

**ГИГАНТСКОЕ УСИЛЕНИЕ СВЕТА СИСТЕМОЙ НАНОКЛАСТЕРОВ  
В НАНОКОМПОЗИТНОЙ ПЛЁНКЕ, НАХОДЯЩЕЙСЯ  
ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

© 2016 г. К.К. АЛТУНИН

ФГБОУ ВО "Ульяновский государственный педагогический  
университет имени И. Н. Ульянова"  
e-mail: kostya\_altunin@mail.ru

В экспериментальных работах [1, 2] сообщалось об обнаружении интенсивной фотолюминесценции кластеров золота в диапазоне от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного излучения в зависимости от числа атомов золота в кластере. Причем квантовый выход люминесценции был очень высок от 70% для самых маленьких кластеров в  $Au_5$  до 10% для самых больших  $Au_{31}$ . Причиной возникновения этого эффекта является наведение поляризующих полей в местах расположения атомов кластера. В [3] было показано, что атомный кластер из атомов золота обладает ферромагнитными свойствами, хотя массивное золото является диамагнетиком. В эффекте гигантского комбинационного рассеяния [4] известно, что если молекула типа молекул пиридина адсорбируется или находится вблизи поверхности металла (например, серебра или золота), то поперечное сечение комбинационного рассеяния для многих их колебательных мод возрастает в  $10^2$ - $10^6$  раз по сравнению с аналогичными величинами для свободных молекул. В [5] было показано, что в атомных кластерах при равновесном значении инверсии  $w_0 = -1$  образуются линейные оптические размерные резонансы, частоты которых существенно отличаются от частоты перехода в спектре атомов кластера. Оптические свойства нелинейных резонансов, когда инверсия  $w$  отличается от  $-1$ , были рассмотрены в [6]. Теория оптических размерных резонансов может быть использована в оптической ближнепольной микроскопии [7], в процессах управления движением атомов лазерным полем [8].

Предположим, что часть металлических сферических наночастиц радиуса  $a$  распределена равномерно в полимерной плёнке с показателем преломления  $n_m$  с постоянной концентрацией наночастиц  $N'_0$ , тогда фактор заполнения равен

$$q_1 = \frac{4}{3} \pi a^3 N'_0. \quad (1)$$

Другая часть сферических металлических наночастиц объединяется в нанокластеры из  $s_0$  частиц с фактором заполнения

$$q_2 = \frac{4}{3} \pi a^3 N''_0, \quad (2)$$

где  $N''_0$  - концентрация нанокластеров из наночастиц в полимерной плёнке.

Рассмотрим нанокластер в поле внешнего оптического излучения, располагая начало системы координат в месте расположения одного из атомов, например, атома 1. Ось кластера  $\mathbf{R}_{12}$ , соединяющая центры атомов, направлена вдоль оси  $y$ . Волновой вектор  $\mathbf{k}_0$  внешней волны направлен перпендикулярно оси  $\mathbf{R}_{12}$ , при этом вектор поля-

ризации внешней волны может быть направлен либо вдоль оси  $\mathbf{R}_{12}$  ( $y$ -поляризация), либо перпендикулярно этой оси ( $x, z$ -поляризация). Слабое поле когерентной волны создает стационарные состояния, характеризующихся индуцированными дипольными моментами атомов, а сильное поле оптической накачки создает начальное состояние инверсии  $w = 1/2$ ). После создания начального состояния инверсии сильное поле накачки может быть отключено к моменту начала действия слабого поля. Используем приближение среднего (действующего) поля для описания динамики составляющих димер взаимодействующих атомов, находящихся в поле оптического излучения. Рассматриваемая задача является стационарной, протекающей при включенных внешних оптических полях. При этом инверсия является неизменной величиной, что соответствует взаимодействию двух классических диполей во внешнем поле оптического излучения. Справедливость подхода с применением локальных классических полей подтверждается, например, при интерпретации экспериментов по гигантскому комбинационному рассеянию света [9].

Представим нанокластеры в форме трёхмерных "ромашек" из системы плотноупакованных сферических наночастиц, в которых число наночастиц  $s_0 = 21$ . Вектор поляризации нанокластерной пленки равен

$$\mathbf{P}_2 = (q_1 N \alpha_{eff}^{(c)} + q_2 N \alpha_{eff} + N_m \alpha_m) \epsilon_0 \mathbf{E} = \chi_2 \epsilon_0 \mathbf{E}, \quad (3)$$

где  $N_m, \alpha_m$  - концентрация и поляризуемость молекул полимерной матрицы,  $N$  - концентрация валентных электронов в металлических сферах,  $\mathbf{E}$  - вектор напряженности электрического поля оптической волны внутри нанокластерной плёнки,  $\alpha_{eff}^{(c)}$  - эффективная поляризуемость валентных электронов в сферах, находящихся в пространстве между агрегатами,

$$\alpha_{eff}^{(c)} = \frac{\alpha}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} (a_T + A_c^\perp) (N\alpha - N_m\alpha_m)}, \quad (4)$$

квантовая поляризуемость валентных электронов в кластере равна

$$\alpha = \frac{8\pi |\mathbf{d}_0|^2}{\hbar} \frac{1}{\omega_0 - \omega - i(T_2')^{-1}}, \quad (5)$$

где  $\omega$  - частота внешнего оптического излучения,  $\omega_0$  - частота квантового перехода,  $(T_2')^{-1}$  - полуширина резонанса,  $\mathbf{d}_0$  - эффективный дипольный момент металлической наночастицы. Для полимерной матрицы выполняется формула Лорентц-Лоренца.

Формула (4) для эффективной электронной поляризуемости получена в [10] при рассмотрении эффекта оптического просветления монослоя наночастиц на границе полубесконечной среды, полагая  $N_m \alpha_m = 0$ . Вывод был основан на уравнениях для квантовых диполей, учитывая изолированный резонанс. Такой подход позволяет адекватно описать оптический отклик металлических частиц, обладающих характерным плазмонным резонансом. При этом какого-либо ограничения на ширину резонанса не существует. Это позволяет с помощью электронной поляризуемости (4) рассматривать оптические свойства наночастиц в широком диапазоне длин волн, например, в диапазоне длин волн от 400 до 1200 нм. При этом плазмонный резонанс наночастиц серебра находится в ближней ультрафиолетовой области, то есть вблизи 400 нм. Величина  $A_c^\perp$  учитывает взаимодействие между наночастицами и имеет вид:

$$A_c^\perp = N'_0 \frac{\pi}{\cos^2 \theta_1} \frac{4\pi}{3} a^3, \quad (6)$$

где  $\theta_1$  - угол падения внешнего излучения. Геометрический фактор  $a_T$  учитывает поляризующее влияние валентных электронов в металлическом сферическом кластере и

может быть вычислен по методу интегральных полевых уравнений. Для малых радиусов наночастиц по сравнению с длиной волны  $\lambda = 2\pi c/\omega$  внешнего оптического излучения фактор  $a_T$  имеет вид:

$$a_T \approx -\left(1 + i\frac{\omega}{c}a\right). \quad (7)$$

В формуле (5) при рассмотрении отклика металлических наночастиц на внешнее поле оптического излучения величины  $\omega_0$ ,  $(T_2')^{-1}$ ,  $\mathbf{d}_0$ , которые определяют вклад в поляризуемость, играют роль эффективных параметров. Сравнение формулы для сечения рассеяния света, полученной в радиационной модели металлического кластера [11] с экспериментальными данными работы [12] позволяет определить численные значения параметров  $\omega_0$ ,  $(T_2')^{-1}$ ,  $\mathbf{d}_0$ , зависящие от радиуса сфер.

Эффективная поляризуемость  $\alpha_{eff}$  в (41) по внешнему виду совпадает с (4), однако вместо  $A_c^\perp$  следует вставить величину  $A_c^\perp \beta$ , где  $\beta$  - структурный фактор, учитывающий взаимодействие между дискретно распределенными сферами в нанокластере в точке наблюдения поля с радиус-вектором  $\mathbf{r}_i(x_i, y_i, z_i)$ , который имеет вид:

$$\beta = 1 + \frac{1}{A_c^\perp} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{21} a_{R_j}(\mathbf{r}_i). \quad (8)$$

Предположим, что все локальные дипольные моменты в "ромашке" ориентированы вдоль оси  $y$ , тогда геометрический фактор  $a_{R_j}$ , вычисленный согласно [4], принимает вид:

$$a_{R_j}(\mathbf{r}_i) = \frac{4\pi}{3} a^3 \frac{3(y_i - y_j)^2 - R_j^2}{R_j^5}, \quad (9)$$

$$R_j^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2.$$

где  $x_j, y_j, z_j$  - координаты центров  $j$ -ых сфер относительно начала системы координат в центре центральной сферы "ромашки",  $R_j = 2a$ , поскольку все сферы в "ромашке" касаются друг друга. Для точки наблюдения поля, находящейся в центре центральной сферы "ромашки" с радиус-вектором  $\mathbf{r}_1(1, 0, 0)$ , вычисление даёт значение

$$\sum_{\substack{j=2 \\ j \neq i}}^{21} a_{R_j}(\mathbf{r}_i) \approx -3.403, \quad (10)$$

показывающее значительное отличие локального поля в центре агрегата в форме трёхмерной "ромашки" от усреднённого поля  $A_c^\perp$ . Если выбирать точки наблюдения поля  $\mathbf{r}_i$  в центрах сфер "ромашки", то полученные численные значения суммы

$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{21} a_{R_j}(\mathbf{r}_i)$  приведены в табл. 1.

В эффекте идеального оптического просветления нанокomпозитных плёнок, активированных сферическими наночастицами, необходимо, чтобы эффективная поляризуемость  $\alpha_{eff}$  принимала большие значения. Это означает, что основной вклад в этот эффект будут вносить центральные наночастицы, для которых локальное поле определяется большим отрицательным фактором (10). Остальные наночастицы в "ромашке", для которых эти факторы принимают большие положительные значения или малые отрицательные значения, дают пренебрежимо меньший вклад в рассматриваемый эффект из-за невозможности выполнить резонансные условия в знаменателе  $\alpha_{eff}$ .

Значения суммы факторов  $a_{R_j}(\mathbf{r}_i)$  для трёхмерной "ромашки"

Координаты центров сфер $\mathbf{r}_i$	Значение суммы $\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{21} a_{R_j}(\mathbf{r}_i)$
$\mathbf{r}_1 (1, 0, 0)$	-3.403
$\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_5$	1.960
$\mathbf{r}_8, \mathbf{r}_{15}$	7.790
$\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \mathbf{r}_6, \mathbf{r}_7$	-1.021
$\mathbf{r}_9, \mathbf{r}_{10}, \mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{16}, \mathbf{r}_{17}, \mathbf{r}_{19}, \mathbf{r}_{20}$	6.083
$\mathbf{r}_{11}, \mathbf{r}_{14}, \mathbf{r}_{18}, \mathbf{r}_{21}$	4.470

Мы рассматриваем частицы малого радиуса, поэтому ограничимся приближенным выражением геометрического фактора  $a_{R_j}(\mathbf{r}_i)$  в формуле (9). Для частиц с радиусом  $a > 10$  нм следует пользоваться общими выражениями геометрических факторов  $a_T$  и  $a_{R_j}$ , вычисленными по методу интегральных уравнений в оптике [13].

Для расчёта локальных полей в "ромашке" используется дипольное приближение. Это связано с выполнением условия  $(a/\lambda) \ll 1$  в рассматриваемом эффекте. Очевидно, что при нарушении этого условия при упаковке частиц в плотный кластер становится существенной неоднородность локального поля внутри наночастиц и вблизи их поверхностей. Это требует учёта степеней  $(a/\lambda)$ , содержащихся в общих выражениях геометрических факторов  $a_T$  и  $a_{R_j}$ .

Для случая плотной упаковки наночастиц, находящихся в нанокластере, условие малости размера наночастиц по сравнению со средним расстоянием между соседними наночастицами в нанокластере не выполняется. Однако если считать, что возбуждаются только электрические дипольные переходы в системе взаимодействующих наночастиц, составляющих кластер, то полученные результаты остаются справедливыми. Если электрические дипольные переходы запрещены правилами отбора для излучения, то для других типов квантовых переходов полученные результаты остаются справедливыми только на качественном уровне.

Квадрат эффективного комплексного показателя преломления композитной пленки, активированной металлическими наночастицами, равен

$$(n_2 + i\kappa_2)^2 = \frac{1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \chi_2}{1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} \chi_2}. \quad (11)$$

Из формулы (11) следует, что

$$2n_2\kappa_2 = \frac{\frac{1}{\varepsilon_0} \text{Im} \chi_2}{\left(1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} \text{Re} \chi_2\right)^2 + \left(\frac{1}{3\varepsilon_0} \text{Im} \chi_2\right)^2}, \quad (12)$$

$$\text{Re} \chi_2 = N_m \alpha_m + \frac{1}{\hbar} \sum_{i=1}^2 \frac{8\pi |\mathbf{d}_0|^2 N q_i \text{Re} \Omega_i}{(\text{Re} \Omega_i)^2 + (\text{Im} \Omega_i)^2}, \quad \text{Im} \chi_2 = \frac{1}{\hbar} \sum_{i=1}^2 \frac{8\pi |\mathbf{d}_0|^2 N q_i \text{Im} \Omega_i}{(\text{Re} \Omega_i)^2 + (\text{Im} \Omega_i)^2},$$

$$\begin{aligned}
\operatorname{Re} \Omega_1 &= \omega_0 - \omega + \frac{N_m \alpha_m}{T_2'} \operatorname{Im} a_T + \left( N_m \alpha_m (\omega_0 - \omega) - \frac{8\pi |\mathbf{d}_0|^2}{\hbar} N \right) (A_c^\perp + \operatorname{Re} a_T), \\
\operatorname{Im} \Omega_1 &= \frac{1}{T_2'} + \frac{N_m \alpha_m}{T_2'} (A_c^\perp + \operatorname{Re} a_T) - \left( N_m \alpha_m (\omega_0 - \omega) - \frac{8\pi |\mathbf{d}_0|^2}{\hbar} N \right) \operatorname{Im} a_T, \\
\operatorname{Re} \Omega_2 &= \operatorname{Re} \Omega_1 + \left( N_m \alpha_m (\omega_0 - \omega) - \frac{8\pi |\mathbf{d}_0|^2}{\hbar} N \right) \sum_{j=2}^{21} a_{R_j}(\mathbf{r}_1), \\
\operatorname{Im} \Omega_2 &= \operatorname{Im} \Omega_1 + \frac{N_m \alpha_m}{T_2'} \sum_{j=2}^{21} a_{R_j}(\mathbf{r}_1).
\end{aligned}$$

Таким образом, знак величин  $n_2$  и  $\kappa_2$  определяется знаком  $\operatorname{Im} \chi_2$ . Функция  $\operatorname{Im} \chi_2$  обладает точкой перегиба, разделяющей положительные и отрицательные значения этой функции. При этом местоположение точки перегиба зависит от радиуса частиц. При увеличении радиуса наночастиц точка перегиба смещается в длинноволновую область оптического спектра. При малых радиусах наночастиц точка перегиба находится в ультрафиолетовой области, поэтому  $\operatorname{Im} \chi_2 \geq 0$  в видимой области спектра.

Предположим, что  $\kappa_2$  является величиной неотрицательной, то есть  $\kappa_2 \geq 0$ . Тогда в соответствии с равенством (12) получим, что в зависимости от знака  $\operatorname{Im} \chi_2$  действительный показатель преломления  $n_2$  композитной пленки, активированной нанокластерами, может принимать положительные или отрицательные значения, а также может обращаться в нуль, если  $\operatorname{Im} \chi_2 = 0$ .

Рассмотрим оптические свойства (PMMA+Ag) нанокompозитной плёнки, предполагая, что в ней формируются нанокластеры в форме трёхмерных "ромашек". Учитывая результат (10), получим  $\beta \approx 1 - 3.403/A_c^\perp$ . Если среднее расстояние между поверхностями сферических наночастиц в пространстве между нанокластерами равно  $\Delta_1 = 2a$ , концентрация наночастиц  $N'_0 = (2a + \Delta_1)^{-3} = (4a)^{-3}$ , то в случае нормального падения внешнего оптического излучения на нанокompозитную плёнку  $\theta_1 = 0$  и  $\cos^2 \theta_1 = 1$  получаем  $A_c^\perp = \pi^2/48 \approx 0.2056$ , и эффективная поляризуемость валентных электронов в агрегатах (4) становится слабо зависящей функцией от длины волны излучения  $\lambda$  в широком спектральном диапазоне  $\lambda \geq 400$  нм. Более того, можно достигнуть положительных или отрицательных значений  $\operatorname{Re} \chi_2$ . При этом  $\operatorname{Re} \chi_2$  будет достигать больших значений, вследствие стремления знаменателя в формуле (4) к малой величине. Это свойство эффективной поляризуемости можно объяснять как усиление оптических свойств наночастиц, обусловленное их ближнепольным взаимодействием в нанокластере. При  $\operatorname{Re} \chi_2 > 0$  действительный показатель преломления нанокompозитной плёнки, согласно формуле (11), становится выше показателя преломления матрицы PMMA, равного  $n_m = 1.4896$ . Если же  $\operatorname{Re} \chi_2 < 0$ , то действительный показатель преломления  $n_2$  композитной пленки (PMMA+Ag) становится выше  $n_m$  и может достигать нулевого значения. При этом в диапазоне длин волн  $\lambda \geq 400$  нм эффективный показатель поглощения  $\kappa_2$  практически равен нулю.

Рассмотрим случай у-поляризации, когда индуцированные дипольные моменты атомов в кластере, направлены вдоль оси у. В этом случае  $(\mathbf{E}_{0j} \parallel \mathbf{R}_{12})$  имеем

$$\alpha_{\text{eff}}^y = \frac{\alpha}{1 - A_R^y \alpha}, \quad A_R^y = w \left( \frac{2ik_0}{R_{12}^2} - \frac{2}{R_{12}^3} \right) \exp(ik_0 R_{12}). \quad (13)$$

Коэффициент  $w$  в (13) связан с видом индуцированных дипольных моментов атомов нанокластера, для которых  $w_1 = w_2 = w$ . При этом в соответствии с решением (8) инверсия мало отличается от стационарного значения  $w = 1/2$  в поле стационарного излучения. Определим дисперсионные свойства эффективной поляризуемости (13). Для этого выделим мнимую часть  $\alpha_{\text{eff}}^y$ . После преобразований (13) получим, что

$$\text{Im} \alpha_{\text{eff}}^y = \frac{2|\mathbf{d}_0|^2}{\hbar} \frac{1}{T_2'} \frac{1 + T_2' 2|\mathbf{d}_0|^2 \hbar^{-1} \text{Im} A_R^y}{\left(\omega_0 - \omega - 2|\mathbf{d}_0|^2 \hbar^{-1} \text{Re} A_R^y\right)^2 + \left((T_2')^{-1} + 2|\mathbf{d}_0|^2 \hbar^{-1} \text{Im} A_R^y\right)^2}, \quad (14)$$

$$\text{Re} A_R^y = -\frac{2w}{R_{12}^3} (\cos(k_0 R_{12}) + k_0 R_{12} \sin(k_0 R_{12})), \quad \text{Im} A_R^y = -\frac{2w}{R_{12}^3} (\sin(k_0 R_{12}) - k_0 R_{12} \cos(k_0 R_{12})).$$

Как видно из выражения (14), при

$$1 + T_2' 2|\mathbf{d}_0|^2 \hbar^{-1} \text{Im} A_R^y = 0, \quad (15)$$

мнимая часть эффективной поляризуемости атома в кластере обращается в нуль. При этом выделяются области частот, при которых  $\text{Im} \alpha_{\text{eff}}^y$  принимает положительные и отрицательные значения, то есть знак дисперсии изменяется в зависимости от характера взаимодействия атомов в кластере. В области частот, где  $\text{Im} \alpha_{\text{eff}}^y$  принимает положительные значения, происходит поглощение света атомами кластера, а в области частот, где  $\text{Im} \alpha_{\text{eff}}^y < 0$ , происходит усиление света. При  $k_0 R_{12} \ll 1$  имеем  $\text{Im} A_R^y = -k_0^3/3$ . Если учесть, что естественная ширина линии в атоме определяется как

$$\frac{2}{T_2'} = \frac{4|\mathbf{d}_0|^2 \omega_0^3}{3 \hbar c^3}, \quad (16)$$

то условие (15) выполняется при  $\omega = \omega_0$ . Это означает, что запаздывающее взаимодействие атомов в кластере полностью компенсирует радиационный распад возбужденного состояния атома, а при соответствующих частотах роль квантовых переходов, возбуждающих атом в нанокластере вследствие их взаимодействия, становится важнее релаксационных квантовых переходов. Таким образом, нанокластер в этой области частот способен усиливать внешнее излучение. При этом усиление обусловлено не изменением инверсии ( $w = 1/2$ , благодаря предварительной оптической накачке), а когерентными осцилляциями индуцированных дипольных моментов атомов кластера, линейные размеры которого значительно меньше длины волны оптического излучения.

В случае поляризации внешнего поля, когда  $\mathbf{E}_{0I} \perp \mathbf{R}_{12}$ , имеем эффективную поляризуемость атома кластера

$$\alpha_{\text{eff}}^{x,z} = \frac{\alpha}{1 - A_R^{x,z} \alpha}, \quad A_R^{x,z} = w \left( \frac{1}{R_{12}^3} - \frac{i k_0}{R_{12}^2} - \frac{k_0^2}{R_{12}} \right) \exp(i k_0 R_{12}). \quad (17)$$

При  $k_0 R_{12} \ll 1$  и  $w = 1/2$  получим, что  $\text{Im} A_R^{x,z} = -k_0^3/3$ . Это означает, что и в случае поляризации  $\mathbf{E}_{0I} \perp \mathbf{R}_{12}$  нанокластер, в котором атом находится в основном состоянии, способен усиливать внешнее стационарное оптическое излучение, интенсивность которого невелика и удовлетворяет условию  $T_1 |\mathbf{E}_0|^2 \text{Im} \alpha \ll \hbar$ . В слабом когерентном поле атомы кластера можно приближенно рассматривать как классические диполи, эффективная поляризуемость которых определяется формулами (13), (17), где инверсия  $w$  от поля не зависит. На основе формул (13) и (17) можно рассмотреть также случай, когда оба атома кластера находятся в основном состоянии и инверсия  $w = -1$  остается без изменения и соответствует её равновесному значению. В этом случае запаздывающее взаимодействие атомов в кластере при  $k_0 R_{12} \ll 1$  приводит лишь к увеличению естественной ширины линии атома (16) на величину  $4|\mathbf{d}_0|^2 k_0^3/3\hbar$  без усиления

внешнего излучения. При этом происходит расщепление спектральной линии на частоте  $\omega_0$  на две спектральные линии с частотами  $\omega_0 - 2|\mathbf{d}_0|^2 \hbar^{-1} \text{Re} A_R^y$  и  $\omega_0 - 2|\mathbf{d}_0|^2 \hbar^{-1} \text{Re} A_R^{x,z}$ , что соответствует двум линейным размерным резонансам.

Отношение интенсивности света  $I_{SR}$  в результате сверхизлучения в двухуровневой системе, где атомы взаимодействуют через общее поле излучения, к интенсивности спонтанного излучения изолированного атома  $I_0$  равно  $I_{SR} = 4I_0$  [4]. Дисперсионная зависимость безразмерной интенсивности электрического дипольного излучения двухатомного кластера  $q = |\alpha_{\text{eff}}^y|^2 / |\alpha|^2$ , указывает на значительное увеличение дипольного излучения вблизи резонансной частоты  $\omega_0$  по сравнению с дипольным излучением изолированного атома.

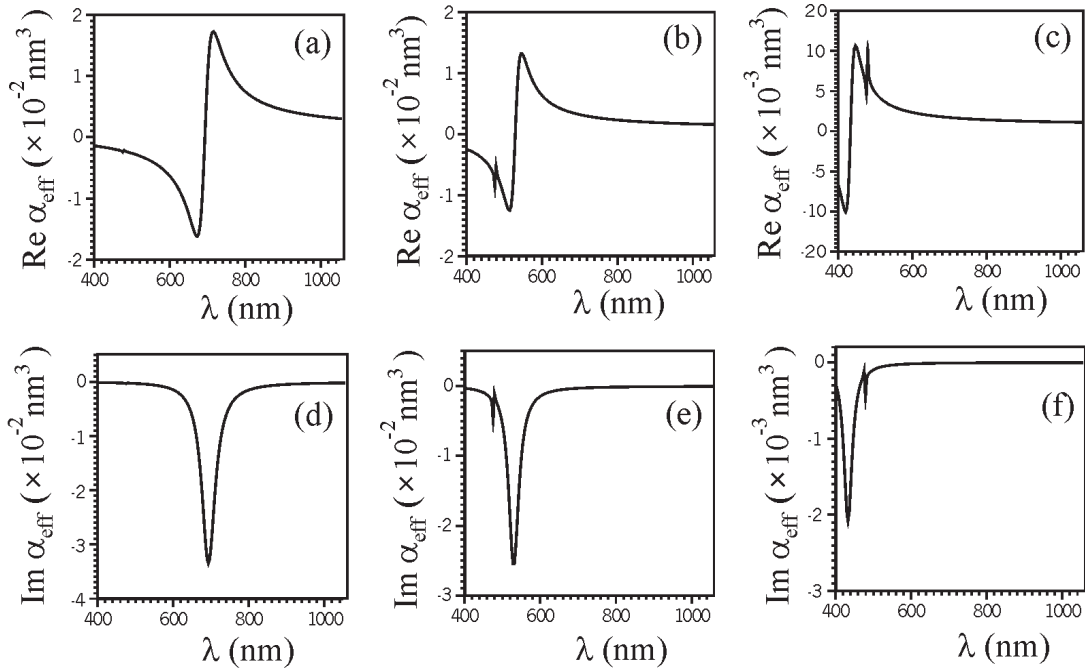


Рис. 1. Зависимость действительной и мнимой частей эффективной поляризуемости системы из нанокластеров серебра от длины волны внешнего оптического излучения.

На рис. 1 представлены результаты численного расчёта эффективной поляризуемости валентных электронов системы из нанокластеров серебра. Нанокластеры серебра имеют размер  $2a = 4.5$  нм, характеризуются частотой квантового перехода  $\omega_0 = 0.4634 \cdot 10^{16}$  рад/с, эффективным дипольным моментом квантового перехода  $|\mathbf{d}_0| = 1.22 \cdot 10^{-18}$  ед. СГСЭ, полушириной резонанса  $(T_2')^{-1} = 6.914 \cdot 10^{12}$  с $^{-1}$ , концентрацией валентных электронов  $N = 5.833 \cdot 10^{22}$  см $^{-3}$ . Расстояния между нанокластерами серебра в монослое вдоль оси  $x$  равно  $R_x = 2a + \Delta_x$ , а вдоль оси  $y$  равно  $R_y = 2a + \Delta_y$ . На рис. 1 введены обозначения для  $R_x = R_y = 10.1$  нм для (a) и (d),  $R_x = R_y = 11.5$  нм для (b) и (e),  $R_x = R_y = 14$  нм для (c) и (f). Оценим квантовый выход  $Q$  системы нанокластеров как отношение интенсивности дипольного излучения кластеров к интенсивности внешнего излучения:

$$Q = (32/3) k_0^4 N_0' |\alpha_{\text{eff}}^y|^2 / \rho^2, \quad (18)$$

где  $N_0'$  - число кластеров,  $\rho$  - радиус пучка внешнего излучения. Если вместо  $\alpha_{\text{eff}}^y$  в этой формуле вставить поляризуемость  $\alpha$  изолированного атома, то получим кванто-

вый выход  $Q_d$  системы  $N'_0$  дипольно излучающих атомов. Учитывая (18), получим, что квантовый выход системы кластеров значительно превосходит квантовый выход системы дипольно излучающих изолированных атомов, поскольку оценка отношения

$$\frac{Q}{Q_d} \approx \left[ 1 - \left( 1 - \frac{2|\mathbf{d}_0|^2}{\hbar \omega_0} \frac{2}{R_{12}^3} \right)^3 \right]^{-1} \quad (19)$$

при частоте квантового перехода  $\omega_0 = 3.198 \cdot 10^{15}$  рад/с, дипольном моменте перехода  $|\mathbf{d}_0| = 6.236 \cdot 10^{-18}$  ед. СГСЭ и расстоянии между атомами в кластере  $R_{12} = 1.2 \cdot 10^{-7}$  см дает увеличение квантового выхода  $Q$  приблизительно в 13 раз по сравнению с  $Q_d$ .

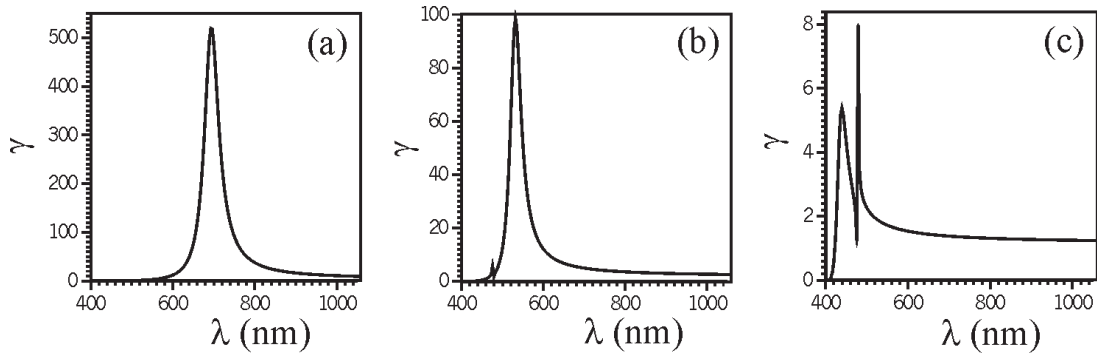


Рис. 2. Зависимость коэффициента усиления света нанокластерами серебра от длины волны внешнего оптического излучения. Параметры системы нанокластеров такие же, как на рис. 1.

Итак, показано, что переизлучение нанокластером внешнего излучения может происходить со значительно большей интенсивностью на частоте, близкой к частоте перехода изолированного атома в пределах его естественной ширины (рис. 2). Благодаря запаздывающему взаимодействию атомов в кластере происходит трансформация естественной ширины атомов. Образуются области положительной и отрицательной дисперсии, и естественная ширина линии атомов в кластере значительно уменьшается. Это означает, что в нанокластерах возникает эффект гигантского усиления света, благодаря когерентным осцилляциям атомов в кластере. Инверсия системы  $w = 1/2$  отличается от равновесного значения  $w_0 = -1$  благодаря присутствию сильного поля оптической накачки. Отличительной особенностью эффекта усиления света является то, что инверсия практически не отличается от стационарного значения, равно  $w_0 = 1/2$ . Эффект усиления обусловлен не сверхизлучением нанокластера, а когерентным влиянием поляризующих полей внутри нанокластера, приводящим к изменению контура естественной ширины линии квантового перехода. Показано, что поляризующее влияние атомов в нанокластере способно при определенных условиях привести к полной компенсации радиационного затухания возбужденных состояний атомов, к изменению знака дисперсии поляризуемости атомов и гигантскому усилению света кластером. Показано, что интенсивность электрического дипольного излучения кластера при определенной структуре расположения атомов может значительно увеличиться (в  $10^3$ - $10^8$  раз) по сравнению с интенсивностью излучения изолированного атома, благодаря межатомному взаимодействию. При этом эффект гигантского усиления света в кластерах сопровождается значительной перестройкой спектра излучения [10-12]. Оптические свойства нанокластеров определяются запаздывающим взаимодействием атомов. Казалось бы, что при выполнении условия  $k_0 R_{12} \ll 1$ , достаточно учитывать во внутреннем поле лишь кулоновское взаимодействие, пропорциональное  $R_{12}^{-3}$ . Однако для трансформации естественного уширения атомов в кластере необходимо учитывать кулоновское и запаздывающее взаимодействие атомов, благодаря которым полу-



чен фактор  $A_R$  в виде (13). Полученный результат может быть применен для интерпретации экспериментальных данных [1, 2], если изменить в решении (13) начальное значение инверсии. Более того, увеличение числа атомов в нанокластере приводит к значительному увеличению числа размерных резонансов, которые к тому же становятся нелинейными размерными резонансами из-за явной зависимости эффективной поляризуемости от инверсии. Для экспериментального обнаружения этого эффекта необходимо подготовить нанокластер с помощью оптической накачки, возбуждающей атомы в состояние с инверсией  $w_0 = 1/2$ . Далее с помощью стационарного оптического излучения, интенсивность которого невелика, в кластере возбуждаются переходы в стационарном режиме, когда релаксационные процессы компенсируются процессом индуцирования локальных дипольных моментов. При этом межатомное расстояние в нанокластере выбирается таким образом, чтобы частоты оптических размерных резонансов мало отличались от частоты перехода  $\omega_0$  в спектре изолированных атомов. Система кластеров может быть интенсивным светоизлучателем с большим квантовым выходом.

Гигантское усиление излучения локальных дипольных моментов в агрегатах со структурой трёхмерных "ромашек", находящихся в полимерной пленке, обусловлено следующими причинами. Локальное поле, зависящее от структуры агрегата, примерно на порядок отличается от среднего поля в пространстве между агрегатами. Для рассматриваемой структуры можно пользоваться приближением эффективной среды [14] и вычислить эффективные оптические параметры, такие как диэлектрическая проницаемость, комплексный показатель преломления и поляризуемость композиционных материалов с различными включениями [15-22]. В результате эффективная поляризуемость валентных электронов в сферических металлических наночастицах внутри агрегатов приобретает вид  $\alpha_{eff} = \alpha/\delta$ , где  $\delta$  - малая величина положительная или отрицательная. Вдали от резонанса  $\omega = \omega_0$  эффективная поляризуемость является величиной вещественной и при подстановке её в формулу (11) можно достичь обращения в нуль действительного показателя преломления нанокomпозитной плёнки.

Итак, доказано, что оптические свойства нанокomпозитных плёнок, активированных сферическими наночастицами, в значительной степени определяются структурным фактором, учитывающим ближнепольное взаимодействие наночастиц в агрегатах. В данной работе рассмотрена модель агрегатов в форме "ромашек". Малые изменения в этом взаимодействии приводят к значительным изменениям эффективного показателя преломления композитной пленки по сравнению с показателем преломления диэлектрической матрицы, например, матрицы полиметилметакрилата. Показано, что эффективный комплексный показатель преломления композитных пленок может достигать нулевого значения в широком диапазоне длин волн видимого и ближнего инфракрасного спектров. Такие метаструктурные материалы могут найти применение, например, при конструировании универсальных идеальных просветляющих покрытий для повышения эффективности солнечных элементов, солнечных панелей, счётчиков фотонов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zheng J., Zhang C., Dickson R.M.* Highly fluorescent, water-soluble, size-tunable gold quantum dots. // *Phys. Rev. Lett.* - 2004, v. 93, № 7, p. 077402-077405.
2. *Gonzalez J.I., Lee T.-H., Barnes M.D., Antoku Y., Dickson R.M.* Quantum mechanical single-gold-nanocluster electroluminescent light source at room temperature. // *Phys. Rev. Lett.* - 2004, v. 93, № 14, p. 147402-147405.
3. *Yamamoto Y., Miura T., Suzuki M., Kawamura N., Miyagawa H., Nakamura T., Kobayashi K., Teranishi T., and Hori H.* Direct observation of ferromagnetic spin polarization in gold nanoparticles. // *Phys. Rev. Lett.* - 2004, v. 93, № 11, p. 116801-116804.

4. Гигантское комбинационное рассеяние. / Сборник статей под редакцией Р. Ченга и Т. Фуртака. М.: Мир, 1984. - 408 с.
5. *Гадомский О.Н., Куницын А.С.* Когерентная передача энергии от одного атома к другому при селективном возбуждении одного из атомов полем непрерывного оптического излучения и оптические размерные резонансы. // *Оптика и спектроскопия.* - 2006, т. 100, с. 106-116.
6. *Гадомский О.Н., Глухов А.Г.* Нелинейные резонансы в ближнепольном взаимодействии атомов. // *ЖЭТФ.* - 2006, т. 130, № 1(7), с. 31-42.
7. *Горелик В.С., Гадомский О.Н., Куницын А.С.* Метод сканирующей оптической ближнепольной микроскопии на основе усиленного комбинационного рассеяния света. // *Письма в ЖЭТФ.* - 2004, т. 80, № 3, с. 179-183.
8. *Гадомский О.Н., Глухов А.Г.* Принцип конструирования атомных связей в лазерном поле. // *Письма в ЖЭТФ.* - 2005, т. 82, № 2, с. 63-69.
9. *Kittel Ch.* Introduction to Solid State Physics. New York: Willey Press, 1956. [*Ч. Кумтель.* Введение в физику твердого тела. М.: Иностранная литература, 1962.]
10. *Гадомский О.Н., Шалин А.С.* Эффект оптического просветления нанокристаллического монослоя и границы раздела двух сред. // *ЖЭТФ.* - 2007, Т. **132**, № 4 (10), с. 870-884.
11. *Гадомский О.Н., Шалин А.С.* Электронные состояния в металлических кластерах. // *ЖЭТФ.* - 2007, Т. **131**, № 1, с. 5-13.
12. *Tamaru H., Kuwata H., Miyazaki H., Miyano K.* Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particles pairs. // *Appl. Phys. Lett.* - 2002, Vol. **80**, № 10, p. 1826-1828.
13. *Аллен Л., Эберли Дж.* Оптический резонанс и двухуровневые атомы. / М.: Мир, 1978. - 223 с.
14. *Виноградов А.П., Дорофеев А.В., Зухди С.* К вопросу об эффективных параметрах метаматериалов. // *УФН.* - 2008, Т. **178**, № 5, с. 511-518.
15. *Гадомский О.Н., Гадомская И.В., Алтунин К.К.* Гигантское усиление света в атомных кластерах. // *ЖЭТФ.* - 2009, т. 136, № 1(7), с. 31-36.
16. *Гадомский О.Н., Гадомская И.В., Алтунин К.К.* Гигантское усиление света в атомных кластерах. // *Письма в ЖЭТФ.* - 2009, т. 90, № 4, с. 266-272.
17. *Алтунин К.К.* Гигантское усиление света в нанокластерах во внешнем поле оптического излучения. // *Наноструктуры и наноматериалы, 2010, № 1, с. 5-12.*
18. *Алтунин К.К.* Гигантское усиление света в нанокластерах во внешнем поле оптического излучения // *Наноматериалы и наноструктуры - XXI век. 2010. Т. 1. № 1. С. 5-12.*
19. *Алтунин К.К.* Гигантское усиление света в металлических кластерах и наноагрегатах в нанокompозитном покрытии солнечных панелей // *Учёные записки Казанского университета. Серия: Физико-математические науки. 2010. Т. 152. № 3. С. 19-26.*
20. *Алтунин К.К.* Гигантское усиление света в системе сферических наночастиц серебра внутри нанокompозитных покрытий как новый способ повышения эффективности солнечных панелей // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2010. Т. 10. № 1. С. 18-23.*
21. *Алтунин К.К.* Гигантское усиление света в нанокластерах // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2009. Т. 9. № 1. С. 13-19.*
22. *Алтунин К.К.* Гигантское усиление света в металлических наноагрегатах // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2009. Т. 9. № 1. С. 68-72.*