

Сверхизлучательные свойства суспензии композитных наночастиц¹⁾

А. С. Кучьянов, А. А. Заболотский²⁾, А. И. Плеханов

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 31 мая 2017 г.

После переработки 9 июня 2017 г.

Проведено экспериментальное исследование характеристик суспензии наночастиц золота, окруженных двуокисью кремния с инфильтрованными молекулами красителя при нормальной температуре и температуре кипения азота. Обсуждаются причины наблюдаемого в эксперименте уменьшения ширины линии люминесценции при охлаждении среды. Анализ модели наносистемы показал, что наблюдаемые изменения не объясняются температурной зависимостью отдельных параметров компонент среды. Эффект обусловлен нелинейной обратной связью, которая вызывает рост степени синхронизации фаз поляризаций активных переходов молекул красителя и плазмонов и является аналогом плазмон-поляритонного сверхизлучения.

DOI: 10.7868/S0370274X1714003X

1. 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 [1–4]. Хорошо известно, что скорость спонтанного распада одиночного излучателя может быть увеличена или подавлена в зависимости от расстояния до металлических наночастиц [2]. Несколько источников излучения могут обмениваться между собой посредством нерадиационного переноса энергии. В зависимости от расстояния между излучателями и металлическими наночастицами возможны различные явления, такие как безизлучательная и радиационная передачи энергии, образование коллективных состояний [5–7], подобных сверхизлучательным, в модели Дикке [8]. Одним из известных примеров эффективной функциональности гибридной наносистемы является усиление генерации света вследствие резонансного диполь-дипольного взаимодействия между молекулами красителя и металлическими наночастицами. Ряд экспериментальных результатов по исследованию флуоресценции в системе квантовых точек и металлических пленок, полученных в работах [9–12], не объясняются взаимодействием отдельных независимых излучателей с плазмонными колебаниями. В работах [11, 12] эти противоречия объясняются образованием коллективных

состояний излучателей. Аналогия стимулированного взаимодействия с плазмонными колебаниями излучения с генерацией в лазерах привела авторов работы [13] к идее возможности создания нанолазеров, названных ими “спазерами”. В подобных композитных системах из-за сильной диполь-дипольной связи и влияния потерь в металле относительное расположение молекул, синхронизация фаз индуцированных диполей могут играть критическую роль [14, 15].

Оптимизация гетероструктур зависит от точного наноразмерного позиционирования отдельных материалов, которое требует экспериментального и теоретического анализа их специфических физических свойств. Исследование температурной зависимости параметров суспензии спазера, проведенное в настоящей работе, дает дополнительную информацию о физической природе генерации света в наносистеме.

2. Исследуемая нами среда представляла собой суспензию, состоящую из наночастиц золота, окруженных мезопористой кремнеземной оболочкой (спазер), находящихся в среде растворенного красителя флуоресцеина. Диаметр золотой наночастицы составлял 14 нм, диаметр оболочки 80 нм. Молекулы красителя проникают в мезопористую оболочку кремнезема. Концентрация наночастиц составляла 10^{11} см⁻³, а красителя $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (10^{19} см⁻³). Кювету с суспензией помещали в криостат, имеющих окно для наблюдения излучения (рис. 1). Все грани кюветы шириной примерно 1 см были не параллельны друг другу для предотвращения паразитных резонаторов. Оптическую накачку уровней красителя осуществляли импульсным параметриче-

¹⁾См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru.

²⁾e-mail: zabolotskii@iae.nsk.su

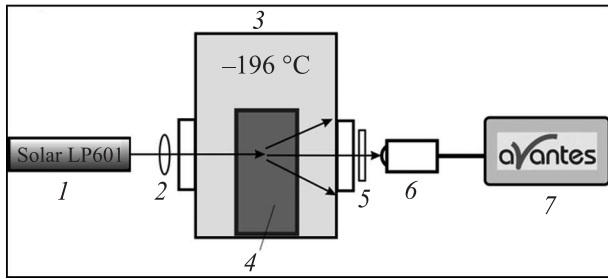


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – параметрический генератор света “Solar LP601”, 2 – линза, 3 – криостат, 4 – кварцевая кювета с образцом, 5 – светофильтр, 6 – входная линза оптоволокну, 7 – спектрометр AvaSpc 2048

ским генератором света “Solar LP601” на длине волны $\lambda = 490$ нм. Длительность импульса поля, осуществляющего накачку, составляла 7 нс, с частотой повторения 10 Гц. В ходе эксперимента жидкий азот заливали в криостат. Плотность энергии накачки составляла 0.4 Дж/см².

В результате эксперимента найдены по отдельности спектры излучения раствора флуоресцеина (рис. 2), золотых наносфер (рис. 3) и суспензии ком-

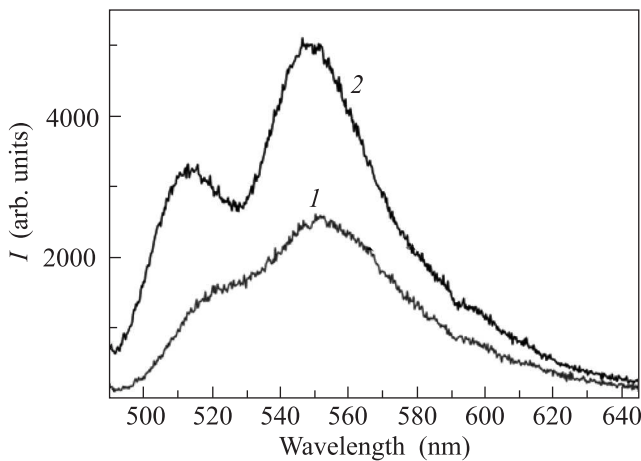


Рис. 2. Спектр излучения флуоресцеина при комнатной температуре (кривая 1) и при температуре жидкого азота (кривая 2)

позитных наночастиц с инфльтрованным в кремнеземную оболочку красителем флуоресцеина (рис. 4). При комнатной температуре раствор флуоресцеина имеет спектр люминесценции, показанный на рис. 2 (кривая 1). Центр тяжести спектра смещен к 550 нм. Это связано с перепоглощением коротковолновой части спектра при большой концентрации красителя. При охлаждении раствора жидким азотом интенсивность люминесценции увеличивается (см. рис. 2, кри-

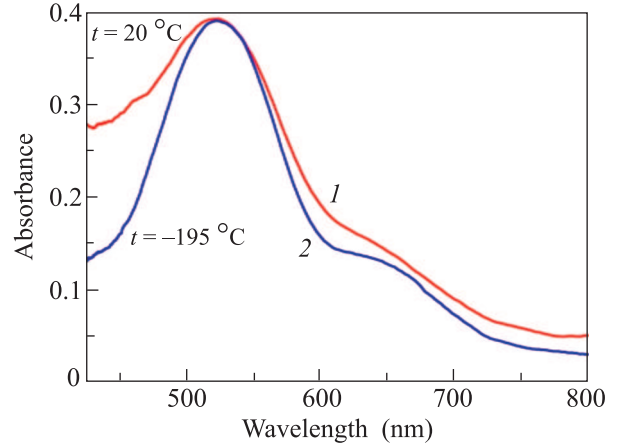


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектр поглощения сферических наночастиц золота при комнатной температуре (кривая 1) и при -195 °C (кривая 2)

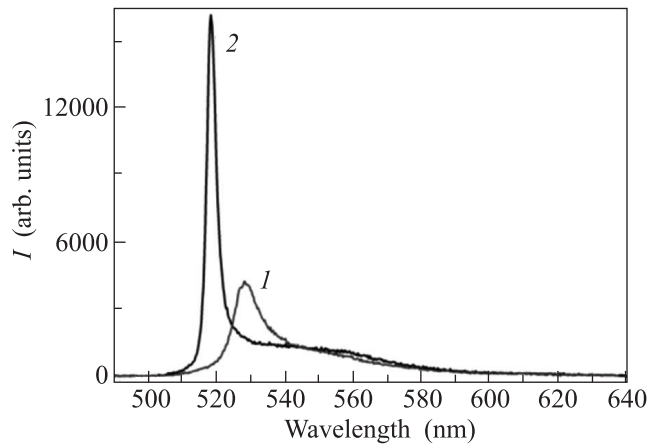


Рис. 4. Спектр излучения “спазеров” при комнатной температуре (кривая 1) и температуре жидкого азота (кривая 2)

вая 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. 4). Охлаждение суспензии приводит к резкому увеличению интенсивности излучения и сдвигу спектрального пика до 518 нм. В обоих случаях интенсивность накачки была одинаковой. Обнаружено, что с понижением температуры уменьшается порог генерации по амплитуде плотности мощности внешнего поля.

3. Для анализа экспериментальных данных применяли уравнения Блоха, описывающие динамику двухуровневой молекулы красителя в точке \mathbf{r}_m , $m \neq 0$, имеющие вид:

$$\begin{aligned} \partial_t \rho_m + i(\omega_m - \omega - i\gamma_2) \rho_m = \\ = \frac{i(\mathbf{d}_m \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_m)) \eta_m}{\hbar} + FG(t), \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \partial_t \eta_m + \gamma_1(\eta_m - \eta_m(0)) = \\ = \frac{2i}{\hbar} [(\mathbf{d}_m \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_m))^* \rho_m - (\mathbf{d}_m \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_m)) \rho_m^*], \end{aligned} \quad (2)$$

где ρ_m – амплитуда быстроосциллирующей внедиагональной части матрицы плотности перехода, η_m – разность заселенностей верхнего и нижнего уровней, 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 [16, 17], F – постоянная амплитуда.

В стационарном пределе и при $F = 0$ с учетом выражений для поля находим из уравнений (1), (2):

$$\rho_j^{\text{st}} = \frac{(\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{E}) \eta_j^{\text{st}}}{\hbar(\omega_j - \omega - i\gamma_2)}, \quad (3)$$

$$\eta_j^{\text{st}} = \frac{2i}{\hbar\gamma_1} [(\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{E})^* \rho_j^{\text{st}} - \text{c.c.}] + P, \quad (4)$$

$$(\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{E}) = U_j + \sum_{n \neq j} \widehat{\mathbf{d}_j \mathbf{d}_n} \rho_n - \alpha(\omega) \widehat{\mathbf{d}_j \mathbf{m}} q, \quad (5)$$

$$U_j = \mathbf{d}_j \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_j) - \alpha(\omega) \widehat{\mathbf{d}_j \mathbf{m}} (\mathbf{m} \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_j)), \quad (6)$$

где $\mathbf{m} = \mathbf{M}/|\mathbf{M}|$, \mathbf{M} – эффективный дипольный момент НЧ, $\widehat{\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2} = \overleftrightarrow{\mathbf{D}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{D}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ – диадная функция Грина (см. подробнее в дополнительных материалах). Точка между векторами означает скалярное произведение. $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_j)$ – внешнее поле в точке \mathbf{r}_j , $P = \gamma_1 \eta_m(0)$, $\forall m$; $q = \sum \widehat{\mathbf{m} \mathbf{d}_n} \rho_n$. Здесь и ниже суммирование проводится по молекулам красителя в оболочке одного спазера. $\alpha(\omega)$ – поляризация сферической наночастицы:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi R_{\text{Au}}^3}{3} \frac{\epsilon_p - \epsilon_h}{\epsilon_p + 2\epsilon_h}. \quad (7)$$

Второй член в правой части (5) описывает энергию взаимодействия индуцированных поляризаций переходов молекул красителя между собой. При численном моделировании учитывали взаимодействие одной молекулы с двумя ближайшими соседями.

Условие порога генерации для молекул красителя имеет вид

$$q[1 + P\alpha\beta] = 0, \quad (8)$$

где $\mathbf{m} = \mathbf{M}/|\mathbf{M}|$, $\beta = \sum_j \widehat{\mathbf{d}_j \mathbf{m} \mathbf{d}_j} / [\hbar(\omega_j - \omega - i\gamma_2)]$ – эффективная поляризация молекул красителя в спазере,

$$q = \sum_j \frac{\widehat{\mathbf{d}_j \mathbf{m}} \widetilde{U}_j P \hbar \gamma_1 (\omega_j - \omega + i\gamma_2)}{\hbar^2 \gamma_1 [(\omega_j - \omega)^2 + \gamma_2^2] + 4\gamma_2 |\widetilde{U}_j|^2}, \quad (9)$$

где $\widetilde{U}_j = U_j - \alpha(\omega) \widehat{\mathbf{d}_j \mathbf{m}} q$.

Для большого числа спазеров применим квазиклассический подход. Тогда на большом, по сравнению с размерами наносистемы расстоянии, получаем выражение для спектра люминесценции системы (см. в дополнительных материалах):

$$S(\omega) = I_0 N_s |N_d \rho_d(\omega) - \mu \alpha(\omega) q(\omega)|^2, \quad (10)$$

где $I_0 = |d_d|^2 \omega_d^4 / (c^4 |\mathbf{r}|^2)$, $\mu = |\mathbf{M}|/|d_d|$, $\rho_d = \langle \rho_j \rangle$ и d_d – среднее значение элемента матрицы и дипольного момента активного перехода красителя, N_s и N_d – число спазеров и атомов красителя в одном спазере, соответственно.

При численном моделировании использовали параметры среды, полученные из анализа приведенных выше экспериментальных данных (см. в дополнительных материалах).

Уменьшение ширины линии флуоресценции $\Delta\omega$ с ростом P является одной из характеристик лазерной среды с обратной связью, так как P прямо пропорциональна плотности мощности падающего излучения, вызывающего заселенность верхнего уровня [18]. Более сильное уменьшение ширины линии генерации спазеров при T_N по сравнению с нормальной температурой может быть обусловлено разными причинами. Например, изменением параметров компонент среды. Температурные зависимости коэффициентов релаксации и смещений частот флуоресценции были найдены из экспериментальных данных, полученных отдельно для водно-спиртового раствора молекул красителя и металлических наносфер золота. Было также проведено сравнение с известной из литературы зависимостью физических параметров от температуры. Ряд формул, описывающих такие зависимости, приведен в [19–21] (подробнее см. в дополнительных материалах). Подстановка полученных коэффициентов в выражение для $\Delta\omega$ дают уменьшение ширины линии генерации спазера при охлаждении от T_R до T_N менее чем на 8% (рис. 5). Еще меньшее значение этого параметра ($\sim 3\%$) дает подстановка значений параметров, полученных из приведенных в дополнительных материалах формул.

Сжатие ширины спектра с увеличением P описывается нелинейным режимом генерации и определяется коэффициентом $\langle \text{Im} \kappa \eta_m \rangle_m \approx \text{Im} \kappa(\eta)$, где $\langle \eta \rangle$ – среднее значение разности заселенностей уровней активного перехода молекул красителя. Усреднение проводится по расположениям молекул красителя в спазере. На рис. 6 показана найденная в линей-

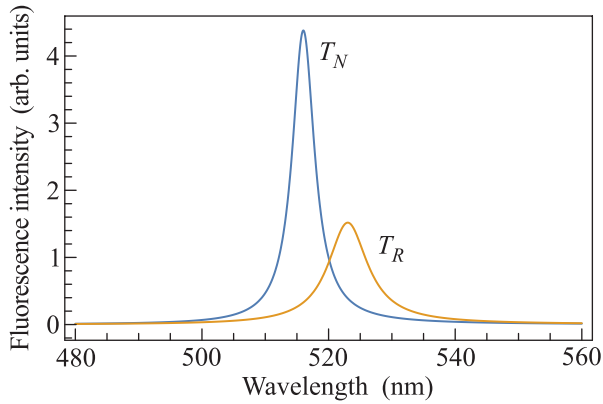


Рис. 5. (Цветной онлайн) Спектр генерации спазера для параметров сред, взятых из полученных экспериментальных данных для двух значений температуры. Единицы произвольны. Для T_N ширина линии уменьшена в 2.43 раза

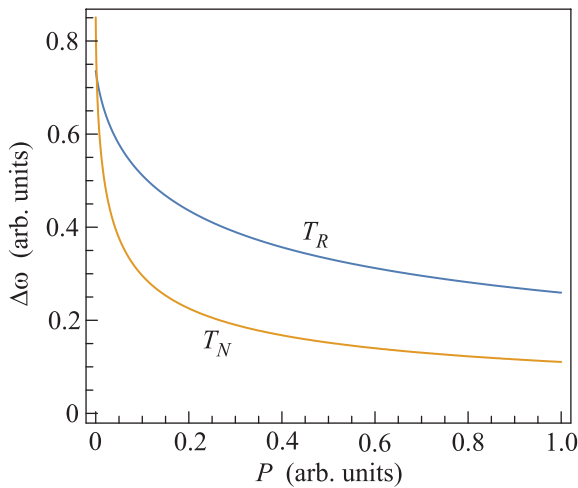


Рис. 6. (Цветной онлайн) Зависимость ширины линии генерации $\Delta\omega = \gamma_2 - \langle \text{Im}(\kappa)\eta_m \rangle_m$ от накачки в произвольных единицах. Верхняя линия отвечает T_R , нижняя T_N

ном приближении зависимость ширины спектра $\Delta\omega$ от накачки для температур T_R и T_N . Учитывалось изменение параметров сред, составляющих спазер с температурой. Подстановка этих значений в выражения для зависимости $\Delta\omega(P)$ с учетом изменения параметров компонент сред, но без учета роста фазовой синхронизации, не дает совпадения с экспериментальной зависимостью формы спектров генерации наносистемы, показанной на рис. 6. Для совпадения с экспериментом при T_N потребовалось феноменологически увеличить $\max(\text{Im} \kappa \langle \eta \rangle)$ в ~ 10 раз, т.е. такое изменение ширины линии носит нелинейный характер и не может быть описано в рамках модели линейных осцилляторов [6, 7].

Одним из важных условий эффективной генерации света спазером в условиях локального взаимодействия является фазовая синхронизация поляризаций молекул красителя. Моделирование проведено для произвольных начальных значений фаз ϕ_m , $m = 1, 2, 3, \dots$, поляризаций $\mathbf{P}_m(0) = |\mathbf{d}_m \rho_m(0)| e^{i\phi_m}$, $\rho_m(0) \sim 10^{-5}$. Обнаружено, что обратная связь, обусловленная вкладом индуцированной поляризации металлического ядра в локальное поле, приводит к фазовой синхронизации. Численный анализ системы уравнений Блоха (1), (2), выполненный для $N_d = 10, 20$ молекул красителя, показал, что золотая наносфера играет роль нелинейного зеркала, которое, отражая совокупность локальных полей всех дипольных переходов молекул красителя, вызывает обратную связь. Такая обратная связь приводит к самосинхронизации фаз диполей молекул красителя. Обнаружено, что при полной синхронизации отношение $|\sum_n d_n \rho_n|^2 / |\sum_n |d_n \rho_n|^2$ в области генерации растет пропорционально квадрату числа молекул. В рассмотренной выше модели это означает, что фазы $\rho_n(t)$ одинаковы.

4. Наблюдаемая в эксперименте зависимость может быть описана в рамках модели, представленной выше при учете нелинейной фазовой синхронизации, описываемой выражением $NFS = \alpha(\omega) \mathbf{d}_m \mathbf{m} q \eta_m$, в уравнении (1). Физическая причина роста интенсивности излучения и сжатия ширины спектра при охлаждении напрямую связана с ростом эффективного числа атомов красителя с синхронизированными фазами при уменьшении температуры.

Влияние NFS проявляется в самосинхронизации дипольных переходов молекул красителя и квантового плазмонного перехода и сопровождается ростом суммарной поляризации молекул красителя и индуцированной поляризации наночастиц. Золотая наночастица в этом случае выполняет роль нелинейного зеркала, отражающего суммарный дипольный момент молекул.

Температурные флуктуации в среде, в которой находятся молекулы красителя, моделируются стохастической силой $FG(t)$. Численный анализ системы (1), (2) показал, что для $E_0 = 0$ синхронизация фаз молекулярных переходов, обусловленная членом NFS , может быть частично разрушена уже для малых $F \sim 10^{-3}$. Сравнение экспериментально наблюдаемых спектров люминесценции композитной среды и анализ модели показал, что в системе происходит квази-синхронизация состояний активных переходов молекул. При низких температурах большой вклад дают состояния ферромагнитного типа. С рос-

том F , т.е. с ростом температуры, происходит разбиение ферромагнитного состояния системы на подгруппы, включающие как квази-ферромагнитные так и квази-антиферромагнитные состояния (см. подробнее в дополнительных материалах). Соответственно происходит увеличение ширины спектра люминесценции системы. Температурная десинхронизация приводит к уменьшению $\max |q|$ и к уменьшению индуцированного дипольного момента металлического ядра.

При понижении температуры усиливается синхронизация поляризаций, что проявляется в наблюдаемых в эксперименте понижении порога генерации и смещении линии генерации спазера в синюю область на ≈ 11 нм. Указанные эффекты объясняются ростом $|\kappa q|$ и $\text{Im} \kappa q$ соответственно. На рис. 7 показана зависимость амплитуды поля $|\mathbf{E}(\omega_s)|$ от на-

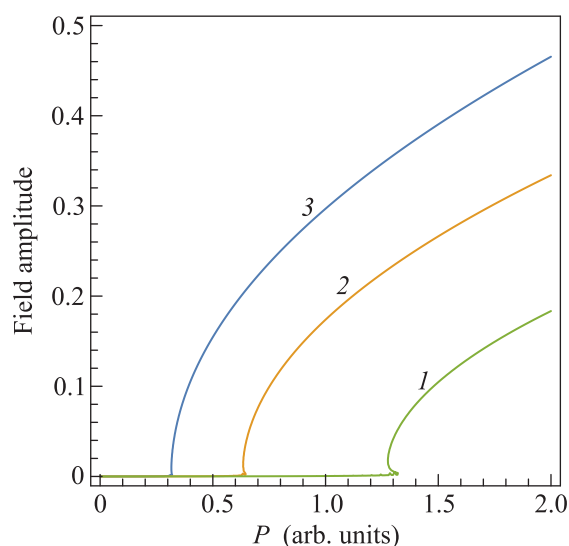


Рис. 7. (Цветной онлайн) Зависимость амплитуды поля генерации спазера от P . Единицы произвольны. Линии 1, 2, 3 соответствуют значениям $\kappa = 0.2, 0.4, 0.8$

качки P на частоте генерации для разных значений $\kappa = \alpha\beta$. Угол наклона θ_P кривой для малых значений $P \ll 1$ зависит от значения среднего начального E_0 внешнего поля, действующего на отдельный спазер. Показаны результаты численного счета для $d_j E_0 = 10^{-12}$ эВ. В работе экспериментально и теоретически показано, что с уменьшением температуры растет степень синхронизации фотонных и плазмонных переходов, сопровождающаяся смещением линии генерации, уменьшением ширины спектра, уменьшением порога генерации и ростом интенсивности излучения. Рассмотренное явление имеет признаки плазмон-поляритонного сверхиз-

лучения, обусловленного нелинейной самосинхронизацией.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант # 15-03-03833) и (А.К. и А.П.) комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН (проект П.2П/П. 10-5).

1. S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer (2007).
2. В. В. Климов, *Наноплазмоника*, Физматлит, М. (2010).
3. А. П. Виноградов, Е. С. Андрианов, А. А. Пухов, А. В. Дорофеев, А. А. Лисянский, УФН **182**, 1122 (2012).
4. Е. С. Андрианов, А. П. Виноградов, А. В. Дорофеев, А. А. Зябловский, А. А. Лисянский, А. А. Пухов, *Квантовая наноплазмоника*, ИД "Интеллект" (2015).
5. R. Bonifacio and H. Morawitz, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1559 (1976).
6. V. N. Pustovit and T. V. Shahbazyan, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 077401 (2009).
7. D. Martin-Cano, L. Martin-Moreno, F. J. Garcia-Vidal, and E. Moreno, *Nano Lett.* **10** 3129 (2010).
8. R. H. Dicke, *Phys. Rev.* **93**, 99 (1954).
9. E. Dulkeith, M. Ringler, T. A. Klar, J. Feldmann, J. A. Muñoz, and W. J. Parak, *Nano Lett.* **5**, 585 (2005).
10. M. Haridas and J. K. Basu, *Nanotech.* **21**, 415202 (2010).
11. M. Haridas, J. K. Basu, A. K. Tiwari, and M. Venkatapathi, *J. Appl. Phys.* **114**, 064305 (2013).
12. M. Praveena, A. Mukherjee, M. Venkatapathi, and J. K. Basu, *Phys. Rev. B* **92**, 235403 (2015).
13. D. J. Bergman and M. I. Stockman, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 027401 (2003).
14. 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).
15. A. V. Sorokin, A. A. Zabolotskii, N. V. Pereverzev, I. I. Bepalova, S. L. Yefimova, Yu. V. Malyukin, and A. I. Plekhanov, *J. Phys. Chem. C* **119**, 2743 (2015).
16. К. В. Гардинер, *Стохастические методы в естественных науках*, Мир, М. (1986).
17. Е. С. Андрианов, А. А. Пухов, А. П. Виноградов, А. В. Дорофеев, А. А. Лисянский, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 522 (2013).
18. O. Svelto, *Principles of Lasers*, 4th ed. Springer (1998).
19. W. E. Lawrence, *Phys. Rev. B* **13**, 5316 (1976).
20. T. Holstein, *Ann. Phys.* **29**, 410 (1964).
21. J.-S.G. Bouillard, W. Dickson, D.P. Ó Connor, G. A. Wurtz, and A. V. Zayats, *Nano Lett.* **12**, 1561 (2012).