

ЭФФЕКТИВНАЯ ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ СВЕТА НАНОЧАСТИЦЕ ПОСРЕДСТВОМ РЕЗОНАНСНОЙ «АТОМНОЙ ЛИНЗЫ»

Г. Н. Николаев*

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

Поступила в редакцию 15 апреля 2005 г.

Исследован процесс каскадной передачи энергии света резонансному атому, расположенному вблизи сферической наночастицы, а от него (безызлучательным образом) самой наночастице. Установлено, что эффективность каскадной передачи существенно зависит от частоты и поляризации света, от расстояния между атомом и частицей, от ее оптических свойств, а также от временных условий облучения. Поглощение света металлической наночастицей за счет каскадной передачи энергии может превышать прямое поглощение света наночастицей в 10^4 – 10^5 раз. При фиксированной частоте света каскадная передача энергии остро селективно зависит от расстояния между атомом и частицей (ширина резонанса порядка 10^{-2} радиуса частицы). Аналогичным образом ведет себя и флуоресценция атома. Эта особенность может быть положена в основу нового метода оптической сканирующей микроскопии, локации и локализации атомов вблизи поверхности.

PACS: 42.50.Ct, 12.20.-m, 42.60.Da, 42.50.Lc, 42.50.Pq, 42.50.Nn

1. ВВЕДЕНИЕ

Сечение поглощения света изолированной сферической частицей, радиус a которой существенно меньше длины волны λ облучающего света ($a/\lambda \ll 1$), определяется классической формулой [1]

$$\sigma_p = 24\pi \frac{a}{\lambda} \frac{\epsilon'' \sqrt{\epsilon_h}}{|\epsilon + 2|^2} S, \tag{1}$$

где $S = \pi a^2$, $\epsilon \equiv \epsilon_p/\epsilon_h = \epsilon' + i\epsilon''$ — относительная диэлектрическая проницаемость частицы, ϵ_p и ϵ_h — диэлектрические проницаемости частицы и окружающей ее среды. Как правило, σ_p меньше геометрического сечения S .

С другой стороны, известно, что сечение резонансного взаимодействия атома со светом значительно больше:

$$\sigma_a = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma_{0h}}{\gamma} \lambda^2, \tag{2}$$

где γ_{0h} и γ — радиационная и полная полуширины резонансного перехода атома, расположенного в однородной среде. Отметим, что γ_{0h} выражает-

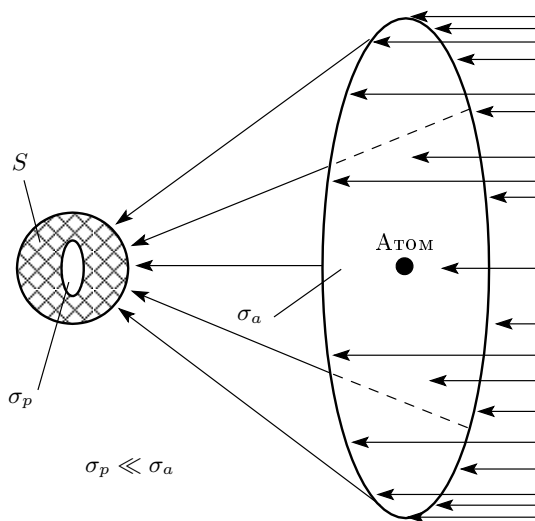


Рис. 1. Схематическое представление каскадной передачи энергии света наночастице посредством «атомной линзы»

ся через скорость γ_0 спонтанного перехода в атоме, расположенном в вакууме, следующим образом: $\gamma_{0h} \equiv \sqrt{\epsilon_h} |(\epsilon_h + 2)/3|^2 \gamma_0$ (см., например, [2–4]).

Как правило, $\sigma_p \ll \sigma_a$ (рис. 1).

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

Цель настоящей работы — детальное исследование возможности каскадной передачи энергии света атому, а от него частице. Часть представленных ниже результатов кратко изложена в работах [5, 6].

2. ПОГЛОЩЕНИЕ ЭНЕРГИИ КЛАССИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛИРУЮЩЕГО ДИПОЛЯ

С классической точки зрения, передача энергии от возбужденного светом атома к частице осуществляется посредством работы электрического и магнитного полей наведенного светом атомного диполя над индуцированными им в частице соответственно электрическим и магнитным моментами.

Рассмотрим вспомогательную задачу о скорости диссипации мощности Q_c в частице электромагнитного поля классического диполя \mathbf{d} , осциллирующего с частотой ω и находящегося на расстоянии \mathbf{R} от центра частицы.

При вычислении поглощаемой в частице мощности Q_c можно исходить из формулы [1]

$$Q_c = - \int \left[\overline{\mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \dot{\mathbf{E}}(\mathbf{r})} + \overline{\mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot \dot{\mathbf{H}}(\mathbf{r})} \right] d^3r, \quad (3)$$

где интегрирование ведется по объему частицы, $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ — напряженности электрического и магнитного полей диполя в точке \mathbf{r} (одинаковый временной аргумент у всех величин не указан для краткости), $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ — индуцированные этими полями электрическая поляризация и намагниченность единицы объема частицы, а чертой обозначено усреднение по времени, существенно превышающему времена изменения полей, поляризаций и намагниченностей.

Величины $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ сложным образом зависят от положения точки \mathbf{r} внутри частицы. Поэтому вычисление Q_c по формуле (3) связано со значительными математическими трудностями.

В интересующем нас случае $a \ll \lambda$ поглощаемая в объеме мощность Q_c может быть выражена исключительно через локальное значение «поля отражения» (поля поляризации) $\delta\mathbf{E}$ частицы в точке \mathbf{R} нахождения диполя \mathbf{d} (см. Приложение):

$$Q_c = - \overline{\mathbf{d}(\mathbf{R}) \cdot \delta\mathbf{E}(\mathbf{R})}. \quad (4)$$

В силу линейной зависимости $\delta\mathbf{E}$ от \mathbf{d} ,

$$\delta E_\alpha(\mathbf{R}, t) = \sum_\beta \int_0^\infty G_{\alpha\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \tau) d_\beta(\mathbf{R}, t - \tau) d\tau, \quad (5)$$

где $G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{R}; \tau)$ — тензорная функция Грина (отклика) поля, \mathbf{r} и \mathbf{R} — радиусы-векторы точки наблюдения поля $\delta\mathbf{E}$ и точки нахождения точечного диполя \mathbf{d} , выражение (4) представляется через фурье-компоненты величин в виде

$$Q_c = - \sum_{\alpha, \beta} \int_{-\infty}^\infty \overline{\exp(-i\omega t) \dot{d}_\alpha(\mathbf{R}, t)} \times \\ \times G_{\alpha\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega) d_\beta(\mathbf{R}, \omega) d\omega, \quad (6)$$

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{R}; \omega) \equiv \int_0^\infty e^{i\omega\tau} G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{R}; \tau) d\tau. \quad (7)$$

3. ФУНКЦИЯ ОТКЛИКА ПОЛЯ ВБЛИЗИ СФЕРИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ

Расчет поля поляризации сферической частицы от осциллирующего диполя выполнен в ряде работ [7–11], см. также обзор [12]. Согласно этим электродинамическим расчетам, поле поляризации представляется в виде бесконечных кратных сумм по произведениям сферических функций Бесселя (и Ханкеля) и сферических гармоник, а также их производных. В общем случае эти ряды являются слабосходящимися. Эта сходимость особенно ухудшается вблизи поверхности частицы. С другой стороны, этот предел (вне областей плазмонных резонансов) соответствует случаю диполя вблизи плоской поверхности, когда поле поляризации хорошо известно, $|\delta\mathbf{E}| \propto (R - a)^{-3}$ (см., например, [1]). Для рассматриваемой нами проблемы наиболее интересны как раз значения $R \gtrsim a$. Приведение общего выражения для поля поляризации к виду с доминирующим слагаемым порядка $(R - a)^{-3}$ является нетривиальной и громоздкой задачей.

Более простым, адекватным (и поучительным) для нахождения поля поляризации диполя вблизи наночастицы представляется другой подход.

В ближней зоне ($R \ll \lambda$) «поле изображения» $\delta\mathbf{E}$ (и, следовательно, G) может быть найдено из решения уравнения Лапласа для электростатического потенциала точечного диполя вблизи сферической наночастицы. Выберем систему координат с началом в центре частицы так, чтобы диполь осциллировал в плоскости xz . Для нахождения решения указанной электростатической задачи удобно «стартовать» с выражения для скалярного потенциала в точке \mathbf{r} ,

обусловленного одиночным зарядом e , находящимся на оси z на расстоянии R от центра частицы [13]:

$$\varphi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{e}{a} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\epsilon - 1)n}{(\epsilon + 1)n + 1} P_n(\cos \theta) \left(\frac{a^2}{rR}\right)^{n+1}, \quad (8)$$

где $P_n(\cos \theta)$ — полином Лежандра порядка n , а θ — полярный угол вектора \mathbf{r} .

Потенциал точечного диполя \mathbf{d} , локализованного на оси z на расстоянии R от центра частицы и ориентированного в плоскости xz , представляет собой сумму потенциалов вида (8) от двух близких расположенных в этой плоскости зарядов e и $-e$:

$$\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{d}{aR} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\epsilon - 1)n}{(\epsilon + 1)n + 1} \times \left[(n + 1) \cos \psi P_n(\cos \theta) - \sin \psi \sin \theta \cos \phi \frac{dP_n(\cos \theta)}{d \cos \theta} \right] \left(\frac{a^2}{rR}\right)^{n+1}. \quad (9)$$

Здесь ϕ — азимутальный угол вектора \mathbf{r} , а ψ — угол между вектором \mathbf{d} и положительным направлением оси z .

Поле изображения (\mathbf{a} , значит, и G) определяется градиентом электростатического потенциала (9). В выбранной системе координат отличными от нуля компонентами тензора $G_{\alpha\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega) \equiv G_{\alpha\beta}(\mathbf{R})$ будут $G_{zz}(\mathbf{R})$ и $G_{xx}(\mathbf{R})$. В интересующем нас квазистатическом случае они таковы:

$$G_{zz}(\mathbf{R}) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon_h a^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n(n + 1)^2}{n(\epsilon + 1) + 1} s^{n+2}, \quad (10)$$

$$G_{xx}(\mathbf{R}) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon_h a^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n}{n(\epsilon + 1) + 1} \left. \frac{\partial P_n(t)}{\partial t} \right|_{t=0} s^{n+2}, \quad (11)$$

где $s \equiv (a/R)^2$.

Выражения (10), (11) при $s \rightarrow 1$ расходятся. Физически этот предел соответствует случаю расположения диполя вблизи плоской поверхности, когда $\delta \mathbf{E} \propto (R - a)^{-3}$. В интересующей нас области $R \ll \lambda$ целесообразно преобразовать выражения (10), (11) к более компактному, удобному и физически прозрачному виду. Используя тождества

$$n(n + 1)^2 s^{n+2} \equiv s^2 \frac{\partial}{\partial s} \left[s^2 \frac{\partial^2}{\partial s^2} (s^{n+1}) \right], \quad (12)$$

$$\frac{s^{n+1}}{n + \nu} \equiv s^{1-\nu} \int_0^s u^{n+\nu-1} du, \quad (13)$$

выражение (10) можно привести к виду

$$G_{zz}(\mathbf{R}) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \frac{s^3}{\epsilon_h a^3} \times \left[\frac{2}{(1 - s)^3} + \frac{1 - \nu}{(1 - s)^2} + \frac{(1 - \nu)^2}{(1 - s)} - \frac{\nu(1 - \nu)^2}{1 + \nu} F \left(\begin{matrix} 1, 1 + \nu \\ 2 + \nu \end{matrix} \middle| s \right) \right], \quad (14)$$

где $\nu \equiv 1/(\epsilon + 1)$, а F — гипергеометрическая функция [14], имеющая при данном соотношении параметров простой вид:

$$\frac{1}{1 + \nu} F \left(\begin{matrix} 1, 1 + \nu \\ 2 + \nu \end{matrix} \middle| s \right) = \sum_{n \geq 0} \frac{s^n}{n + 1 + \nu}. \quad (15)$$

Ряд (15) сходится во всем диапазоне ($0 < s \leq 1$) изменений переменной s при выполнении неравенства $\text{Re}(n + 1 + \nu) \neq 0$, являющегося условием разрешимости неоднородной электростатической задачи (см. (10), (11)). При $s = 0$ (большие расстояния) суммирование ряда дает $1/(1 + \nu)$. При $\nu \rightarrow 0$ (т. е. при $|\epsilon| \rightarrow \infty$ — например, идеальный проводник)

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{1}{1 + \nu} F \left(\begin{matrix} 1, 1 + \nu \\ 2 + \nu \end{matrix} \middle| s \right) = -\frac{\ln(1 - s)}{s}. \quad (16)$$

Для преобразования выражения (11) сначала воспользуемся соотношением для полиномов Лежандра [14]:

$$xP'_n(x) - P'_{n-1}(x) = nP_n(x). \quad (17)$$

Рекуррентное соотношение (17) с учетом свойства $P_n(1) = 1$ [14] дает

$$P'_n(1) = n(n + 1)/2. \quad (18)$$

Поэтому для преобразования соотношения (11) пользуемся тождествами

$$n^2(n + 1)s^{n+2} \equiv s^3 \frac{\partial}{\partial s} \left[s \frac{\partial^2}{\partial s^2} (s^{n+1}) \right] \quad (19)$$

и (13) и получаем

$$G_{xx}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \frac{s^3}{\epsilon_h a^3} \times \left[\frac{2}{(1 - s)^3} - \frac{\nu}{(1 - s)^2} - \frac{\nu(1 - \nu)}{(1 - s)} + \frac{\nu^2(1 - \nu)}{1 + \nu} F \left(\begin{matrix} 1, 1 + \nu \\ 2 + \nu \end{matrix} \middle| s \right) \right]. \quad (20)$$

Выражения (14) и (20) в новых переменных $\mu \equiv \epsilon/(\epsilon + 1)$, $\varrho \equiv \mu\varrho_0$, $\varrho_0 \equiv \rho - \rho^{-1}$, $\rho \equiv R/a$, $0 \leq \varrho_0 < \infty$ приобретают еще более простую и примечательную форму:

$$G_{zz}(\mathbf{R}) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \frac{\mu^3}{\epsilon_h R^3} \left[\frac{2}{\varrho^3} + \frac{1}{\varrho^2 \rho} + \frac{1}{\varrho \rho^2} - \frac{\epsilon^{-1}}{\rho^3} \frac{1 + \epsilon}{\epsilon + 2} F \left(\begin{matrix} 1, 1 + \nu \\ 2 + \nu \end{matrix} \middle| \rho^{-2} \right) \right], \quad (21)$$

$$G_{xx}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \frac{\mu^3}{\epsilon_h R^3} \left[\frac{2}{\varrho^3} - \frac{\epsilon^{-1}}{\varrho^2 \rho} - \frac{\epsilon^{-1}}{\varrho \rho^2} + \frac{\epsilon^{-2}}{\rho^3} \frac{1 + \epsilon}{\epsilon + 2} F \left(\begin{matrix} 1, 1 + \nu \\ 2 + \nu \end{matrix} \middle| \rho^{-2} \right) \right]. \quad (22)$$

При $|\epsilon| \rightarrow \infty$ соотношения (21), (22) переходят в выражения для полевых восприимчивостей диполя, находящегося рядом с незаряженной металлической сферой радиуса a :

$$G_{zz}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\epsilon_h R^3} \left(\frac{2}{\varrho_0^3} + \frac{1}{\varrho_0^2 \rho} + \frac{1}{\varrho_0 \rho^2} \right), \quad (23)$$

$$G_{xx}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\epsilon_h R^3 \varrho_0^3}. \quad (24)$$

Эти выражения получаются из рассмотрения электростатической задачи нахождения электрического поля двух зарядов, q и $-q$, расположенных на расстоянии l друг от друга и находящихся рядом с металлической сферой, путем предельного перехода $l \rightarrow 0$, $q_1 = \mathbf{d}$. Поле от одиночного заряда вблизи металлической сферы хорошо известно (см., например, [1, 13]) и легко вычисляется с помощью метода изображений. Результирующее поле от диполя $\mathbf{d} \equiv \{d_x, 0, d_z\}$ вне металлической сферы представляется в рамках метода изображений векторной суммой полей от диполя $\mathbf{d}_0 \equiv (a/R)^3 \{-d_x, 0, d_z\}$ и заряда $q_0 \equiv ad_z/R^2$, расположенных на расстоянии a^2/R от центра сферы по направлению к диполю \mathbf{d} , а также от заряда $-q_0$, расположенного в центре сферы. При этом восприимчивость (функция Грина (24)) и первое слагаемое в (23) обусловлены полем диполя \mathbf{d}_0 , а остальные слагаемые выражения (23) — полем зарядов q_0 и $-q_0$. Отметим еще, что ϱ_0 представляет собой безразмерное (в единицах a) расстояние между диполем \mathbf{d} и диполем \mathbf{d}_0 (а также зарядом q_0).

Теперь, опираясь на эту физическую картину для случая металлической сферы, можно

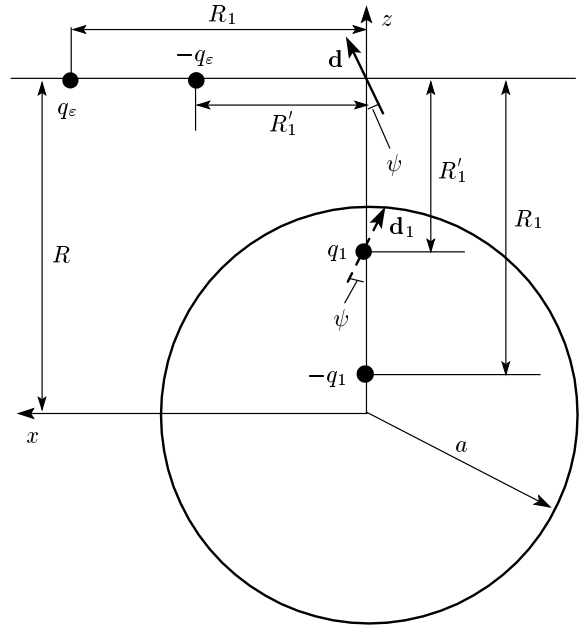


Рис. 2. Взаимное расположение наночастицы, диполя \mathbf{d} и вспомогательных объектов: диполя \mathbf{d}_1 и зарядов $q_1, -q_1, q_\epsilon$ и $-q_\epsilon$

следующим образом интерпретировать выражения (21), (22). Вдали от области мультипольных резонансов ($\text{Re}(n + 1 + \nu) = 0$) и на умеренных расстояниях от наночастицы ($R \gtrsim a$) первые три слагаемых в квадратных скобках в выражениях (21), (22) являются преобладающими и допускают следующую простую физическую интерпретацию.

Доминирующая часть радиальной компоненты «поля отражения» (21) в точке нахождения диполя \mathbf{d} является векторной суммой полей диполя $\mathbf{d}_1 \equiv \mu^3(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)\mathbf{d}_0$ и заряда $q_1 \equiv \mu^3(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)q_0$, расположенных на расстоянии $R'_1 \equiv a\varrho$ от диполя \mathbf{d} вдоль оси z по направлению к центру частицы (иными словами, на расстоянии $R - a\varrho$ от этого центра), а также от заряда $-q_1$, расположенного в том же направлении на расстоянии $R_1 \equiv a\varrho [\varrho/(\rho/\mu - \rho^{-1})]^{1/2}$ от диполя \mathbf{d} . Доминирующая часть (первые три слагаемых в квадратных скобках в (22)) тангенциальной компоненты поля отражения в точке нахождения диполя \mathbf{d} является векторной суммой полей диполя \mathbf{d}_1 и зарядов $q_\epsilon \equiv -q_1/\epsilon$ и $-q_\epsilon$, расположенных от диполя \mathbf{d} на расстояниях соответственно R_1 и R'_1 вдоль положительного направления оси x (рис. 2).

Таким образом, доминирующая часть поля отражения в точке нахождения диполя \mathbf{d} формируется полями диполя \mathbf{d}_1 и зарядов $q_1, -q_1, q_\epsilon$ и $-q_\epsilon$.

Вблизи поверхности частицы ($s \approx 1, \varrho \approx 0$) ведущую роль играют первые слагаемые в квадратных скобках выражений (14), (20), (21), (22), описывая полевую восприимчивость вблизи плоской поверхности, так как кривизной частицы в этом случае можно пренебречь:

$$G_{xx}(\mathbf{R}) \approx \frac{1}{2} G_{zz}(\mathbf{R}) \approx \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \frac{\mu}{\epsilon_h R^3} \frac{1}{\varrho^3}, \quad (25)$$

$$R/a - 1 \ll 1.$$

На больших расстояниях $R \gg a$ от частицы полагаем $s = 0$ в квадратных скобках формул (14), (20) (аналогично полагаем $\varrho_0 = \rho$ в квадратных скобках соотношений (21), (22)). В результате с учетом свойства

$$F \left(\begin{array}{c} \cdots, \cdots \\ \cdots \end{array} \middle| 0 \right) = 1,$$

выражения для восприимчивости принимают вид

$$G_{xx}(\mathbf{R}) \approx \frac{1}{4} G_{zz}(\mathbf{R}) \approx \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{a^3}{\epsilon_h R^6}, \quad (26)$$

$$R/a \gg 1.$$

Поле отражения, соответствующее этим восприимчивостям, есть

$$\delta \mathbf{E}(\mathbf{R}) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{a^3}{\epsilon_h R^6} [3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d})\mathbf{n} + \mathbf{d}], \quad (27)$$

где \mathbf{n} — единичный вектор, направленный от частицы к диполю \mathbf{d} .

Выражение (27) может быть понято и получено из следующих простых физических соображений. На рассматриваемых больших расстояниях поле \mathbf{E}_d диполя, поляризующее наночастицу, можно считать однородным в пределах ее размера. Поле поляризации $\delta \mathbf{E}$ наночастицы в таком однородном поле в месте нахождения диполя \mathbf{d} есть (см., например, [1, 13])

$$\delta \mathbf{E}(\mathbf{R}) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{a^3}{R^3} [3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_d)\mathbf{n} - \mathbf{E}_d]. \quad (28)$$

Поле \mathbf{E}_d диполя в квазистатическом приближении, как известно, равно

$$\mathbf{E}_d = \frac{1}{\epsilon_h R^3} [3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d})\mathbf{n} - \mathbf{d}]. \quad (29)$$

Подстановка последнего выражения в (28) дает обобщаемую формулу (27).

4. РЕЗОНАНСНЫЙ АТОМ ВБЛИЗИ НАНОЧАСТИЦЫ В ПОЛЕ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ

Теперь перейдем от рассмотрения классического диполя вблизи наночастицы к описанию резонансного атома около этой частицы, причем атом и частица облучаются светом. Для этого перепишем выражение (4) в терминах комплексного аналитического сигнала (по-другому — в терминах положительно- и отрицательно-частотных частей) для $\delta \mathbf{E}$ и \mathbf{d} :

$$Q_c = - \left[\dot{\mathbf{d}}^{(+)}(\mathbf{R}, t) \cdot \delta \mathbf{E}^{(-)}(\mathbf{R}, t) + \dot{\mathbf{d}}^{(-)}(\mathbf{R}, t) \cdot \delta \mathbf{E}^{(+)}(\mathbf{R}, t) \right], \quad (30)$$

где положительно-частотная часть $\mathbf{x}^{(+)}(t)$ любой действительной величины $\mathbf{x}(t) \equiv \mathbf{x}^{(+)}(t) + \mathbf{x}^{(-)}(t)$ определяется выражением (для краткости опускаем аргумент \mathbf{R})

$$\mathbf{x}^{(+)}(t) \equiv \int_0^{\infty} \exp(-i\omega' t) \mathbf{x}(\omega') d\omega', \quad (31)$$

а $\mathbf{x}(\omega')$ — фурье-трансформанта действительной величины $\mathbf{x}(t)$:

$$\mathbf{x}(\omega') \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega' t) \mathbf{x}(t) dt = \mathbf{x}^*(-\omega'). \quad (32)$$

При получении формулы (30) мы пренебрегли быстроосциллирующими слагаемыми $\dot{\mathbf{d}}^{(+)} \cdot \delta \mathbf{E}^{(+)}$ и $\dot{\mathbf{d}}^{(-)} \cdot \delta \mathbf{E}^{(-)}$, которые для квазирезонансных процессов при усреднении по временам $t \gg \omega^{-1}$ (ω — средняя частота) обращаются в нуль. Для квазирезонансных полей выражение (30) с помощью (5) представляется в виде

$$Q_c = 2\omega \times \operatorname{Im} \left[\sum_{\alpha, \beta} \bar{d}_{\alpha}^{(-)}(\mathbf{R}, t) G_{\alpha\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega) \bar{d}_{\beta}^{(+)}(\mathbf{R}, t) \right], \quad (33)$$

где $\bar{\mathbf{d}}$ — медленноменяющаяся часть \mathbf{d} .

Как известно [15], правильное квантовое выражение можно получить из классического (типа (33)), сначала преобразовав его в полуклассическое путем замены классических атомных переменных операторами, затем — нормально упорядочив последние и, наконец, проведя квантовое усреднение:

$$Q_c = 2\omega \times \operatorname{Im} \left[\sum_{\alpha, \beta} G_{\alpha\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega) \langle \hat{d}_{\alpha}^{(-)}(\mathbf{R}, t) \hat{d}_{\beta}^{(+)}(\mathbf{R}, t) \rangle \right], \quad (34)$$

где символами $\langle \dots \rangle$ и $\langle \dots \rangle$ обозначены операции соответственно нормального упорядочения и квантового усреднения.

Для двухуровневого атома

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{d}}^{(+)}(t) &= \mathbf{d}_{nm} \exp[-i(\omega_{mn} - \omega)] \hat{\sigma}_-, \\ \hat{\mathbf{d}}^{(-)}(t) &= \left\{ \hat{\mathbf{d}}^{(+)}(t) \right\}^{\dagger}, \end{aligned} \quad (35)$$

где \mathbf{d}_{mn} и ω_{mn} — матричный элемент оператора дипольного момента атомного перехода с верхнего уровня m на нижний уровень n и частота этого перехода, $\hat{\sigma}_+$ и $\hat{\sigma}_-$ — повышающий и понижающий операторы Паули. Подстановка соотношений (35) в выражение (34) и использование известных свойств произведения матриц Паули приводят к выражению

$$Q_c = 2\hbar\omega\gamma_c\rho_m(t), \quad (36)$$

$$\gamma_c \equiv \frac{1}{\hbar} \operatorname{Im} \left[\sum_{\alpha, \beta} d_{mn\alpha} G_{\alpha\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega) d_{nm\beta} \right], \quad (37)$$

где $\rho_m(t)$ — населенность верхнего уровня m , а γ_c — добавка к ширине резонансного перехода, обусловленная передачей энергии возбуждения атома микрочастице (см. ниже).

Квантовую динамику двухуровневого атома вблизи наночастицы находим по следующей общей схеме [16]. Будем описывать эту систему полностью квантовым образом, т.е. будем рассматривать квантованными как атомы, так и электромагнитное поле. Полный гамильтониан состоит из трех частей:

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_f + \hat{H}_{int}, \quad (38)$$

где \hat{H}_a , \hat{H}_f и \hat{H}_{int} — гамильтонианы соответственно атомной подсистемы, электромагнитного поля и их взаимодействия. Первое и третье слагаемые этого гамильтониана имеют вид

$$\hat{H}_a = \frac{1}{2}\hbar\omega_{mn}\hat{\sigma}_z, \quad (39)$$

$$\hat{H}_{int} = -\frac{1}{c} \int \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) d^3r. \quad (40)$$

Здесь $\hat{\mathbf{A}}$ — оператор векторного потенциала электромагнитного поля, $\hat{\mathbf{j}}$ — оператор плотности тока атомного перехода, который представляется в виде

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t) = (\mathbf{j}_{nm}\hat{\sigma}_- + \text{H.c.})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (41)$$

где \mathbf{j}_{nm} — матричный элемент положительно-частотной части этого оператора для перехода $n - m$, а \mathbf{r} — радиус-вектор.

Гамильтониану (38) соответствует следующая система уравнений Гейзенберга для введенных выше операторов:

$$\frac{d\hat{\sigma}_+(t)}{dt} = i\omega_{mn}\hat{\sigma}_+(t) + \frac{i}{\hbar c} \mathbf{j}_{nm} \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{R}, t) \hat{\sigma}_z(t), \quad (42)$$

$$\frac{d\hat{\sigma}_z(t)}{dt} = \frac{2i}{\hbar c} [\mathbf{j}_{nm}^* \hat{\sigma}_+(t) - \mathbf{j}_{nm} \hat{\sigma}_-(t)] \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{R}, t), \quad (43)$$

$$\begin{aligned} & \left[\nabla \times \left[\nabla \times \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) \right] \right]_{\alpha} + \frac{\partial^2}{c^2 \partial t^2} \times \\ & \times \int_{-\infty}^t \int \left[\sum_{\beta} \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; t - t_1) \hat{A}_{\beta}(\mathbf{r}_1, t_1) \right] dt_1 d^3r_1 = \\ & = \frac{4\pi}{c} \hat{j}_{\alpha}(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (44)$$

Как известно, решение уравнения (44) может быть представлено в виде суммы решения $\hat{\mathbf{A}}_0(\mathbf{r}, t)$ однородного уравнения (44) с $\hat{j}_{\alpha}(\mathbf{r}, t) = 0$ и частного решения неоднородного уравнения (44), выраженного через фотонный пропагатор в среде, $D_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; t - t_1)$:

$$\begin{aligned} \hat{A}_{\alpha}(\mathbf{r}, t) &= \hat{A}_{\alpha 0}(\mathbf{r}, t) - \\ & - \frac{1}{\hbar c} \int_{-\infty}^t \int \left[\sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; t - t_1) \hat{j}_{\beta}(\mathbf{r}_1, t_1) \right] dt_1 d^3r_1. \end{aligned} \quad (45)$$

Как можно видеть из уравнений (42), (43), (45) и (41), атомные операторные динамические уравнения для $\hat{\sigma}_{\pm}$ и $\hat{\sigma}_z$ являются нелинейными и интегро-дифференциальными. Эта нелинейность полностью обусловлена спектральными свойствами фотонного пропагатора $D_{\alpha\beta}$. В случае, когда характерное время τ_D изменения фотонного пропагатора $D_{\alpha\beta}$ намного меньше типичного времени τ_a изменения атомных операторов, оператор $\hat{j}_{\beta}(\mathbf{r}_1, t_1)$ может быть вынесен из-под знака интеграла в (45) с $t_1 = t$. На спектральном языке этому случаю соответствует малая частотная дисперсия фотонного пропагатора по сравнению с дисперсией атомных величин. Благодаря такой аппроксимации (так называемому марковскому приближению), система уравнений (42), (43)

становится дифференциальной и линейной, так как произведение операторов Паули с одинаковыми аргументами выражается через их линейные комбинации. Такое марковское приближение (которым мы и ограничимся в данной статье на основании того, что характерные времена релаксации в твердом теле, как правило, намного меньше времен релаксации изолированного атома) приводит к уравнениям блоховского типа для атомной матрицы плотности путем квантовомеханического усреднения операторных уравнений для $\hat{\sigma}_\pm, \hat{\sigma}_3$:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -(\gamma - i\Omega)\rho(t) - \frac{i\Omega_R(t)\Delta(t)}{2}, \quad (46)$$

$$\frac{d\Delta(t)}{dt} = -2\gamma [1 + \Delta(t)] - 2 \operatorname{Im} [\Omega_R(t)\rho^*(t)]. \quad (47)$$

Здесь $\Delta \equiv \rho_m - \rho_n = \langle \hat{\sigma}_3 \rangle$ и $\rho \equiv \langle \hat{\sigma}_- \rangle \exp(i\omega t)$ — соответственно разность населенностей и когерентность комбинирующих уровней, $\Omega_R(t) = (\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{d}_{mn})/\hbar$ — частота Раби, $\mathbf{E}(t)$ — медленно меняющаяся амплитуда действующего на атом электрического поля электромагнитной волны (без «поля самовоздействия» атома, т. е. без поля отражения атомного диполя), \mathbf{d}_{mn} — матричный элемент дипольного момента на переходе $m - n$, $\Omega = \omega - \omega_{mn} + \nu$, $\nu = \operatorname{Re} \Gamma$, $\gamma = \operatorname{Im} \Gamma$,

$$\Gamma = - \left(\frac{\omega_{mn}}{\hbar c} \right)^2 \times \left[\sum_{\alpha, \beta} (\mathbf{d}_{mn})_\alpha D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega_{mn}) (\mathbf{d}_{mn}^*)_\beta \right], \quad (48)$$

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega_{mn}) = \int_0^\infty \exp(i\omega_{mn}\tau) D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \tau) d\tau. \quad (49)$$

При переходе от выражений (42), (43) к (46), (47) квантовомеханическое усреднение проводилось по когерентному состоянию свободного электромагнитного поля (возбуждающего света), описываемого векторным потенциалом \mathbf{A}_0 .

Вследствие линейности уравнений Максвелла, фурье-компонента фотонного пропагатора $D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega_{mn})$ является суммой двух слагаемых: фотонного пропагатора свободного пространства, $D_{\alpha\beta}^h(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega_{mn})$ и части $D_{\alpha\beta}^p(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega_{mn})$, обусловленной присутствием наночастицы. Для свободного пространства [17]

$$\operatorname{Im} \sum_\alpha D_{\alpha\alpha}^h(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega_{mn}) = -\frac{2\hbar\omega_{mn}}{c}.$$

Подставляя это равенство в выражение для мнимой части формулы (48) и используя соотношения

$$|(\mathbf{d}_{mn})_x|^2 = |(\mathbf{d}_{mn})_y|^2 = |(\mathbf{d}_{mn})_z|^2 = |\mathbf{d}_{mn}|^2/3,$$

справедливые для изотропного пространства, сразу получаем известное выражение для радиационной полуширины возбужденного состояния изолированного атома:

$$\gamma_0 = \frac{2}{3} \frac{\omega_{mn}^3 |\mathbf{d}_{mn}|^2}{\hbar c^3}. \quad (50)$$

Отметим, что функция Грина (7) и фотонный пропагатор (49) связаны соотношением

$$G_{\alpha\beta}^{ex}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega) = -\frac{\omega^2}{\hbar c^2} D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega). \quad (51)$$

Следует подчеркнуть, что функция Грина (51) является точной, что мы специально отметили верхним индексом «*ex*». Поэтому мнимая часть выражения (48), описывающая полную скорость перехода, представляет собой сумму радиационной γ_r и безрадиационной γ_c скоростей: $\gamma = \gamma_r + \gamma_c$.

С другой стороны, ранее полученные выражения (21), (22) для G являются квазистатическим приближением точной функции Грина G^{ex} . Следовательно, они ответственны только за безрадиационную релаксацию. Тем не менее и радиационная часть скорости перехода может быть найдена в нашем случае с помощью только квазистатического решения (9). Действительно, это решение представляет собой мультипольное разложение скалярного потенциала, индуцированного точечным диполем \mathbf{d} . В ближней зоне дипольная часть индуцированного потенциала (9) описывается его слагаемым с $n = 1$:

$$\varphi^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{d}{r^2} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{a^3}{R^3} \times (2 \cos \psi \cos \theta - \sin \psi \sin \theta \cos \phi) \equiv \frac{\mathbf{d}_p \cdot \mathbf{r}}{r^3}, \quad (52)$$

$$\mathbf{d}_p \equiv d \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{a^3}{R^3} \{-\sin \psi, 0, 2 \cos \psi\}. \quad (53)$$

При условии $a, R \ll \lambda$ различие фаз осциллирующих диполей \mathbf{d}_p и \mathbf{d} , связанное с конечным временем распространения световой волны между ними, несущественно. Поэтому вероятность излучения этими диполями и его интенсивность пропорциональны квадрату их полного дипольного момента $\mathbf{d} + \mathbf{d}_p$:

$$\mathbf{d} + \mathbf{d}_p = \mathbf{d} + \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{a^3}{R^3} [3(\mathbf{d} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} - \mathbf{d}]. \quad (54)$$

Следовательно, радиационная часть скорости спонтанного перехода атома, расположенного рядом с наночастицей, представляется в виде

$$\gamma_r = \gamma_{0h} \left[\left| 1 - \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{a^3}{R^3} \right|^2 \sin^2 \psi + \left| 1 + 2 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{a^3}{R^3} \right|^2 \cos^2 \psi \right]. \quad (55)$$

Выражение (55) в пределе $a/\lambda \rightarrow 0$ совпадает с радиационной частью скорости спонтанного перехода, рассчитанной вне рамок квазистатического приближения [12].

4.1. Стационарное облучение

Для стационарного облучения интересующую нас населенность верхнего уровня, следующую из решения уравнений (46), (47), удобно представить в виде

$$\rho_m = \frac{1}{2} \frac{\tilde{\gamma}^{-2} \xi^2 g(\tilde{\Omega}) \tilde{I}/2 + 1 + \Delta_0}{1 + \tilde{\gamma}^{-2} \xi^2 g(\tilde{\Omega}) \tilde{I}/2}, \quad (56)$$

где Δ_0 — разность населенностей энергетических уровней атома в отсутствие облучения и использованы следующие безразмерные величины: полная полуширина $\tilde{\gamma} \equiv \tilde{\gamma}_r + \tilde{\gamma}_c \equiv \gamma_r/\gamma_{0h} + \gamma_c/\gamma_{0h}$ линии перехода двухуровневого атома,

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma} = & \left[\left| 1 - \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{a^3}{R^3} \right|^2 \sin^2 \psi + \right. \\ & \left. + \left| 1 + 2 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{a^3}{R^3} \right|^2 \cos^2 \psi \right] + \\ & + \frac{3}{2} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_h} k^3} \left| \frac{3}{\epsilon_h + 2} \right|^2 \times \\ & \times \text{Im} [G_{zz}(\mathbf{R}) \cos^2 \psi + G_{xx}(\mathbf{R}) \sin^2 \psi] \quad (57) \end{aligned}$$

(k — волновой вектор в среде, ψ — угол между \mathbf{R} и $\mathbf{d} \sim \mathbf{E}$); фактор усиления $\xi \equiv |E/E_0|$ локального поля вблизи частицы,

$$\xi = \left| \frac{\epsilon_h + 2}{3} \left\{ \mathbf{e}_0 + \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{a^3}{R^3} [3(\mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} - \mathbf{e}_0] \right\} \right| \quad (58)$$

(E_0 и \mathbf{e}_0 — амплитуда и единичный вектор поляризации падающей волны), формфактор $g(\tilde{\Omega})/\pi \equiv 1/\pi(1 + \tilde{\Omega}^2)$ ненасыщенной линии оптического перехода ($\tilde{\Omega} \equiv \Omega/\gamma$) и безразмерная интенсивность $\tilde{I} \equiv I/I_s$ падающего света

($I_s \equiv (\sqrt{\epsilon_h}/|\xi|^2) I_{s0}$, $I_{s0} \equiv \hbar\omega\gamma_0/\sigma_{a0}$ — интенсивность насыщения изолированного атома в вакууме, σ_{a0} — сечение изолированного атома в резонансе).

В выражениях (57) и (58) множитель $(\epsilon_h + 2)/3$ есть фактор Лоренца, отражающий отличие локального поля в среде от среднего. Второе слагаемое в фигурных скобках в (58), умноженное на E_0 , представляет собой рассеянное частицей поле падающей волны в ближней зоне.

Используя соотношения (1), (36) и (56), получаем выражение для эффективности $\eta \equiv Q_c/Q_p$ ($Q_p \equiv I\sigma_p$) каскадной передачи энергии:

$$\eta = \frac{1}{24\pi} \frac{\lambda}{a} \frac{\sigma_{a0}}{S} \frac{|\epsilon + 2|^2}{\sqrt{\epsilon_h} \epsilon''} \left| \frac{\epsilon_h + 2}{3} \xi \right|^2 \times \frac{\tilde{\gamma}_c}{\tilde{I}} \frac{\tilde{\gamma}^{-2} \xi^2 g(\tilde{\Omega}) \tilde{I}/2 + 1 + \Delta_0}{1 + \tilde{\gamma}^{-2} \xi^2 g(\tilde{\Omega}) \tilde{I}/2}. \quad (59)$$

Ниже будем полагать, что атом до взаимодействия со светом находился в нижнем энергетическом состоянии n ($\Delta_0 = -1$).

Очевидно, что эффективность каскадной передачи энергии наночастице может составлять несколько порядков за счет мультипликативности больших множителей λ/a , σ_{a0}/S , $|\epsilon + 2|^2/\sqrt{\epsilon_h} \epsilon''$. Естественно, на больших расстояниях атома от наночастицы она убывает. При $R/a \gg 1$ безразмерная ширина $\tilde{\gamma} \rightarrow 1$, а $\tilde{\gamma}_c \propto R^{-6}$ (см. (57) и (26)), поэтому и эффективность передачи энергии уменьшается с ростом R как R^{-6} .

Довольно неожиданным, на первый взгляд, оказывается уменьшение эффективности и в непосредственной близости ($R/a - 1 \ll 1$) атома от поверхности наночастицы, когда вероятность передачи ей возбуждения атома приближается к единице. Действительно, в этом случае $\tilde{\gamma} \approx \tilde{\gamma}_c \propto (R/a - a/R)^{-3}$ (см. (57) и (25)). Поэтому из выражения (59) следует, что при дополнительном условии отсутствия насыщения,

$$\frac{1}{2} \tilde{\gamma}^{-2} \xi^2 g(\tilde{\Omega}) \tilde{I} \ll 1, \quad (60)$$

когда зависимость η от интенсивности света можно пренебречь, получаем $\eta \propto (R/a - a/R)^3$. Такое необычное поведение эффективности находит простое объяснение в рамках формулы (2), не учитывающей эффект насыщения. Несмотря на то что при $R/a - 1 \ll 1$ вероятность передачи возбуждения атома к наночастице близка к единице, само сечение возбуждения, согласно (2), убывает как $\gamma^{-1} \propto (R/a - a/R)^3$.

Таким образом, из качественного анализа поведения эффективности каскадной передачи энергии

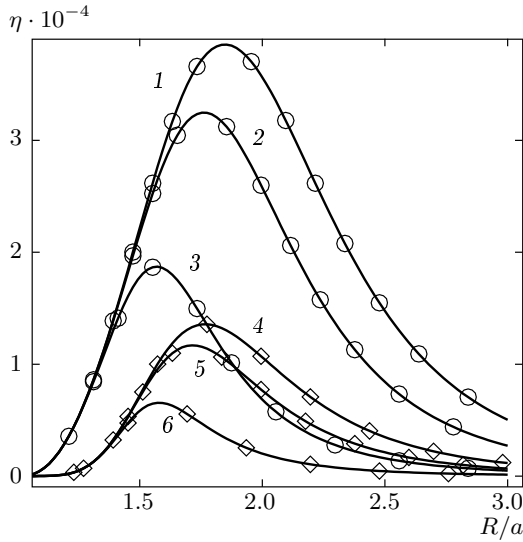


Рис. 3. Зависимость эффективности $\eta \equiv Q_c/Q_p$ каскадной передачи энергии от безразмерного расстояния R/a между резонансным атомом и центром наночастицы. Кривые построены при условии точного резонанса частот света и перехода атома для произвольного его положения относительно частицы. Кривые отличаются друг от друга значениями безразмерной интенсивности света $I/I_s = 0.1$ (1, 4), 1.0 (2, 5), 10 (3, 6) и угла ψ между \mathbf{d} и \mathbf{R} : $\psi = 0$ (1–3), $\psi = \pi/2$ (4–6). Расчеты проведены для серебряной частицы ($a = 10$ нм, средняя длина волны света $\lambda = 632.8$ нм, $\epsilon_p = -15.37 + i0.231$)

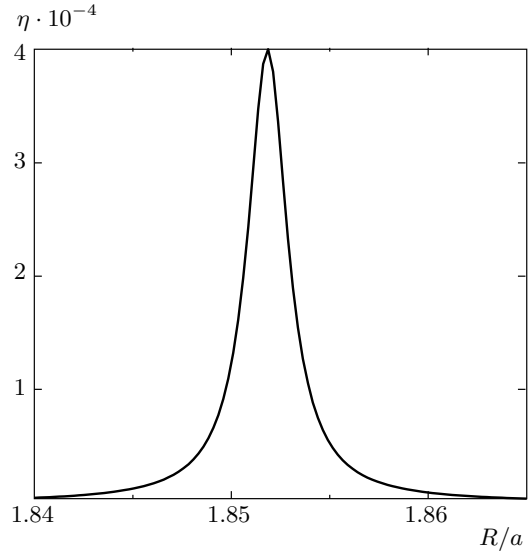


Рис. 4. То же, что и на рис. 3, но при фиксированной частоте света $\tilde{\Omega} \equiv \Omega/\gamma_0 = -410$

при малых ($R/a - 1 \ll 1$) и больших ($R/a \gg 1$) расстояниях следует, что она максимальна при некотором $R_m/a \gtrsim 1$. Из неравенства (60) вытекает, что характерный размер $(R^*/a - 1)$ области справедливости асимптотики $\eta \propto (R/a - a/R)^3$, когда $\gamma^{-1} \propto (R/a - a/R)^3$, уменьшается как $\tilde{I}^{1/6}$. Очевидно, это влечет и смещение положения максимума эффективности (как функции R/a) в область малых $R/a - 1$ при увеличении интенсивности света \tilde{I} .

Разумеется, при умеренных и больших R/a эффективность каскадной передачи энергии убывает с ростом \tilde{I} вследствие уменьшения резонансного сечения поглощения атома из-за эффекта насыщения (см. (59)).

Все эти качественные особенности отчетливо видны на рис. 3, на котором представлена эффективность каскадной передачи энергии в условиях точного резонанса при любой дистанции между атомом и частицей. На рис. 4 представлена эта же зависимость при фиксированной частоте света. Ее чрезвычайно резкое резонансное поведение обусловлено

сильной зависимостью сдвига $\nu = \text{Re} \Gamma$ частоты резонансного перехода атома от расстояния между атомом и частицей. Уширение перехода меняется значительно медленнее (примерно в ϵ''/ϵ' раз). Такая острая селективность может быть использована для локации или локализации атомов вблизи поверхности (см. также п. 4.3).

4.2. Импульсное облучение

В качестве другого режима облучения обсуждаемой системы рассмотрим воздействие световым импульсом длительностью $\tau \ll \gamma^{-1}$. В этом случае динамика взаимодействия атома со светом не зависит от релаксационных процессов и определяется «площадью» огибающей импульса [18]

$$S_{ov} \equiv \frac{1}{\hbar} \mathbf{d}_{mn} \cdot \int_0^t \mathbf{E}(t') dt'$$

В случае π -импульса ($S_{ov} = \pi$) атом после окончания импульса в момент времени t_0 оказывается в возбужденном состоянии m . В последующие моменты времени $t \geq t_0$ населенность возбужденного состояния будет уменьшаться согласно закону свободного распада $\rho_m(t) \propto \exp[-\gamma(t - t_0)]$. В этом случае каскадная передача энергии наночастице будет, очевидно, максимальной (см. (36)). Ее величина получается интегрированием выражения (36) по t с указанной выше функцией $\rho_m(t)$. Эффективность каскад-

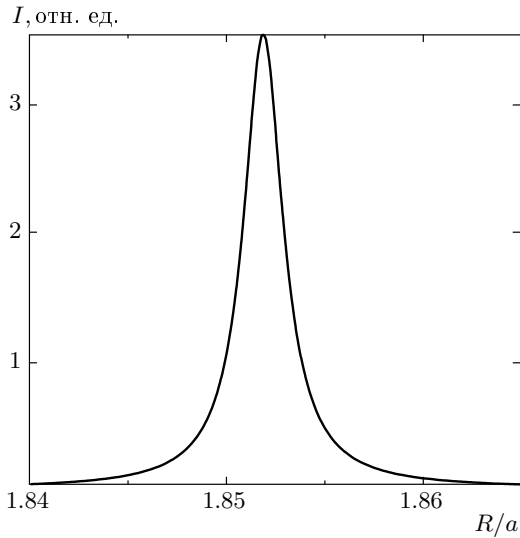


Рис. 5. Зависимость интенсивности резонансной флуоресценции от безразмерного расстояния R/a . Условия те же, что и на рис. 4

ной передачи энергии для импульсного облучения определяется соотношением

$$\eta_1 \equiv \int Q_c(t) dt / \int Q_p(t) dt, \quad (61)$$

которое для прямоугольного π -импульса имеет вид

$$\eta_1 = \frac{1}{6\pi^5} \frac{|(\epsilon + 2)\xi|^2}{\epsilon''\sqrt{\epsilon_h}} \left(\frac{\lambda}{a}\right)^3 \frac{\gamma_c}{\gamma} \gamma_0\tau. \quad (62)$$

Видно, что несмотря на малость величины $\gamma_0\tau$ (по определению короткого импульса) значение η_1 может быть велико за счет больших множителей $(\lambda/a)^3$ и $|(\epsilon + 2)\xi|^2/\epsilon''\sqrt{\epsilon_h}$. Оценим величину η_1 для наночастицы из серебра диаметром $a = 20$ нм и резонансного излучения с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм (окружающая среда — вакуум). Считаем, что $\gamma \approx \gamma_c$ и $\mathbf{n} \times \mathbf{E} = 0$ в случае нахождения атома вблизи наночастицы. Для этих условий имеем $\eta_1 \approx 2.6 \cdot 10^6 \gamma_0\tau$. Таким образом, с учетом неравенства $\gamma_0\tau \ll 1$ эффективность каскадной передачи энергии может достигать величины 10^4 – 10^5 .

4.3. Резонансная флуоресценция

Как известно, полная интенсивность I_f флуоресценции пропорциональна $\gamma_r \rho_m$. Используя выражения (55), (56), ее можно представить в виде

$$I_f = I_0 \frac{\tilde{\gamma}_r \tilde{\gamma}^{-2} \xi^2 g(\tilde{\Omega}) \tilde{I}/2 + 1 + \Delta_0}{1 + \tilde{\gamma}^{-2} \xi^2 g(\tilde{\Omega}) \tilde{I}/2}. \quad (63)$$

На рис. 5 представлена зависимость интенсивности флуоресценции от безразмерного расстояния R/a между атомом и частицей при $\Delta_0 = 1$. Из сравнения рис. 4 и 5 видно, что ширины обеих кривых практически одинаковы. Это объясняется весьма слабой зависимостью γ_r от R/a (см. (55)). Величина γ_c при умеренных значениях $R \gtrsim a$, как указывалось выше в п. 4.1, также слабо зависит от R/a по сравнению с изменением резонансной частоты атома.

Таким образом, при фиксированной частоте света «светятся» только атомы, находящиеся на соответствующем расстоянии от частиц. Эта особенность может быть положена в основу нового метода оптической сканирующей микроскопии, локализации и локализации атомов вблизи поверхности.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что поглощение света наночастицей за счет каскадной передачи энергии света резонансному атому, находящемуся вблизи наночастицы, а от него (безызлучательно) — самой наночастице может превышать непосредственное поглощение света наночастицей на несколько порядков. Эффективность каскадной передачи энергии зависит от частоты, поляризации света, оптических свойств частицы, расстояния между ней и атомом, а также от временных условий облучения.

Эффективность каскадной передачи энергии выражена через полевую восприимчивость (фотонную функцию Грина). Эта восприимчивость представлена в квазистатическом приближении в физически наглядной форме, описывающей на малых (по сравнению с радиусом частицы a) расстояниях $R - a$ от атома до поверхности частицы диполь-дипольное взаимодействие атомного диполя с его наведенным «зеркальным отображением», а при большом (но малом по сравнению с λ) — ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомным диполем и частицей.

Естественно, эффективность каскадной передачи энергии при $R \gtrsim 2a$ убывает с ростом расстояния R между центром частицы и атомом. Довольно неожиданным оказывается уменьшение эффективности и при непосредственном приближении атома к поверхности частицы, когда вероятность передачи его возбуждения наночастице стремится к единице (скорость передачи энергии пропорциональна γ_c). Однако с приближением атома к поверхности уменьшается как сечение возбуждения (пропорционально γ^{-1} , см. (2)), так и время жизни γ_m^{-1} возбужденного состояния, что и приводит к уменьшению эффективности каскадной передачи энергии.

При фиксированной частоте возбуждающего света эффективность каскадной передачи энергии (равно как и интенсивность флуоресценции атома) является остро селективной функцией расстояния между атомом и частицей (см. рис. 4, 5). Эта особенность может быть использована для локации или локализации атомов вблизи поверхности, а также положена в основу нового типа оптического сканирующего микроскопа, если поместить резонансный атом на кончике его иглы.

Ради простоты и выяснения характерных особенностей рассматриваемой проблемы расчет населенности возбужденного уровня атома, которой пропорциональна эффективность каскадной передачи энергии, проводился в рамках простейшей обобщенной («векторной») двухуровневой модели атома. В этой модели вырожденность энергетических состояний проявляется в зависимости скоростей релаксации оптического перехода и уровней (и их смещений), обусловленных присутствием частицы, от угла между направлениями вектора напряженности действующего на атом поля и прямой, соединяющей частицу и атом. Контур линии поглощения атома в этой модели является лоренцевым, как и в обычной, «скалярной», двухуровневой модели. С другой стороны, известно (см., например, [19]), что даже в изотропном случае последовательное квантовое описание вырождения приводит в общем случае к контуру линии поглощения в виде набора лоренцевых контуров. Ширины этих контуров становятся одинаковыми лишь при малых параметрах насыщения. В этом случае контур линии становится простым, лоренцевым. Для проведения последовательного квантового учета вырождения уровней атома в рассмотренной проблеме требуются дальнейшие исследования. Однако понятно, что основные особенности представленной модели (уменьшение эффективности каскадной передачи энергии при малых и больших расстояниях от атома до поверхности частицы, резко селективное по положению атома поведение этого процесса при фиксированной частоте света) сохраняются.

Считаю приятным долгом поблагодарить С. Г. Раутиана за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 02-02-17885, 05-02-17107) и Программы Президиума РАН № 8-3.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим произвольную поглощающую среду (тело) ограниченного объема V , которая может быть неоднородна, анизотропна и нелинейна. Будем полагать, что источниками электромагнитных полей \mathbf{E} , \mathbf{H} и их индукций \mathbf{D} , \mathbf{B} являются сторонние токи $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$:

$$\frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}} = -\text{rot} \mathbf{E}, \quad (\text{П.1})$$

$$\frac{1}{c} \dot{\mathbf{D}} = \text{rot} \mathbf{H} - \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_0. \quad (\text{П.2})$$

Как известно, из этой системы следует теорема Пойтинга

$$\frac{1}{4\pi} (\mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{D}} + \mathbf{H} \cdot \dot{\mathbf{B}}) = -\text{div} \mathbf{S} - \mathbf{j}_0 \cdot \mathbf{E}, \quad (\text{П.3})$$

где $\mathbf{S} = c[\mathbf{E} \times \mathbf{H}]/4\pi$ — вектор Пойтинга. Левую часть уравнения (П.3), представляющую собой изменение (за 1 с) энергии в единице объема, удобно представить в ином виде:

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2) + \mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{P}} + \mathbf{H} \cdot \dot{\mathbf{M}} = \\ = -\text{div} \mathbf{S} - \mathbf{j}_0 \cdot \mathbf{E}, \quad (\text{П.4}) \end{aligned}$$

где \mathbf{P} и \mathbf{M} — векторы соответственно диэлектрической поляризации и намагниченности.

Те же источники $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ в отсутствие среды порождают поля \mathbf{E}_0 , \mathbf{H}_0 :

$$\frac{1}{c} \dot{\mathbf{H}}_0 = -\text{rot} \mathbf{E}_0, \quad (\text{П.5})$$

$$\frac{1}{c} \dot{\mathbf{E}}_0 = \text{rot} \mathbf{H}_0 - \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_0. \quad (\text{П.6})$$

Из этой системы уравнений следует уравнение баланса мощности, аналогичное (П.4):

$$\frac{1}{8\pi} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E}_0^2 + \mathbf{H}_0^2) = -\text{div} \mathbf{S}_0 - \mathbf{j}_0 \cdot \mathbf{E}_0, \quad (\text{П.7})$$

где $\mathbf{S}_0 = c[\mathbf{E}_0 \times \mathbf{H}_0]/4\pi$.

Изменение (за 1 с) энергии в единице объема, обусловленное присутствием материального тела, получается вычитанием (П.7) из (П.4):

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E}^2 - \mathbf{E}_0^2 + \mathbf{H}^2 - \mathbf{H}_0^2) + \mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{P}} + \mathbf{H} \cdot \dot{\mathbf{M}} = \\ = -\mathbf{j}_0 \cdot \delta \mathbf{E} - \text{div} (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0), \quad (\text{П.8}) \end{aligned}$$

где $\delta \mathbf{E} \equiv \mathbf{E} - \mathbf{E}_0$.

Усредним (П.8) по интервалу времени, намного превышающему период изменения полей. При этом для стационарного процесса (в широком смысле) первый член в левой части уравнения (П.8) исчезает,

и мы получаем усредненное уравнение для диссипации энергии:

$$\overline{\mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{P}}} + \overline{\mathbf{H} \cdot \dot{\mathbf{M}}} = -\overline{\mathbf{j}_0 \cdot \delta \mathbf{E}} - \operatorname{div} (\overline{\mathbf{S}} - \overline{\mathbf{S}_0}). \quad (\text{П.9})$$

Диссипация электромагнитной энергии Q в объеме V тела получается интегрированием уравнения (П.9) по пространству этого объема. Поскольку вне тела \mathbf{P} и \mathbf{M} равны нулю, интегрирование можно распространить до бесконечных пределов. При этом интегрирование по объему последнего слагаемого в правой части уравнения (П.9) заменяем интегрированием по поверхности \mathbf{f} с помощью теоремы Гаусса – Остроградского:

$$Q = \int \left(\overline{\mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{P}}} + \overline{\mathbf{H} \cdot \dot{\mathbf{M}}} \right) dV = - \int \overline{\mathbf{j}_0 \cdot \delta \mathbf{E}} dV - \frac{4\pi}{c} \oint (\overline{\mathbf{S}} - \overline{\mathbf{S}_0}) \cdot d\mathbf{f}. \quad (\text{П.10})$$

В квазистатике используют [1] выражение для диссипации электромагнитной энергии в среде, отличающееся от первого равенства (П.10) тем, что в нем фигурируют \mathbf{E}_0 и \mathbf{H}_0 вместо \mathbf{E} и \mathbf{H} . Легко убедиться, что это различие целиком обусловлено пренебрежением в квазистатике излучением полей поляризации $\delta \mathbf{E}$ и $\delta \mathbf{H} \equiv \mathbf{H} - \mathbf{H}_0$.

В ряде случаев поверхностным интегралом в уравнении (П.10) можно пренебречь. Например, это справедливо при расположении среды на таком расстоянии R от области нахождения источников \mathbf{j}_0 с характерным размером r_0 , что выполняется неравенство $r_0 \ll R \ll \lambda$, как в рассматриваемом в статье случае. Действительно, при этом в ближней зоне $\delta E_0 \propto d/R^3$, где \mathbf{d} — дипольный момент системы токов, причем $\int \mathbf{j}_0 dV = \dot{\mathbf{d}}$ [20]. В волновой зоне поля E , E_0 , H , $H_0 \propto d/r\lambda^2$, так что второе слагаемое в правой части уравнения (П.10) не зависит от r и меньше первого слагаемого примерно в $(\lambda/R)^3$ раз.

В качестве иллюстрации эффективности использования формулы (П.10) найдем поглощение электромагнитной энергии от диполя, осциллирующего с частотой ω и находящегося на расстоянии $R \ll c/\omega$ от границы среды, заполняющей полупространство, с диэлектрической проницаемостью ϵ . Выберем оси координат таким образом, что колебания диполя лежат в плоскости xz , причем ось z совпадает с нормалью к границе среды. Указанное выше неравенство позволяет использовать квазистатический подход для вычисления полей. Как известно [1], в этом случае поле в полупространстве, в котором расположен диполь, представляется в виде суммы двух полей: поля исходного диполя \mathbf{d} с декартовыми компонентами $d_x = d \sin \psi$, $d_z = d \cos \psi$ и поля $\delta \mathbf{E}$

его «отражения» \mathbf{d}_1 , находящегося в среде под исходным диполем на расстоянии R от границы. Его декартовы компоненты равны $(\mathbf{d}_1)_x = -|\mathbf{d}_1| \sin \psi$, $(\mathbf{d}_1)_z = |\mathbf{d}_1| \cos \psi$, причем $|\mathbf{d}_1| = |d|(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)$. Поле диполя отражения в свободном полупространстве в ближней зоне есть

$$\delta \mathbf{E} = \frac{3(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - \mathbf{d}_1 r^2}{r^5}, \quad (\text{П.11})$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор, соединяющий диполь отражения \mathbf{d}_1 и произвольную точку в свободном полупространстве.

Будем пользоваться комплексным представлением для величин. Ток от осциллирующего диполя тогда представляется в виде

$$\mathbf{j}_0(\mathbf{r}) = \dot{\mathbf{d}} = -i\omega \mathbf{d} e^{-i\omega t} \delta(\mathbf{r} - 2\mathbf{R}) \quad (\text{П.12})$$

(начало координат выбрано в точке нахождения диполя отражения).

Выражение для поглощаемой в полупространстве мощности элементарно получается из (П.10) с использованием (П.11), (П.12):

$$Q = \frac{\omega |\mathbf{d}|^2 (1 + \cos^2 \psi)}{16R^3} \operatorname{Im} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}. \quad (\text{П.13})$$

Поверхностным интегралом в уравнении (П.10) мы пренебрегли, поскольку он, согласно сказанному выше, меньше выражения (П.13) примерно в $(\lambda/R)^3$ раз.

Отметим, что приведенной формулой (П.10) особенно удобно пользоваться в случае точечных источников, так как в этом случае интегрирование по объему источника элементарно. Эта формула может быть эффективной также в случае какой-либо симметрии расположения источников, которая значительно облегчает вычисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
2. В. Л. Гинзбург, *Теоретическая физика и астрофизика*, Наука, Москва (1992).
3. S. M. Barnett, B. Huttner, and R. Loudon, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3698 (1992).
4. S. M. Barnett, B. Huttner, R. Loudon, and R. Matloob, *J. Phys. B* **29**, 3763 (1996).

5. Г. Н. Николаев, Письма в ЖЭТФ **49**, 3 (1989).
6. G. N. Nikolaev, in *Abstracts of XXVI-th Colloquium spectroscopicum internationale*, Sofia, Bulgaria (1989), Vol. II, p. 34.
7. J. Gersten and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **75**, 1139 (1981).
8. R. Ruppin, *J. Chem. Phys.* **76**, 1681 (1982).
9. P. Das and J. Metiu, *J. Phys. Chem.* **89**, 4680 (1985).
10. H. Chew, *J. Chem. Phys.* **87**, 1355 (1987).
11. V. V. Klimov, M. Ducloy, and V. S. Letokhov, *J. Mod. Opt.* **43**, 2251 (1996).
12. В. В. Климов, М. Дюклуа, В. С. Летохов, КЭ **31**, 569 (2001).
13. Дж. А. Стрэттон, *Теория электромагнетизма*, Гос-техиздат, Москва (1948).
14. М. Абрамовиц, И. А. Стиган, *Справочник по специальным функциям*, Наука, Москва (1979).
15. Д. Н. Клышко, *Физические основы квантовой электроники*, Наука, Москва (1986).
16. Г. Н. Николаев, Письма в ЖЭТФ **52**, 1033 (1990).
17. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Статистическая физика*, ч. 2, Наука, Москва (1978).
18. Л. Аллен, Дж. Эберли, *Оптический резонанс и двухуровневые атомы*, Мир, Москва (1978).
19. С. Г. Раутиан, Г. И. Смирнов, А. М. Шалагин, *Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул*, Наука, Новосибирск (1979).
20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория поля*, Наука, Москва (1973).