19

Влияние плазмонных наночастиц на генерационные свойства молекул красителя

© М.Г. Кучеренко, А.П. Русинов, Ф.Ю. Мушин, Т.М. Чмерева

Оренбургский государственный университет,
Оренбург, Россия

e-mail: sano232@mail.ru

Поступила в редакцию 31.01.2025 г.
В окончательной редакции 23.05.2025 г.
Принята к публикации 21.02.2025 г.

Теоретически и экспериментально исследовано влияние плазмонных наночастиц (НЧ) на генерацию излучения молекулами органического красителя. Для расчета интенсивности генерируемого молекулами излучения в присутствии плазмонных НЧ предложена теоретическая модель, учитывающая изменение скоростей спонтанного и вынужденного излучения молекулы, безызлучательной релаксации молекулы и поглощения света молекулой вблизи НЧ в скоростных уравнениях трехуровневого лазера. Наблюдаемая в эксперименте немонотонная зависимость порога генерации водного раствора родамина 6G от концентрации НЧ в растворе объясняется на основе предложенной модели.

Ключевые слова: плазмонная наночастица, молекула люминофора, вынужденное излучение, порог генерации.

DOI: 10.61011/OS.2025.06.60921.7570-25

Введение

Влияние плазмонных НЧ на спектрально-люминесцентные характеристики красителей активно исследуется как экспериментально, так и теоретически в течение последних двух десятилетий. Данная тематика интересна прежде всего широким спектром практических приложений оптического отклика молекул красителя в присутствии плазмонных НЧ. Например, на изменении интенсивности люминесценции молекул вблизи НЧ могут базироваться принципы работы различных современных сенсоров и датчиков [1–3]. Хорошо известно, что в присутствии металлической НЧ время жизни возбужденного состояния молекулы уменьшается, и может наблюдаться усиление или подавление люминесценции [4–6]. Это связано с существованием в НЧ локализованных поверхностных плазмонов. Энергия электромагнитного поля плазмона концентрируется вблизи поверхности НЧ, в результате этого скорости излучательных и безызлучательных переходов в молекулах, расположенных рядом с НЧ, изменяются. Кроме того, в ряде работ [7–9] показано, что наибольшее усиление флуоресценции наблюдается при удалении молекул красителя на 5–10 nm от поверхности НЧ.

До сих пор важной задачей квантовой электроники является снижение порога генерации и улучшение качества излучения лазеров на красителях. Одним из подходов к решению данной проблемы является введение металлических НЧ в активную среду лазера. Экспериментальному изучению влияния НЧ Ag на свойства лазерного излучения красителей в водных и водно-спиртовых растворах посвящены работы [10–13]. Так, в [10] показано, что лазерное фотовозбуждение водного раствора родамина 6G приводит к возникновению спонтанной флуоресценции, которая с увеличением мощности накачки трансформируется в стимулированное лазерное излучение и суперлюминесценцию. Добавление НЧ Ag в растворы родамина 6G усиливает все виды люминесценции и снижает порог генерации для обоих типов стимулированного излучения. Присутствие НЧ Ag в этанольных растворах несимметричного полиметинового красителя приводит к увеличению интенсивности и снижению порога излучения [11]. Добавление НЧ Ag в этанольный раствор мероцианинового красителя позволяет получить генерацию вынужденного излучения при меньших интенсивностях накачки и меньшей концентрации красителя по сравнению со случаем отсутствия НЧ [12]. Об улучшении характеристик жидкостного лазера на родамине 640 при добавлении НЧ Au в активную среду сообщается в работе [13].

Окрашенные растворы или полимерные пленки с наночастицами служат активной средой случайных лазеров (randoms lasers) [14]. В таких лазерах отсутствует резонатор, но большая концентрация НЧ обеспечивает многократное рассеяние света в активной среде. В результате этого фотоны, ушедшие из зоны возбуждения молекул, вновь возвращаются в нее и усиливаются. Впервые случайный лазер на основе La_2O_3, легированного Nd^{3+}, был реализован авторами работы [15]. В [16] было показано, что порог генерации родамина 640 в метаноле с добавлением НЧ TiO_2 зависит как от концентрации красителя, так и от концентрации НЧ: порог может как уменьшаться, так и возрастать. Позднее

появилось большое количество работ, посвященных случайным лазерам с плазмонными частицами. Так, в работе [17] сообщается, что внедрение НЧ Au в окрашенную родамином 6G пленку поливинилового спирта приводит к увеличению интенсивности и снижению порога генерации вынужденного излучения красителя. Аналогичные результаты были получены для пленок из полиметилметакрилата, содержащих молекулы родамина 6G и НЧ Ag [18], для пленок из поливинилового спирта с лазерным красителем DCM и НЧ Au [19] и для пленок полистирола с красителем DCJTB и НЧ Ag [20]. В работе [21] экспериментально исследовано влияние золотых, серебряных и биметаллических (Au@Ag) наностержней на генерацию вынужденного излучения родамина B в полимерной пленке. Наилучшие генерационные характеристики наблюдались в присутствии биметаллических наностержней, которые обладают широким спектром поглощения, в значительной степени совпадающим со спектром поглощения родамина B.

Как показывают результаты работ [22–25], зависимость порога генерации от концентрации НЧ в активной среде является немонотонной. С ростом концентрации НЧ порог генерации сначала снижается, а затем растет. В работе [22] эта закономерность была обнаружена для лазерного красителя PM597 в нематическом жидком кристалле, легированном НЧ Ag, в работах [23–25] — в водных растворах родамина 6G с НЧ Au, Ag и Pt.

При малых концентрациях плазмонных НЧ в активной среде, когда рассеяние света пренебрежимо мало, основным физическим механизмом влияния НЧ на лазерную генерацию, равно как и на люминесценцию, является увеличение скоростей излучательных и безызлучательных переходов в молекулах, находящихся вблизи НЧ [6,26]. При больших концентрациях к данному механизму добавляется рассеяние излучения накачки и изучения молекул, что в итоге может приводить как к подавлению, так и к усилению лазерной генерации [13]. Следует отметить, что несмотря на большое количество экспериментальных работ, посвященных генерационным характеристикам красителя в присутствии плазмонных НЧ, работ, содержащих теоретический анализ наблюдаемых закономерностей, существенно меньше.

В данной работе приведены теоретические и экспериментальные результаты исследования влияния золотых и серебряных НЧ на генерацию вынужденного излучения водного раствора родамина 6G. Выполнен анализ стационарных решений скоростных уравнений, используемых для описания динамики трехуровневого лазера, с учетом изменения скоростей спонтанного и вынужденного излучения молекулы, поглощения света молекулой в присутствии плазмонной НЧ и безызлучательного переноса энергии от возбужденной молекулы к НЧ, которые были рассчитаны в рамках квантово-механического подхода. Результаты теоретического исследования качественно объясняют наблюдаемые экспериментально изменения спектра и порога генерации вынужденного излучения водного раствора родамина 6G при добавлении в раствор плазмонных НЧ.

Методика и результаты эксперимента

Объектом экспериментального исследования были водные растворы родамина 6G, содержащие золотые и серебряные НЧ. Выбор красителя обусловлен его высоким квантовым выходом флуоресценции и фотостабильностью. НЧ были получены методом цитратного восстановления Туркевича-Френса из водного раствора тетрахлораурата водорода или нитрата серебра. Концентрация водного раствора цитрата натрия, являющегося восстановителем и стабилизатором поверхности металла, составляла 80 mM, концентрация растворов солей золота и серебра — 50 mM. Большинство получающихся таким методом НЧ имеют радиусы 20–30 nm. В спектрах поглощения растворов синтезированных НЧ наблюдаются максимумы, соответствующие плазмонным резонансам. В растворе НЧ золота максимум приходится на 520 nm, в растворе НЧ серебра — на 420 nm. Средний размер НЧ и общее количество атомов металла в реакционном растворе позволяет оценить получаемую концентрацию частиц — $5 \cdot 10^9\,\mathrm{cm}^{-3}$. Для сведения к минимуму возможности реализации случайного лазера необходимо, чтобы растворы с НЧ были слабо рассеивающими средами. Для этого растворы синтезированных НЧ дополнительно разбавлялись водой в 10 раз.

Далее готовились экспериментальные образцы растворов, объем каждого образца составлял 2 ml. Четвертая часть этого объема приходилась на водный раствор красителя концентрации 1 mM. В остальную часть объема образца вода и водный раствор НЧ входили в разных пропорциях. Образец *1* не содержал НЧ, в образцах *2–6* объемное содержание разбавленного раствора НЧ увеличивалось от 0.25 ml (12.5 %) до 1.25 ml (62.5 %) с шагом 0.25 ml.

Для наблюдения генерации вынужденного излучения образцов использовался резонатор, представляющий собой стеклянную кювету, одна боковая грань которой располагалась вплотную с глухим зеркалом, а противоположная грань играла роль полупрозрачного зеркала. Возбуждение образцов производилось импульсным твердотельным лазером YAG:Nd^{3+}, работающим на длине волны 532 nm и генерирующим импульсы длительностью 10 ns. Интенсивность излучения лазера варьировалась через длительность накачки, посредством регулировки временной задержки между включением ксеноновой лампы и импульсом модуляции добротности. Этот параметр менялся в диапазоне от 90 до 200 μs с шагом 10 μs, а энергия импульса лазера соответственно от 2 до 35 mJ и практически линейно. Луч накачки фокусировался сферической линзой в пятно диаметром 1 mm на боковой грани кюветы, перпендикулярной оси резонатора. Таким образом, средняя интенсивность импульса накачки варьировалась в диапазоне от 16 до

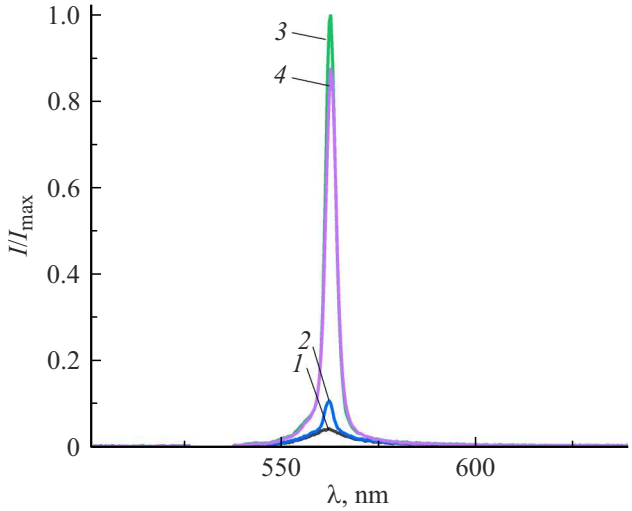

Рис. 1. Спектры излучения водного раствора R6G (*1*) и растворов с НЧ (*2–4*) при интенсивности накачки 210 MW/cm^2. Объемная доля раствора НЧ в образце составляла 25 (*2*), 37.5 (*3*), 50 % (*4*).

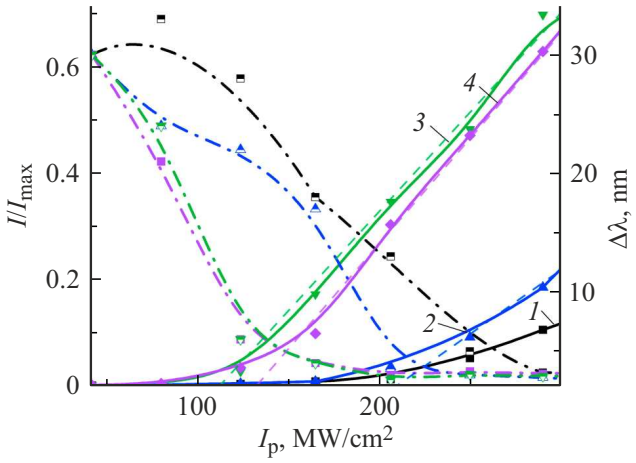

Рис. 2. Зависимости максимума интенсивности (сплошные кривые) и полуширины линии (штрихпунктирные кривые) излучения R6G от интенсивности накачки для различных объемных долей НЧ золота в образце. Обозначение кривых такое же, как на рис. 1.

270 MW/cm^2. Генерация вынужденного излучения происходила в области раствора глубиной около 0.6–0.8 mm от облучаемой грани. Сигнал излучения красителя собирался линзой и после прохождения спектрально-нейтрального фильтра регистрировался ПЗС спектрометром BIM-6002.

На рис. 1 приведены спектры излучения образцов с НЧ золота при постоянной интенсивности накачки, равной 210 MW/cm^2. Без НЧ в растворе (кривая *1*) наблюдается флуоресценция красителя. Наличие НЧ золота в растворе приводит к росту интенсивности и сужению полосы излучения (кривая *2*), что говорит о преобладании вынужденного излучения красителя над спонтанным. С ростом объемной доли НЧ в растворе интенсивность полосы генерации сначала растет (кривая *3*), а затем уменьшается (кривая *4*). Из рис. 1 видно, что генерация вынужденного излучения возникает в максимуме полосы флуоресценции. Аналогичные результаты были получены для образцов с НЧ серебра. Снижение интенсивности излучения при больших концентрациях НЧ свидетельствует о том, что эффект случайного лазера не реализуется. Зависимости величины максимума интенсивности (сплошные кривые) и полуширины линии (штрихпунктирные кривые) излучения образцов от интенсивности накачки показаны на рис. 2. Для всех образцов наблюдается сужение полосы излучения с ростом интенсивности возбуждающего лазерного импульса.

По точке перегиба в зависимостях максимумов интенсивностей излучения от интенсивности накачки были определены пороги генерации для разных образцов. Из рис. 2 и 3 видно, что в зависимости от объемной доли раствора НЧ в образце порог генерации ведет себя не монотонно: сначала уменьшается, а затем увеличивается, причем большей интенсивности излучения соответствует меньший порог генерации. Похожая зависимость наблюдается и для полуширины линии излучения, как видно из рис. 4.

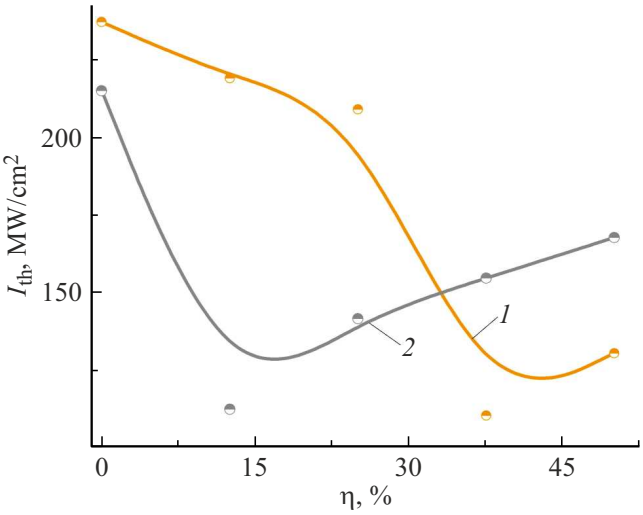

Рис. 3. Зависимость порога генерации растворов R6G от объемной доли раствора НЧ золота (*1*) и серебра (*2*) в образце.

Таким образом, в ходе экспериментов было исследовано изменение характеристик лазерной генерации водных растворов родамина 6G при добавлении в раствор НЧ золота и серебра. Результаты выполненных измерений демонстрируют немонотонную зависимость порога генерации и полуширины линии вынужденного излучения от объемной доли раствора НЧ в образце, что согласуется с результатами других авторов [23,24].

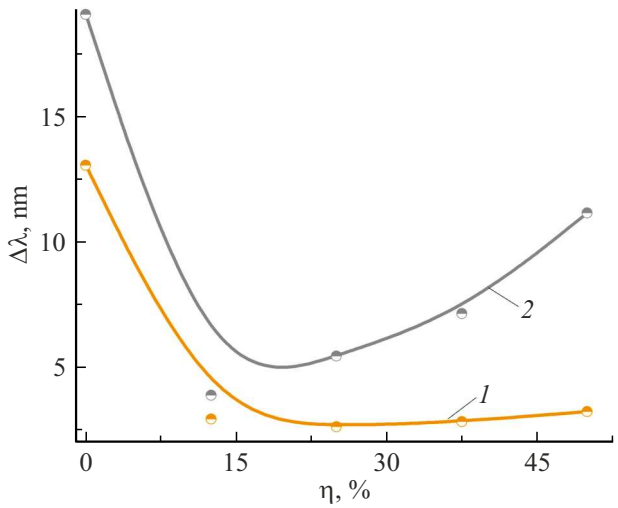

Рис. 4. Зависимость полуширины линии излучения растворов R6G от объемной доли раствора НЧ золота (*1*) и серебра (*2*) в образце. Интенсивность накачки 210 MW/cm^2 (*1*) и 120 MW/cm^2 (*2*).

Теоретическая модель и результаты расчетов

Наблюдаемые в эксперименте зависимости интенсивности и порога генерации излучения от концентрации плазмонных НЧ в активной среде качественно объясняются в рамках подхода, основанного на балансных уравнениях трехуровневого лазера в приближении быстрой релаксации [27]:

$$\begin{gathered}\dot{n}_2 = -Bn_{ph}(n_2 - n_1) - k_{21}n_2 + k_{32}n_3,\\ \dot{n}_3 = gn_1 - k_{32}n_3 - k_{31}n_3,\\ \dot{n}_{ph} = BV_a n_{ph}(n_2 - n_1) - k_{ph}n_{ph},\\ n_1 + n_2 + n_3 = n_0,\end{gathered} \tag{1}$$

где n_0 — концентрация активных молекул, n_1, n_2, n_3 — концентрации молекул, находящихся в состояниях 1 (основное состояние), 2 (верхний лазерный уровень) и 3 (уровень накачки) соответственно, n_{ph} — число фотонов в резонаторе. Также в (1) использованы следующие обозначения: g — скорость накачки, B — коэффициент, ответственный за вынужденное излучение или поглощение фотона, V_a — объем моды резонатора, k_{ph} — скорость затухания фотонов в резонаторе, k_{32} — скорость безызлучательного перехода молекул с уровня накачки на лазерный уровень. Скорости переходов молекул из состояний 2 и 3 в основное состояние k_{21} и k_{31} складываются из скоростей спонтанного излучения k_{21}^r, k_{31}^r и скоростей безызлучательных переходов k_{21}^{nr}, k_{31}^{nr}.

Стационарное решение системы балансных уравнений может быть записано в следующем виде:

$$n = \frac{k_{ph}}{BV_a},$$

$$n_{ph} = \frac{k_{32}g(n_0 - n) - k_{21}((k_{32} + k_{31})(n_0 + n) + gn)}{Bn(2(k_{32} + k_{31}) + g)}, \tag{2}$$

где $n = n_2 - n_1$ — концентрация инверсии населенностей.

Скорость спонтанного излучения дается выражением [27]

$$k_{if}^r = \frac{4\omega_{if}^3\sqrt{\varepsilon}}{3\hbar c^3}|p_{fi}|^2, \tag{3}$$

где p_{fi} — дипольный момент перехода молекулы из возбужденного состояния $i = 2$ или $i = 3$ в основное состояние $f = 1$, ω_{if} — частота соответствующего перехода, c — скорость света в вакууме, ε — диэлектрическая проницаемость активной среды.

Скорость накачки может быть записана как $g = \sigma_{13}I_p/(\hbar\omega)$, где I_p — интенсивность возбуждающего света, ω — его частота, σ_{13} — сечение поглощения фотона, определяемое формулой [27]

$$\sigma_{if} = \frac{4\pi^2\omega|p_{fi}|^2\cos^2\beta}{\sqrt{\varepsilon}\hbar c}\delta(\omega - \omega_{fi}) \tag{4}$$

при $i = 1$, $f = 3$. В формуле (4) β — угол между дипольным моментом перехода и напряженностью электрического поля падающей волны, ω — частота падающего света, $\delta(x)$ — дельта функция, которая в расчетах заменяется функцией Лоренца.

Величина B рассчитывается по формуле $B = \sigma_{12}c/V$, где V — эффективный объем моды резонатора, σ_{12} — сечение перехода между лазерными уровнями 2 и 1 на частоте моды резонатора [27], определяемое формулой (4) при $i = 1$, $f = 2$.

Полагая число фотонов в формуле (2) равным нулю, можно получить пороговую скорость накачки g_{th}, а затем выразить через нее пороговую интенсивность возбуждающей волны

$$I_{th} = \frac{\hbar\omega_{31}k_{21}(k_{32} + k_{31})(n_0 + n)}{(k_{32}(n_0 - n) - k_{21}n)\sigma_{13}}. \tag{5}$$

Когда молекула находится вблизи плазмонной НЧ, скорости излучательных и безызлучательных электродипольных переходов в ней изменяются, что приводит к изменениям условий генерации вынужденного излучения.

В присутствии НЧ появляется дополнительный канал релаксации возбужденных молекул — безызлучательный перенос энергии возбуждения на НЧ. Вычисление скорости этого переноса по золотому правилу Ферми приводит к формуле [6]

$$\begin{aligned}k_{if}^{NP}(\mathbf{r}) =& \frac{4\pi^2}{\hbar\omega_p^2}\sum_{lm}\frac{\omega_l^3(l+1)(2l+1)R^{2l+1}}{lr^{2l+4}}\\ &\times\left|\mathbf{p}_{fi}\cdot\mathbf{Y}_{lm}^{l+1^*}(\Omega)\right|^2\delta(\omega_l - \omega_{if}),\end{aligned} \tag{6}$$

где R — радиус НЧ, $\mathbf{Y}_{lm}^{l+1}(\Omega)$ — шаровой вектор. Частота локализованного плазмона равна $\omega_l = \omega_p\sqrt{l/(\varepsilon_\infty l + \varepsilon(l+1))}$, если диэлектрическая

функция металла задается в обобщенной модели Друде без учета столкновений электронов $\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_\infty - \omega_p^2/\omega^2$, ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ω_p — плазменная частота. В расчетах дельта-функция в формуле (3) заменяется функцией Лоренца с полушириной, равной удвоенному обратному времени жизни τ локализованного плазмона в НЧ.

Вблизи НЧ излучение и поглощение света производится объединенной системой „молекула+НЧ“. Дипольный момент перехода такой системы из возбужденного состояния в основное может быть найден в рамках подхода, в котором используется квантово-механическая теория возмущений при наличии двух близких уровней энергии [28]. Возбужденное состояние системы является суперпозицией двух состояний. В первом состоянии есть возбужденная молекула, и в НЧ нет плазмона, во втором состоянии молекула не возбуждена, а в НЧ есть один дипольный плазмон. В основном состоянии нет плазмона в НЧ, и молекула не возбуждена. Дипольный момент перехода объединенной системы между основным и возбужденным состояниями может быть записан в виде [28]

$$p_{tot.m}(\mathbf{r}) = C_m p_{NP,m} + D_m(\mathbf{r}) p_{fi,m}, \qquad (7)$$

где $m = 0, \pm 1$ — индексы ортов циклической системы координат, $p_{NP,m} = \varepsilon\sqrt{3\hbar\omega_1^3 R^3/2\omega_p^2}$ — матричный элемент дипольного момента НЧ, $p_{fi,m}$ — циклические компоненты дипольного момента перехода молекулы. Коэффициенты $C_m(\mathbf{r})$ и $D_m(\mathbf{r})$ в (3) рассчитываются по формулам [6]

$$C_m(\mathbf{r}) = \frac{V_{fi}(1m|\mathbf{r})}{E_m(r,\theta) - \hbar\omega_1} D_{1m}(\mathbf{r}),$$

$$D_m(\mathbf{r}) = \left(1 + \left|\frac{V_{fi}(1m|\mathbf{r})}{E_m(\mathbf{r}) - \hbar\omega_1}\right|^2\right)^{-1/2},$$

где

$$E_m(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\left(E + \hbar\omega_1 \pm \sqrt{(E - \hbar\omega_1)^2 + 4|V_{fi}(1m|\mathbf{r})|^2}\right)$$

и

$$V_{fi}(1m|\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{12\pi\hbar\omega_1^3 R^3}{\omega_p^2}} \frac{\mathbf{p}_{fi} \cdot \mathbf{Y}_{1m}^{2^*}(\Omega)}{r^3}.$$

Если энергия $E = \hbar\omega_{if}$ возбуждения молекулы меньше энергии дипольного плазмона, то в формуле для энергии суперпозиционного состояния $E_m(\mathbf{r})$ нужно выбрать нижний знак в скобках, в противном случае — верхний. Учет диссипации энергии в металле можно произвести введением мнимой части в частоту плазмона $\omega_1 \to \omega_1 - i/\tau$ [28].

Таким образом, чтобы определить скорости поглощения, спонтанного и вынужденного излучений молекулы в присутствии НЧ, нужно в формулы (3) и (4) вместо дипольного момента перехода в молекуле p_{fi} подставить дипольный момент перехода p_{tot} (7) объединенной системы „молекула + НЧ“.

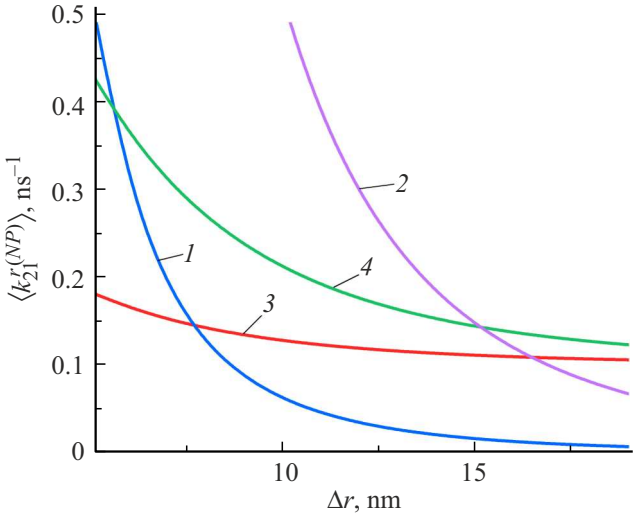

Рис. 5. Зависимости усредненных по угловому местоположению молекулы скоростей безызлучательного переноса энергии $\langle k_{21}^{NP}\rangle$ на НЧ Ag (*1*) и Au (*2*) и спонтанного излучения $\langle k_{21}^{r}\rangle$ вблизи НЧ Ag (*3*) и Au (*4*) от расстояния между молекулой и поверхностью НЧ.

Расчеты по представленной теоретической модели были проведены для серебряных и золотых НЧ радиусом 20 nm. В расчетах использовались параметры Друде на оптических частотах: энергия объемного плазмона $\hbar\omega_p = 9.0$ eV (Ag, Au), высокочастотная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_\infty = 4.45$ (Ag) и 9.8 (Au), время жизни локализованного плазмона $\tau_p = 40$ fs (Ag) и 30 fs (Au) [29]. Диэлектрическая постоянная активной среды $\varepsilon = 2$. Характеристики молекулы красителя соответствовали родамину 6G: $\omega_{21} = 3.36 \cdot 10^{15}\,\mathrm{s}^{-1}$, $p_{12} = 6.30$ D, $\omega_{31} = 3.54 \cdot 10^{15}\,\mathrm{s}^{-1}$, $p_{13} = 6.14$ D. Напряженность электрического поля возбуждающей световой волны и дипольный момент перехода в молекуле p_{fi} считались параллельными оси z системы координат с началом в центре НЧ. Другие параметры модели имели следующие значения: $n_0 = 2.1 \cdot 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$, $V_a = 0.001\,\mathrm{cm}^3$, $V = 0.0054\,\mathrm{cm}^3$, $k_{ph} = 4.24 \cdot 10^{10}\,\mathrm{s}^{-1}$, $k_{21}^{nr} = 1.0 \cdot 10^7\,\mathrm{s}^{-1}$, $k_{31}^{nr} = 0$, $k_{32} = 0.5 \cdot 10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}$, $I_p = 100\,\mathrm{MW/cm}^2$.

На рис. 5 изображены дистанционные зависимости усредненных скоростей безызлучательного переноса энергии $\langle k_{21}^{NP}\rangle$ (кривые *1*, *2*), рассчитанные по формуле (6), и спонтанного излучения $\langle k_{21}^{r}\rangle$ (кривые *3*, *4*), рассчитанные по формуле (3). Усреднение было выполнено по угловому местоположению молекулы вблизи поверхности НЧ. Кривые *1* и *3* получены для НЧ серебра, кривые *2*, *4* — для НЧ золота. Как следует из рисунка, если расстояние Δr между молекулой и поверхностью серебряной НЧ превосходит 7.5 nm, скорость спонтанного излучения становится больше скорости безызлучательной релаксации молекулярного возбуждения. В диапазоне Δr от 5 до 10 nm указан-

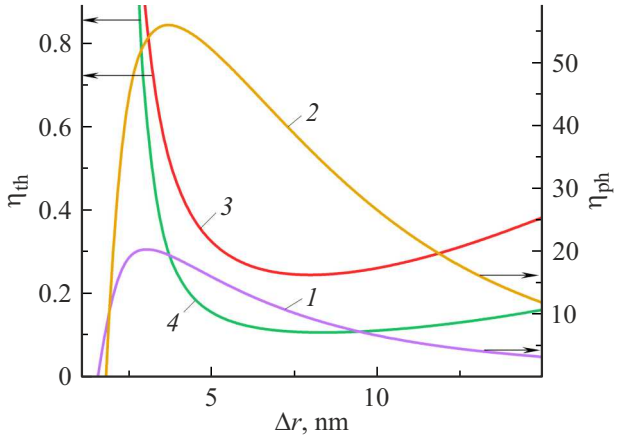

Рис. 6. Дистанционные зависимости отношений чисел генерируемых фотонов в присутствии НЧ Ag (*1*) и Au (*2*) и порогов генерации в присутствии НЧ Ag (*3*) и Au (*4*) к их значениям в отсутствие НЧ.

ные скорости имеют одинаковые по порядку величины значения. Для НЧ золота соответствующий диапазон находится между 10 и 20 nm. При малых расстояниях между молекулой и поверхностью НЧ вычисленные скорости для золотой НЧ примерно на порядок выше, чем для серебряной, поскольку разность частот перехода в молекуле и плазмонного резонанса для золотой НЧ меньше, чем для серебряной.

На рис. 6 показаны дистанционные зависимости отношений η_{ph} чисел генерируемых фотонов, рассчитанных по формуле (2), (кривые *1*, *2*) и отношений η_{th} порогов генерации, рассчитанных по формуле (5) (кривые *3*, *4*), и к их значениям в отсутствии НЧ. Кривые *1* и *3* соответствуют серебряным НЧ, кривые *2*, *4* — золотым. В присутствии НЧ в формулах (2) и (5) к скоростям спонтанного излучения и безызлучательной релаксации добавляется скорость безызлучательного переноса энергии на НЧ, т.е. $k_{if} = k_{if}^{r} + k_{if}^{nr} + k_{if}^{NP}$, $i = 2,\ 3,\ f = 1$. В расчетах по указанным формулам использовались усредненные по угловому местоположению молекулы скорости излучательных и безызлучательных процессов. Из рис. 6 видно, что с уменьшением расстояния между молекулой и поверхностью НЧ число генерируемых фотонов и порог генерации ведут себя немонотонно. Порог генерации сначала снижается, а затем резко растет, причем меньших значений порог генерации достигает в диапазоне таких расстояний между молекулой и НЧ, в котором скорости спонтанного излучения и безызлучательного переноса энергии молекулярного возбуждения на НЧ имеют значения одного порядка (рис. 5). Число генерируемых плазмонов сначала растет, а затем падает. Такое поведение дистанционных зависимостей порога генерации и числа генерируемых фотонов связано с ростом скоростей излучательных и безызлучательных переходов в молекулах в присутствии НЧ и их конкуренцией.

Заключение

Предложена теоретическая модель влияния плазмонной НЧ на генерацию вынужденного излучения молекул красителя. Модель основана на балансных уравнениях, используемых для описания трехуровневого лазера, и учитывает влияние НЧ на скорости спонтанного и вынужденного излучения молекулы, на скорость поглощения света молекулой, а также наличие безызлучательного переноса энергии возбуждения от молекулы к НЧ. В рамках предложенной модели проведены численные расчеты скоростей излучательных и безызлучательных переходов в молекуле, расположенной на разных расстояниях от поверхности НЧ. Установлен диапазон расстояний, в котором скорость спонтанного излучения и скорость безызлучательного переноса энергии молекулярного возбуждения на НЧ являются величинами одного порядка. Показано, что в данном диапазоне расстояний порог генерации снижается по сравнению со случаем отсутствия НЧ в активной среде.

Экспериментально наблюдаемые изменения спектров излучения водных растворов родамина 6G при добавлении в раствор разного количества серебряных или золотых НЧ качественно объясняются на основе предложенной теоретической модели. Небольшие концентрации НЧ обеспечивают оптимальные средние расстояния между молекулами и наночастицами. При этом наблюдается возникновение генерации вынужденного излучения при таких интенсивностях накачки, при которых без НЧ генерация отсутствует. С ростом концентрации НЧ в растворе красителя наблюдается снижение интенсивности излучения и увеличение порога генерации, так как уменьшается среднее расстояние между молекулами и наночастицами, и тушение молекулярного возбуждения вблизи НЧ становится доминирующим процессом.

Таким образом, проведенное теоретическое и экспериментальное исследование показало, что наибольшее усиление интенсивности и снижение порога генерации вынужденного излучения наблюдается при некоторых оптимальных геометрических конфигурациях системы „молекула + НЧ“, которые достигаются при определенных концентрациях НЧ в активной среде. Результаты исследования важны с прикладной точки зрения, поскольку усовершенствование лазеров на красителях является одной из приоритетных задач квантовой электроники.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: Государственное задание на проведение научно-исследовательских работ № FSGU-2023-0003 и Грант на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технического развития № 075-15-2024-550.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M. Bauch, K. Toma, M. Toma, Q. Zhang, J. Dostalek. Plasmonics, **9**, 781 (2014). DOI: 10.1007/s11468-013-9660-5

[2] D.C. Mor, G. Aktug, K. Schmidt, P. Asokan, N. Asai, C.-J. Huang, J. Dostalek. Trends in Analyti-cal Chemistry, **183**, 118060 (2025). DOI: 10.1016/j.trac.2024.118060

[3] D. Semeniak, D.F. Cruz, A. Chilkoti, M.H. Mikkelsen. Advanced Materials, **35**, 2107986 (2023). DOI: 10.1002/adma.202107986

[4] A.N. Kamalieva, N.A. Toropov, T.A. Vartanyan. Proc. of SPIE, **9884**, 98843C (2016). DOI: 10.1117/12.2227805

[5] N. Ibrayev, E. Seliverstova, G. Omarova, A. Kanapina, A. Ishchenko. Materials Today: Proceedings, **71**, 100 (2022). DOI: 10.1016/j.matpr.2022.09.615

[6] Т.М. Чмерева, М.Г. Кучеренко, Ф.Ю. Мушин, А.П. Русинов. ЖПС, **91** (1), 1 (2024). [T.M. Chmereva, M.G. Kucherenko, F.Yu. Mushin, A.P. Rusinov. J. Appl. Spectrosc., **91** (1), 1 (2024). DOI: 10.1007/s10812-024-01682-3].

[7] S. Murai, S. Oka, S.I. Azzam, A.V. Kildishev, S. Ishii, K. Tanaka. Optics Express, **27** (4), 5083 (2019). DOI: 10.1364/OE.27.005083

[8] Y. Bian, S. Liu, Y. Zhang, Y. Lui, X. Yang, S. Lou, E. Wu, B. Wu, X. Zhang, Q. Jin. Nanoscale Research Letters, **16**, 90 (2021). DOI: 10.1186/s11671-021-03546-7

[9] D. Temirbayeva, N. Ibrayev, M. Kucherenko. J. Luminescence, **243**, 118642 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118642

[10] Н.Х. Ибраев, А.К. Зейниденов, А.К. Аймуханов. Опт. и спектр., **117**, 559 (2014). [N.Kh. Ibrayev, A.K. Zeinidenov, A.K. Aimukhanov. Opt. Spectrosc., **117**, 540 (2014). DOI: 10.1134/S0030400X14100099].

[11] N. Ibrayev, A. Ishchenko, D. Afanasyev, N. Zumabay. Appl. Phys. B, **125**, 18 (2019). DOI: 10.1007/s00340-019-7292-y

[12] Д.А. Афанасьев, Н.Х. Ибраев, Г.С. Омарова, А.В. Кулинич, А.А. Ищенко. Опт. и спектр., **128** (1), 63 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.01.48839.270-19 [D.A. Afanasyev, N.Kh. Ibrayev, G.S. Omarova, A.V. Kulinich, A.A. Ishchenko. Opt. Spectrosc., **128** (1), 61 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20010026].

[13] W.Z.W. Ismail, T.P. Vo, E.M. Goldys, J.M. Dawes. Laser Phys., **25**, 085001 (2015). DOI: 10.1088/1054-660X/25/8/085001

[14] D.S. Wiersma. Nature Phys., **4**, 359 (2008). DOI: 10.1038/nphys971

[15] В.М. Маркушев, В.Ф. Золин, Ч.М. Брискина. ЖПС, **45**, 847 (1986).

[16] W.L. Sha, C.-H. Lui, R.R. Alfano. Opt. Lett., **19** (23), 1922 (1994). DOI: 10.1364/OL.19.001922

[17] O. Popov, A. Zilbershtein, D. Davidov. Appl. Phys. Lett., **89**, 191116 (2006). DOI: 10.1063/1.2364857

[18] C.T. Dominguez, R.L. Maltez, R.D. Reis, L.S.A. Melo, C.B. Araujo, A.S.L. Gomes. J. Opt. Soc. Am., **28** (5), 1118 (2011). DOI: 10.1364/JOSAB.28.001118

[19] Y. Wan, L. Deng. Optics Express, **27**, 27103 (2019). DOI: 10.1364/OE.27.027103

[20] D. He, W. Bao, L. Long, P. Zhang, M. Jiang, D. Zhang. Optics and Laser Technology, **91**, 193 (2017). DOI: 10.1016/j.optlastec.2016.12.036

[21] A. Yadav, L. Zhong, J. Sun, L. Jiang, G.J. Cheng, L. Chi. Nano Convergence, **4**, 1 (2017). DOI: 10.1186/s40580-016-0095-5

[22] L. Ye, B. Liu, F. Li, Y. Feng, Y. Cui, Y. Lu. Laser Phys. Lett., **12**, 105001 (2016). DOI: 10.1088/1612-2011/13/10/105001

[23] V.A. Donchenko, A.A. Zemlyanov, M.M. Zinovjev, A.N. Paramonova, V.A. Kharenkov. Proc. SPIE, **10035**, 1003526-1 (2016). DOI: 10.1117/12.2249339

[24] V.A. Donchenko, A.A. Zemlyanov, M.M. Zinovjev, N.S. Panamarev, A.V. Trifonova, V.A. Kharenkov. Atmospheric and Oceanic Optics, **29** (5), 452 (2016). DOI: 10.1134/S1024856016050055

[25] В.А. Донченко, И.А. Едреев, А.А. Землянов, В.А. Харенков. Изв. вузов. Физика, **56** (8), 9 (2013).

[26] А.К. Зейниденов, Н.Х. Ибраев, М.Г. Кучеренко. Вестник ОГУ, **9** (170), 96 (2014).

[27] О. Звелто. *Принципы лазеров* (Мир, М., 1990).

[28] I.Yu. Goliney, V.I. Sugakov, L. Valkunas, G.V. Vertsimakha. Chem. Phys., **404**, 116 (2012). DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.03.011

[29] В.В. Климов. *Наноплазмоника* (Физматлит, М., 2009).