

Гигантское комбинационное рассеяние света в нанорезонаторе с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью

© А.Р. Газизов^{1,2}, М.Х. Салахов^{1,2}

¹ Институт физики, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия

² Институт прикладных исследований, АН Республики Татарстан, 420111 Казань, Россия

e-mail: equusmeteores@gmail.com

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

В окончательной редакции 09.08.2023 г.

Принята к публикации 30.10.2023 г.

Наблюдение молекулярных оптомеханических эффектов осложнено необходимостью локализации электромагнитной энергии в металлических зазорах размером около 1 nm. Мы предлагаем использовать нанорезонатор со средой с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью для того, чтобы условия, необходимые для оптомеханической связи, были менее жесткими. Проводится моделирование усиления комбинационного рассеяния в зависимости от диэлектрической проницаемости материала и поляризации ближнего поля наночастицы. Показано, что при достижении условия равенства ее действительной части нулю происходит дополнительное усиление комбинационного рассеяния.

Ключевые слова: молекулярная оптомеханика, близкая к нулю проницаемость, гигантское комбинационное рассеяние, оптическое охлаждение, плазмонный нанорезонатор.

DOI: 10.61011/OS.2023.11.57016.5221-23

Прогресс в производственных и цифровых технологиях и дизайне новых материалов в настоящее время тесным образом связан с развитием областей нанофотоники и оптоэлектроники. Наноструктуры, в которых возбуждаются плазмонные резонансы, позволяют локализовать энергию электромагнитного поля и усилить оптический отклик одиночных молекул на несколько порядков по величине. Плазмонные нанорезонаторы предлагаются в качестве основы для различных сенсоров и оптоэлектронных устройств захвата света, для реализации усиленной оптической спектроскопии, фотохимии, дизайна оптических материалов и микроскопии сверхвысокого разрешения [1–3]. Простейший пример плазмонного нанорезонатора — это щель, образованная между двумя металлическими частицами или между частицей и подложкой, в которой возможно возбуждение хорошо локализованных щелевых мод. Оптомеханическая связь в таких нанорезонаторах позволяет получить нелинейный колебательный отклик одиночной молекулы [4]. В отличие от них одиночные плазмонные частицы обладают низкой добротностью вследствие того, что металлы имеют омические потери в видимой и ближней инфракрасной областях. Поэтому в условиях комнатных температур для колебательной спектроскопии плазмонные частицы используют в сочетании с диэлектрическими резонаторами, у которых модовый объем намного больше области локализации молекулы. Особое значение нанорезонаторы приобретают в оптомеханике молекул, в частности для оптического охлаждения

с помощью антистоксова комбинационного рассеяния (КР) [4,5].

В настоящей работе мы предлагаем уменьшить оптические потери в нанорезонаторе за счет использования сред с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью (англ. epsilon-near-zero, ENZ). Они обладают такими необычными свойствами, как близкая к нулю групповая скорость, огромная фазовая скорость, большая оптическая нелинейность и усиление нормальных к границе раздела компонент напряженности поля [6]. Эти свойства среды проявляются при частотах падающего света, близких к некоторой частоте ω_{ENZ} (назовем ее частотой ENZ), при которой $\text{Re}[\epsilon(\omega_{ENZ})] = 0$. Благодаря малой групповой скорости эти среды сами могут использоваться в качестве резонатора. Усиление электрического поля и плотности электромагнитных состояний сплошными ENZ-пленками было показано в работах [6,7]. Более того, преимуществом ENZ-материалов является возможность настраивать частоту ENZ при синтезе [8].

В отличие от предыдущих работ мы исследуем влияние ENZ-среды на оптомеханику молекулы с помощью моделирования усиленного КР в резонаторе из плазмонной наночастицы, находящейся вблизи пленки из такой среды. В настоящей работе анализируются спектры гигантского КР в зависимости от действительной части диэлектрической проницаемости пленки и поляризации оптического ближнего поля наночастицы. Показано, что при достижении условия равенства ее действительной части нулю происходит дополнительное усиление КР.

Также выполнено моделирование вынужденного КР для молекулы внутри слоя ENZ-материала.

Рассмотрим систему, состоящую из молекулы на подложке и играющую роль оптической наноантенны вытянутой золотой сфероидальной наночастицы, большая ось которой задает ориентацию наноантенны. Диэлектрическая подложка покрыта тонким слоем ENZ-материала. Оптомеханическая связь возникает из-за обратного действия молекулярного колебания на оптическое поле внутри резонатора. Запишем гамильтониан оптомеханической системы [9]

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{em}} + \hbar\Omega_0\hat{a}^\dagger\hat{a} - \frac{1}{2}\hat{\mathbf{E}}\frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial Q}\hat{\mathbf{E}}Q_0(\hat{a}^\dagger + \hat{a}), \quad (1)$$

где \hat{H}_{em} — гамильтониан электромагнитного поля в среде, Ω_0 — собственная частота гармонического осциллятора, соответствующего данному нормальному колебанию, \hat{a}^\dagger и \hat{a} — бозонные операторы рождения и уничтожения, Q_0 — амплитуда нулевых колебаний и $\partial\vec{\alpha}/\partial Q$ — раман-тензор данного нормального колебания. Очевидно, что выражение

$$F = (1/2)\hat{\mathbf{E}}[\partial\vec{\alpha}/\partial Q]\hat{\mathbf{E}}$$

представляет собой оптическую силу, действующую на гармонический осциллятор. Природа этой силы, вообще говоря, может быть различной в зависимости от вида молекулы. Мы, упрощая картину, будем считать, что оптическая сила порождена электрострикцией, т.е. воздействием деформированных под действием электрического поля электронных оболочек молекулы на ее колебательное движение. В приближении Борна-Оппенгеймера можно считать, что отдельно существуют колебания поля и колебания молекулы, из-за чего полевые и бозонные операторы коммутируют.

Используя гамильтониан (1), можно получить гейзенберговские уравнения движения и для тех, и для других операторов. При этом уравнения движения электромагнитного поля после математических преобразований можно привести к уравнению Гельмгольца

$$\nabla \times \nabla \times \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) - \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega). \quad (2)$$

Здесь $\varepsilon(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость среды, в которую помещена молекула. Если молекула лежит на слое ENZ-материала, то $\varepsilon(\omega) = 1$. В целом, если ширина пространства между вершиной наночастицы и поверхностью ENZ-слоя сравнима с размерами самой молекулы, то необходимо учитывать неоднородное распределение токов внутри этой молекулы [10]. Мы рассмотрим случай малой молекулы, для которой токи поляризации можно считать сосредоточенными:

$$\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega) = [\partial\vec{\alpha}/\partial Q]Q_0(\hat{a}^\dagger + \hat{a})\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m).$$

Решение уравнения (2) удобно записывать через тензорную функцию Грина, считая поляризацию $\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega)$

внешним источником и разделяя компоненты на частоте падающего поля \mathbf{E}_L и смещенных частотах (стоксово поле \mathbf{E}_S и антистоксово поле \mathbf{E}_A):

$$\hat{\mathbf{E}}_R(\mathbf{r}) = \frac{\omega_R^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_m; \omega_R) \frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial Q} Q_0 \hat{\mathbf{E}}_L(\mathbf{r}_m), \quad (3)$$

где $R = S, A$, а оператор $\hat{b} = \hat{a}$ для антистоксова поля и $\hat{b} = \hat{a}^\dagger$ для стоксова. Подставляя это в уравнение движения осциллятора и усредняя, получаем решение

$$a(\Omega) = \sqrt{n(T)} \frac{1}{-i(\Omega - \Omega_1) + \Gamma + \Gamma_{\text{opt}}}, \quad (4)$$

где $n(T)$ — средняя населенность колебательных уровней,

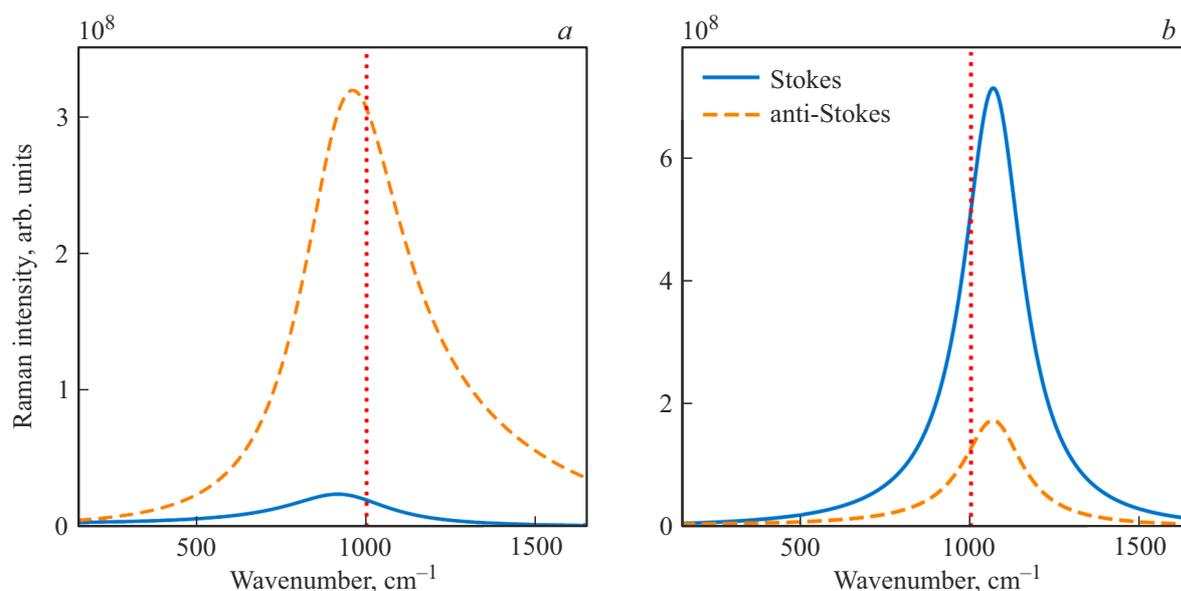
$$\Omega_1^2 = \Omega_0^2 - \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \text{Re} \left[\mathbf{E}_L^* \frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial Q} \left(\omega_S^2 \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m; \omega_S) + \right. \right. \\ \left. \left. \times \omega_{aS}^2 \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m; \omega_{aS}) \right) \frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial Q} \mathbf{E}_L \right], \quad (5)$$

$$\Gamma_{\text{opt}} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2 \Omega_0} \text{Im} \left[\mathbf{E}_L^* \frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial Q} \left(\omega_S^2 \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m; \omega_S) + \right. \right. \\ \left. \left. \times \omega_{aS}^2 \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m; \omega_{aS}) \right) \frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial Q} \mathbf{E}_L \right] \quad (6)$$

— смещенная собственная частота колебаний („оптическая пружина“) [9] и индуцированная скорость релаксации соответственно. Последнюю величину можно выразить через локальную плотность электромагнитных состояний в окрестностях молекулы [5].

Моделирование проводилось по методу тензорной функции Грина, используя формулы (3)–(6). Из них, зная функцию Грина, можно получить значения поля на стоксовой, антистоксовой частотах и на частоте падающего поля. При определении самой функции Грина использовался подход, подробно описанный в работах [5,11,12]. Этот подход аналогичен методу дискретно-дипольной аппроксимации (ДДА) с той разницей, что за основу берется функция Грина в протяженной однородной среде и компоненты дальнего поля отбрасываются. Диэлектрическая проницаемость среды ENZ описывается моделью Друде: плазменная частота $\omega_p \approx \omega_{\text{ENZ}}$ варьирует в пределах диапазона спектра КР, частота столкновений принимается равной $\gamma_p = 0.05\omega_p$. Взаимодействие наноантенны с подложкой моделируется с помощью метода изображений. В результате получается самосогласованная система уравнений, решая которую мы получаем компоненты полной тензорной функции Грина в точке локализации молекулы. Найдя локальное поле на частоте падающего поля, затем были рассчитаны стоксово и антистоксово поля с использованием формулы (3).

На рисунке изображена зависимость интенсивности линии в стоксовом и антистоксовом спектрах от волнового числа. Моделирование проведено для случая,



Линия в спектре КР молекулы, оптомеханически связанной с ENZ-нанорезонатором, при частоте падающего поля ниже (а) и выше (b) частоты ENZ. Параметры моделирования: длина волны падающего поля $\lambda = 632 \text{ nm}$, радиус вершины наноантенны $r = 10 \text{ nm}$, толщина пленки ENZ $d = 50 \text{ nm}$, частота $\Omega_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$ (показана пунктиром), $\Gamma = 20 \text{ cm}^{-1}$, напряженность падающего поля $\mathbf{E} = 1 \text{ V}/\lambda$.

когда молекула находится внутри ENZ-слоя, а падающее излучение имеет частоту ниже (рисунок, а) или выше (рисунок, b) частоты ENZ. Видно, что усиление антистоксова рассеяния происходит, когда частота падающего поля меньше частоты нанорезонатора, и наоборот. Это соответствует режимам оптомеханического охлаждения и нагрева соответственно. Подтверждением этого эффекта служит видимая ширина линии в спектре КР. В режиме охлаждения индуцированная скорость релаксации (6) больше нуля, поэтому линия в спектре КР уширяется. Напротив, в режиме нагрева индуцированная скорость релаксации Γ_{opt} меньше нуля, и происходит колебательная накачка. Линии КР сужаются как при вынужденном КР. На рисунках а и b красным пунктиром обозначено положение линии в спектре обычного КР без оптомеханической связи. Заметим, что линия в спектре смещается от своего первоначального положения, что соответствует эффекту оптической пружины. Смещение линии описывается уравнением (5).

В данном моделировании мы ограничились случаем изотропного раман-тензора. Однако в случае несимметричной молекулы ее раман-тензор может иметь главные компоненты, существенно отличные друг от друга [11]. Развитый в настоящей работе анализ позволяет учесть и описать связанные с этим явления. Их можно оценить, проанализировав формулу (6). Для того чтобы скорость релаксации была наибольшей, матричный элемент раман-тензора $\mathbf{E}_L^*(\partial \vec{\alpha} / \partial Q)^2 \mathbf{E}_L$ должен быть максимальным, причем вектор локального поля \mathbf{E}_L задается в существенной степени ориентацией наноантенны по отношению к подложке. Это означает, что для оптимизации

эффекта необходимо, чтобы направление поляризации ближнего поля совпадало с наибольшей (в смысле собственного значения) главной осью квадрата раман-тензора. Данный результат позволяет в условиях реального эксперимента подбирать ориентацию наноантенны, для того чтобы увеличить величину оптомеханических эффектов.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским научным фондом (№ 21-72-00052).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Liu, M. Jalali, S. Mahshida, S. Wachsmann-Hogiu. *Analyst*, **145** (2), 364 (2020). DOI: 10.1039/C9AN02149C
- [2] G.-C. Li, Q. Zhang, S.A. Maier, D. Lei. *Nanophotonics*, **7** (12), 1865 (2018). DOI: 10.1515/nanoph-2018-0162
- [3] J. Lee, K.T. Crampton, N. Tallarida, V.A. Apkarian. *Nature*, **568**, 78 (2019). DOI: 10.1038/s41586-019-1059-9
- [4] P. Roelli, C. Galland, N. Piro, T.J. Kippenberg. *Nat. Nanotechnology*, **11**, 164 (2016). DOI: 10.1038/nnano.2015.264
- [5] A.R. Gazizov, M.Kh. Salakhov, S.S. Kharintsev. *JETP Lett.*, **117** (9), 668 (2023). DOI: 10.1134/S0021364023601021
- [6] I. Liberal, N. Engheta. *Nature Photonics*, **11**, 149 (2017). DOI: 10.1038/nphoton.2017.13

- [7] A.R. Gazizov, M.Kh. Salakhov, S.S. Kharintsev. Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys., **86**, S71 (2022). DOI: 10.3103/S1062873822700411
- [8] A.V. Kharitonov, S.S. Kharintsev. Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys., **86**, S92 (2022). DOI: 10.3103/S1062873822700459
- [9] M. Aspelmeyer, T.J. Kippenberg, F. Marquardt. Rev. Mod. Phys., **86**, 1391 (2014). DOI: 10.1103/RevModPhys.86.1391
- [10] X. Chen, P. Liu, Z. Hu, L. Jensen. Nat. Commun., **10**, 2567 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-10618-x
- [11] A.R. Gazizov, M.Kh. Salakhov, S.S. Kharintsev. J. Raman Spectrosc., **51**, 442 (2020). DOI: 10.1002/jrs.5795
- [12] A.R. Gazizov, M.Kh. Salakhov, S.S. Kharintsev. J. Phys.: Conf. Ser., **2015**, 012044 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2015/1/012044