре между сферами, и имеющего дипольный момент перехода, ориентированный поперек оси кластера, и расположенного в зазоре между сферами,

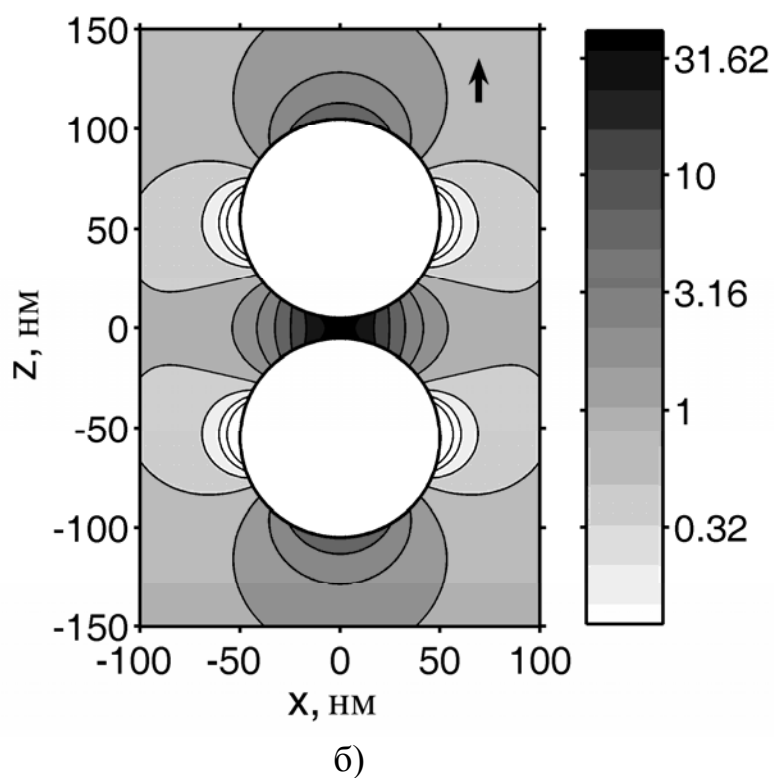
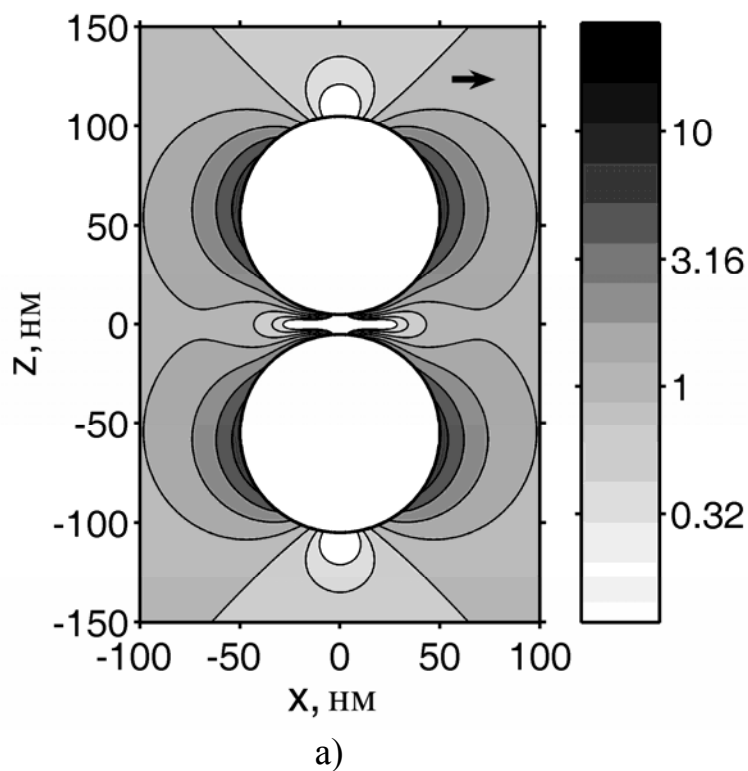


Рис.1 Относительная скорость спонтанного распада атома вблизи идеально проводящих наносфер (в псевдоцвете) как функция положения атома в плоскости оси кластера. Радиусы наносфер 50 нм. Расстояние между центрами сфер 110 нм. Стрелкой указано направление дипольного момента перехода: а) поперек оси кластера; б) вдоль оси кластера.

скорость спонтанного распада замедляется.

В §2 получены асимптотические выражения для скорости спонтанного распада при малых и больших расстояниях между идеально проводящими наносферами. С помощью преобразований Меллина и Ватсона медленно сходящиеся ряды, через которые выражен наведенный дипольный момент, просуммированы в частном случае двух одинаковых наносфер при малых расстояниях между сферами для атома, расположенного на оси внутри и снаружи кластера, и, таким образом, получены асимптотические выражения для скорости спонтанного распада. Показано, что относительная скорость спонтанного распада атома, расположенного между идеально проводящими сферами может быть как сколь угодно большой величиной, так и принимать минимальные значения (нуль) в зависимости от ориентации дипольного момента перехода атома. В случае больших расстояний между сферами кластера из общего решения получены асимптотические выражения для двух одинаковых наносфер. Для нахождения асимптотической формулы в случае сфер разных радиусов и произвольного положения атома использована самосоглашенная модель, в которой сферы заменены точечными диполями с моментами, равными дипольным моментам рассматриваемых сфер в однородном поле. Такая замена корректна, поскольку поле удаленного диполя вблизи наносферы почти однородно. Полученные таким образом асимптотические зависимости на больших и малых расстояниях между сферами кластера позволяют описать весь диапазон изменения скорости спонтанного распада. В §3 ГЛАВЫ 2 получены общие выражения для сдвига частоты излучения атома

вблизи кластера из двух идеально проводящих наносфер. Сдвиг частоты излучения вблизи нанотела вычислен при использовании квазистатического вклада отраженного поля в точке положения атома и исследовался для различных ориентаций дипольного момента перехода и положения атома относительно кластера. В §4 получены асимптотические выражения для сдвига частоты излучения атома при малых и больших расстояниях между идеально проводящими наносферами. В частности, с помощью преобразования Меллина была получена асимптотическая зависимость для сдвига частоты излучения атома, расположенного в центре кластера, от расстояния между одинаковыми наносферами. При больших расстояниях между сферами кластера из общего решения получена асимптотическая формула в случае двух одинаковых наносфер для атома, расположенного в центре кластера. Для получения асимптотического выражения при больших расстояниях между сферами произвольных радиусов использовалась самосогласованная модель, в которой сферы заменялись точечными диполями. В результате получена простая асимптотическая формула для сдвига частоты излучения атома на больших расстояниях между сферами кластера. Данная формула учитывает вклад только дипольных компонент поля и неверна в случае близкого расположения атома к одной из наносфер. В основу ГЛАВЫ 2 легли работы [3, 4].

В ГЛАВЕ 3 рассмотрен кластер из двух наносфер произвольного состава. Решение квазистатической задачи для потенциала с дипольным источником возбуждения отыскивается в виде ряда в бисферических координатах. Для коэффициентов рассматриваемого ряда получена бесконечная система

трехчленных рекуррентных уравнений, в дальнейшем решаемая численно и асимптотически. В §1 исследуется радиационная скорость спонтанного распада атома, расположенного вблизи кластера из двух наносфер произвольного состава. Относительная радиационная скорость спонтанного распада атома вблизи нанотела задается в виде отношения квадратов модулей полного дипольного момента системы атом + нанотело к дипольному моменту перехода атома. Полный дипольный момент вычислен с помощью асимптотического выражения для поля на больших расстояниях от системы. Выражение для наведенного дипольного момента записано в виде ряда с коэффициентами, находимыми численно с помощью решения рекуррентных уравнений. Радиационная скорость спонтанного распада атома исследуется вблизи кластера в зависимости от ориентации дипольного момента перехода атома, положения атома по отношению к кластеру, расстояния между сферами кластера и от длины волны перехода. Исследования радиационной скорости спонтанного распада производятся численно на примере кластера из двух серебряных наносфер. Получены и исследованы асимптотические зависимости для скорости спонтанного распада атома при больших расстояниях между сферами кластера с помощью модели, в которой сферы заменены точечными диполями. В §2 и §3 на примере кластера из двух серебряных наносфер численно исследованы нерадиационная скорость спонтанного распада и сдвиг частоты излучения атома, расположенного вблизи кластера. Нерадиационная скорость спонтанного распада атома вблизи нанотела вычисляется при использовании мнимой части квазистатического вклада отраженного от класте-

ра поля в точке положения атома. В свою очередь сдвиг частоты вычисляется при использовании действительной части квазистатической составляющей отраженного поля в точке положения атома. В результате, для нерadiационной скорости спонтанного распада и сдвига частоты излучения атома вблизи кластера из двух наносфер произвольного состава получены выражения в виде рядов с коэффициентами, находимыми численно с помощью рекуррентных уравнений. В частном случае двух близко расположенных наносфер получены главные члены асимптотических выражений для исследуемых характеристик при замене сфер полубесконечными средами с соответствующими диэлектрическими проницаемостями, если атом расположен между сферами, или с помощью замены одной из сфер полубесконечной средой с заданной диэлектрической проницаемостью, если атом расположен вблизи наносферы снаружи кластера. В случае больших расстояний между наносферами их можно рассматривать как точечные диполи с моментами, равными дипольным моментам рассматриваемых сфер в однородном поле. В результате получены простые асимптотические формулы для исследуемых характеристик.

В §4 ГЛАВЫ 3 исследуются оптические свойства кластера из двух металлических наносфер. Исследование оптических свойств кластера сводится к решению обобщенной задачи собственных значений, в которой диэлектрическая проницаемость материала сфер кластера рассматривается как собственное значение. Полученные собственные значения в целях унификации называются резонансной диэлектрической проницаемостью. Подробно исследован случай кластера из двух одинаковых наносфер. В результате получена зави-

симось резонансной диэлектрической проницаемости ϵ_{res} от расстояния между центрами одинаковых наносфер R_{12} , нормированным на радиус сферы R_0 (Рис.2). Как видно на Рис.2, в кластере из двух наносфер возможно существование трех типов мод: L-, T- и M-типов. Моды L- и T-типов относительно хорошо изучены в случае удаленных сфер и могут быть описаны с помощью метода гибридизации мод отдельных сфер. Моды M-типа являются новым обнаруженным типом мод в кластере из двух наносфер. Данные моды соответствуют связанным состояниям плазмонов (плазменная молекула). Они имеют локальный характер (существуют только на малых расстояниях между сферами $\frac{R_{12}}{2R_0} \leq 1.2$) и могут быть эффективно возбуждены неоднородным полем (атомом или иглой сканирующего микроскопа). Для демонстрации сложной структуры плазмонных резонансов рассматривался случай наносфер, изготовленных из карбида кремния (SiC), имеющего подходящие характеристики в инфракрасной области спектра за счет существования фоннопляритонных резонансов. На примере скоростей спонтанного распада и сдвига частоты излучения продемонстрировано возбуждение тех или иных мод в кластере из двух наносфер в зависимости от ориентации дипольного момента атома, расположенного в центре кластера. Наряду с численным решением задачи о резонансной диэлектрической проницаемости, в случае близко расположенных наносфер получены асимптотические выражения как для резонансной диэлектрической проницаемости, так и для модовых функций кластера. В §5, посвященном возможным приложениям полученных в

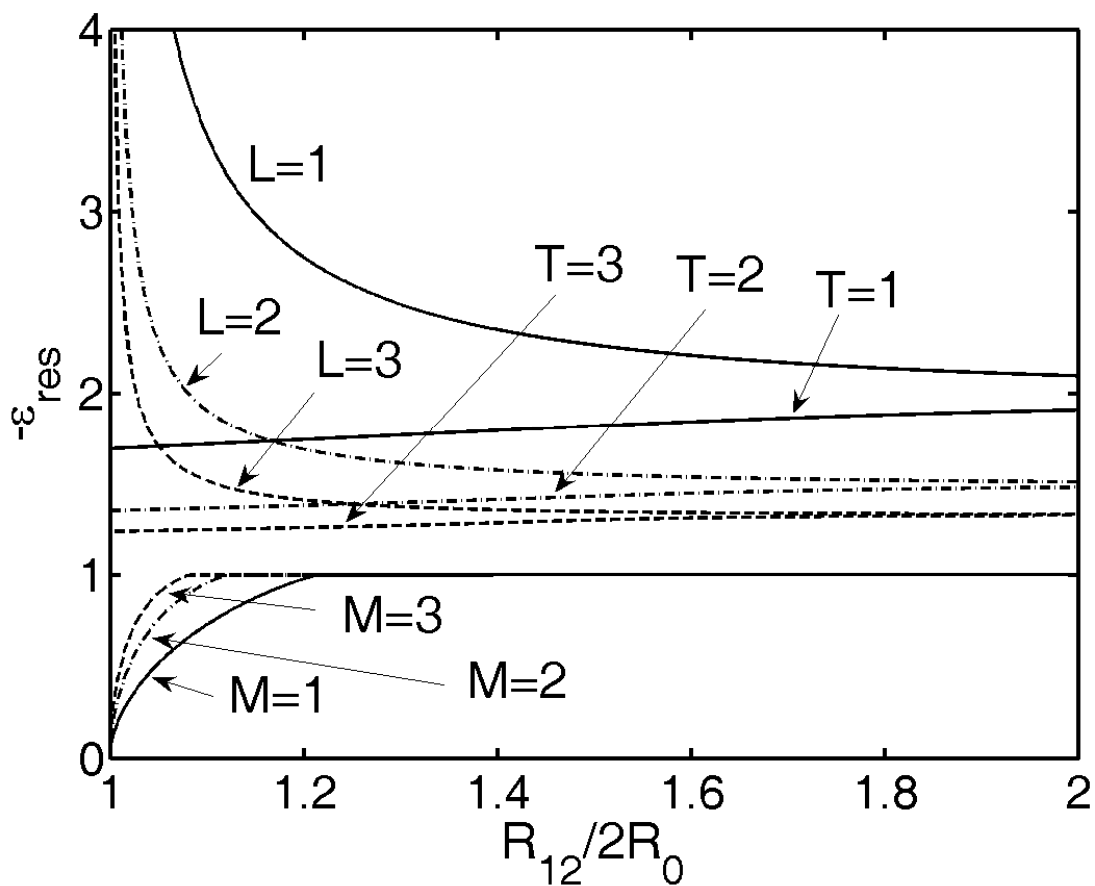


Рис.2 Резонансная диэлектрическая проницаемость кластера из двух одинаковых наносфер как функция расстояния между сферами. Показаны первые три решения для каждого из типов мод: L, T и M (случай осесимметричных мод).

ГЛАВЕ 3 результатов, предложено использовать кластер из двух наночастиц для обнаружения атомов и молекул, находящихся в резонансе с плазмонными колебаниями кластера, т.е. в качестве наносенсора. В основу ГЛАВЫ 3 легла работа [5].

В ГЛАВЕ 4 рассматриваются спектроскопические характеристики атома в присутствии наночастиц общей эллипсоидальной формы и их оптические свойства. В §1 впервые получено аналитическое выражение для наведенного дипольного момента $\delta\mathbf{d}$, индуцированного атомом, расположенным вблизи трехосного эллипсоида

$$\delta\mathbf{d} = \frac{1}{V} \left(\mathbf{e}_x \Pi_{xx} \int_V d\mathbf{r} E_x^i(\mathbf{r}) + \mathbf{e}_y \Pi_{yy} \int_V d\mathbf{r} E_y^i(\mathbf{r}) + \mathbf{e}_z \Pi_{zz} \int_V d\mathbf{r} E_z^i(\mathbf{r}) \right) \quad (1)$$

где Π_{kk} ($k=x, y, z$) – компоненты тензора поляризуемости трехосного эллипсоида вдоль главных осей, совпадающих с осями декартовой системы координат; E_k^i – компоненты электрического поля диполя (атома); \mathbf{e}_k – единичные вектора декартовой системы; V – объем эллипсоида. Интегрирование производится по объему эллипсоида. Выражение (1) получено из интегрального уравнения для индуцированного поля возбуждаемого атомом, расположенным вблизи эллипсоида, полностью эквивалентное обычной квазистатической задаче для потенциала с дипольным источником возбуждения. При использовании найденного выражения для наведенного дипольного момента исследована радиационная скорость спонтанного распада атома, расположенного вблизи трехосного эллипсоида, в зависимости от ориентации ди-

польного момента перехода атома и его положения по отношению к эллипсоиду. В §2 исследуются оптические свойства металлического эллипсоида. В длинноволновом разложении получены три первых поправки по волновому числу к квазистатическому выражению для резонансной диэлектрической проницаемости трехосного эллипсоида (дипольной в случае сферы). В данном параграфе исследуется влияние найденных поправок в зависимости от соотношения полуосей эллипсоида и величины поправки. В §3 ГЛАВЫ 4 исследуются оптические свойства сфероидальных наночастиц с конфокальной оболочкой, расположенных в однородном электрическом поле. Рассматривается решение соответствующей квазистатической задачи для потенциала, решаемой в сфероидальной системе координат. Рассмотрены случаи вытянутой и сплюснутой сфероидальных наночастиц, а также случаи металлической сфероидальной наночастицы с диэлектрической оболочкой и диэлектрической сфероидальной наночастицы с металлической оболочкой. Для всех частных случаев получены и исследованы аналитические выражения для резонансной диэлектрической проницаемости. Показано, что в диэлектрической сфероидальной наночастице с металлической оболочкой возможно существование двух типов плазмонных колебаний. Первый тип эффективно возбуждается в ультрафиолетовой области спектра, а второй - в инфракрасной, и может быть использован для проведения оптико-акустических исследований биологических тканей. В §4 рассмотрены возможные приложения полученных в данной главе результатов. Показано, что металлическая эллипсоидальная наночастица может быть использована для создания искусственного

флюорофора, обладающего одновременно как повышенным поглощением, так и повышенным излучением. Это возможно благодаря уникальному свойству трехосного эллипсоида, обладающего двумя управляемыми безразмерными параметрами (соотношениями между полуосями). В результате можно подобрать такую форму эллипсоида, чтобы его плазмонные частоты находились одновременно в ширине линии излучения и ширине линии поглощения заданного флюорофора. Это приводит к увеличению интенсивности флюоресценции и дает возможность детектирования и наблюдения атомов и молекул с высоким пространственным разрешением. В основу ГЛАВЫ 4 легли работы [2, 1].

В ЗАКЛЮЧЕНИИ приводятся основные результаты.

Основные результаты:

1. Найдено аналитическое решение для дипольного момента трехосного наноэллипсоида в произвольном неоднородном электрическом поле.
2. Найдено аналитическое решение задачи об излучении атома вблизи трехосного наноэллипсоида произвольного состава. Показано, что металлическая эллипсоидальная наночастица может быть использована для создания искусственного флюорофора, обладающего как повышенным поглощением, так и повышенным излучением.

3. Найдено численное решение задачи об излучении атома вблизи кластера из двух наносфер произвольного состава и геометрии. Для кластера из двух идеально проводящих наносфер и кластера из двух близко и далеко расположенных диэлектрических (металлических) наносфер найдено аналитическое решение задачи.
4. Теоретически предсказан новый тип сильно локализованных плазмонных колебаний в кластере из двух металлических наносфер. Показано, что такие колебания носят локальный характер (исчезают при достаточном удалении сфер друг от друга) и существенно влияют на характеристики излучения атома (молекулы), расположенного между сферами кластера. Предложено использовать кластер из двух наносфер для создания наносенсора для обнаружения атомов и молекул, находящихся в резонансе с сильно локализованными плазмонными колебаниями кластера.
5. Показано, что в диэлектрической сфероидальной наночастице с металлической оболочкой могут возбуждаться плазмонные колебания в инфракрасной области спектра, что позволяет использовать наночастицу в качестве контрастного агента при проведении оптико-акустических исследований биологических тканей.

Публикации автора по теме диссертации.

1. Гузатов Д.В., Ораевский А.А., Ораевский А.Н. Плазмонный резонанс в эллипсоидальных наночастицах с оболочкой. - Квантовая электроника. 2003, Т.33, С.817.
2. Guzatov D.V., Klimov V.V. Radiative decay engineering by triaxial nanoellipsoids. - Chem. Phys. Lett., 2005, V.412, P.341.
3. Гузатов Д.В., Климов В.В. Свойства спонтанного излучения атома, расположенного вблизи кластера из двух сферических наночастиц. - Квантовая электроника, 2005, Т.35, С.891.
4. Гузатов Д.В. Смещение частоты спонтанного излучения атома, расположенного вблизи кластера из двух идеально проводящих сферических наночастиц. - Квантовая электроника, 2005, Т.35, С.901.
5. Klimov V.V., Guzatov D.V. Strongly localized plasmon oscillations in a cluster of two metallic nanospheres and their influence on spontaneous emission of an atom. – Phys. Rev. B, 2007, V.75, 024303.