

На правах рукописи

Шишков Владислав Юрьевич

**Квантовые свойства электромагнитных полей наноразмерных
плазмонных систем**

01.04.13 – Электрофизика, электрофизические установки

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник
ФГБУН Института теоретической
и прикладной электродинамики РАН
Пухов Александр Александрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
ФГБУН Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Поддубный Александр Никитич

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
ФГБУН Научный центр
волоконной оптики РАН
Прямиков Андрей Дмитриевич

Ведущая организация: ФГБУН Институт спектроскопии РАН

Защита состоится "__" _____ 2019 г. в __ч. __мин. на заседании Диссертационного совета Д 999.138.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теоретической и прикладной электродинамики РАН при участии Объединенного института высоких температур РАН по адресу: г. Москва, ул. Ижорская, 13, экспозал ОИВТ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Объединенного института высоких температур РАН.

Автореферат разослан "__" _____ 2019 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

К.И. Кугель

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Резонансные электромагнитные поля, возбуждаемые в металлических плазмонных наноструктурах, называются плазмонами. Последние достижения нанотехнологий позволяют изготавливать субволновые металлические структуры, в которых могут быть возбуждены плазмоны [1, 2]. Основной особенностью плазмонов является высокая степень локализации электрического поля вблизи и внутри металлических структур. Характерный масштаб локализации определяется не длиной волны, а размером наноструктуры. Поэтому такие металлические структуры среди прочего находят применения в создании когерентных источников электромагнитного поля: нанолазеров и спазеров [3], в спектроскопии для усиления рамановского отклика молекул (SERS) [4] и ближнепольной микроскопии [5].

За последние годы большой прогресс был достигнут в создании микроразмерных лазеров с распределённой обратной связью, где в качестве резонаторов используются металлические пленки, перфорированные массивом отверстий, и двумерные массивы, состоящие из отдельных плазмонных наночастиц [6]. Благодаря высокой степени локализации электромагнитного поля генерируемых плазмонов и высокой направленности генерируемого излучения такие лазеры находят применение в оптоэлектронике [7]. Главным недостатком подобных плазмонных систем является высокий порог лазерной генерации, что связано с высоким уровнем потерь в металлических структурах. Поэтому актуальной задачей этого направления является нахождение таких плазмонных лазерных систем, которые, сохраняя высокий уровень локализации электромагнитных полей генерируемых плазмонов, обладали бы малой чувствительностью к высокому уровню потерь в металле.

Важной областью применения плазмонных наноструктур является усиление интенсивности сигнала рамановского рассеяния. Рамановское рассеяние – это неупругое рассеяние света на молекулах, сопровождающееся изменением частоты рассеянного света. Частота рамановских пиков в спектре рассеяния и их ширина определяются внутренней структурой молекулы. Это позволяет использовать рамановскую спектроскопию в различных приложениях, таких как визуализация биологических структур, сенсорики, измерение температуры и исследование двумерных материалов. Основным недостатком рамановской спектроскопии является то, что спонтанный рамановский сигнал является слабым, что ограничивает минимальную концентрацию молекул анализируемого вещества и минимальную интенсивность источника, необходимую для спектроскопии. Взаимодействие молекул с плазмонами может приводить к усилению эффекта Рамана, что

используется в SERS спектроскопии. Чем выше усиление рамановского сигнала, тем меньшее количество анализируемого вещества необходимо для спектроскопии. Недавние исследования показали [8], что воздействие плазмонов на колебания молекул может значительно усилить рамановский отклик вплоть до нелинейной зависимости от падающего поля. Поэтому актуальной задачей является исследование влияния динамики колебательных состояний ядер молекул на рамановский отклик, и также разработка новых методов усиления рамановского отклика молекул, использующих воздействие на колебательные степени свободы молекулы.

Из-за больших потерь в металлических плазмонных структурах возбуждаются лишь несколько плазмонов. В таких случаях существенную роль играют квантовые свойства электромагнитных полей плазмонов. Важной характеристикой квантованных локализованных плазмонов является величина напряжённости электрического поля, создаваемое одним плазмоном. Именно эта величина определяет энергию взаимодействия плазмона с окружающими его молекулами. Описание квантовых свойств электромагнитных полей плазмонов требует рассмотрения многочастичной задачи. Однако процедура вторичного квантования электромагнитного поля в средах с потерями недостаточно развита. Поэтому построение адекватной модели для расчётов квантовых свойств электромагнитных полей плазмонов является актуальной задачей.

Подавляющее большинство практических задач плазмоники таких как, например, расчёт динамики SERS структур и характеристик плазмонных нанолазеров, требует рассмотрения взаимодействия плазмонов как с окружением, например, с молекулами, квантовыми точками или полупроводниками, так и с внешними полями. Рассматриваемые при этом системы являются открытыми составными квантовыми системами. Часть подсистем являются резервуарами и обладают большим числом степеней свободы, взаимодействие остальных подсистем с ними приводит к релаксации. Парное взаимодействие остальных подсистем между собой является эрмитовым. Однако их эффективное взаимодействие между собой определяется также и резервуарами. Учёт влияния резервуаров на эффективное взаимодействие между подсистемами может приводить к дополнительным каналам релаксации или, наоборот, накачке. По этой причине исследование общих свойств релаксации составных открытых квантовых систем представляет интерес для описания динамики плазмонных структур.

Цели диссертационной работы

Целью диссертационной работы является теоретическое исследование квантовых свойств плазмонов и методов усиления сигнала комбинационного рассеяния, включающей в себя следующие направления:

1. Построение последовательной процедуры квантования плазмонов, локализованных на металлических наноструктурах.
2. Исследование динамики релаксации составных открытых квантовых систем.
3. Исследование особенностей термализации открытых квантовых систем при наличии интегралов движения.
4. Исследование режимов генерации в низкодобротных плазмонных лазерах с распределённой обратной связью.
5. Исследование влияния параметрического возбуждения колебаний ядер молекул на рамановский отклик молекул. Исследование методов усиления сигнала рамановского рассеяния молекул за счёт параметрической раскачки колебаний ядер молекул.

Научная новизна

1. Впервые предложена каноническая схема вторичного квантования плазмона, локализованного на субволновом кластере резонансных диполей.
2. Предложен прямой способ нахождения инвариантных подпространств открытых квантовых систем. Показано, что знание этих инвариантных подсистем позволяют найти все интегралы движения системы.
3. Показано, что в низкодобротных плазмонных лазерах с распределённой обратной связью возможно понижение порога генерации при увеличении потерь в лазере.
4. Предложен новый метод усиления сигнала комбинационного рассеяния. Предложенный метод предполагает использование дополнительного когерентного инфракрасного источника света, воздействие которого на молекулу приводит к параметрическому возбуждению колебания ядер молекулы. При этом параметрическая раскачка колебаний ядер молекулы сопровождается усилением интенсивности рамановского сигнала. Наиболее эффективно усиление интенсивности рамановского сигнала происходит, когда удвоенная частота инфракрасного источника совпадает с собственной частотой колебаний ядер молекулы.

Достоверность результатов

Достоверность результатов, представленных в диссертации, подтверждается совпадением теоретических результатов с результатами численного моделирования, публикациями в ведущих мировых научных журналах и докладами на международных конференциях.

Научная и практическая значимость работы

Результаты данной диссертационной работы посвящены широко обсуждаемым научным проблемам, и все они имеют перспективные практические применения. Так представленный во **второй главе** канонический метод квантования локализованных плазмонов в диссипативных диспергирующих средах имеет не только фундаментальную, но и практическую ценность. С фундаментальной точки зрения предложенная процедура квантования показывает, что для квантования плазмонов одновременно с квантованием электромагнитного поля необходимо производить квантование элементарных возбуждений среды. Также с фундаментальной точки зрения важным результатом является вычисленная при каноническом квантовании величина ближнего электрического поля плазмона. С практической точки зрения представленная теория может быть полезна для плазменных лазеров и плазменных наноантенн, поскольку квантовые свойства плазмонов определяют величину энергии взаимодействия поля плазмона с веществом [9] и, как следствие, фактор Парселла и пороговое значение накачки плазменных лазеров.

В **третьей главе** диссертации описывается динамика составных открытых квантовых систем. Важные с практической точки зрения открытые квантовые системы являются составными квантовыми системами. Они состоят из более простых открытых квантовых подсистем, взаимодействующих между собой. Показано, что взаимодействие между открытыми квантовыми подсистемами может приводить как к дополнительным каналам релаксации, так и, наоборот, к накачке. Показано, что игнорирование этих процессов в расчётах динамики открытых составных квантовых систем может приводить к нарушению начал термодинамики и к неправильному предсказанию динамики системы. Особое внимание в третьей главе уделяется выполнению нулевого начала термодинамики, в частности, предлагается, способ нахождения стационарных состояний открытых составных квантовых систем. Многие приложения требуют создания квантовых состояний с желаемыми свойствами, например, квантовой запутанности большого массива кубитов для квантовых компьютеров, антигруппированных фотонов для квантовой криптографии и когерентного состояния электромагнитного поля для наноразмерных источников излучения. Достижение, а также сохранение желаемых состояний составных открытых квантовых систем является сложной проблемой, поскольку эволюция таких систем ограничена законами термодинамики. В свете этого представленный в главе метод определения стационарных состояний открытых составных квантовых систем имеет прикладное значение.

Исследованный в **четвёртой главе** диссертации эффект понижения порога лазерной генерации при увеличении потерь в лазере с распределённой

обратной связью важен в связи с недавними экспериментами по плазмонным планарным лазерам [3]. Полученные результаты позволяют подбирать параметры плазмонных лазеров с распределённой обратной связью так, чтобы увеличение потерь в резонаторе не ухудшало характеристики лазера. Более того, увеличение потерь в системе может приводить к улучшению характеристик лазера. Эффект представленный в диссертации является следствием увеличения перекрытия между линией усиления и модой резонатора в частотной области.

Предложенный в **пятой главе** метод усиления интенсивности рамановского сигнала при освещении молекул инфракрасным источником, частота которого равна половине собственной частоты колебаний ядер молекул, имеет потенциальные прикладные перспективы, поскольку обладает некоторыми преимуществами по сравнению с когерентной антистоксовской рамановской спектроскопией (CARS). В отличие от CARS, где вынужденное комбинационное рассеяние может приводить к нежелательной перекачке энергии между лазерными лучами [10], приводящей к подавлению сигнала и ограничению чувствительности [11], в предлагаемом в диссертации методе условие возникновения вынужденного комбинационного рассеяния не реализуется: частота стоксовского сигнала, ни частота антистоксовского сигнала не совпадают с частотой инфракрасного источника.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту

1. Предложена процедура канонического квантования локализованных плазмонов на субволновом кластере резонансных диполей. Получена поправка к электрическому ближнему полю локализованного плазмона, полученному при помощи феноменологического квантования.
2. Предложен способ определения стационарных состояний открытой квантовой системы конечной размерности. Разработанный подход требует знания только гамильтонианов системы и взаимодействия системы и резервуара и не требует знания интегралов движения.
3. Показано, что в лазере с распределённой обратной связью, у которого частота генерации отличается от частоты рабочего перехода усиливающей среды, порог лазерной генерации может понижаться при увеличении потерь в резонаторе.
4. Предложен метод усиления комбинационных сигналов молекул, основанный на параметрической раскачке колебаний ядер молекулы при воздействии на них когерентного инфракрасного света с частотой, равной половине собственной частоты колебаний ядер молекулы.

Апробация результатов

Основные результаты работы докладывались на следующих международных и российских конференциях: 2-ая Всероссийская Микроволновая конференция, Москва, Россия, 2014; 13-я конференция «Молодёжь в науке», Саров, Россия 2014; 57-я научная конференция МФТИ, Долгопрудный, Россия 2014; Шестнадцатая ежегодная научная конференция ИТПЭ РАН, Москва, Россия, 2015; International Conference Days on Diffraction'2015, St. Petersburg, Russia, 2015; 58-я научная конференция МФТИ, Москва, Россия, 2015; Семнадцатая ежегодная научная конференция ИТПЭ РАН, Москва, Россия, 2016; 59-я научная конференция МФТИ, Москва, Россия, 2016; Восемнадцатая ежегодная научная конференция ИТПЭ РАН, Москва, Россия, 2017; ICMAT, Singapore, Singapore, 2017; MISIM, Moscow, Russia, 2017; 60-я научная конференция МФТИ, Москва, Россия, 2017; Девятнадцатая ежегодная научная конференция ИТПЭ РАН, Москва, Россия, 2018; 61-я научная конференция МФТИ, Москва, Россия, 2018; Двадцатая ежегодная научная конференция ИТПЭ РАН, Москва, Россия, 2019; CLEO, Munich, Germany, 2019.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 7 статей в ведущих рецензируемых научных журналах и других изданиях, включённых в список ВАК.

Личный вклад соискателя

Все изложенные в диссертации оригинальные результаты получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Автор принимал непосредственное участие в выборе объектов исследования, постановке задач, разработке теоретических подходов, численном моделировании и обсуждении полученных результатов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы из 220 наименований. Общий объём 118 страниц, в том числе 17 рисунков и 0 таблиц.

Краткое содержание работы

Во **введении** обсуждается актуальность темы работы, научная новизна, указаны цели работы, а также положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** дан обзор литературы, относящейся к теме работы, приведены вспомогательные результаты. В первом разделе представлен переход от микроскопического описания отклика среды на внешнее поле к макроскопическому. Обсуждаются подходы к квантованию ближнего поля локализованного плазмона. Во втором разделе приведён вывод управляющего

уравнения в форме Линдблада, рассмотрен вопрос о совместимости уравнения Линдблада с основными законами термодинамики. В третьем разделе обсуждается возможность описания плазменных лазеров с обратной связью при помощи распределённых уравнений Максвелла-Блоха.

Во **второй главе** проведено каноническое квантование локализованных плазмонов в диссипативных дисперсионных наноструктурах. Наиболее удобным для квантования электромагнитного поля в вакууме является использование кулоновской калибровки для устранения продольной составляющей электрического поля [12]. Однако в среде продольное электромагнитное поле зависит от удельной поляризации среды, поэтому продольное поле не может быть устранено тем же способом, как это делается в вакууме. Наиболее последовательный подход квантования поля в среде состоит в одновременном квантовании поляризованной среды и электромагнитного поля [13, 14]. При этом предполагается, что среда состоит из гармонических осцилляторов, а собственные моды системы, которые представляют собой коллективные колебания поля и среды, могут быть найдены методом диагонализации Фано [15, 16]. Сначала описанная процедура использовалась для однородной среды [13, 14], затем она была обобщена на неоднородные среды [16]. Для получения решения для неоднородной среды использовались формализм функций Грина и шумовые токи [16]. Проблема применения этого подхода к квантованию плазмонов состоит в том, что трудно дать физическую интерпретацию каждой моды системы, а также выделить моды, отвечающие локализованным плазмонам. В результате, этот подход не может быть применен для определения количества возбужденных плазмонов или электрического ближнего поля, приходящегося на один плазмон металлической наноструктуры. Другой широко используемый подход к данной проблеме является феноменологическим. В этом подходе локализованные плазмоны рассматриваются как гармонические осцилляторы, собственными частотами которых являются частоты плазменных резонансов. Электрическое поле одного кванта возбуждения локализованного плазмона определяется из условия нормировки: полная энергия электрического поля одного плазмона равна кванту энергии колебаний осциллятора. Как следствие, этот способ квантования локализованных плазмонов имеет недостатки. В частности, нет способа последовательно учесть джоулевы потери, ближнее электрическое поле одного плазмона не зависит от мнимой части диэлектрической проницаемости.

В связи с этим, во второй главе диссертации произведено каноническое квантование локализованных плазмонов. Вычислено электрическое ближнее поле на плазмон E_{0lm} в нулевом порядке по мнимой части диэлектрической проницаемости металла $\text{Im} \varepsilon(\omega_l)$. Эта величина равна

$E_{0lm} = \sqrt{\hbar / |\partial \text{Re} \varepsilon(\omega_l) / \partial \Omega| R^3 l \varepsilon_0}$, где R – радиус наночастицы. Полученное при помощи предложенного метода ближнее электрическое поле одного плазмона в нулевом порядке по потерям в металле совпадает с феноменологической теорией [17-19].

Также развитая теория позволяет получить поправку $\delta E_{0lm}(\omega)$ к феноменологическому ближнему электрическому полю E_{0lm} одного плазмона при учёте ненулевой мнимой части диэлектрической проницаемости металла

$$\frac{\delta E_{0lm}(\omega)}{E_{0lm}(\omega)} = \frac{\text{Im} \varepsilon(\omega_{lm})}{2\pi\omega_{lm} |\partial \text{Re} \varepsilon(\omega_{lm}) / \partial \omega|} \quad (1)$$

Использование феноменологического значения ближнего электрического поля плазмона на один квант E_{0lm} оправдано, когда эта поправка мала, $\delta E_{0lm}(\omega)/E_{0lm}(\omega) \ll 1$. Поправка (1) как функция частоты показана на рис. 1. Эта поправка незначительна в диапазоне частот $\omega < 2.6$ эВ и $\omega < 4$ эВ для золота и серебра соответственно. Из рис. 2 видно, что поправка к электрическому ближнему полю на плазмон становится значительной, когда частота резонанса выше частоты межзонных переходов.

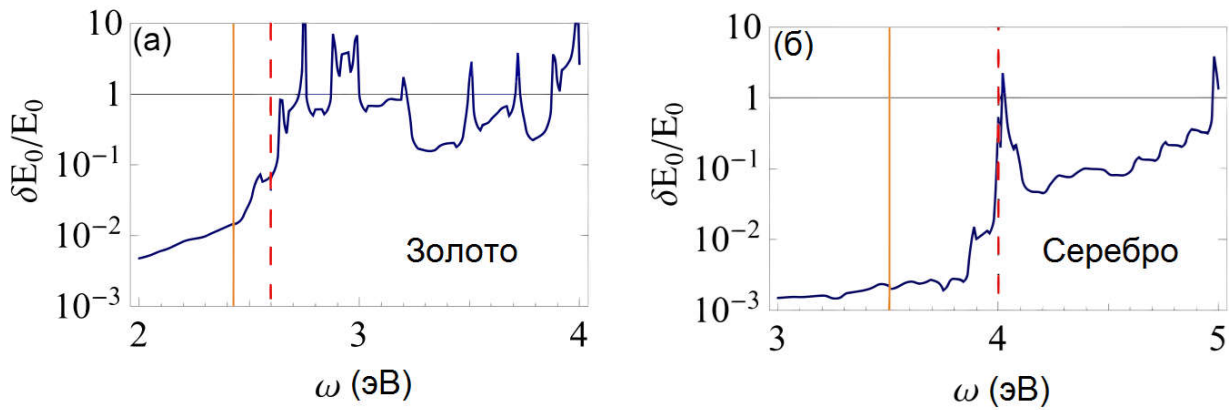


Рис. 1. Поправка к электрическому ближнему полю на плазмон в зависимости от частоты для (а) золота и (б) серебра. Вертикальные пунктирные линии показывают частоту межзонного перехода. Вертикальные сплошные линии отмечают частоту дипольного плазмонного резонанса. Данные по диэлектрической проницаемости взяты из работы [20].

Таким образом, во второй главе представлена процедура канонического квантования локализованных плазмонов и вычислена поправка по мнимой части диэлектрической проницаемости металла к электрическому ближнему полю локализованного плазмона, полученному при феноменологическом квантовании.

В третьей главе предлагается метод определения инвариантных подпространств и интегралов движения открытой системы конечной размерности. Интегралом движения $\hat{I}(t)$ называется оператор, который не меняется под действием оператора эволюции $\exp(\hat{L}_H t)$. Инвариантные подпространства отличаются тем, что если эволюция системы начинается с одного из них, то эволюция системы происходит только в этом подпространстве. Не существует общих рецептов нахождения интегралов движения или даже их общего количества. Теорема существования (см. [21]) устанавливает, что в каждом подпространстве формируется его собственное стационарное состояние и что любое стационарное состояние системы является линейной комбинацией этих состояний.

Разработанный в главе подход позволяет найти инвариантные подпространства и интегралы движения открытой системы, при этом требуется знание только гамильтониана системы и гамильтониана взаимодействия системы и резервуара. Метод основан на определении инвариантных подпространств. Показано, что множества инвариантных и базисных подпространств интегралов движения эквивалентны.

Таким образом, в третьей главе предложен способ определения стационарных состояний открытой системы конечной размерности. Разработанный подход требует знания только гамильтонианов системы и взаимодействия системы и резервуара.

В четвёртой главе рассмотрен лазер с распределённой обратной связью на основе одномерного фотонного кристалла (рис. 2) [22]. Его элементарная ячейка состоит из пассивного металлического и активного диэлектрического слоёв. Показано, что в такой системе возможен эффект понижения порога лазерной генерации при увеличении потерь в резонаторе.

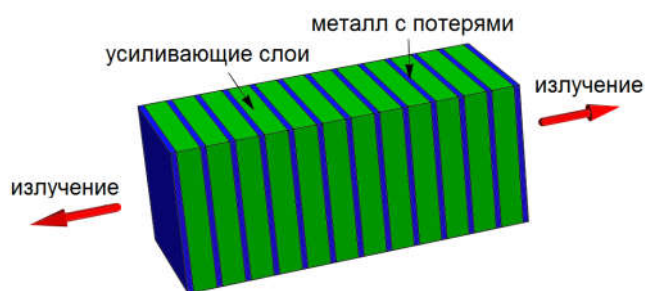


Рис. 2. Схематическое изображение лазера с распределённой обратной связью на основе одномерного фотонного кристалла.

Зависимость энергии электромагнитного поля в лазере от накачки представлена на рис. 3. На пороге генерации суммарная энергия поля внутри лазера начинает расти при увеличении инверсии населённости. Когда потери в резонаторе увеличиваются, наклон кривой генерации падает [23]. При этом увеличение потерь приводит к снижению порога генерации. Как показано на

рис 4, пороговая инверсия населённости немонотонно зависит от потерь в металлических слоях. При малых потерях их рост сопровождается ростом пороговой инверсии населённости. Затем, начиная с некоторого уровня потерь пороговая инверсия падает, а затем вновь растёт.

Уменьшение порога генерации при увеличении потерь объясняется тем, что с увеличением потерь в резонаторе, также уширяется лазерная мода в частотной области. Это уширение приводит к смещению частоты лазерной генерации к частоте перехода усиливающей среды. Взаимодействие между электромагнитным полем и усиливающей средой наибольшее, когда эти две частоты совпадают, и уменьшается, когда частоты отстраиваются друг от друга. С другой стороны, увеличение потерь в металлических слоях ведёт к затуханию энергии электромагнитного поля в лазере. В зависимости от того, какой из этих двух факторов является преобладающим, наблюдается либо увеличение, либо уменьшение порога лазерной генерации. При малых потерях порог лазерной генерации определяется потерями в металле, в то время как при увеличении потерь взаимодействие между усиливающей средой и электромагнитным полем моды резонатора начинает играть главную роль.

Таким образом, во четвёртой главе диссертации показано, что в плазмонном лазере с распределённой обратной связью возможен эффект понижения порога лазерной генерации при увеличении потерь в резонаторе.

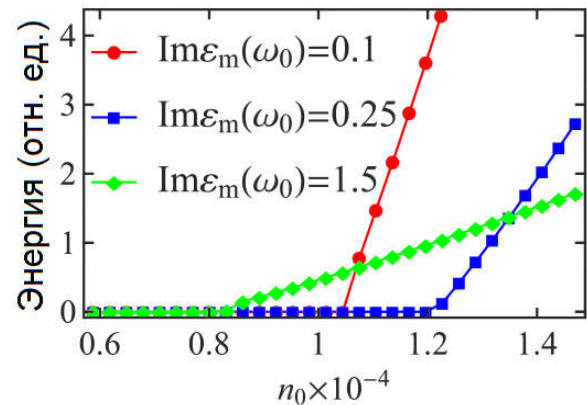


Рис. 3. Кривые генерации (суммарная энергия электромагнитного поля внутри фотонного кристалла), вычисленные для разных потерь в металлических слоях.

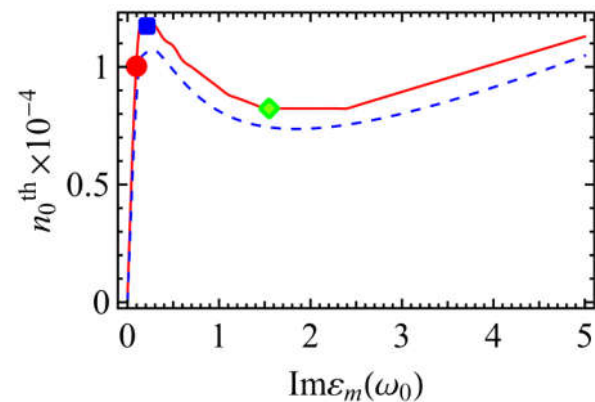


Рис. 4. Зависимость пороговой инверсии населённости от мнимой части диэлектрической проницаемости в металле на частоте перехода усиливающей среды. Сплошная линия соответствует численному моделированию, пунктирная линия соответствует аналитическому расчёту.

В пятой главе предлагается метод усиления комбинационных сигналов от молекул на стоксовой и антистоксовой частотах. Для предлагаемого метода необходим дополнительный когерентный инфракрасный (ИК) источник. Рассмотрены молекулы с нулевым дипольным моментом колебательных состояний ядер молекулы. Влияние внешнего ИК источника на колебательное движение ядер осуществляется через взаимодействие между электронной и ядерной подсистемами молекулы. Это взаимодействие можно представить в виде гамильтониана взаимодействия Фрёлиха. Полный гамильтониан рассматриваемой системы $\hat{H} = \hat{H}_{\text{мол}} + \hat{H}_{\text{вн}}$ представляет собой сумму гамильтониана молекулы $\hat{H}_{\text{мол}} = \hbar\omega_0\hat{\sigma}^\dagger\hat{\sigma} + \hbar\omega_v\hat{b}^\dagger\hat{b} + \hbar g\hat{\sigma}^\dagger\hat{\sigma}(\hat{b}^\dagger + \hat{b})$ и гамильтониана взаимодействия молекулы и внешнего поля $\hat{H}_{\text{вн}} = \hbar(\hat{\sigma}^\dagger + \hat{\sigma})(\Omega_{\text{IR}}\cos(\omega_{\text{IR}}t) + \Omega_{\text{vis}}\cos(\omega_{\text{vis}}t))$, где ω_{vis} – частота падающего оптического света, ω_{IR} – частота падающего ИК света, ω_0 – частота электронного перехода молекулы и ω_v – собственная частота колебаний ядер молекулы, $\hat{\sigma}$ и $\hat{\sigma}^\dagger$ – операторы переходов между электронными уровнями молекулы, $\hat{b}$ и $\hat{b}^\dagger$ – операторы перехода между колебательными уровнями ядер молекулы, g – константа связи электронов и колебаний ядер молекул. Гамильтониан $\hat{H}_{\text{вн}}$ описывает взаимодействие электронной подсистемы молекулы с внешними полями. Константами Раби этих взаимодействий являются $\Omega_{\text{vis}} = -\mathbf{d}_{\text{eg}} \cdot \mathbf{E}_{\text{vis}} / \hbar$ и $\Omega_{\text{IR}} = -\mathbf{d}_{\text{eg}} \cdot \mathbf{E}_{\text{IR}} / \hbar$, соответственно, где $\mathbf{d}_{\text{eg}}$ – дипольный момент электронного перехода молекулы, $\mathbf{E}_{\text{vis}}$ и $\mathbf{E}_{\text{IR}}$ – амплитуды электрического поля видимого и инфракрасного падающего света. В главе рассмотрен нерезонансный случай $|\omega_0 - \omega_{\text{vis}}| \gg \gamma_\perp$, где $\gamma_\perp$ – скорость поперечной релаксации электронов молекулы. Показано, что, когда удвоенная частота ИК источника совпадает с собственной частотой колебаний ядер молекулы, возникает резонансное возбуждение последних. Из-за когерентности ИК излучения возбужденные колебательные движения ядер в разных молекулах также являются когерентными, что приводит к когерентности сигналов от молекул как на стоксовой, так и на антистоксовой частотах. Это приводит к усилению рамановского сигнала, пропорционально квадрату числа молекул в объеме накачки, в то время как спонтанный рамановский сигнал растёт с числом освещаемых молекул лишь линейно. Интенсивность когерентного комбинационного сигнала в предлагаемом методе равна:

$$I(\omega) = N^2 \left| \mathbf{d}_{\text{eg}} \right|^2 \frac{\Omega_{\text{vis}}^2 \Omega_{\text{IR}}^4}{(\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2)^2} \left| 1 + \frac{1}{8} \frac{g^2}{(\omega_{\text{vis}} - \omega_0)(\omega_{\text{v}} - 2\omega_{\text{IR}} - i\gamma_{\text{v}})} \right|^2 \times \left[\frac{2(\omega_{\text{vis}} + 2\omega_{\text{IR}})^4}{3c^3} \frac{\delta(\omega_{\text{vis}} + 2\omega_{\text{IR}} - \omega)}{(\omega_{\text{vis}} + 2\omega_{\text{IR}} - \omega_0)^2} + \frac{2(\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}})^4}{3c^3} \frac{\delta(\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}} - \omega)}{(\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}} - \omega_0)^2} \right]. \quad (2)$$

где N – число освещаемых молекул, γ_{v} – скорость затухания колебаний ядер в молекуле. Соответствующие нелинейные восприимчивости $\chi^{(3)}(\omega_{\text{vis}} \pm 2\omega_{\text{IR}}; \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{IR}}, \omega_{\text{IR}})$ равны

$$\chi^{(3)}(\omega_{\text{vis}} \pm 2\omega_{\text{IR}}; \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{IR}}, \omega_{\text{IR}}) = \frac{nd_{\text{eg}}^4}{\hbar^3 (\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2)(\omega_{\text{vis}} \pm 2\omega_{\text{IR}} - \omega_0)} \left[\frac{1}{8} \frac{g^2}{(\omega_{\text{vis}} - \omega_0)(\omega_{\text{v}} - 2\omega_{\text{IR}} \mp i\gamma_{\text{v}})} + 1 \right], \quad (3)$$

Видно, что (3) имеют резонансы при $2\omega_{\text{IR}} = \omega_{\text{v}}$.

Таким образом, в пятой главе предложен способ усиления интенсивности сигнала комбинационного рассеяния при помощи инфракрасного источника света.

В **заключении** приведены основные результаты диссертационной работы.

Основные результаты работы

1. Разработан метод канонического квантования локализованных плазмнонов на субволновом кластере резонансных диполей. Показано, что ток поляризации является канонически сопряженной переменной к электрическому ближнему полю. Полученное электрическое ближнее поле одного плазмона в нулевом порядке по мнимой части диэлектрической проницаемости совпадает с полем, полученным из феноменологической теории. Показано, что канонически сопряжённой переменной к ближнему электрическому полю плазмона, локализованного на металлической наночастице является электрический ток.
2. Предложен способ определения стационарных состояний открытой системы конечной размерности. Разработанный метод требует знания только гамильтонианов системы и взаимодействия системы и резервуара и не требует знания интегралов движения или их общего числа. Метод позволяет найти все инвариантные подпространства и все интегралы движения.
3. Показано, что в лазере с распределённой обратной связью при наличии отстройки частоты резонатора от линии усиления увеличение потерь в системе может сопровождаться понижением порога генерации. При этом частота лазерной генерации смещается к частоте перехода усиливающей среды. Как следствие, взаимодействие электромагнитного поля моды резонатора с усиливающей средой растёт, а накачка становится более эффективной.

4. Предложен метод усиления комбинационных сигналов молекул с нулевыми дипольными моментными переходов между колебательными состояниями, основанный на увеличении числа квантов колебательного движения за счет освещения молекул ИК когерентным светом. Для этого необходимо, чтобы удвоенная частота ИК источника совпадала с собственной частотой колебаний ядер в молекуле.

Список публикаций

1. Shishkov V.Y., Zyablovsky A.A., Andrianov E.S., Pukhov A.A., Vinogradov A.P., Dorofeenko A.V. and Lisyansky A.A. Lowering the lasing threshold of distributed feedback lasers with loss // *Physical Review B*. – 2015. – V.92, № 24. – P. 245420.
2. Zyablovsky A.A., Shishkov V.Y., Andrianov E.S., Vinogradov A.P., Pukhov A.A., Dorofeenko A.V. and Lisyansky A.A. Theory of the surface plasmon distributed feedback laser // In 2015 9th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics (METAMATERIALS) IEEE. – 2015. – P. 337-339.
3. В.Ю. Шишков, А.А. Зябловский, Е.С. Андрианов, А.А. Пухов, А.П. Виноградов, А.В. Дорофеев, С.А. Никитов, А.А. Лисянский Широкоапертурные планарные лазеры // *Радиотехника и электроника*. – 2016. – Т. 61, № 6. – С. 509-533.
4. Shishkov V.Y., Andrianov E.S., Pukhov A.A. and Vinogradov A.P. Hermitian description of localized plasmons in dispersive dissipative subwavelength spherical nanostructures // *Physical Review B*. – 2016. – V. 94, № 23. – P. 235443.
5. Shishkov V.Y., Andrianov E.S., Pukhov A.A., Vinogradov A.P. and Lisyansky A.A. Zeroth law of thermodynamics for thermalized open quantum systems having constants of motion // *Physical Review E*. – 2018. – V. 98, № 2 – P. 022132.
6. В.Ю. Шишков, Е.С. Андрианов, А.А. Пухов, А.П. Виноградов, А.А. Лисянский Релаксация взаимодействующих открытых квантовых систем // *Успехи Физических Наук*. – 2019. – Т. 189, № 5. – С. 544-558.
7. Shishkov V.Y., Andrianov E.S., Pukhov A.A., Vinogradov A.P. and Lisyansky A.A. Enhancement of the Raman Effect by Infrared Pumping // *Physical Review Letters*. – 2019. – V. 122, № 15. – P. 153905.

Цитируемая литература

1. Denton C., Gervasoni J., Barrachina R., Arista N. Plasmon excitation by charged particles moving near a solid surface // *Physical Review A*. – 1998. – V. 57, № 6. – P. 4498.

2. Ditlbacher H., Hohenau A., Wagner D., Kreibig U., Rogers M., Hofer F., Aussenegg F. R., Krenn J. R. Silver nanowires as surface plasmon resonators // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 95, № 25. – P. 257403.
3. Zhou W., Dridi M., Suh J. Y., Kim C. H., Co D. T., Wasielewski M. R., Schatz G. C., Odom T. W. Lasing action in strongly coupled plasmonic nanocavity arrays // *Nature nanotechnology*. – 2013. – V. 8, № 7. – P. 506.
4. Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L. T., Itzkan I., Dasari R. R., Feld M. S. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) // *Physical Review Letters*. – 1997. – V. 78, № 9. – P. 1667.
5. Yang Z., Aizpurua J., Xu H. Electromagnetic field enhancement in TERS configurations // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2009. – V. 40, № 10. – P. 1343-1348.
6. Baburin A. S., Gritchenko A. S., Orlikovsky N. A., Dobronosova A. A., Rodionov I. A., Balykin V. I., Melentiev P. N. State-of-the-art plasmonic crystals for molecules fluorescence detection // *Optical Materials Express*. – 2019. – V. 9, № 3. – P. 1173-1179.
7. Englund D., Altug H., Ellis B., Vučković J. Ultrafast photonic crystal lasers // *Laser & Photonics Reviews*. – 2008. – V. 2, № 4. – P. 264-274.
8. Lombardi A., Schmidt M. K., Weller L., Deacon W. M., Benz F., De Nijs B., Aizpurua J., Baumberg J. J. Pulsed molecular optomechanics in plasmonic nanocavities: from nonlinear vibrational instabilities to bond-breaking // *Physical Review X*. – 2018. – V. 8, № 1. – P. 011016.
9. Andrianov E., Pukhov A., Dorofeenko A., Vinogradov A., Lisiansky A. Rabi oscillations in spasers during nonradiative plasmon excitation // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85, № 3. – P. 035405.
10. Traverso A. J., Hokr B., Yi Z., Yuan L., Yamaguchi S., Scully M. O., Yakovlev V. V. Two-Photon Infrared Resonance Can Enhance Coherent Raman Scattering // *Physical Review Letters*. – 2018. – V. 120, № 6. – P. 063602.
11. Coherent Raman Scattering Microscopy. / Cheng J.-X., Xie X. S.; Под ред. Periasamy A. – Boca Raton: CRC Press, 2012. – 580 p.
12. Релятивистская квантовая теория. Теоретическая физика. / Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. – М.: Наука, 1968. Теоретическая физика. – 480 с.
13. Huttner B., Barnett S. M. Quantization of the electromagnetic field in dielectrics // *Physical Review A*. – 1992. – V. 46, № 7. – P. 4306.
14. Al-Dossary O., Babiker M., Enfati N. Quantum optics of plasmon polaritons and velocity sum rules // *Physical Review A*. – 1996. – V. 54, № 3. – P. 2419.
15. Philbin T. G. Quantum dynamics of the damped harmonic oscillator // *New Journal of Physics*. – 2012. – V. 14, № 8. – P. 083043.

16. Philbin T. G. Canonical quantization of macroscopic electromagnetism // New Journal of Physics. – 2010. – V. 12, № 12. – P. 123008.
17. Andrianov E., Pukhov A., Vinogradov A., Dorofeenko A., Lisyansky A. Spontaneous radiation of a two-level atom into multipole modes of a plasmonic nanoparticle // Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications. – 2014. – V. 12, № 5. – P. 387-397.
18. Alpeggiani F., Andreani L. C. Quantum Theory of Surface Plasmon Polaritons: Planar and Spherical Geometries // Plasmonics. – 2014. – V. 9, № 4. – P. 965-978.
19. Archambault A., Marquier F., Greffet J.-J., Arnold C. Quantum theory of spontaneous and stimulated emission of surface plasmons // Physical Review B. – 2010. – V. 82, № 3. – P. 035411.
20. Johnson P. B., Christy R. W. Optical Constants of the Noble Metals // Physical Review B. – 1972. – V. 6, № 12. – P. 4370-4379.
21. Irreversible thermodynamics for quantum systems weakly coupled to thermal reservoirs. Advances in Chemical Physics. / Spohn H., Lebowitz J.; Series editor Rice S. A. – New York: John Wiley & Sons, 1978. Advances in Chemical Physics.
22. Kogelnik H., Shank C. Stimulated emission in a periodic structure // Applied Physics Letters. – 1971. – V. 18, № 4. – P. 152-154.
23. Laser light dynamics. / Haken H. – Amsterdam: North-Holland 1985. – 336 p.

Шишков Владислав Юрьевич

АВТОРЕФЕРАТ

Квантовые свойства электромагнитных полей
наноразмерных плазмонных систем