КВАНТОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ ОДНОМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОНОВ

Чмерева Т.М., Курмангалеев К.С.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Взаимодействие атомов и молекул с поверхностью твердого тела удобно описывать в рамках представления о рождении и уничтожении квазичастиц, являющихся элементарными возбуждениями (квантами) ионной и электронной подсистем кристалла. Хорошо известно, что присутствие проводящих поверхностей влияет на излучательные и безызлучательные переходы в молекулах и квантовых точках [1-2]. А именно, тушение электронно-возбужденных состояний молекул и квантовых точек проводящими объектами может рассматриваться как безызлучательный перенос энергии к поверхности, сопровождающийся рождением поверхностных плазмонов [3], которые представляют собой электромагнитные возбуждения, распространяющиеся в достаточно тонком слое по границе раздела между проводником и диэлектриком. Кроме того, посредством поверхностных плазмонов может осуществляться межмолекулярная передача энергии, как показано в работе [4].

Расчеты скоростей указанных процессов удобно проводить в формализме вторичного квантования. В работах [3-4] использовалось квазистатическое приближение, в котором потенциал поля поверхностного плазмона находится из уравнения Лапласа. Однако в этом случае может иметь место неправильное поведение дисперсионных кривых плазмонных колебаний в области малых волновых чисел. Поэтому более корректно рассматривать электромагнитное поле поверхностной волны с учетом запаздывания и при этом использовать термин «поверхностный плазмон-поляритон» (ППП).

В работе [5] было выполнено квантование поля ППП в планарной структуре, состоящей из металлической подложки и двух диэлектрических слоев. Здесь мы подробно рассмотрим процедуру квантования поля ППП проводящей нанопроволоки. Следуя методу, изложенному в работе [6], вычислим усредненную по времени энергию электромагнитного поля ППП

$$\overline{W}=\frac{1}{8\pi}\left\{\int\limits_{r<R}\left[\frac{d(\omega\varepsilon_m(\omega))}{d\omega}\overline{\mathbf{E}_m^2}+\overline{\mathbf{H}_m^2}\right]dV+\int\limits_{r\geq R}\left[\varepsilon_d\,\overline{\mathbf{E}_d^2}+\overline{\mathbf{H}_d^2}\right]dV\right\}, \qquad (1)$$

где $\mathbf{E}_i$ и $\mathbf{H}_i$ – напряженности электрического и магнитного полей внутри $i=m$ (вне $i=d$) нанопроволоки, $\varepsilon_m(\omega)=\varepsilon_\infty-\omega_{pl}^2/\omega^2$ – диэлектрическая проницаемость металла, ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ω – частота поверхностного плазмона, ω_{pl} – плазменная частота металла, ε_d – диэлектрическая проницаемость диэлектрика, не зависящая от частоты, R – радиус нанопроволоки. Магнитные проницаемости нанопроволоки и окружающей среды приняты за единицу.

Если напряженности полей гармонически зависят от времени, то в результате усреднения получим

$$\overline{\mathbf{E}_i^2} = 2\left(E_r^i E_r^{i^*} + E_\varphi^i E_\varphi^{i^*} + E_z^i E_z^{i^*} \right),\ \overline{\mathbf{H}_i^2} = 2\left(H_r^i H_r^{i^*} + H_\varphi^i H_\varphi^{i^*} + H_z^i H_z^{i^*} \right),$$

где компоненты напряженностей являются решениями уравнений Максвелла в цилиндрических координатах. Для локализованных вблизи поверхности нанопроволоки волн в области $r < R$ эти компоненты имеют вид [7]

$$E_r^m(r,\varphi,z) = \sum_{k_z,n} \left(-\frac{ik_z}{q_m} I_n'(q_m r) A_{k_z,n} + \frac{\omega n}{q_m^2 r} I_n(q_m r) B_{k_z,n} \right) e^{i(k_z z + n\varphi)},$$

$$E_\varphi^m(r,\varphi,z) = \sum_{k_z,n} \left(\frac{nk_z}{q_m^2 r} I_n(q_m r) A_{k_z,n} + \frac{i\omega}{q_m} I_n'(q_m r) B_{k_z,n} \right) e^{i(k_z z + n\varphi)}, \quad (2)$$

$$E_z^m(r,\varphi,z) = \sum_{k_z,n} I_n(q_m r) A_{k_z,n} e^{i(k_z z + n\varphi)},$$

$$H_r^m(r,\varphi,z) = \sum_{k_z,n} \left(-\frac{n\varepsilon_m \omega}{c q_m^2 r} I_n(q_m r) A_{k_z,n} - \frac{ick_z}{q_m} I_n'(q_m r) B_{k_z,n} \right) e^{i(k_z z + n\varphi)},$$

$$H_\varphi^m(r,\varphi,z) = \sum_{k_z,n} \left(-\frac{i\varepsilon_m \omega}{c q_m} I_n'(q_m r) A_{k_z,n} + \frac{nck_z}{q_m^2 r} I_n(q_m r) B_{k_z,n} \right) e^{i(k_z z + n\varphi)}, \quad (3)$$

$$H_z^m(r,\varphi,z) = \sum_{k_z,n} c I_n(q_m r) B_{k_z,n} e^{i(k_z z + n\varphi)}.$$

Вне нанопроволоки $r > R$ соответствующие компоненты записываются следующим образом

$$E_r^d(r,\varphi,z) = \sum_{k_z,n} \left(-\frac{ik_z}{q_d} K_n'(q_d r) C_{k_z,n} + \frac{\omega n}{q_d^2 r} K_n(q_d r) D_{k_z,n} \right) e^{i(k_z z + n\varphi)},$$

$$E_\varphi^d(r,\varphi,z) = \sum_{k_z,n} \left(\frac{nk_z}{q_d^2 r} K_n(q_d r) C_{k_z,n} + \frac{i\omega}{q_d} K_n'(q_d r) D_{k_z,n} \right) e^{i(k_z z + n\varphi)}, \quad (4)$$

$$E_z^d(r,\varphi,z) = \sum_{k_z,n} K_n(q_d r) C_{k_z,n} e^{i(k_z z + n\varphi)},$$

$$H_r^d(r,\varphi,z) = \sum_{k_z,n} \left(-\frac{n\varepsilon_d \omega}{c q_d^2 r} K_n(q_d r) C_{k_z,n} - \frac{ick_z}{q_d} K_n'(q_d r) D_{k_z,n} \right) e^{i(k_z z + n\varphi)},$$

$$H_\varphi^d(r,\varphi,z) = \sum_{k_z,n} \left(-\frac{i\varepsilon_d \omega}{c q_d} K_n'(q_d r) C_{k_z,n} + \frac{nck_z}{q_d^2 r} K_n(q_d r) D_{k_z,n} \right) e^{i(k_z z + n\varphi)}, \quad (5)$$

$$H_z^d(r,\varphi,z)=\sum_{k_z,n} cK_n(q_d r)D_{k_z,n}e^{i(k_z z+n\varphi)}.$$

В формулах (2) – (5) $I_n(x)$ и $K_n(x)$ – модифицированные функции Бесселя n-го порядка, $I'_n(x)$ и $K'_n(x)$ – производные по x, $q_{m(d)}=\sqrt{k_z^2-\varepsilon_{m(d)}\omega^2/c^2}$, k_z – продольное волновое число, ω – частота ППП, c – скорость света.

На поверхности нанопроволоки должны быть равны тангенциальные компоненты напряженностей электрического и магнитного полей

$$E_z^m(R,\varphi,z)=E_z^d(R,\varphi,z), \qquad E_\varphi^m(R,\varphi,z)=E_\varphi^d(R,\varphi,z),$$
$$H_z^m(R,\varphi,z)=H_z^d(R,\varphi,z), \qquad H_\varphi^m(R,\varphi,z)=H_\varphi^d(R,\varphi,z).$$

Подставляя в эти условия соответствующие выражения из (2) – (5), получим связь между коэффициентами $A_{k_z,n}$, $B_{k_z,n}$, $C_{k_z,n}$, $D_{k_z,n}$. Условия для z – компонент полей дают

$$C_{k_z,n}=\frac{I_n(q_m R)}{K_n(q_d R)}A_{k_z,n}, \qquad D_{k_z,n}=\frac{I_n(q_m R)}{K_n(q_d R)}B_{k_z,n}. \tag{6}$$

Из условий для φ – компонент получаем

$$B_{k_z,n}=\frac{ink_z}{\omega R}\left(\frac{1}{q_d^2}-\frac{1}{q_m^2}\right)\left(\frac{1}{q_d}\frac{K'_n(q_d R)}{K_n(q_d R)}-\frac{1}{q_m}\frac{I'_n(q_m R)}{I_n(q_m R)}\right)^{-1}A_{k_z,n}, \tag{7}$$

$$B_{k_z,n}=\frac{i\omega R}{c^2 nk_z}\left(\frac{1}{q_d^2}-\frac{1}{q_m^2}\right)^{-1}\left(\frac{\varepsilon_d}{q_d}\frac{K'_n(q_d R)}{K_n(q_d R)}-\frac{\varepsilon_m}{q_m}\frac{I'_n(q_m R)}{I_n(q_m R)}\right)A_{k_z,n}. \tag{8}$$

Приравнивая выражения (7) и (8), находим закон дисперсии одномерных поверхностных плазмонов [8]

$$\begin{aligned}&\frac{n^2k_z^2c^2}{\omega^2R^2}\left(\frac{1}{q_d^2}-\frac{1}{q_m^2}\right)^2=\\ &\qquad=\left(\frac{1}{q_d}\frac{K'_n(q_d R)}{K_n(q_d R)}-\frac{1}{q_m}\frac{I'_n(q_m R)}{I_n(q_m R)}\right)\left(\frac{\varepsilon_d}{q_d}\frac{K'_n(q_d R)}{K_n(q_d R)}-\frac{\varepsilon_m}{q_m}\frac{I'_n(q_m R)}{I_n(q_m R)}\right).\end{aligned} \tag{9}$$

Отметим, что в квазистатическом приближении, т.е. в пределе бесконечно большой скорости света, когда коэффициенты $q_{m(d)}\to k=|k_z|$, из формулы (9) частота поверхностного плазмона может быть найдена в явном виде

$$\omega_n^2(k)=\omega_{pl}^2\left(\varepsilon_\infty+\varepsilon_d\frac{I_n(kR)}{K_n(kR)}\frac{K_{n-1}(kR)+K_{n+1}(kR)}{I_{n-1}(kR)+I_{n+1}(kR)}\right)^{-1}. \qquad (10)$$

На рисунке 1 сплошными кривыми изображены законы дисперсии $\omega_n(k)$ плазмонных мод с учетом запаздывания (9) и штриховыми кривыми – в квазистатическом приближении (10). В расчетах были использованы следующие параметры модели: $\varepsilon_\infty=3.7$, $\hbar\omega_{pl}=9.1$ эВ [1], что соответствует серебряной нанопроволоке. Диэлектрическая проницаемость среды, окружающей нанопроволоку, принималась равной $\varepsilon_d=2$. Из рисунка 1*а* видно, что квазистатическое приближение хорошо описывает закон дисперсии осесимметричных $(n=0)$ ППП. Для моды $n=1$ и малых радиусов нанопроволоки дисперсионные кривые с учетом запаздывания и в квазистатике качественно похожи, но количественно отличаются в области малых волновых чисел. Для больших радиусов наблюдается и качественное различие дисперсионных кривых (рис. 1*б*). Кроме того, следует отметить, что при $n=0$ уравнение (9) имеет решения $\omega_n(k)$ при любых значениях продольного волнового числа, а при $n=1$ существует минимальное k, начиная с которого уравнение (9) разрешимо.

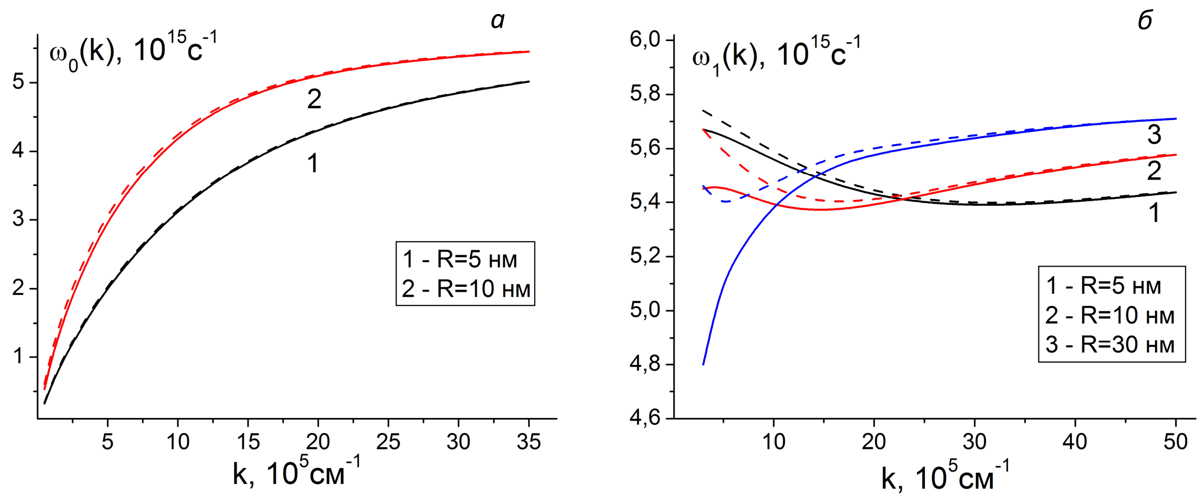

Рис.1. Законы дисперсии поверхностных плазмонов при разных радиусах нанопроволоки: *а* – n = 0, *б* – n = 1

Подставив компоненты напряженностей (2) – (5) в формулу (1) и учтя, что

$$\int_0^{2\pi} e^{-in\varphi}e^{in'\varphi}d\varphi=2\pi\delta_{n,n'} \quad \text{и} \quad \int_0^{L} e^{-ik_z z}e^{ik'_z z}dz=L\delta_{k_z,k'_z},$$

усредненную по времени энергию поля плазмонов можно привести к виду

$$\overline{W} = \frac{L}{4}\sum_{k_z,n} S(k_z)\left[A^*_{k_z,n}A_{k_z,n} + A_{k_z,n}A^*_{k_z,n}\right], \tag{11}$$

где L – длина нанопроволоки. Здесь через $S(k_z)$ обозначено следующее выражение

$$\begin{aligned}
S(k_z) = & \left\{\frac{d(\omega\varepsilon_m)}{d\omega} + c^2 f^2\right\}\int_0^R I_n^2(q_m r)\, rdr + \\
& + \frac{1}{2q_m^2}\left\{\left(k_z^2 + \omega^2 f^2\right)\frac{d(\omega\varepsilon_m)}{d\omega} + \frac{\varepsilon_m^2\omega^2}{c^2} + c^2 k_z^2 f^2\right\}\int_0^R \left(I_{n-1}^2(q_m r) + I_{n+1}^2(q_m r)\right) rdr \\
& + \frac{k_z\omega f}{q_m^2}\left\{\omega\frac{d\varepsilon_m}{d\omega} + 2\varepsilon_m\right\}\int_0^R \left(I_{n-1}^2(q_m r) - I_{n+1}^2(q_m r)\right) rdr + \\
& + \frac{I_n^2(q_m R)}{K_n^2(q_d R)}\left[\left\{\varepsilon_d + c^2 f^2\right\}\int_R^\infty K_n^2(q_d r)\, rdr + \right. \\
& + \frac{1}{2q_d^2}\left\{\varepsilon_d\left(k_z^2 + \omega^2 f^2\right) + \frac{\varepsilon_d^2\omega^2}{c^2} + c^2 k_z^2 f^2\right\}\int_R^\infty \left(K_{n-1}^2(q_d r) + K_{n+1}^2(q_d r)\right) rdr + \\
& \left. + \frac{2\varepsilon_d\omega k_z f}{q_d^2}\int_R^\infty \left(K_{n-1}^2(q_d r) - K_{n+1}^2(q_d r)\right) rdr\right],
\end{aligned} \tag{12}$$

где введено обозначение

$$f = -\frac{nk_z}{\omega R}\left(\frac{1}{q_d^2} - \frac{1}{q_m^2}\right)\left(\frac{1}{q_d}\frac{K_n'(q_d R)}{K_n(q_d R)} - \frac{1}{q_m}\frac{I_n'(q_m R)}{I_n(q_m R)}\right)^{-1}.$$

Заметим, что величина $S(k_z)$ имеет размерность площади и может рассматриваться как область локализации ППП в поперечном сечении нанопроволоки. В квазистатическом приближении $f = 0$, и выражение для $S(k_z)$ существенно упрощается

$$S(k_z) = \frac{R}{k}\frac{\omega_{pl}^2}{\omega_n^2(k)} I_n(kR)\left(I_{n+1}(kR) + I_{n-1}(kR)\right). \tag{13}$$

Сделав в (11) замену $A_{k_z,n} \to \sqrt{2\hbar\omega/(LS(k_z))}\,\hat{c}_{k_z,n}$, получим энергию поля плазмонов во вторичном квантовании $\overline{W} = \sum_{k_z,n}\hbar\omega\left(\hat{c}^+_{k_z,n}\hat{c}_{k_z,n} + 1/2\right)$, где $\hat{c}^+_{k_z,n}$ и $\hat{c}_{k_z,n}$ – операторы рождения и уничтожения ППП. Указанная замена позволяет записать операторы компонент напряженностей электрического и магнитного полей одномерного поверхностного плазмон-поляритона. А именно, для компонент напряженности электрического поля внутри нанопроволоки имеем

$$\hat{E}_r^m = \sqrt{\frac{2\hbar}{L}} \sum_{k_z,n} \sqrt{\frac{\omega_n(k)}{S(k_z)}} \left(-\frac{ik_z}{q_m} I_n'(q_m r) - \frac{i\omega n f}{q_m^2 r} I_n(q_m r) \right) \hat{a}_{k_z,n} \Phi + \text{э.с.}$$

$$\hat{E}_\varphi^m = \sqrt{\frac{2\hbar}{L}} \sum_{k_z,n} \sqrt{\frac{\omega_n(k)}{S(k_z)}} \left(\frac{nk_z}{q_m^2 r} I_n(q_m r) + \frac{\omega f}{q_m} I_n'(q_m r) \right) \hat{a}_{k_z,n} \Phi + \text{э.с.} \qquad (14)$$

$$\hat{E}_z^m = \sqrt{\frac{2\hbar}{L}} \sum_{k_z,n} \sqrt{\frac{\omega_n(k)}{S(k_z)}} I_n(q_m r) \hat{a}_{k_z,n} \Phi + \text{э.с.}$$

Аналогичным образом записываются выражения вне нанопроволоки

$$\hat{E}_r^d = \sqrt{\frac{2\hbar}{L}} \sum_{k_z,n} \sqrt{\frac{\omega_n(k)}{S(k_z)}} \frac{I_n(q_m R)}{K_n(q_d R)} \left(-\frac{ik_z}{q_d} K_n'(q_d r) - \frac{i\omega n f}{q_d^2 r} K_n(q_d r) \right) \hat{a}_{k_z,n} \Phi + \text{э.с.}$$

$$\hat{E}_\varphi^d = \sqrt{\frac{2\hbar}{L}} \sum_{k_z,n} \sqrt{\frac{\omega_n(k)}{S(k_z)}} \frac{I_n(q_m R)}{K_n(q_d R)} \left(\frac{nk_z}{q_d^2 r} K_n(q_d r) + \frac{\omega f}{q_d} K_n'(q_d r) \right) \hat{a}_{k_z,n} \Phi + \text{э.с.} \qquad (15)$$

$$\hat{E}_z^d = \sqrt{\frac{2\hbar}{L}} \sum_{k_z,n} \sqrt{\frac{\omega_n(k)}{S(k_z)}} \frac{I_n(q_m R)}{K_n(q_d R)} K_n(q_d r) \hat{a}_{k_z,n} \Phi + \text{э.с.},$$

где $\Phi = e^{i\left(k_z z + n\varphi - \omega_n(k)t\right)}$.

На рисунке 2 изображена зависимость области локализации $S(k)$ осесимметричного плазмона от продольного волнового числа в квазистатическом приближении (13) и с учетом запаздывания (12). Расчеты проведены для серебряной нанопроволоки радиуса $R = 5$ нм. Как видно из

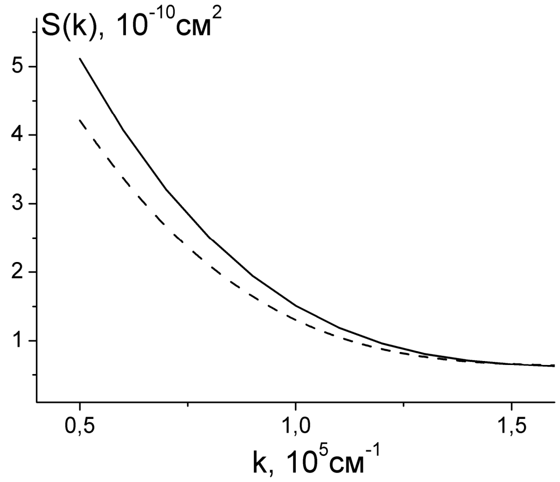

Рис. 2. Зависимость области локализации осесимметричного поверхностного плазмона от волнового числа. Сплошная кривая – учет запаздывания, штриховая кривая – квазистатическое приближение

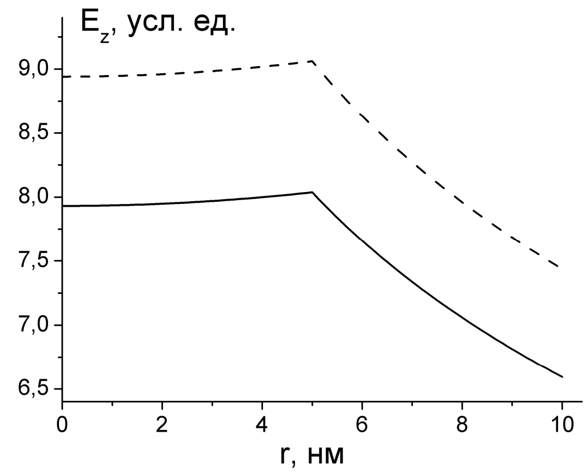

Рис. 3. Радиальная зависимость z-компоненты напряженности электрического поля осесимметричного поверхностного плазмона. Обозначения кривых такие же, как на рис. 2

рисунка, учет запаздывания приводит к увеличению области локализации при малых волновых числах. На рисунке 3 представлены результаты расчетов амплитуды z-компоненты напряженности электрического поля осесимметричного плазмон-поляритона с $k = 5\cdot10^4$ см$^{-1}$. Для сравнения изображена напряженность поля в квазистатическом приближении. Из рисунка следует, что квазистатическое приближение дает несколько завышенные значения напряженности электрического поля, что может приводить к неточностям в дальнейших расчетах энергии взаимодействия молекул с поверхностными плазмонами.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что при решении задач, связанных с взаимодействием одномерных поверхностных плазмонов с электронными возбуждениями молекул, квантовых точек, и других наноструктур, корректнее использовать выражения для компонент напряженности электрического поля с учетом запаздывания (14) – (15). Особенно это важно при описании гибридных плазмон-экситонных состояний в наноструктурах с J-агрегатами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госзадание № 233).

Список литературы

1. Климов, В.В. Наноплазмоника : монография / В.В. Климов. -Москва: Физматлит, - 2009. - 480 с. – ISBN 978-5-9221-1030-3.

2. Новотный, Л. Основы нанооптики : монография / Л. Новотный, Б. Хехт. - М: Физматлит, - 2009. - 484 с. - ISBN 978-5-9221-1095-2.

3. Чмерева, Т.М. Тушение электронно-возбужденных состояний квантовых точек металлической нанопроволокой / Т. М. Чмерева, М.Г. Кучеренко, А.Д. Дмитриев // Оптика и спектроскопия. – 2015. - Т. 118. - № 1. - С. 300–306.

4. Кучеренко, М.Г. Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов : монография / М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева. – Оренбург: ОГУ , -2010 – 344с. - ISBN 978-5-7410-1137-9.

5. Чмерева, Т.М. Гибридные плазмон-экситонные состояния в плоскослоистой наноструктуре / Т.М. Чмерева, К.С. Курмангалеев // материалы Международной научной конференции, посвященной 60-летию ОГУ «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации» Оренбург: ООО ИПК «Университет», 2015. –Часть 4. - С. 221-226 ISBN 978-5-4417-0561-5

6. Archambault, A Quantum theory of spontaneous and stimulated emission of surface plasmons / A. Archambault, F. Marquier, J.-J. Greffet, C. Arnold // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82. - P 035411.

7. Стрэттон, Дж.А. Теория электромагнетизма / Дж. А. Стрэттон. – Москва - Ленинград : ОГИЗ. Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1948 . – 540 с. - ISBN 978-5-4458-5502-6 .

8. Chen, Y. N. Quantum-dot exciton dynamics with a surface plasmon: Band-edge quantum optics / Y. N.Chen, G. Y. Chen, D. S. Chuu, T. Brandes // Phys. Rev. A.- 2009.- V. 79. - P. 033815.