

МУШИН Федор Юрьевич

**Оптические и нелинейно-оптические свойства наноструктур
с плазмонными компонентами и квантовыми излучателями**

1.3.6. Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре радиофизики и электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет».

Научный руководитель:

Чмерева Татьяна Михайловна, доктор физико-математических наук, доцент.

Официальные оппоненты:

Вартанян Тигран Арменакович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, профессор Международного научно-образовательного центра физики наноструктур федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»;

Моисеев Сергей Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник Ульяновского филиала федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук.

Ведущая организация:

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», г. Долгопрудный.

Защита диссертации состоится 15 мая 2026 г., в 10:00, на заседании диссертационного совета 24.2.379.01, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», по адресу: 443086, г. Самара, Московское шоссе, д. 34.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»: https://ssau.ru/storage/pages/6901/file_69944198c8d0b6.89574469.pdf

Автореферат разослан «_____» _____ 2026 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.2.379.01

к.ф.-м.н., доцент

А.М. Телегин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований

В современных исследованиях в области оптики большое внимание уделяется структурам, содержащим плазмонные и экситонные компоненты: металлические нанобъекты различной геометрии, квантовые точки и молекулы органических красителей. Интерес к таким структурам в первую очередь обусловлен перспективой создания на их основе сверхминиатюрных оптоэлектронных устройств, которые будут востребованы в нанoeлектронике, нанооптике, биофизике, медицине и других отраслях науки и техники. Несмотря на то, что плазмоника является устоявшейся областью науки, теоретические основы которой были заложены еще в начале XX века, в настоящее время продолжается ее интенсивное развитие, поскольку корректное теоретическое описание фотофизических явлений, происходящих в наноразмерных системах с плазмонными составляющими и квантовыми излучателями, все еще представляет собой актуальную научную проблему (Андрианов Е.С. с соавторами, 2015).

Благодаря колебаниям электронов проводимости в металле вблизи плазмонных наночастиц образуется усиленное по сравнению с полем падающего оптического излучения электрическое поле. В ближнем поле увеличивается поглощение света молекулами и квантовыми точками, сокращается время жизни их возбужденных состояний, усиливается или ослабляется люминесценция, изменяется скорость безызлучательного переноса энергии в донорно-акцепторной паре (Климов В.В., 2010, Guzatov D.V. с соавторами, 2012, Izmodenova S.V. с соавторами, 2014, Temirbayeva D. с соавторами, 2022, Ibrayev N. с соавторами, 2024). Большинство теоретических и экспериментальных работ посвящено влиянию плазмонных наночастиц на оптическое поглощение и флуоресценцию органических молекул. Фосфоресценция молекул красителя в присутствии наночастиц менее изучена несмотря на то, что усиление фосфоресценции важно для повышения чувствительности люминесцентного анализа.

Наиболее ярко взаимодействие квантовых излучателей с плазмонными наночастицами проявляется в резонансных условиях, когда частота перехода в квантовом излучателе близка к частоте плазмонного резонанса, которая зависит от размера, формы и структуры наночастицы. В этом случае возможно возникновение режима сильной плазмон-экситонной связи, который может быть использован для приготовления запутанных состояний с целью передачи квантовой информации, а также для управления скоростью и выходом химических реакций (Сао Е. с соавторами, 2018). Необходимую частоту плазмонного резонанса можно получить в двухслойных наночастицах (с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой или, наоборот, с металлическим ядром и диэлектрической оболочкой) путем варьирования в процессе синтеза размеров ядра частицы или ее оболочки. Теоретическое исследование плазмон-экситонного взаимодействия в системе «квантовый излучатель - слоистая наночастица» остается актуальной задачей для оптимизации работы устройств, конструкция которых основана на двухслойных наночастицах: спазеров и биосенсоров (Балыкин В.И., 2018).

При взаимодействии лазерного излучения с металлическими поверхностями и

нанообъектами возникает генерация оптических гармоник. Это важный с прикладной точки зрения эффект, лежащий в основе метода исследования микроструктур и границ раздела сред. В последнее время появились теоретические и экспериментальные работы, посвященные нелинейному оптическому отклику плазмонных наночастиц (Bachelier G. с соавторами, 2010). Однако особенности генерации второй гармоники двухслойными наночастицами изучены недостаточно.

С развитием наноэлектроники и нанопотоники одномерные плазмонные наноструктуры стали привлекать все большее внимание исследователей, поскольку такие структуры легко комбинировать с другими оптическими и электрическими компонентами оптоэлектронных устройств (Kim К.Н. с соавторами, 2017). Плазмонные наноструктуры с цилиндрической симметрией могут служить волноводами, оптическими антеннами, резонаторами плазмонных нанолазеров и спазеров (Сао Е. с соавторами, 2018). В большинстве теоретических моделей спазера рассматривается двухуровневая активная среда и сферическая наночастица-резонатор. Разработка моделей спазера с другими конфигурациями резонатора и выход за рамки двухуровневого описания активной среды (Purohit А. с соавторами, 2024) является одной из основных задач квантовой наноплазмоники.

В данной диссертационной работе исследовались фотофизические процессы в квантовых излучателях в присутствии металлических наночастиц: излучательная и безызлучательная релаксация возбужденных квантовых точек, безызлучательный перенос энергии в донорно-акцепторной паре, флуоресценция и фосфоресценция молекул органических красителей. Изучена генерация одномерных осесимметричных поверхностных плазмонов в спазере на основе слоистого цилиндра и генерация второй оптической гармоники монослоем наночастиц. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования соответствуют современным задачам наноплазмоники.

Цель работы

Выявить особенности и установить закономерности оптических и нелинейно-оптических процессов, таких как флуоресценция, фосфоресценция, вынужденное излучение, межмолекулярный безызлучательный перенос энергии, генерация одномерных осесимметричных плазмон-поляритонов и генерация второй оптической гармоники, протекающих в структурах с плазмонными компонентами и квантовыми излучателями.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Теоретически исследовать плазмон – экситонное взаимодействие в двухкомпонентной системе, состоящей из наночастицы с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой и квантовой точки. Установить зависимость скорости спонтанного излучения системы и безызлучательного переноса энергии от квантовой точки к наночастице от геометрических и электродинамических параметров системы. Описать кинетику обмена энергией между квантовой точкой и наночастицей. В трехкомпонентной структуре, состоящей из слоистой наночастицы и донорно-акцепторной пары молекул, определить условия для наиболее эффективного переноса энергии между молекулами.

2. Экспериментально исследовать влияние серебряных и золотых наночастиц на флуоресценцию и фосфоресценцию молекул эритрозина в полимерной матрице и

на вынужденное излучение молекул родамина 6G в водном растворе. Разработать математические модели данных оптических процессов, учитывающие изменение скоростей, излучательных и безызлучательных электронных переходов в молекуле красителя вблизи наночастицы. Сравнить результаты расчетов, по разработанным моделям, с экспериментальными данными.

3. Разработать теоретическую модель, позволяющую рассчитать интенсивность второй гармоники, возникающей при отражении света от границы раздела двух прозрачных диэлектриков, вблизи которой расположен неупорядоченный монослой сферических наночастиц с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой. Изучить влияние параметров модели на спектральное положение и величину максимумов интенсивности второй гармоники.

4. Провести теоретическое исследование генерации одномерных осесимметричных поверхностных плазмон-поляритонов спазером на основе цилиндрической нанопроволоки с диэлектрическим сердечником и плазмонной оболочкой, активная среда которого содержит трехуровневые квантовые излучатели. Определить условия генерации плазмонов, с большей или с меньшей частотой и с обеими частотами одновременно.

Научная новизна работы

1. Теоретически исследовано плазмон-экситонное взаимодействие в объединенной системе, состоящей из квантовой точки и наночастицы с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой. Выявлены условия, при которых плазмон-экситонное взаимодействие является слабым (~ 10 мэВ) и промежуточным (~ 100 мэВ).

2. Экспериментально установлено, что наличие плазмонных наночастиц в окрашенной эритрозином пленке поливинилового спирта приводит к увеличению поглощения света молекулами и сокращению времени жизни флуоресценции. Обнаружено, что по мере роста концентрации наночастиц сначала наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, которое после достижения максимума сменяется уменьшением. Разработана теоретическая модель для расчета интенсивности флуоресценции и фосфоресценции молекулы красителя в присутствии плазмонной наночастицы. Получено качественное согласие результатов расчетов с экспериментальными данными.

3. Предложена математическая модель, позволяющая рассчитать интенсивность второй гармоники при отражении света от монослоя сферических двухслойных наночастиц, расположенного вблизи границы раздела двух оптически прозрачных сред. Выявлена зависимость спектрального положения максимумов интенсивности второй гармоники от геометрических и электродинамических параметров системы.

4. Рассмотрена возможность генерации одномерных осесимметричных поверхностных плазмон-поляритонов в нанопроволоке круглого сечения с диэлектрическим сердечником и серебряной оболочкой. Впервые предложена теоретическая модель спазера на основе слоистой нанопроволоки с трехуровневой активной средой.

Практическая значимость работы

1. Результаты расчетов скорости безызлучательного переноса энергии от кван-

товой точки к оболочечной плазмонной наночастице и скорости спонтанного излучения квантовой точки вблизи наночастицы, а также временного поведения населенностей плазмонного и экситонного состояний могут быть использованы при анализе работы фотоэлектронных устройств, содержащих квантовые точки и плазмонные наночастицы. При разработке оптоэлектронных устройств, принцип работы которых базируется на плазмон-ускоренном переносе энергии между компонентами функциональной наносистемы могут оказаться полезными результаты исследования безызлучательного переноса энергии в донорно-акцепторной паре молекул, расположенных вблизи оболочечной наночастицы.

2. Результаты проведенного в работе исследования влияния плазмонных наночастиц на люминесценцию и вынужденное излучение органических молекул важны с прикладной точки зрения, поскольку усиление излучательных и минимизация безызлучательных процессов является одним из основных условий создания оптических наноприборов. Кроме того, усиление флуоресценции молекул вблизи плазмонных наночастиц является одним из способов повышения чувствительности люминесцентного анализа.

3. Результаты теоретического исследования генерации излучения удвоенной частоты монослоем плазмонных наночастиц, расположенным на плоской границе двух оптически прозрачных сред, могут быть востребованы при разработке новых источников электромагнитного излучения, включающих в свою структуру ансамбли двухслойных плазмонных наночастиц.

4. Результаты расчетов динамики спазера с трехуровневой усиливающей средой, генерирующего низкочастотные осесимметричные плазмон-поляритоны в полем серебряном цилиндре нанометрового радиуса могут быть полезными при разработке спазеров на основе цилиндрических нанопроволок.

Методология и методы исследования

В значительной степени методология исследований включала в себя разработку и численную реализацию теоретических моделей изучаемых оптических процессов. При построении моделей использовались квантовомеханическая теория возмущений, формализмы матрицы плотности и вторичного квантования. При изучении оптического отклика органических молекул в присутствии плазмонных наночастиц методология исследования носила комплексный характер, объединяя теоретические и экспериментальные исследования. В экспериментах использовались люминесцентная спектроскопия, абсорбционная спектроскопия и время-разрешенная флуориметрия.

Положения, выносимые на защиту

1. Скорости радиационных и безызлучательных переходов в квантовых точках, расположенных вблизи плазмонной слоистой наночастицы, зависят от радиуса диэлектрического ядра частицы. При радиальной ориентации дипольного момента электронного перехода в квантовой точке, находящейся в режиме слабого конфайнмента, оптимальных значениях ее радиуса и расстояния от поверхности слоистой наночастицы реализуется промежуточное (~ 100 мэВ) плазмон-экситонное взаимодействие. Это приводит к затухающим колебаниям в кинетике обмена энергией электронного возбуждения между квантовой точкой и наночастицей.

2. Механизм влияния плазмонных наночастиц на флуоресценцию (переход

$T_1 \rightarrow S_0$) молекул красителя такой же, как на флуоресценцию (переход $S_1 \rightarrow S_0$), поскольку к триплетному состоянию T_1 молекулы из-за спин-орбитального взаимодействия подмешивается синглетное состояние S_1 . В диапазоне расстояний 4–8 нм между молекулой и поверхностью серебряной наночастицы, где скорость спонтанного излучения молекулы и скорость безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от молекулы к наночастице являются величинами одного порядка, наблюдается наибольшее усиление люминесценции.

3. Монослой плазмонных сферических наночастиц со структурой «ядро-оболочка», расположенный вблизи границы раздела двух оптически прозрачных сред, является источником отраженной волны удвоенной частоты. Спектральные положения и величины максимумов интенсивности отраженной второй гармоники зависят от размера диэлектрического ядра частицы и электродинамических характеристик ядра частицы, ее оболочки и окружающей среды.

4. Спазер на основе слоистой нанопроволоки круглого сечения с трехуровневой усиливающей средой генерирует одномерные осесимметричные поверхностные плазмон-поляритоны с двумя различными частотами, равными частотам переходов между возбужденными и основным состояниями в трехуровневой системе. Основными параметрами трехуровневой системы и нанопроволоки, влияющими на характеристики спазера, являются скорость перехода между возбужденными состояниями трехуровневой системы и радиус диэлектрического сердечника нанопроволоки.

Апробация работы и публикации

Результаты работы докладывались на X (2021), XI (2022), XII (2023), XIII (2024) Международной конференции по фотонике и информационной оптике, НИЯУ МИФИ, г. Москва; Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Теория и практика инновационных исследований в области естественных наук», ОГУ, г. Оренбург, (2022); Всероссийской научно-методической конференции (с международным участием) «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры», ОГУ, г. Оренбург (2022, 2023, 2024, 2025); Международной научной конференции «Химическая физика молекул и полифункциональных материалов», ОГУ, г. Оренбург, (2020, 2022, 2024); Всероссийской научной конференции с международным участием «Невская фотоника-2023», Университет ИТМО, Санкт-Петербург, (2023); XXVIII (2021), XXIX (2022), XXX (2023), XXXI (2024), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», МГУ, г. Москва.

По теме диссертационного исследования опубликовано 26 работ, из них 8 статей в журналах, входящих в Перечень ВАК и индексируемых в базе данных Scopus.

Участие в научных проектах

Грант Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2024-550

Достоверность результатов

Достоверность результатов проведенных экспериментальных исследований обеспечивается использованием стандартных апробированных методик, компьютерной обработкой полученных данных, воспроизводимостью результатов измерений. Теоретические результаты получены с использованием проверенных методов и согласуются с результатами других авторов.

Личный вклад

Оригинальные результаты, представленные в работе, получены либо автором лично, либо при его непосредственном участии. Разработка математических моделей проводилась совместно с научным руководителем. Автор самостоятельно выполнял все численные расчеты в рамках разработанных математических моделей и анализировал поведение моделей в зависимости от параметров. Он также лично проводил экспериментальные исследования по влиянию плазмонных наночастиц на оптический отклик молекул красителя. Автор принимал активное участие в обсуждении и интерпретации полученных результатов.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает введение, пять глав, заключение, список литературы. Общий объем составляет 155 страниц, включая 75 рисунков, 4 таблицы и список литературы из 150 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследований, показывается новизна работы и ее практическая значимость, ставятся цель и задачи исследования и формулируются положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена современным представлениям о фотофизических процессах в наноструктурах, содержащих квантовые излучатели и плазмонные компоненты. Сделан подробный обзор экспериментальных и теоретических работ, в которых исследуются указанные процессы. К ним относятся безызлучательный перенос энергии от квантового излучателя к плазмонному нанообъекту, флуоресценция и фосфоресценция органических молекул в присутствии плазмонных наночастиц, межмолекулярный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения вблизи нанообъектов, генерация второй гармоники при отражении света от плазмонной наночастицы, генерация плазмонов в спазерах с различной конфигурацией резонатора. На основе проведенного анализа литературных данных определен ряд нерешенных задач по теме диссертационной работы.

Во второй главе рассмотрены процессы с участием возбужденных молекул или квантовых точек (КТ), расположенных вблизи сферической наночастицы (НЧ) с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой. В оболочечной НЧ возникают два типа локализованных плазмонов, характеризуемых квантовым числом L : низко- и высокочастотные, с частотами ω_{L-} и ω_{L+} , соответственно. На рисунке 1 изображены зависимости от радиуса R_1 диэлектрического ядра НЧ частот ω_{L-} (сплошные кривые) и ω_{L+} (пунктирные кривые). Горизонтальными прямыми показаны частоты электронных переходов в КТ: ω_{vc} – частота перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону, ω_{ex} – частота перехода КТ из экситонного состояния в основное.

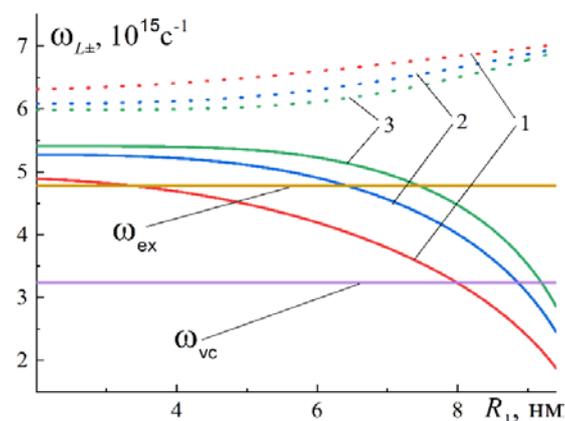


Рисунок 1 - Зависимости частот локализованных плазмонов от радиуса ядра НЧ с серебряной оболочкой с внешним радиусом $R_2 = 10$ нм при разных значениях $L = 1(1), 2(2), 3(3)$

Характеристики КТ соответствовали CdSe (сильный конфайнмент) и CuCl (слабый конфайнмент). Как видно из рис. 1, при некоторых значениях R_1 частоты ω_{vc} и ω_{ex} совпадают с частотами ω_{L-} локализованных плазмонов. Поэтому эти плазмоны дают основной вклад в поглощение света квантовой точкой, спонтанное излучение и безызлучательный перенос энергии от КТ на НЧ.

Скорость $U_{vc(ex)}$ безызлучательного переноса энергии от возбужденной КТ к НЧ определяется золотым правилом Ферми, в которое для КТ в режиме сильного (vc) конфайнмента подставляется матричный элемент оператора взаимодействия электрона КТ с электрическим полем локализованного плазмона, имеющий вид

$$V_{fi}^{vc}(LM) = -\beta \int_{V_{QD}} \psi_{1s}^v(\mathbf{r}) e_{\mathbf{r}_{vc}} \cdot \mathbf{E}_{LM}^*(\mathbf{r}') \psi_{1s}^c(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

где $e_{\mathbf{r}_{vc}}$ – дипольный матричный элемент перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону; ψ_{1s}^c – огибающая волновая функция $1s$ -состояния электрона в КТ; β – множитель, учитывающий отличие диэлектрической проницаемости КТ от проницаемости окружающей среды, \mathbf{r} – радиус-вектор, задающий положение электрона в системе координат с началом в центре КТ, \mathbf{r}' – в системе координат с началом в центре НЧ. Напряженность электрического поля локализованного плазмона определяется выражением $\mathbf{E}_{LM}(\mathbf{r}') = -\sqrt{4\pi\hbar\omega_{L-}(2L+1)(L+1)/F_L G_L} \mathbf{Y}_{LM}^{L+1}(\Omega')/r'^{L+2}$, где $\mathbf{Y}_{LM}^{L+1}(\Omega')$ – шаровой вектор, коэффициенты F_L и G_L возникают при проведении процедуры вторичного квантования плазмонного поля.

Для КТ в режиме слабого (ex) конфайнмента матричный элемент оператора плазмон-экситонного взаимодействия записывается в виде

$$V_{fi}^{ex}(LM) = -\beta \Phi_{1s}(0) \int_{V_{QD}} \psi_{1s}(\mathbf{r}) e_{\mathbf{r}_{vc}} \cdot \mathbf{E}_{LM}^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r},$$

где $\Phi_{1s}(0)$ – водородоподобная функция относительного движения электрона и дырки; $\psi_{1s}(\mathbf{r})$ – огибающая функция движения экситона, как целого.

На рисунке 2 представлены зависимости скоростей $U_{vc(ex)}$ от радиуса ядра НЧ R_1 и расстояния между центрами НЧ и КТ $d = 25$ нм. Дипольный момент перехода $e_{\mathbf{r}_{vc}}$ направлен вдоль оси z , соединяющей центры КТ и НЧ. Положения пиков на рисунке 2 соответствуют точкам пересечения частот $\omega_{vc(ex)}$ с частотами локализованных плазмонов разной мультипольности, как видно из рис. 1. С ростом диэлектрической постоянной ϵ_1 ядра НЧ скорость переноса энергии уменьшается незначительно, а ее максимальное значение сдвигается в сторону меньших R_1 .

Чтобы продемонстрировать влияние НЧ на скорость поглощения или спонтанного излучения КТ, достаточно рассмотреть фактор $f = |\mathbf{p}_{fi}|^2 / |\mathbf{p}_{fi}^{QD}|^2$ где \mathbf{p}_{fi}^{QD} – матричный элемент перехода КТ из возбужденного состояния в основное. В рамках подхода, в котором используется квантовомеханическая теория возмущений при наличии двух близких уровней энергии, матричный элемент дипольного момента перехода объединенной системы «КТ+НЧ» из возбужденного состояния в основное

записывается в виде: $\mathbf{p}_{fi} = C_{1M}\mathbf{p}_{fi}^{QD} + D_{1M}\mathbf{p}_{fi}^{NP}$. В этой формуле \mathbf{p}_{fi}^{NP} – матричный элемент дипольного момента перехода НЧ из состояния с одним локализованным плазмоном в состояние без плазмонов, коэффициенты C_{1M} и D_{1M} определяют вклад двух состояний с близкими энергиями в волновую функцию объединенной системы «КТ+НЧ». В первом состоянии есть возбужденная КТ, и в НЧ нет плазмона, во втором состоянии КТ не возбуждена, а в НЧ есть один дипольный плазмон.

На рисунке 3 изображены зависимости фактора f от радиуса ядра НЧ для КТ в режиме слабого и сильного конфайнмента. Как следует из рисунка 3, скорость спонтанного излучения или поглощения света КТ в присутствии НЧ может возрастать в десятки раз.

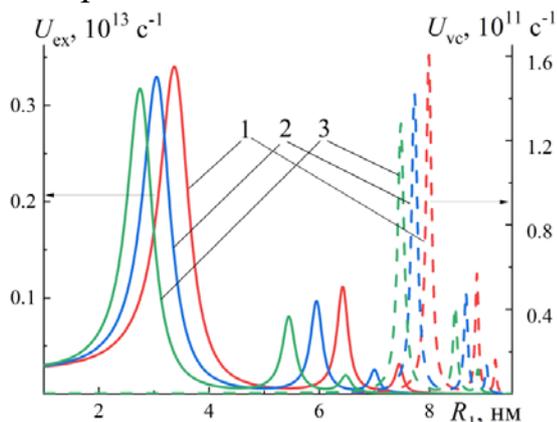


Рисунок 2 - Скорости переноса энергии от возбужденной КТ к НЧ для разных значений $\epsilon_1 = 2(1), 3(2), 4(3)$

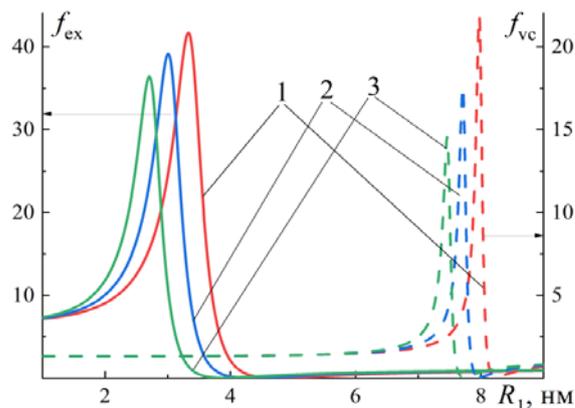


Рисунок 3 - Зависимость фактора f от радиуса ядра НЧ для разных значений ϵ_1 . Обозначение кривых такое же, как на рис. 2

Динамика обмена энергией между КТ и НЧ была исследована в рамках квантовомеханического формализма матрицы плотности. Диагональные элементы матрицы плотности ρ_{11} и ρ_{22} определяют относительную населенность состояния с невозбужденной КТ и одним дипольным плазмоном в НЧ и состояния с возбужденной КТ и отсутствием плазмона в НЧ, соответственно. Недиагональные элементы характеризуют корреляции между состояниями. Система уравнений для элементов матрицы плотности объединенной системы «КТ+НЧ» может быть записана в векторной форме $d\mathbf{\rho}(t)/dt = \mathbf{A} \cdot \mathbf{\rho}(t)$, где $\mathbf{\rho}$ – вектор-столбец с компонентами, равными элементам матрицы плотности; \mathbf{A} – матрица 4×4 , элементы которой содержат матричные элементы оператора плазмон-экситонного взаимодействия и времена жизни плазмона, экситона и время поперечной релаксации (Kucherenko M.G., 2018).

Проведенные расчеты (рисунок 4) показали, что для КТ в режиме слабого

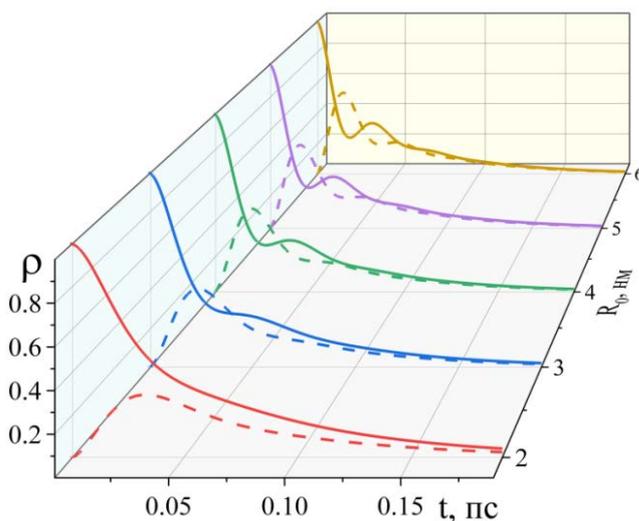


Рисунок 4 - Кинетика населенностей экситонной (сплошные кривые) и плазмонной (штриховые кривые) подсистем для КТ разных радиусов R_0 в режиме слабого конфайнмента. Расстояние между центрами КТ и НЧ составляло 16 нм.

конфайнмента по мере роста радиуса КТ кинетика населенности экситонной подсистемы становится осцилляционно-релаксационной, что говорит о реализации промежуточного (~ 100 мэВ) плазмон-экситонное взаимодействия.

Также в данной главе представлена разработанная квантовомеханическая модель безызлучательного переноса энергии в донорно-акцепторной паре молекул в присутствии наночастицы с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой. Проведенные расчеты показали, что частотная зависимость скорости переноса энергии имеет две группы спектральных полос, связанных с возникновением в слоистой НЧ низко- и высокочастотных плазмонов. Положение и амплитуда спектральных максимумов зависят от радиусов и диэлектрических проницаемостей ядра и оболочки НЧ, а также от расстояний между донором, акцептором и НЧ.

Третья глава посвящена влиянию НЧ золота и серебра на оптические свойства окрашенных эритрозинном пленок поливинилового спирта (ПВС) и генерационные свойства родамина 6G в водных растворах. НЧ получались методом цитратного восстановления Туркевича-Френса. Методом динамического рассеяния света было установлено, что размер большинства синтезированных НЧ составлял 20-30 нм.

Влияние плазмонных НЧ на поглощение, флуоресценцию и фосфоресценцию красителя изучалось на окрашенных эритрозинном пленках поливинилового спирта (ПВС), содержащих НЧ. Выбор эритрозина обусловлен его большим квантовым выходом в триплетное состояние. Пленка ПВС является кислородонепроницаемой, тем самым исключается тушение кислородом триплетных состояний эритрозина. В базовом растворе, используемом для получения пленок, 80% составлял водный раствор ПВС, 5% – раствор эритрозина концентрации 10^{-5} М, 15% – раствор синтезированных НЧ и дистиллированная вода в определенных пропорциях. Образцы готовились методом полива базового раствора на стеклянную подложку с последующим высушиванием при комнатной температуре. В полученных образцах были одинаковыми концентрации полимера и красителя, а концентрация НЧ была различной.

Оптическое поглощение образцов исследовалось на спектрофотометре ультрафиолетового и видимого диапазона Т70. Спектры люминесценции снимались на спектрофлуорометрической установке, источником возбуждения в которой служил лазер YAG :Nd³⁺, работающий на длине волны 532 нм, сигнал люминесценции регистрировался CCD спектрометром ВМ-6002. Кинетика затухания фосфоресценции регистрировалась на спектрохронографической установке, использующей в качестве источника возбуждения импульсный лазер YAG :Nd³⁺, работающий на длине волны 532 нм. Монохроматор МДР-206 вырезал узкий участок спектра в максимуме полосы фосфоресценции образцов. Затем сигнал поступал на ФЭУ-79 и регистрировался осциллографом GDS-840С.

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что поглощение света окрашенными пленками ПВС усиливается при добавлении НЧ в пленку. На рисунке 5 представлены спектры люминесценции окрашенных пленок ПВС. Из рисунка видно, что с ростом концентрации НЧ в пленке сначала интенсивность флуоресценции и фосфоресценции эритрозина увеличивается, а затем уменьшается. Максимальное увеличение интенсивности достигает ~ 1.7 раза.

На рисунке 6 показана кинетика затухания фосфоресценции для образца без НЧ и образцов, демонстрирующих максимальное увеличение интенсивности фос-

флуоресценции. Как следует из рисунка, в присутствии НЧ в пленке время жизни флуоресценции уменьшается с $\tau_{P0} \sim 1080 \pm 50$ мкс (без НЧ) до $\tau_P \sim 990 \pm 50$ мкс (Au) и 950 ± 50 мкс (Ag).

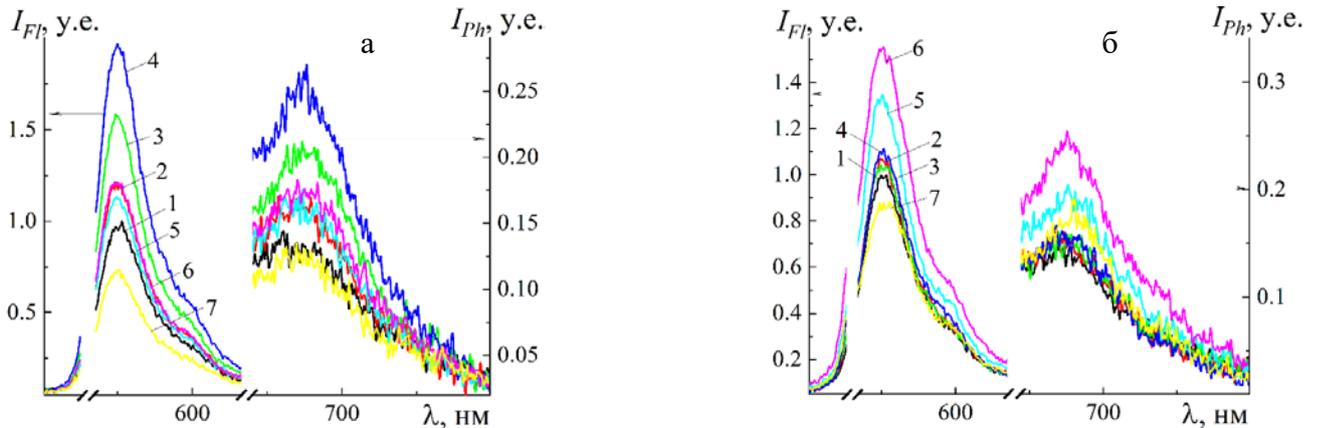


Рисунок 5 - Спектры люминесценции эритрозина в пленке ПВХ при отсутствии (1) и наличии (2-7) наночастиц золота (а) и серебра (б). Объемная доля раствора НЧ в базовом растворе для приготовления образцов 2-7 увеличивалась от 2.5% до 15% с шагом 2.5%

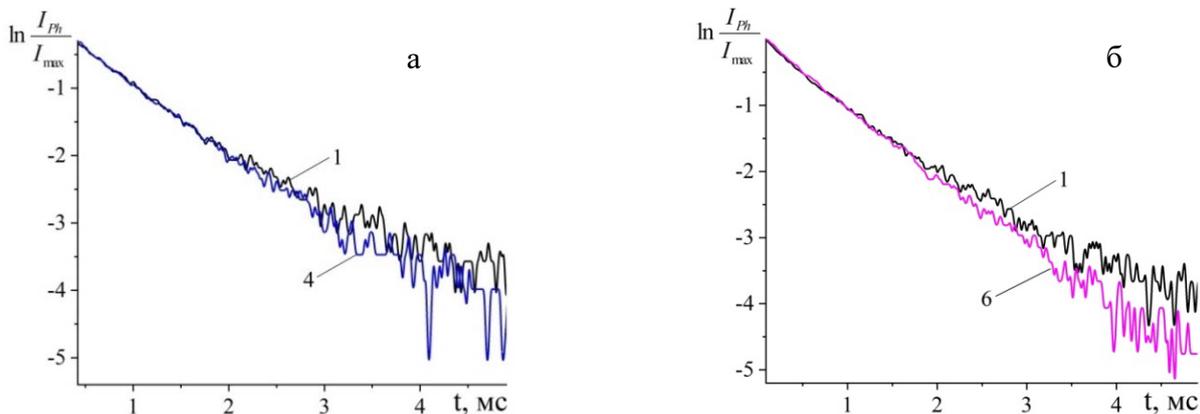


Рисунок 6- Кинетика затухания флуоресценции эритрозина в пленке ПВХ при отсутствии и наличии НЧ золота (а) и серебра (б). Обозначение кривых такое же, как на рис. 5

Расчет интенсивности люминесценции выполнен для трехуровневой молекулы: первый уровень – состояние S_0 , второй – S_1 , третий – T_1 . Интенсивность флуоресценции пропорциональна произведению скорости излучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$ на населенность состояния «2», а в интенсивность фосфоресценции входит произведение скорости излучательного перехода $T_1 \rightarrow S_0$ на населенность состояния «3». Населенности указанных состояний задаются выражениями

$$N_2 = \frac{k_{12}k_{31}}{k_{31}(k_{21} + k_{23}) + k_{12}(k_{23} + k_{31})}, \quad N_3 = \frac{k_{12}k_{23}}{k_{31}(k_{21} + k_{23}) + k_{12}(k_{23} + k_{31})},$$

где $k_{12} = W_{abs}$ – скорость возбуждения, k_{21} и k_{31} – скорости переходов $S_1 \rightarrow S_0$ и $T_1 \rightarrow S_0$, k_{23} – скорость интеркомбинационной конверсии. Скорость k_{21} (k_{31}) складывается из скорости безызлучательного перехода, на которую не влияет присутствие НЧ, скорости W_{sp}^S (W_{sp}^T) спонтанного излучения и скорости W_{NP}^S (W_{NP}^T) безызлучательно-го переноса энергии на НЧ.

Скорость безызлучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$, сопровождающегося рождени-

ем локализованного плазмона в НЧ, определяется формулой

$$W_{NP}^S(r, \theta) = \frac{4\pi^2}{\hbar\omega_p^2} \sum_{lm} \frac{\omega_l^3(l+1)(2l+1)R^{2l+1}}{lr^{2l+4}} \left| \mathbf{d}_{01} \cdot \mathbf{Y}_{lm}^{l+1*}(\theta, \alpha) \right|^2 \delta\left(\omega_l - \frac{E_{S_1}}{\hbar}\right),$$

где E_{S_1} – энергия возбужденного S_1 -состояния молекулы, \mathbf{d}_{01} – дипольный момент перехода $S_1 \rightarrow S_0$, ω_l – частота локализованного плазмона, R – радиус НЧ.

Когда молекула находится вблизи НЧ, излучение и поглощение света производится объединенной системой «молекула+НЧ». Поэтому в формулы, определяющие скорость спонтанного излучения W_{sp}^S и скорость поглощения W_{abs} света, необходимо подставлять дипольный момент перехода объединенной системы из возбужденного состояния в основное. Так же, как и во второй главе, этот дипольный момент рассчитывался в рамках квантовомеханической теории возмущений при наличии двух близких уровней энергии $\mathbf{p}_{fi}^S(\mathbf{r}) = C_m^S(\mathbf{r})\mathbf{p}_{01}^{NP} + D_m^S(\mathbf{r})\mathbf{d}_{01}$, где

$$\mathbf{p}_{01}^{NP} = \varepsilon_d \sqrt{3\hbar\omega_1^3 R^3 / 2\omega_p^2} \mathbf{e}_m, \quad C_m^S(\mathbf{r}) = \frac{V_{fi}^S(1m|\mathbf{r})}{E_m^S(r, \theta) - \hbar\omega_1} D_m^S(\mathbf{r}), \quad D_m^S(\mathbf{r}) = \left(1 + \left| \frac{V_{fi}^S(1m|\mathbf{r})}{E_m^S(\mathbf{r}) - \hbar\omega_1} \right|^2 \right)^{-1/2},$$

$$E_m^S(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (E_{S_1} + \hbar\omega_1 \pm \sqrt{(E_{S_1} - \hbar\omega_1)^2 + 4|V_{fi}^S(1m|\mathbf{r})|^2}), \quad V_{fi}^S(1m|\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{12\pi\hbar\omega_1^3 R^3}{\omega_p^2}} \frac{\mathbf{d}_{01} \cdot \mathbf{Y}_{1m}^{2*}(\Omega)}{r^3}.$$

Формулы для скоростей W_{sp}^T и W_{NP}^T перехода $T_1 \rightarrow S_0$ отличаются от формул для скоростей W_{sp}^S и W_{NP}^S перехода $S_1 \rightarrow S_0$ заменой энергии E_{S_1} на E_{T_1} и наличием множителя $|A_{TS}|^2$, где $A_{TS} = \langle S_1 | H_{SO} | T_1 \rangle / (E_{T_1} - E_{S_1})$. Появление этого множителя обусловлено подмешиванием к триплетному состоянию молекулы синглетного состояния из-за спин-орбитального взаимодействия.

На рисунке 7 приведены дистанционные зависимости отношений интенсивностей флуоресценции и фосфоресценции молекулы вблизи НЧ серебра радиусом 20 нм к интенсивностям в среде без НЧ. Наибольшее усиление люминесценции наблюдается при радиальной ориентации \mathbf{d}_{01} молекулы и расстоянии $\Delta r \approx 4 - 7$ нм от поверхности НЧ (кривая 1). При таких расстояниях скорость спонтанного излучения и скорость безызлучательного переноса энергии от молекулы на НЧ являются величинами одного порядка. Тушение люминесценции имеет место при касательной ориентации дипольного момента (кривая 2). Кривая 3 получена в результате усреднения по угловому местоположению молекулы. Таким образом, наибольшее усиление люминесценции наблюдается при определенных расстояниях между молекулами и поверхностью НЧ. В эксперименте оптимальные расстояния, достигались варьированием концентрации НЧ в пленке ПВС.

Также в данной главе представлены экспериментальные и теоретические результаты влияния плазмонных НЧ на порог генерации вынужденного излучения водных растворов родамина 6G. При добавлении в раствор НЧ золота и серебра порог генерации сначала снижается, а затем растет. Такое поведение порога объясня-

ется в рамках предложенной теоретической модели, основанной на балансных уравнениях, используемых для описания трехуровневого лазера. Модель учитывает влияние НЧ на скорости излучательных и безызлучательных переходов в молекуле. В диапазоне расстояний, на которых скорость спонтанного излучения сравнима со скоростью безызлучательного переноса энергии от молекулы на НЧ, порог генерации снижается по сравнению со случаем отсутствия НЧ в активной среде.

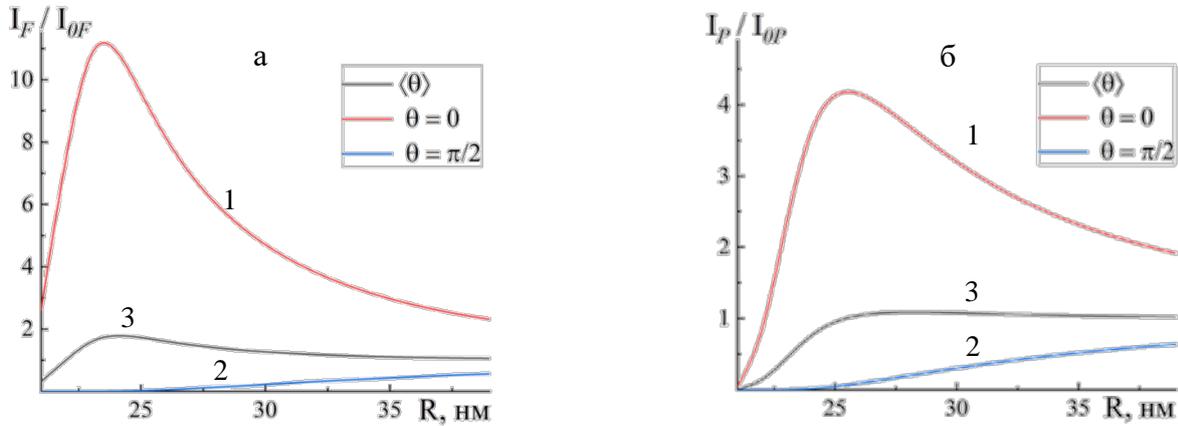


Рисунок 7 - Зависимости относительной интенсивности флуоресценции $I_F(r, \theta)/I_{0F}$ (а) и фосфоресценции $I_P(r, \theta)/I_{0P}$ (б) молекулы от расстояния между молекулой и центром НЧ при $\theta = 0$ (1), $\pi/2$ (2) и усреднении по углу θ (3)

Четвертая глава посвящена нелинейному оптическому отклику НЧ с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой. В поле световой волны на внутренней и внешней поверхностях оболочки НЧ возникает поверхностная нелинейная поляризация. Касательная составляющая вектора поверхностной поляризации определяет поверхностную плотность заряда $\sigma_s^{2\omega}(R_{1(2)})$, колеблющуюся на удвоенной частоте. В выражении для $\sigma_s^{2\omega}$ есть слагаемые с разными угловыми зависимостями, например, $F_0(R_{1(2)}) (3 \cos^2 \theta - 1)$ и $F_1(R_{1(2)}) \sin \theta \sin \varphi$, где θ и φ - полярный и азимутальный углы в системе координат, связанной с частицей, ось z которой сонаправлена с вектором напряженности поля световой волны. Коэффициенты $F_0(R_{1(2)})$ и $F_1(R_{1(2)})$ зависят от компоненты тензора поверхностной восприимчивости второго порядка $\chi_{||\perp||}$ (индексы \perp и $||$ обозначают перпендикулярное и касательное направления к поверхности), радиуса ядра R_1 , внешнего радиуса R_2 НЧ, диэлектрических проницаемостей ядра ϵ_d , оболочки ϵ_m и среды ϵ_2 , окружающей НЧ. В выражениях для нормальных составляющих векторов поверхностной поляризации $P_{s\perp}^{2\omega}(R_{1(2)})$ на границах оболочки также есть слагаемые аналогичными угловыми зависимостями $G_0(R_{1(2)}) (3 \cos^2 \theta - 1)$ и $G_1(R_{1(2)}) \sin \theta \sin \varphi$. Коэффициенты $G_0(R_{1(2)})$ и $G_1(R_{1(2)})$ содержат компоненту тензора поверхностной восприимчивости $\chi_{\perp\perp\perp}$. Потенциал электрического поля удвоенной частоты находится из решения уравнения Лапласа для сферической оболочечной частицы. На границах оболочки частицы потенциал поля и нормальная составляющая вектора электрической индукции испытывают скачки из-за наличия

$P_{s\perp}^{2\omega}(R_{1(2)})$ и $\sigma_s^{2\omega}(R_{1(2)})$. Потенциал, имеющий угловую зависимость $\sin\theta\sin\varphi$, совпадает с потенциалом поля диполя, дипольный момент которого направлен вдоль волнового вектора световой волны. Потенциал, имеющий угловую зависимость $3\cos^2\theta - 1$, совпадает с потенциалом поля квадрупольного момента, который симметричен относительно оси z . Таким образом, нелинейный дипольный момент, приобретаемый наночастицей, имеет одну компоненту $d_y^{2\omega} = \varepsilon_2 \alpha_{yzz} E_z^2$, $\alpha_{yzz} = D_1 / E_z^2$,

$$\text{где } D_1 = \frac{4\pi}{Z_{2\omega}^{(1)}} \left[3(F_1(R_1) + \varepsilon_d G_1(R_1)/R_1) \varepsilon_m(2\omega) R_1^3 + \right. \\ \left. + (F_1(R_2) - 2\varepsilon_2 G_1(R_2)/R_2) \left[(\varepsilon_d + 2\varepsilon_m(2\omega)) R_2^3 + (\varepsilon_m(2\omega) - \varepsilon_d) R_1^3 \right] \right] R_2^3 + 4\pi G_1(R_2) R_2^2, \\ Z_{2\omega}^{(1)} = (\varepsilon_d + 2\varepsilon_m(2\omega)) (\varepsilon_m(2\omega) + 2\varepsilon_2) R_2^3 + 2(\varepsilon_m(2\omega) - \varepsilon_d) (\varepsilon_2 - \varepsilon_m(2\omega)) R_1^3.$$

Диагональные элементы тензора квадрупольного момента задаются выражениями $Q_{xx}^{2\omega} = \varepsilon_2 \alpha_{xxzz} E_z^2$, $Q_{yy}^{2\omega} = \varepsilon_2 \alpha_{yyzz} E_z^2$, $Q_{zz}^{2\omega} = \varepsilon_2 \alpha_{zzzz} E_z^2$,

$$\text{где } \alpha_{xxzz} = \alpha_{yyzz} = -2D_0 / (3E_z^2), \quad \alpha_{zzzz} = -2\alpha_{xxzz},$$

$$D_0 = \frac{4\pi}{Z_{2\omega}^{(0)}} \left[5(F_0(R_1) + 2\varepsilon_d G_0(R_1)/R_1) \varepsilon_m(2\omega) R_1^4 R_2^5 + (F_0(R_2) - 3\varepsilon_2 G_0(R_2)/R_2) \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \left[(2\varepsilon_d + 3\varepsilon_m(2\omega)) R_2^5 + 2(\varepsilon_m(2\omega) - \varepsilon_d) R_1^5 \right] R_2^4 \right] + 4\pi G_0(R_2) R_2^3,$$

$$Z_{2\omega}^{(0)} = (2\varepsilon_d + 3\varepsilon_m(2\omega)) (2\varepsilon_m(2\omega) + 3\varepsilon_2) R_2^5 + 6(\varepsilon_m(2\omega) - \varepsilon_d) (\varepsilon_2 - \varepsilon_m(2\omega)) R_1^5.$$

Если монослой НЧ расположен вблизи плоской границы двух оптически прозрачных сред, то при падении на границу плоской световой волны НЧ оказываются в поле преломленной волны. В силу малости размера НЧ монослой можно считать тонким листом, обладающим нелинейной поверхностной поляризацией $P_{si}^{2\omega} = \chi_{ijk} E_{2j} E_{2k} - \chi_{ijkl} \nabla_j E_{2k} E_{2l}$, где χ_{ijk} , χ_{ijkl} – тензоры нелинейной дипольной и нелинейной квадрупольной поверхностной восприимчивости в системе координат, ось z которой перпендикулярна границе раздела, E_{2j} – j -ая декартова компонента напряженности поля преломленной волны. Компоненты тензора χ_{ijk} связаны с α_{yzz} , а компоненты χ_{ijkl} – с α_{xxzz} , α_{yyzz} и α_{zzzz} правилом преобразования тензоров при поворотах системы координат. Нелинейная поверхностная поляризация $P_{si}^{2\omega}$ является источником уходящих от границы раздела плоских волн удвоенной частоты.

На рис. 8 показаны рассчитанные спектральные зависимости относительной интенсивности $I^{2\omega}/I_0$ второй гармоники (ВГ), отраженной от монослоя НЧ с серебряной оболочкой, при различных радиусах R_1 ядра частицы. В диапазоне длин падающей волны от 700 до 1000 нм (рисунок 8а) на спектральной зависимости имеются два максимума. Для однородной НЧ правый максимум соответствует дипольному плазмонному резонансу на удвоенной частоте, который возникает при выполнении равенства $\text{Re}[\varepsilon_m(4\pi c/\lambda)] = -2\varepsilon_2$. Левый максимум обусловлен квадрупольным плазмонным резонансом $\text{Re}[\varepsilon_m(4\pi c/\lambda)] = -3\varepsilon_2/2$.

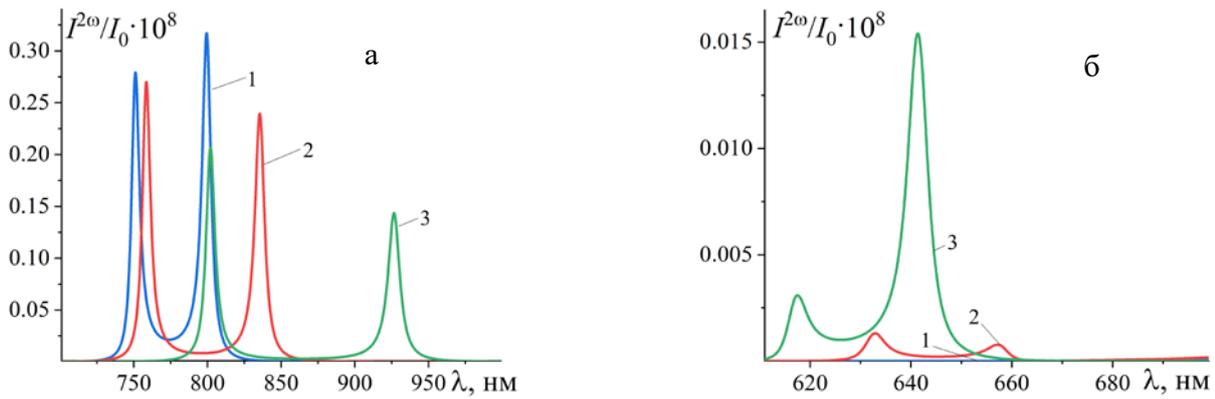


Рисунок 8 - Спектральные зависимости относительной интенсивности ВГ при разных радиусах ядра НЧ $R_1 = 0$ (1), 2 (2), 3 (3) нм в диапазонах длин волн 700-1000 нм (а) и 600-700 нм (б)

Наличие диэлектрического ядра у НЧ приводит к смещению этих максимумов в сторону больших длин волн и к уменьшению их высоты, как следует из рисунка 8а. Кроме того, в диапазоне длин волн от 600 до 700 нм появляются слабые максимумы, обусловленные наличием внутренней границы «диэлектрик – металл», как видно из рисунка 8б. В этой спектральной области правый максимум соответствует квадрупольному, а левый максимум – дипольному плазмонным резонансам на удвоенной частоте. С ростом размера ядра частицы эти максимумы смещаются в сторону меньших длин волн, и их высота увеличивается. Положения всех максимумов на рисунке 8, соответствуют длинам волн, обеспечивающим минимумы величин $Z_{2\omega}^{(0)}$ и $Z_{2\omega}^{(1)}$.

В пятой главе выполнено исследование спазера с трехуровневой активной средой (ТУС) на основе слоистого цилиндра, имеющего диэлектрическую сердцевину радиуса R_1 и серебряную оболочку с внешним радиусом R_2 . Рассмотренный спазер генерирует одномерные осесимметричные поверхностные плазмон-поляритоны (ППП).

На рисунке 9 изображены законы дисперсии одномерных ППП, получающиеся из условий непрерывности тангенциальных компонент напряженности электрического и магнитного полей ППП на границах металла и диэлектрика. Из-за наличия двух границ металла с диэлектриком возникают низко- и высокочастотные ППП для каждой плазмонной моды n . Как следует из рисунка 9, параметры спазера можно подобрать так, чтобы совпадение частот переходов в ТУС было бы только с частотами осесимметричных ($n = 0$) ППП низкочастотной ветви.

Динамика спазера исследована в квантовомеханическом подходе, в котором выполняется квантование поля поверхностного плазмон-поляритона и используется уравнение Гейзенберга для оператора уничтожения плазмона. ТУС описывается с помощью матрицы плотности размером 3×3 . Учитывая релаксацию и накачку, а также считая, что все ТУС равноудалены от внешней поверхности плазмонной обо-

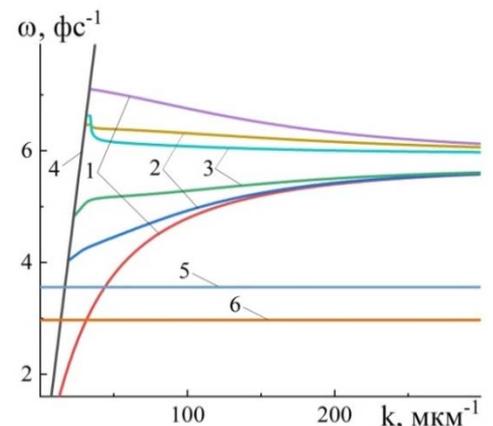


Рисунок 9 - Законы дисперсии ППП плазмонных мод с $n = 0$ (1), 1 (2), 2 (3) и $R_1 = 10$ нм, $R_2 = 20$ нм. Прямая (4) – закон дисперсии фотонов в диэлектрической среде, прямые (5) и (6) – частоты переходов в ТУС

лочки цилиндра на ΔR , систему уравнений, описывающую динамику спазера, можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{21}(t) &= -4 \operatorname{Im}(\Omega_{12} a_{0k_{z1}} \rho_{12}(t)) - 2 \operatorname{Im}(\Omega_{13} a_{0k_{z2}} \rho_{13}(t)) + \frac{2}{3} g(1 - n_{21}(t) - n_{31}(t)) - \\ &- \frac{1}{3} (2\gamma_{21} + \gamma_{23}) (1 + 2n_{21}(t) - n_{31}(t)) - \frac{1}{3} \gamma_{31} (1 - n_{21}(t) + 2n_{31}(t)), \\ \dot{n}_{31}(t) &= -2 \operatorname{Im}(\Omega_{12} a_{0k_{z1}} \rho_{12}(t)) - 4 \operatorname{Im}(\Omega_{13} a_{0k_{z2}} \rho_{13}(t)) + \frac{1}{3} g(1 - n_{21}(t) - n_{31}(t)) + \\ &+ \frac{1}{3} (\gamma_{23} - \gamma_{21}) (1 + 2n_{21}(t) - n_{31}(t)) - \frac{2}{3} \gamma_{31} (1 - n_{21}(t) + 2n_{31}(t)), \\ \dot{\rho}_{12}(t) &= -\Gamma_{21} \rho_{12}(t) + i\Omega_{12}^* a_{0k_{z1}}^* n_{21}(t), \quad \dot{\rho}_{13}(t) = -\Gamma_{31} \rho_{13}(t) + i\Omega_{13}^* a_{0k_{z2}}^* n_{31}(t), \\ \dot{a}_{0k_{z1}}(t) &= -\gamma_{p1} a_{0k_{z1}}(t) + iN_0 \Omega_{12}^* \rho_{12}^*(t), \quad \dot{a}_{0k_{z2}}(t) = -\gamma_{p2} a_{0k_{z2}}(t) + iN_0 \Omega_{13}^* \rho_{13}^*(t). \end{aligned}$$

Здесь $n_{21}(t)$ и $n_{31}(t)$ – инверсии населенностей ТУС, N_0 – количество ТУС, Γ_{21} и Γ_{31} – скорости релаксации недиагональных элементов матрицы плотности и, a_{0k_z} – амплитуда ППП с проекцией волнового вектора k_z на ось цилиндра, g – скорость накачки, γ_{p1} и γ_{p2} – скорости затухания плазмонов, γ_{23} – скорость не сопровождающегося рождением ППП перехода с верхнего уровня «2» ТУС на промежуточный уровень «3». Через $\Omega_{12(3)}$ обозначены частоты Раби. Для скоростей γ_{21} и γ_{31} безызлучательного переноса энергии от ТУС к наноцилиндру, который сопровождается рождением ППП, получено выражение:

$$\gamma_{2(3)1} = \frac{4d_{12(3)}^2 \omega(k_{1(2)}) Z^2 K_0^2(q_3(R_2 + \Delta R)) \left| \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_{1(2)}}^{-1}}{\hbar S(k_{1(2)})},$$

где $d_{12(3)}$ – дипольный момент перехода в ТУС, $K_0(x)$ – модифицированная функция Бесселя, $q_3 = \sqrt{k^2 - \varepsilon_3 \omega^2 / c^2}$, c – скорость света в вакууме, ε_3 – диэлектрическая проницаемость окружающей среды, $S(k)$ возникает в ходе вторичного квантования поля ППП, Z – коэффициент, зависящий от параметров наноцилиндра.

На рисунке 10 представлены зависимости числа генерируемых плазмонов $N_{p1(2)} = \left| a_{0k_{z1(2)}} \right|^2$ на частоте перехода $\omega_{2(3)1}$ в ТУС между состояниями «2(3)» и «1» от времени при разных значениях γ_{23} , полученные в результате численного решения системы уравнений, описывающей динамику спазера. С увеличением γ_{23} стационарное число плазмонов частоты ω_{21} уменьшается, а частоты ω_{31} растет. Если γ_{23} меньше γ_{21} , то наблюдается генерация ППП преимущественно на частоте ω_{21} . Если γ_{23} значительно превосходит γ_{21} , то генерация идет на частоте ω_{31} . Также, чем меньше γ_{23} , тем медленнее система переходит в стационарный режим. Проведенные расчеты показывают разную зависимость числа генерируемых плазмонов N_{p1} и

N_{p2} от скорости накачки g . Зависимость N_{p1} от g линейная, а N_{p2} либо не зависит от g , либо зависит нелинейно.

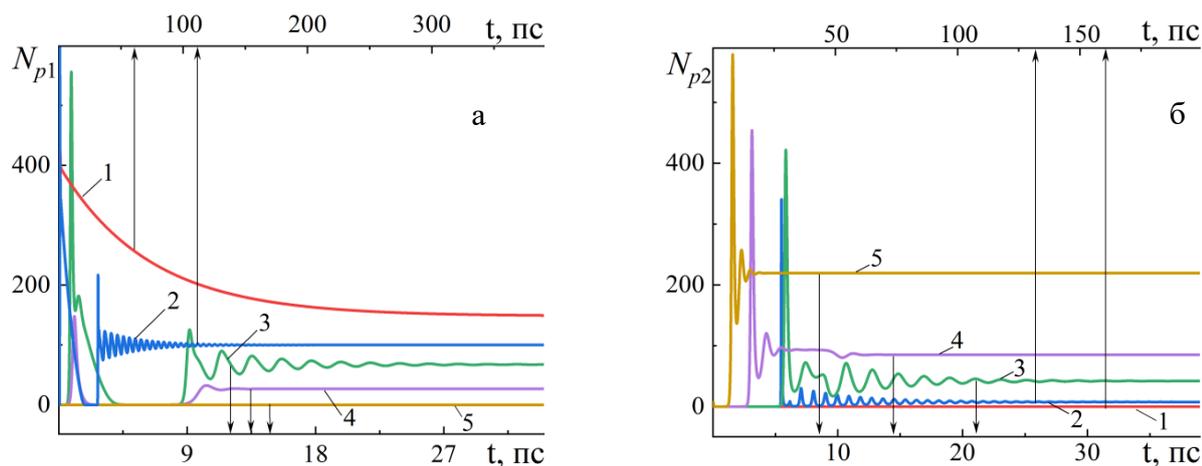


Рисунок 10 - Временные зависимости числа плазмонов N_{p1} (а) и N_{p2} (б) при $g = 5 \text{ пс}^{-1}$ и $\gamma_{23} = 0.01$ (1), 0.1 (2), 0.5 (3), 1 (4), 5 (5) пс^{-1}

В заключении приведены основные результаты выполненного исследования и сделанные на их основе выводы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. При определенном радиусе диэлектрического ядра сферической наночастицы с плазмонной оболочкой достигается равенство частот локализованного плазмона и электронного перехода в квантовой точке, что приводит к увеличению в десятки раз скоростей радиационных и безызлучательных переходов в квантовых точках, расположенных вблизи наночастицы. Изучена кинетика обмена энергией электронного возбуждения между наночастицей с серебряной оболочкой и квантовой точкой CuCl, и установлены значения параметров рассматриваемой системы, при которых кинетика имеет характер затухающих колебаний: расстояние от центра квантовой точки до поверхности наночастицы 6 нм, радиус квантовой точки ≥ 4 нм. В рамках разработанной квантовомеханической модели рассчитана скорость безызлучательного переноса энергии в донорно-акцепторной паре молекул в присутствии наночастицы с диэлектрическим ядром и плазмонной оболочкой. Определены параметры системы, обеспечивающие наиболее эффективный перенос энергии между молекулами. Показано, что в резонансных условиях скорость передачи энергии с донора на акцептор в присутствии наночастицы возрастает до трех порядков по сравнению со скоростью в однородной диэлектрической среде без наночастиц.

2. Экспериментально продемонстрировано, что наличие плазмонных наночастиц в пленке поливинилового спирта, окрашенной эритразином, приводит к увеличению поглощения света молекулами, сокращению времени жизни флуоресценции и немономонному изменению интенсивности флуоресценции и флуоресценции молекулы в зависимости от концентрации НЧ. По мере роста концентрации НЧ в пленке сначала наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, которое после достижения максимума сменяется уменьшением. В рамках разработанной теоретической модели, учитывающей безызлучательный перенос энергии возбуждения от молекулы к наночастице и изменение скоростей спонтанного излучения молекулы и поглощения света молекулой вблизи наночастицы, рассчитана интенсивность лю-

минесценции молекулы. Показано, что на расстояниях 4-8 нм между молекулой и поверхностью серебряной наночастицы наблюдается наибольшее усиление люминесценции. Наблюдаемые в эксперименте изменения спектров люминесценции и сокращение времени жизни триплетного состояния эритрозина в пленках поливинилового спирта, допированных серебряными наночастицами, объясняются на основе предложенной модели. Экспериментально обнаружена немонотонная зависимость порога генерации водного раствора родамина 6G от концентрации наночастиц золота и серебра в растворе. Предложенная теоретическая модель, учитывающая изменение скоростей спонтанного и вынужденного излучения молекулы, безызлучательной релаксации молекулы и поглощения света молекулой вблизи наночастицы в скоростных уравнениях трехуровневого лазера, качественно объясняет наблюдаемые экспериментально изменения порога генерации вынужденного излучения родамина 6G в присутствии наночастиц.

3. По разработанной математической модели выполнены расчеты интенсивности второй гармоники, порождаемой неупорядоченным монослоем сферических наночастиц со структурой «ядро-оболочка», расположенным на границе двух диэлектриков. Обнаружено увеличение интенсивности отраженной второй гармоники, вызванное дипольным и квадрупольным плазмонными резонансами в наночастицах. Показано, что с ростом радиуса диэлектрического ядра частицы максимумы интенсивности второй гармоники сдвигаются в сторону больших длин волн, если длина падающей волны составляет 750-950 нм и в сторону меньших длин волн, если 600-650 нм. С ростом диэлектрической проницаемости ядра частицы положения максимумов интенсивности второй гармоники сдвигаются в сторону больших длин волн.

4. В рамках квантового подхода к описанию трехуровневой системы и плазмон-поляритона выведены уравнения динамики спазера на основе слоистого цилиндра и рассчитаны их некоторые параметры: скорость затухания плазмона ~ 10 пс⁻¹, скорость безызлучательного переноса энергии от возбужденного квантового излучателя к нанопроволоке ~ 10 нс⁻¹, частота Раби ~ 0.5 пс⁻¹. Показано, что в зависимости от величины скорости безызлучательного перехода с верхнего уровня трехуровневой системы на средний уровень спазер может генерировать одномерные осесимметричные поверхностные плазмон-поляритоны либо с одной частотой, либо с двумя различными частотами одновременно.

Основные публикации автора по теме диссертации в изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базе данных Scopus

1. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., **Мушин Ф.Ю.**, Налбандян В.М. Генерация второй гармоники монослоем сферических двухслойных наночастиц // Оптика и спектроскопия, 2021. - Т. 129, № 8. - С. 1053-1060. [Chmereva T.M., Kucherenko M.G., **Mushin F.Yu.**, Nalbandyan V.M. Second-Harmonic Generation by a Monolayer of Spherical Two-Layer Nanoparticles // Optics and Spectroscopy, 2021. - Vol. 129, Iss. 8. - P. 1084-1091.]

2. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., **Мушин Ф.Ю.** Влияние сферической наночастицы с металлической оболочкой на дезактивацию возбужденной квантовой точки // Известия вузов. Физика, 2022. - Т. 65, № 7 (776). - С. 16-27. [Chmereva T.M.,

Kucherenko M.G., **Mushin F.Yu.** Effect of the Spherical Nanoparticle with a Metal Shell on Deactivation of the Excited Quantum Dot // Russian Physics Journal, 2022. - Vol. 65, Iss. 7. - P. 1081-1093.]

3. Кучеренко М.Г., Налбандян В.М., **Мушин Ф.Ю.**, Чмерева Т.М. Влияние плазмонных оболочечных наночастиц на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения в донорно-акцепторной паре // Оптический журнал, 2022. - Т. 89, № 11. - С. 3-16. [Kucherenko M.G., Nalbandyan V.M., **Mushin F.Yu.**, Chmereva T.M. Effect of plasmonic-shell nanoparticles on the nonradiative transfer of electron excitation energy in donor/acceptor pairs // Journal of Optical Technology, 2022. - Vol. 89, Iss. 11. - P. 642-650.]

4. **Мушин Ф.Ю.**, Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Кинетика энергообмена между квантовой точкой и сферической наночастицей с плазмонной оболочкой // Ученые записки физического факультета Московского университета, 2022. - № 4. - С. 2241105.

5. **Мушин Ф.Ю.**, Русинов А.П., Чмерева Т.М. Влияние наночастиц золота и серебра на оптические свойства эритрозина в пленке поливинилового спирта // Ученые записки физического факультета Московского университета, 2023. - № 4. - С. 2341110.

6. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., **Мушин Ф.Ю.**, Русинов А.П. Люминесценция молекул красителя в полимерных пленках с плазмонными наночастицами // Журнал прикладной спектроскопии, 2024. - Т. 91, №1. - С. 5-14. [Chmereva T.M, Kucherenko M.G., **Mushin F.Yu.**, Rusinov A.P. Luminescence of Dye Molecules in Polymer Films with Plasmonic Nanoparticles // Journal of Applied Spectroscopy, 2024. - Vol. 91, Iss. 1. - P. 1-9.]

7. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., **Мушин Ф.Ю.** Спазер с трехуровневой активной средой на основе слоистого цилиндра //Квантовая электроника. – 2024. – Т. 54. – №. 6. – С. 347-354. [Chmereva T.M., Kucherenko M.G., **Mushin F.Yu.** Spaser with a Three-Level Active Medium Based on a Layered Cylinder // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2024. – Volume 51, pages S728–S740]

8. Кучеренко М.Г., Русинов А.П., **Мушин Ф.Ю.**, Чмерева Т.М. Влияние плазмонных наночастиц на генерационные свойства молекул красителя // Оптика и спектроскопия, 2025. - Т. 133, № 6. - С. 688-694. [Kucherenko M.G., Rusinov A.P., **Mushin F.Yu.**, Chmereva T.M. Effect of plasmonic nanoparticles on generation properties dye molecules // Optics and Spectroscopy. – 2025. – V. 133, No. 6. – P. 656–662]