

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Московский физико-технический
институт (национальный исследовательский университет)»**

На правах рукописи

Шишков Владислав Юрьевич

**Квантовые свойства электромагнитных полей наноразмерных
плазмонных систем**

01.04.13 – Электрофизика, электрофизические установки

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник ИТПЭ РАН
Пухов Александр Александрович

Москва – 2019

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор существующих результатов и вспомогательные результаты	10
1.1. Подходы к квантованию локализованных плазмонов.....	10
1.2. Диэлектрическая проницаемость в линейной диссипативной среде.....	12
1.3. Вывод уравнения Линдблада по Дэвису.....	14
1.4. Совместимость уравнения Линдблада с основными законами термодинамики.....	20
Глава 2. Каноническое квантование локализованных плазмонов в диссипативных дисперсионных структурах	22
2.1. Введение	22
2.2. Описание модели.....	23
2.3. Квантование локализованных плазмонов.....	24
2.4. Предел низких потерь: электрическое ближнее поле, приходящееся на один плазмон.....	33
2.5. Излучение энергии локализованным плазмоном и поперечные поляризационные токи в субволновой сферической наноструктуре.....	37
2.6. Выводы.....	38
Глава 3. Особенности релаксации составных квантовых систем и квантовая термодинамика	39
3.1. Введение	39
3.2. Релаксация составных систем. Общее рассмотрение.....	43
3.2.1. Ошибки, возникающие при использовании феноменологического подхода. Две взаимодействующие двухуровневые системы (ДУС), релаксирующие в дефазированный резервуар.....	46
3.2.2. Создание положительной инверсной населённости ДУС когерентной накачкой.....	52
3.3. Свойства интегралов движения открытых квантовых систем.....	59
3.4. Свойства подпространств, порождённых интегралами движения.....	63
3.5. Связь стационарных уравнений Линдблада-Горини-Косаковского-Судоршана с интегралами движения.....	66
3.6. Пример: двухуровневые системы.....	67

3.6.1. Невзаимодействующие ДУС.....	68
3.6.2. Взаимодействующие ДУС.....	70
3.7. Выводы.....	73
Глава 4. Низкодобротные плазмонные лазеры.....	76
4.1. Введение.....	76
4.2. Основные уравнения.....	76
4.3. Зависимость порога генерации от потерь (численное моделирование).....	78
4.4. Зависимость порога лазерной генерации от потерь (аналитический подход).....	82
4.4. Выводы.....	87
Глава 5. Усиление эффекта Рамана с помощью инфракрасного источника света	89
5.1. Введение	89
5.2. Инфракрасная накачка.....	90
5.3. Выводы.....	99
Заключение.....	101
Список цитируемой литературы.....	103

Введение

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

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

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

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

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

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

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

1. Построение последовательной процедуры квантования плазмонов, локализованных на металлических наноструктурах.
2. Исследование динамики релаксации составных открытых квантовых систем.

3. Исследование особенностей термализации открытых квантовых систем при наличии интегралов движения.
4. Исследование режимов генерации в низкодобротных плазмонных лазерах с распределённой обратной связью.
5. Исследование влияния параметрического возбуждения колебаний ядер молекул на рамановский отклик молекул. Исследование методов усиления сигнала рамановского рассеяния молекул за счёт параметрической раскачки колебаний ядер молекул

Научная новизна:

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

Достоверность

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

Научная и практическая значимость работы

Результаты данной диссертационной работы посвящены широко обсуждаемым научным проблемам, и все они имеют перспективные практические применения. Так представленный во второй главе канонический метод квантования локализованных плазмонов в диссипативных диспергирующих средах имеет не только фундаментальную, но и практическую ценность. С фундаментальной точки зрения предложенная процедура квантования показывает, что для квантования плазмонов одновременно с квантованием электромагнитного поля необходимо производить квантование элементарных возбуждений среды. Также с фундаментальной точки

зрения важным результатом является вычисленная при каноническом квантовании величина ближнего электрического поля плазмона. С практической точки зрения представленная теория может быть полезна для плазмонных лазеров и плазмонных наноплазмонных антенн, поскольку квантовые свойства плазмонов определяют величину энергии взаимодействия поля плазмона с веществом [9] и, как следствие, фактор Парселла и пороговое значение накачки плазмонных лазеров.

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

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

Предложенный в пятой главе метод усиления интенсивности рамановского сигнала при освещении молекул инфракрасным источником, частота которого равна половине собственной частоты колебаний ядер молекул, имеет потенциальные прикладные перспективы, поскольку обладает некоторыми преимуществами по сравнению с когерентной антистоксовской

рамановской спектроскопией (CARS). В отличие от CARS, где вынужденное комбинационное рассеяние может приводить к нежелательной перекачке энергии между лазерными лучами [10], приводящей к подавлению сигнала и ограничению чувствительности [11], в предлагаемом в диссертации методе условие возникновения вынужденного комбинационного рассеяния не реализуется: частота стоксовского сигнала, ни частота антистоксовского сигнала не совпадают с частотой инфракрасного источника.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

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

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

Публикации

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

Статьи, опубликованные в реферируемых изданиях:

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

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

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

Глава 1. Обзор существующих результатов и вспомогательные результаты

1.1. Подходы к квантованию локализованных плазмонов

Резонансные электромагнитные поля, возбуждаемые в металлических плазмонных наноструктурах, называются плазмонами. Последние достижения в области нанотехнологий позволяют изготавливать субволновые металлические структуры, которые можно использовать для возбуждения плазмонов [1, 2]. Усиление плазмонов на таких субволновых структурах позволяет создавать нанолазеры [3, 4], спазеры [5, 6] и субволновые оптические линии передач [7-9]. Поэтому актуальна проблема взаимодействия плазмонов с молекулами [10-12], полупроводниковой средой [13, 14], квантовыми точками [13] и квантовыми ямами [14]. Во многих случаях на структуре возбуждаются лишь несколько квантов плазмонов [15-20], поэтому существенную роль играют квантовые свойства плазмонов [21-24]. Одной из основных квантовых характеристик плазмонных систем является величина электрического поля, которое создаётся одним квантом плазмона. Эта величина определяет такие ключевые характеристики плазмонных структур, как константа взаимодействия поля с веществом [25] и пороговый уровень накачки [6] в лазерных системах.

Квантовый подход к описанию электромагнитного поля был разработан в 20 веке [26, 27]. В настоящее время этот подход является основным для описания многочисленных физических явлений. Наиболее удобным способом квантования электромагнитного поля в вакууме является использование кулоновской калибровки для устранения продольной составляющей электрического поля [28]. Это возможно благодаря первому уравнению Максвелла, которое для вакуума принимает вид $\operatorname{div} \mathbf{E} = -\Delta U = 0$, и отсутствию канонической сопряженной переменной к скалярному потенциалу U . Однако в среде продольное электромагнитное поле определяется уравнением $\varepsilon_0 \Delta U = \operatorname{div} \mathbf{P}$, где \mathbf{P} – удельная поляризация среды, поэтому продольная составляющая электрического поля в среде не может быть устранена тем же способом, что и в вакууме. В литературе, посвящённой макроскопическому квантованию электромагнитного поля в среде, данная проблема не была должным образом исследована [29-31]. Наиболее последовательный подход к квантованию электромагнитного поля в среде – это микроскопический подход. Он состоит в одновременном квантовании поляризации среды и электромагнитного поля [32-34]. Такой подход требует выбора модели среды. Одной из самых простых и наиболее подходящих моделей для этой цели является модель осцилляторов Лоренца [35]. Предполагается, что среда состоит из осцилляторов Лоренца. Релаксация осцилляторов

Лоренца обеспечивается за счет включения дополнительных степеней свободы (резервуара) [36]. Гамильтониан системы «поле + дипольные осцилляторы + резервуары» является эрмитовым, поэтому его квантование может быть выполнено стандартным способом путем введения операторов рождения и уничтожения. Собственные моды описанной системы представляют собой коллективные возбуждения электромагнитного поля и степеней свободы среды. Эти коллективные моды могут быть определены методом диагонализации Фано [36, 37]. Сначала описанная процедура определения коллективных мод использовалась для однородной среды [32-34], затем она была обобщена на неоднородные среды [37]. Чтобы получить точное решение в случае неоднородной среды, необходимо использовать формализм функций Грина и шумовые токи [38-40]. Обоснование этого подхода приведено в работе [37]. Проблема подхода с шумовыми токами и функцией Грина состоит в том, что оказывается трудно дать физическую интерпретацию каждой коллективной моды системы. В результате, этот подход не может быть применен для определения числа квантов возбужденных плазмонов или электрического ближнего поля, приходящегося на квант локализованного плазмона.

Широко используемый феноменологический подход [41-44] к квантованию локализованных плазмонов гораздо проще, но он является феноменологическим. В этом подходе локализованные плазмоны рассматриваются как гармонические осцилляторы, собственные частоты которых совпадают с частотами локализованных плазмонных резонансов. При этом электрическое поле приходящееся на один квант плазмона определяется из феноменологических нормировочных условий. Эти нормировочные условия формулируются как равенство полной энергии ближнего электрического поля приходящаяся на один квант и энергии осциллятора. Это нормировочное условие представляется разумным, хотя и является чисто феноменологическим. Как следствие, описанный подход к квантованию электромагнитного поля локализованных плазмонов имеет некоторые недостатки. В частности, при этом способе квантования локализованных плазмонов нет способа последовательно описать влияние Джоулевых потерь на величину кванта электрического поля плазмона. Это происходит потому, что ближнее электрическое поле на квант плазмона, полученное этим методом, не зависит от мнимой части диэлектрической проницаемости. Поэтому каноническая проверка феноменологического метода к квантованию локализованных плазмонов является актуальной и важной проблемой.

1.2. Диэлектрическая проницаемость в линейной диссипативной среде

Рассмотрим объемную среду, состоящую из классических осцилляторов Лоренца и введем диэлектрическую проницаемость. Лагранжиан системы представляет собой

$$\begin{aligned}
 L = & \int d^3\mathbf{r} \left\{ \varepsilon_0 \frac{[\dot{\mathbf{A}}(\mathbf{r},t) + \text{grad}U(\mathbf{r},t)]^2}{2} - \frac{1}{\mu_0} \frac{[\text{rot} \mathbf{A}(\mathbf{r},t)]^2}{2} \right\} + \\
 & + \int d^3\mathbf{r} \left\{ \kappa \frac{\dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r},t)^2}{2} - \kappa\omega_{\text{p}0}^2 \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r},t)^2}{2} \right\} + \int d^3\mathbf{r} \left\{ \int_0^\infty d\Omega \left[\frac{\dot{\mathbf{Y}}_{\text{P}}(\mathbf{r},\Omega,t)^2}{2} - \Omega^2 \frac{\mathbf{Y}_{\text{P}}(\mathbf{r},\Omega,t)^2}{2} \right] \right\} + \\
 & + \int d^3\mathbf{r} \left\{ -U(\mathbf{r},t) \text{div}[\mathbf{P}(\mathbf{r},t)] - \dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r},t) \mathbf{A}(\mathbf{r},t) - \int_0^\infty d\Omega [V_{\text{P}}(\Omega) \mathbf{P}(\mathbf{r},t) \dot{\mathbf{Y}}_{\text{P}}(\mathbf{r},\Omega,t)] \right\}
 \end{aligned} \quad (1)$$

где $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ – векторный потенциал, $U(\mathbf{r},t)$ – скалярный потенциал, $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ – индуцированная поляризация среды, $\omega_{\text{p}0}$ – частота дипольных гармонических осцилляторов, κ – отношение массы и плотности заряда дипольных гармонических осцилляторов, $\mathbf{Y}_{\text{P}}(\mathbf{r},\Omega,t)$ – это переменные резервуара (например, фононы), обеспечивающие релаксацию возбуждений среды, а $V_{\text{P}}(\Omega)$ – это константа связи между дипольными гармоническими осцилляторами и резервуаром. Рассмотрим более подробно каждое слагаемое лагранжиана (1). Слагаемое

$$\int d^3\mathbf{r} \left\{ \varepsilon_0 \frac{[\dot{\mathbf{A}}(\mathbf{r},t) + \text{grad}U(\mathbf{r},t)]^2}{2} - \frac{1}{\mu_0} \frac{[\text{rot} \mathbf{A}(\mathbf{r},t)]^2}{2} \right\} \quad (2)$$

представляет собой лагранжиан электромагнитного поля. Слагаемое

$$\int_{r < R} d^3\mathbf{r} \left\{ \kappa \frac{\dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r},t)^2}{2} - \kappa\omega_{\text{p}0}^2 \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r},t)^2}{2} \right\} \quad (3)$$

описывает осцилляторы Лоренца, которые моделирует поляризацию. Слагаемое

$$\int_{r < R} d^3\mathbf{r} \left\{ \int_0^\infty d\Omega \left[\frac{\dot{\mathbf{Y}}_{\text{P}}(\mathbf{r},\Omega,t)^2}{2} - \Omega^2 \frac{\mathbf{Y}_{\text{P}}(\mathbf{r},\Omega,t)^2}{2} \right] \right\} \quad (4)$$

описывает резервуар как континуум гармонических осцилляторов, которые приводят к релаксации осцилляторов Лоренца. Слагаемое

$$\int_{r < R} d^3\mathbf{r} \left\{ -U(\mathbf{r},t) \text{div}[\mathbf{P}(\mathbf{r},t)] - \dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r},t) \mathbf{A}(\mathbf{r},t) \right\} \quad (5)$$

описывает взаимодействие дипольных гармонических осцилляторов и электромагнитного поля. Величины $\text{div}\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ и $\dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r},t)$ имеют физический смысл плотности поляризационного заряда и плотности поляризационного тока соответственно. Заключительное слагаемое

$$- \int_{r < R} d^3\mathbf{r} \left\{ \int_0^{\infty} d\Omega [V_p(\Omega)\mathbf{P}(\mathbf{r},t)\dot{\mathbf{Y}}_p(\mathbf{r},\Omega,t)] \right\} \quad (6)$$

описывает взаимодействие между осцилляторами Лоренца и резервуаром. При таком взаимодействии резервуар обеспечивает диссипацию энергии осцилляторов Лоренца [36]. Действительно, если возбужденный гармонический осциллятор взаимодействует с континуумом гармонических осцилляторов, которые в начальный момент времени не возбуждены, то энергия первоначально возбужденного осциллятора полностью передается в континуум гармонических осцилляторов [45-47]. Таким образом, возбужденный гармонический осциллятор теряет энергию, в то время как полная энергия системы сохраняется.

Уравнения движения могут быть получены из (1) с использованием уравнений Эйлера-Лагранжа [48]

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{A}}(\mathbf{r},t) + c^2 \text{rot rot } \mathbf{A}(\mathbf{r},t) &= [\dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r},t) - \varepsilon_0 \text{grad } \dot{U}(\mathbf{r},t)] / \varepsilon_0 \\ \Delta U(\mathbf{r},t) &= \text{div } \mathbf{P}(\mathbf{r},t) / \varepsilon_0 \\ \kappa \ddot{\mathbf{P}}(\mathbf{r},t) + \kappa \omega_{p0}^2 \mathbf{P}(\mathbf{r},t) &= -\dot{\mathbf{A}}(\mathbf{r},t) - \text{grad } U(\mathbf{r},t) - \int_0^{+\infty} d\Omega [V_p(\Omega)\dot{\mathbf{Y}}_p(\mathbf{r},\Omega,t)] \\ \ddot{\mathbf{Y}}_p(\mathbf{r},\Omega,t) + \Omega^2 \mathbf{Y}_p(\mathbf{r},\Omega,t) &= V_p(\Omega)\dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r},t) \end{aligned} \quad (7)$$

где c – скорость света в вакууме. В частотном представлении система уравнений (7) принимает вид

$$\begin{aligned} \omega^2 \mathbf{A}(\mathbf{r},\omega) - c^2 \text{rot rot } \mathbf{A}(\mathbf{r},\omega) &= [i\omega \mathbf{P}(\mathbf{r},\omega) - i\omega \varepsilon_0 \text{grad } U(\mathbf{r},\omega)] / \varepsilon_0 \\ \Delta U(\mathbf{r},\omega) &= \text{div } \mathbf{P}(\mathbf{r},\omega) / \varepsilon_0 \\ \kappa(\omega_{p0}^2 - \omega^2) \mathbf{P}(\mathbf{r},\omega) &= i\omega \mathbf{A}(\mathbf{r},\omega) - \text{grad } U(\mathbf{r},\omega) + \int_0^{+\infty} d\Omega [i\omega V_p(\Omega) \mathbf{Y}_p(\mathbf{r},\Omega,\omega)] \\ (\Omega^2 - \omega^2) \mathbf{Y}_p(\mathbf{r},\Omega,\omega) &= -i\omega V_p(\Omega) \mathbf{P}(\mathbf{r},\omega) \end{aligned} \quad (8)$$

Последнее уравнение системы (8) приводит к

$$\mathbf{Y}_p(\mathbf{r},\Omega,\omega) = -\frac{i\omega}{\Omega^2 - (\omega + i0\Omega)^2} V_p(\Omega) \mathbf{P}(\mathbf{r},\omega) \quad (9)$$

Подстановка (9) в третье уравнение (8) приводит к

$$\kappa \left(\omega_{p0}^2 - \omega^2 - \omega^2 \frac{1}{\kappa} \int_0^{+\infty} d\Omega \left[\frac{V_p^2(\Omega)}{\Omega^2 - (\omega + i0\Omega)^2} \right] \right) \mathbf{P}(\mathbf{r},\omega) = \mathbf{E}(\mathbf{r},\omega) \quad (10)$$

где мы определили $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega\mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) - \text{grad}U(\mathbf{r}, \omega)$. Уравнение (10) и первое уравнение (8) позволяют получить уравнение Гельмгольца для электрического поля

$$\text{rot rot } \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{\varepsilon_0 \kappa} \frac{1}{\omega_{p0}^2 - \omega^2 - \omega^2 \frac{1}{\kappa} \int_0^{+\infty} d\Omega \left[\frac{V_p^2(\Omega)}{\Omega^2 - (\omega + i0\Omega)^2} \right]} \right) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (11)$$

Уравнение Гельмгольца (11) позволяет ввести диэлектрическую проницаемость объемной среды согласно

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0 \kappa} \frac{1}{\omega_{p0}^2 - \omega^2 - \omega^2 \frac{1}{\kappa} \int_0^{+\infty} d\Omega \left[\frac{V_p^2(\Omega)}{\Omega^2 - (\omega + i0\Omega)^2} \right]} \quad (12)$$

Как видно из системы (8) и, как упоминалось в работе [32], при рассмотрении суммы дипольных гармонических число осцилляторов, взаимодействующих каждый со своим резервуаром, диэлектрическая проницаемость является суммой слагаемых вида (12). Этот факт играет важную роль для согласования фактической диэлектрической проницаемости и модельной.

1.3. Вывод уравнения Линдблада по Дэвису

Рассмотрим квантовую динамику некоторой системы S . Если бы система S замкнута, то её динамика описывается уравнением Шредингера. Однако, во многих ситуациях приходится иметь дело с системой, которая взаимодействует с некоторым окружением – резервуаром R . В этом случае, для того, чтобы найти динамику системы из первых принципов, необходимо решить уравнение Шредингера для системы S и резервуара R , а затем произвести усреднение по переменным резервуара. Практически такой подход является нереализуемым, поскольку число степеней свободы резервуара, как правило, велико. В связи с этим возникает вопрос о том, возможно ли составить замкнутое уравнение, которое бы описывало динамику только системы S , а влияние резервуара R на систему учитывалось бы эффективно. Оказывается, что при некоторых предположениях о динамике системы, а именно, в приближении Борна-Маркова [49-51], это сделать возможно. Выводу соответствующего уравнения посвящён данный раздел, в котором мы следуем работам Дэвиса [52, 53].

Итак, рассмотрим динамику системы S , имеющую гамильтониан \hat{H}_S . Пусть данная система взаимодействует с резервуаром R , имеющим гамильтониан \hat{H}_R . Взаимодействие

между резервуаром и системой будем описывать гамильтонианом \hat{H}_{SR} . Вместе система и резервуар образуют замкнутую систему и подчиняются уравнению Шредингера на общую волновую функцию системы и резервуара $|\psi\rangle$. Так как нас интересует динамика открытой системы, то в дальнейшем нам будет удобно работать не с волновой функцией $|\psi\rangle$, а с матрицей плотности $\hat{\rho}$, которая для замкнутой системы связана с волновой функцией как $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$ [49, 54]. Дифференцируя выражение для матрицы плотности $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$ по времени и используя уравнение Шредингера, получим уравнение фон Неймана на матрицу плотности:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{\rho}(t), \hat{H}_S + \hat{H}_R + \hat{H}_{SR} \right] \quad (13)$$

Будем считать, что гамильтониан взаимодействия \hat{H}_{SR} можно представить в виде $\hat{H}_{SR} = \hbar\lambda\hat{S}\hat{R}$, где \hat{S} и \hat{R} – операторы, зависящие от динамических переменных только системы и только резервуара. Ниже все операторы обезразмерены, а в выражении для \hat{H}_{SR} постоянная Планка выделена, чтобы константа связи λ имела размерность частоты.

Заметим, что в гамильтониане уравнения (13) содержатся собственные частоты системы ω_S и резервуара ω_R , а также константа взаимодействия λ , определяющие различные временные масштабы. Во многих физически важных случаях имеет место режим слабой связи, когда $\omega_S \gg \lambda$. В приближении слабой связи можно получить локальное по времени уравнение на матрицу плотности системы [49]. Для этого необходимо перейти к медленным амплитудам и произвести усреднение по временам порядка $\sim 1/\omega_S$.

Для выделения в явном виде медленных амплитуд удобно перейти к представлению взаимодействия для матрицы плотности $\hat{\rho}(t)$ и гамильтониана взаимодействия $\hat{H}_{SR}(t)$:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) &= \exp\left(-i\left(\hat{H}_S + \hat{H}_R\right)t/\hbar\right)\hat{\rho}(t)\exp\left(i\left(\hat{H}_S + \hat{H}_R\right)t/\hbar\right) \\ \hat{H}_{SR} &= \exp\left(-i\left(\hat{H}_S + \hat{H}_R\right)t/\hbar\right)\hat{H}_{SR}(t)\exp\left(i\left(\hat{H}_S + \hat{H}_R\right)t/\hbar\right) \end{aligned}$$

При такой замене $\hat{\rho}$ будет представлять собой «медленную» матрицу плотности. В представлении взаимодействия уравнение (13) примет вид

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{\rho}, \hat{H}_{SR}(t) \right] \quad (14)$$

Заметим, что при отсутствии взаимодействия, то есть когда $\lambda = 0$, матрица плотности $\hat{\rho}(t)$ со временем не меняется, что позволяет полагать, что характерное время изменения $\hat{\rho}$ по порядку величины равно $1/\lambda$.

Процедура усреднения по времени, $\overline{\hat{F}(t)} = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \hat{F}(t) d\tau$, для уравнения (14) при

$\Delta t \gg 1/\omega_S$ дает

$$\frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} dt = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \frac{i}{\hbar} \left[\hat{\rho}, \hat{H}_{SR}(t) \right] dt \quad (15)$$

Так как операторы \hat{S} и \hat{R} коммутируют, то коммутируют и гамильтонианы \hat{H}_S и \hat{H}_R , и оператор взаимодействия $\hat{H}_{SR} = \hbar\lambda\hat{S}\hat{R}$ в представлении взаимодействия можно переписать в виде:

$$\hat{H}_{SR}(t) = \hbar\lambda\hat{S}(t)\hat{R}(t) \quad (16)$$

где $\hat{S}(t) = \exp(i\hat{H}_S t / \hbar)\hat{S}\exp(-i\hat{H}_S t / \hbar)$ и $\hat{R}(t) = \exp(i\hat{H}_R t / \hbar)\hat{R}\exp(-i\hat{H}_R t / \hbar)$.

Используя оператор эволюции для уравнения (14), $\hat{U}(t, t_0) = T \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_{SR}(t') dt'\right\}$ [49,

54], уравнение (15) можно переписать в виде:

$$\frac{\hat{\rho}(t_0 + \Delta t) - \hat{\rho}(t_0)}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta t} \left(\hat{U}(t_0 + \Delta t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}^\dagger(t_0 + \Delta t, t_0) - \hat{\rho}(t_0) \right) \quad (17)$$

Разложение $\hat{U}(t, t_0)$ по степеням константы взаимодействия λ с точностью до второго порядка имеет вид:

$$\hat{U}(t, t_0) \approx 1 - i\lambda \int_{t_0}^t \hat{S}(t_1) \hat{R}(t_1) dt_1 - \lambda^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} \left(\hat{S}(t_1) \hat{R}(t_1) \right) \left(\hat{S}(t_2) \hat{R}(t_2) \right) dt_2 \quad (18)$$

Отметим важное обстоятельство. Критерием применимости развитой здесь теории возмущений является убывание каждой следующей поправки к оператору эволюции, то есть $U_0 = 1 \gg \lambda U_1 \gg \lambda^2 U_2 \gg \dots$. Безразмерным параметром, который гарантирует малость каждой следующей поправки, является $\lambda\Delta t$, где $\Delta t = t - t_0$ - время, на котором осуществляется разложение (18). Таким образом, для справедливости (18) должно выполняться $\lambda\Delta t \ll 1$.

Теперь подставим разложение (18) в (17). Результат подстановки и сохранение членов первого, $\hat{\rho}_1$, и второго, $\hat{\rho}_2$, порядков малости по степеням $\lambda\Delta t$ дает:

$$\frac{1}{\Delta t} \left(\hat{U}(t_0 + \Delta t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}^\dagger(t_0 + \Delta t, t_0) - \hat{\rho}(t_0) \right) \approx \frac{1}{\Delta t} \left(\lambda \hat{\rho}_1(t_0 + \Delta t) + \lambda^2 \hat{\rho}_2(t_0 + \Delta t) \right) \quad (19)$$

Далее, предположим, что резервуар *во все моменты времени* находится в состоянии теплового равновесия, а его матрица плотности не меняется со временем $\hat{\rho}_R(0) = \hat{\rho}_R^{th} = \exp(-\hat{H}_R / T) / \text{Tr} \exp(-\hat{H}_R / T)$. Это первое ключевое приближение, которое используется для вывода управляющего уравнения. Такое приближение, в котором состояние резервуара предполагается постоянным во все моменты времени, называют борновским [49]. Физически это соответствует тому, что резервуар является настолько большим, что система не может изменить его состояния.

В этом приближении, если состояния системы и резервуара нескоррелированы в начальный момент времени, то они остаются нескоррелированными во все последующие моменты времени, т.е. $\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_S(t) \hat{\rho}_R^{th}$. Тогда операторы $\hat{\rho}_1(t_0 + \Delta t)$ и $\hat{\rho}_2(t_0 + \Delta t)$ из (19) можно представить в виде

$$\hat{\rho}_1(t_0 + \Delta t) = i \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt_1 \hat{\rho}_S(t_0) \hat{S}(t_1) \left(\hat{\rho}_R^{th} \hat{R}(t_1) \right) - i \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt_1 \hat{S}(t_1) \hat{\rho}_S(t_0) \left(\hat{R}(t_1) \hat{\rho}_R^{th} \right) \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_2(t_0 + \Delta t) = & \int_0^{t_0 + \Delta t} dt_1 \left(\hat{S}(t_1) \hat{R}(t_1) \right) \left(\hat{\rho}_S(t_0) \hat{\rho}_R^{th} \right) \int_0^{t_0 + \Delta t} dt_1 \left(\hat{S}(t_1) \hat{R}(t_1) \right) - \\ & - \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \int_{t_0}^{t_1} \left(\hat{S}(t_1) \hat{R}(t_1) \right) \left(\hat{S}(t_2) \hat{R}(t_2) \right) dt_2 dt_1 \left(\hat{\rho}_S(t_0) \hat{\rho}_R^{th} \right) - \\ & - \left(\hat{\rho}_S(t_0) \hat{\rho}_R^{th} \right) \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \int_{t_0}^{t_1} \left(\hat{S}(t_2) \hat{R}(t_2) \right) \left(\hat{S}(t_1) \hat{R}(t_1) \right) dt_2 dt_1 \end{aligned} \quad (21)$$

Чтобы получить матрицу плотности только системы, необходимо взять след по переменным резервуара в выражениях (20) и (21), $\hat{\rho}_{(S)1,2}(t) = \text{Tr}_R \hat{\rho}_{1,2}(t)$. В подынтегральном выражении (20) появятся средние типа $\text{Tr}_R \left(\hat{\rho}_R^{th} \hat{R} \right)$. Для многих физически важных типов резервуаров, таких, как резервуар электромагнитного поля свободного пространства, дефазирющие резервуары различной природы и т.д., выполняется условие $\text{Tr}_R \left(\hat{\rho}_R^{th} \hat{R}(t_1) \right) = 0$. Как видно из выражения (20), если $\text{Tr}_R \left(\hat{\rho}_R^{th} \hat{R}(t_1) \right) = 0$, то и $\text{Tr}_R \hat{\rho}_1(t_0 + \Delta t) = 0$, и в выражении (19) остаётся только слагаемое второго порядка по параметру λ , а именно, $\hat{\rho}_2(t)$.

Для вычисления временных интегралов в $\hat{\rho}_2(t)$ (см. (9)) воспользуемся тем, что для собственных состояний $|k\rangle$ гамильтониана системы \hat{H}_S выполняется равенство $\exp(i\hat{H}_S t)|k\rangle = \exp(i\omega_k t)|k\rangle$. Это позволяет представить оператор $\hat{S}(t)$ в виде

$$\hat{S}(t) = \exp(i\hat{H}_S t / \hbar) \hat{S} \exp(-i\hat{H}_S t / \hbar) = \sum_{k'k''} \exp(i\Delta\omega_{k'k''} t) \hat{S}_{k'k''} \quad (22)$$

где $\hat{S}_{k'k''} = \langle k' | \hat{S} | k'' \rangle | k' \rangle \langle k'' |$ – шредингеровское представление оператора, не зависящее от времени, $\hat{S}_{k'k''} = \hat{S}_{k''k'}^\dagger$, а суммирование ведется по разностям частот $\Delta\omega_{k'k''} = \omega_{k'} - \omega_{k''}$.

Отметим, что операторы $\hat{S}_{k'k''}$ могут быть получены в явном виде, если известны собственные состояния гамильтониана системы \hat{H}_S . Если же собственные состояния неизвестны, то процедура Дэвиса, вообще говоря, не работает. Тогда необходимо использовать другие способы вычисления $\hat{S}(t)$ и последующего усреднения.

В выражении (22) зависимость от времени входит только через экспоненциальные множители. Это позволяет легко произвести обещанное выше усреднение по малому времени $\sim 1/\omega_S$. Данный момент является ключевым в описываемой процедуре исключения переменных резервуара, поскольку позволяет получить для $\hat{S}(t)$ явную зависимость от времени.

Действительно, после подстановки (22) в (21) остаются интегралы типа

$$\begin{aligned} & \frac{\lambda^2}{\Delta t} \sum_{k'k''k'''} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} dt_1 dt_2 \hat{S}_{k'k''} \hat{\rho}_S(t_0) \hat{S}_{k''k'''} \exp(i(\Delta\omega_{k'k''} t_1 + \Delta\omega_{k''k'''} t_2)) \times \\ & \times Tr_R \left(\hat{R}(t_2) \hat{R}(t_1) \hat{\rho}_R \right) = \sum_{k'k''k'''} \hat{S}_{k'k''} \hat{\rho}_S(t_0) \hat{S}_{k''k'''} \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} dt_1 \exp(i(\Delta\omega_{k'k''} - \Delta\omega_{k''k'''}) t_1) \times \\ & \times \int_{t_0-t_1}^{t_0+\Delta t-t_1} d\tau \lambda^2 \exp(i\Delta\omega_{k''k'''} \tau) F(\tau) \end{aligned} \quad (23)$$

где мы обозначили $F(t_1 - t_2) = Tr_R \left(\hat{R}(t_2) \hat{R}(t_1) \hat{\rho}_R \right)$.

Для вычисления средних по времени значений $F(t_1 - t_2) = Tr_R \left(\hat{R}(t_2) \hat{R}(t_1) \hat{\rho}_R \right)$ нужно вспомнить, что интервал усреднения много больше всех характерных времен системы. Иными словами, в интегралах, входящих в выражение (23), пределы интегрирования можно положить равными бесконечности, т.е. рассмотреть предел $\Delta t \gg 1/\omega_S$. В результате получим:

$$\int_{t_0-t_1}^{t_0+\Delta t-t_1} d\tau \lambda^2 \exp(i\Delta\omega_{k''k'''}\tau) F(\tau) \approx \int_{-\infty}^{\infty} \lambda^2 \exp(i\Delta\omega_{k''k'''}\tau) F(\tau) d\tau \equiv \lambda^2 G(\Delta\omega_{k''k'''}) \quad (24)$$

И

$$\frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} dt_1 \exp(i(\Delta\omega_{k''k'''} - \Delta\omega_{k''k'''})t_1) \approx \frac{\Delta t}{\Delta t} \delta_{\Delta\omega_{k''k'''}, \Delta\omega_{k''k'''}} = \delta_{\Delta\omega_{k''k'''}, \Delta\omega_{k''k'''}} \quad (25)$$

где $\delta_{\Delta\omega_{k''k'''}, \Delta\omega_{k''k'''}}$ – символ Кронекера.

Приближение типа (25) приводит к важному следствию. А именно, в сумме (23) остаются только слагаемые, в которых $\Delta\omega_{k''k'''} = \Delta\omega_{k''k'''}$. Для получения окончательного вида уравнения Линдблада осталось, используя (24) и (25), подставить (23) в (21), а затем в (7). Результат имеет вид

$$\frac{\hat{\rho}(t_0 + \Delta t) - \hat{\rho}(t_0)}{\Delta t} = \lambda^2 \sum_{\Delta\omega} G(\Delta\omega) \left(\left[\hat{S}_{\Delta\omega}, \hat{\rho}_S(t_0) \hat{S}_{\Delta\omega}^\dagger \right] + \left[\hat{S}_{\Delta\omega} \hat{\rho}_S(t_0), \hat{S}_{\Delta\omega}^\dagger \right] \right) \quad (26)$$

где суммирование производится по всевозможным разностям частот $\Delta\omega = \omega_{k'} - \omega_{k''}$. Разностное уравнение (26) обычно заменяют дифференциальным [55], поскольку правая часть мала, $\lambda^2 G(\Delta\omega) \Delta t \ll 1$. В результате получаем уравнение Линдблада для матрицы плотности $\hat{\rho}_S$ системы

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_S(t) = \lambda^2 \sum_{\Delta\omega} G(\Delta\omega) \left(\left[\hat{S}_{\Delta\omega}, \hat{\rho}_S(t) \hat{S}_{\Delta\omega}^\dagger \right] + \left[\hat{S}_{\Delta\omega} \hat{\rho}_S(t), \hat{S}_{\Delta\omega}^\dagger \right] \right) \equiv \hat{L}[\hat{\rho}_S(t)] \quad (27)$$

выполняется соотношение Кубо-Мартина-Швингера [56, 57], а именно $G(\Delta\omega) / G(-\Delta\omega) = \exp(\hbar\Delta\omega / T)$, где T – это температура резервуара.

Напомним, что процедура усреднения (24)-(25) требует, чтобы время усреднения Δt было много больше характерной обратной частоты системы, $\omega_S \Delta t \gg 1$. Вместе с этим, время усреднения Δt не должно быть слишком большим, чтобы было справедливо разложение оператора эволюции (18). Из (26) и (27) видно, что для этого необходимо, чтобы выполнялось $\lambda^2 G(\Delta\omega) \Delta t \ll 1$. Таким образом, критерием применимости процедуры Дэвиса исключения резервуара является условие $G(\Delta\omega) \lambda^2 \ll \omega_S$.

Переходя от представления взаимодействия к представлению Шредингера, т.е. совершая обратное преобразование, $\hat{\rho}_S(t) = \exp(-i\hat{H}_S t / \hbar) \hat{\rho}_S(t) \exp(i\hat{H}_S t / \hbar)$, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_S(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_S, \hat{\rho}_S \right] + \hat{L}[\hat{\rho}_S(t)] \quad (28)$$

1.4. Совместимость уравнения Линдблада с основными законами термодинамики

Ранее (см. например [58, 59]) было показано, что структура уравнения Линдблада (28) обеспечивает выполнение первого и второго, а при некоторых условиях, нулевого и третьего начал термодинамики.

Нулевое начало термодинамики утверждает, что система приходит в состояние теплового равновесия с резервуаром, то есть температура системы сравнивается с температурой резервуара. При этом стационарное состояние системы описывается распределением Гиббса, $\hat{\rho}_s^{\text{st}} = \exp(-\hat{H}_s / T) / \text{Tr} \exp(-\hat{H}_s / T)$. Для того, чтобы это стационарное состояние было единственным, необходимо [58, 60], чтобы не существовало такого оператора $\hat{I}(\hat{S})$, который бы, во-первых, коммутировал с гамильтонианом \hat{H}_s и, во-вторых, оставался неизменным при действии на него оператора Линдблада $\hat{L}[\hat{\rho}_s(t)]$. Если такой оператор существует, то его среднее значение, определяемое начальным состоянием, не меняется со временем и является интегралом движения.

Существование оператора $\hat{I}(\hat{S})$ приводит к тому, что все пространство состояний системы разбивается на подпространства, состоящие из векторов, имеющих для интеграла движения $\hat{I}(\hat{S})$ одинаковые собственные значения. Такие подпространства являются инвариантными, в том смысле, что если система изначально находится в этом подпространстве, то в процессе эволюции она не выходит из этого подпространства. В зависимости от начальных условий система с некоторой вероятностью попадает в одно из таких подпространств. В каждом из этих подпространств есть свой набор собственных энергий системы. В процессе эволюции в каждом таком подпространстве устанавливается распределение Гиббса по состояниям, относящихся только этому подпространству, со своей статистической суммой [60]. Конечное состояние есть сумма полученных гиббсовских состояний с исходными вероятностями.

Первое начало термодинамики есть закон сохранения энергии. В случае открытой системы поток тепла J между системой и резервуаром определяется как

$$\begin{aligned}
 J &= \delta Q / \delta t \equiv \frac{E(t + \delta t) - E(t)}{\delta t} = \\
 &= \frac{1}{\delta t} \int_t^{t+\delta t} \frac{d}{d\tau} \text{Tr}_s(\hat{H}_s \hat{\rho}_s(\tau)) d\tau = \frac{1}{\delta t} \text{Tr}_s \left(\hat{H}_s \int_t^{t+\delta t} \frac{d}{d\tau} \hat{\rho}_s(\tau) d\tau \right)
 \end{aligned} \tag{29}$$

Подставляя управляющее уравнение Линдблада (28) правую часть выражения (29), получаем

$$J = \text{Tr}_s \left(\hat{H}_s \hat{L}[\hat{\rho}_s(t)] \right) \equiv d \langle \hat{H}_s \rangle / dt \quad (30)$$

то есть поток тепла равен изменению энергии системы.

Второе начало термодинамики записывается в виде [49, 60]

$$\frac{dS}{dt} - \frac{J}{T} \geq 0 \quad (31)$$

где S энтропия фон Неймана, $S = -\text{Tr}(\hat{\rho}_s(t) \ln \hat{\rho}_s(t))$, а $J = \delta Q / \delta t$ – поток энергии между системой и резервуаром из (30). Можно строго доказать, что для введенных таким образом энтропии S и потока энергии J условие (31) выполняется для конечномерных систем [58]. Таким образом, второе начало термодинамики является следствием уравнения Линдблада (28).

Третье начало термодинамики означает, что энтропия системы стремится к нулю, если температура резервуара стремится к нулю. Можно показать, что если у системы отсутствует интегралы движения, и у резервуара имеется основное состояние, то из (28) следует выполнение третьего начала (более подробно см. [59]).

Таким образом, вид уравнения (28) обеспечивает выполнение первого, второго и, при некоторых условиях, нулевого и третьего начал термодинамики. Если же видоизменить (28), например, перейти к тау-приближению или использовать отличный от супероператора Линдблада диссипативный оператор, то начала термодинамики могут нарушаться. Иными словами, хотя подход уравнения Линдблада является приближенным, он корректно описывает термодинамику системы, и оценки, произведенные в рамках этого подхода, представляются наиболее надежными.

Глава 2. Каноническое квантование локализованных плазмонов в диссипативных дисперсионных средах

2.1. Введение

Процедура канонического квантования в дисперсионных средах и средах с потерями предполагает, что собственные состояния системы представляют собой коллективные возбуждения электромагнитного поля и степеней свободы среды. В качестве примера в главе рассмотрены плазмоны локализованные на сферической металлической наночастице, находящейся в вакууме. Найдено выражение для продольного электрического ближнего поля, приходящегося на один квант локализованного плазмона. Полученные результаты проанализированы для случаев золотой и серебряной наночастицы. Используя представленный в главе канонический подход, вычислена поправка к электрическому ближнему полю, приходящуюся на один квант плазмона, полученного из феноменологического квантования. Определена каноническая сопряженная переменная к электрическому ближнему полю плазмона.

Глава организована следующим образом. Сначала описывается используемая модель. Далее представлена схема канонического квантования локализованных плазмонов. При этом диэлектрическая проницаемость описывается при помощи модели Лоренца [32]. Отметим, что рассматриваемая система неоднородна, поэтому, например, продольное и поперечное электрические поля не могут быть рассмотрены независимо, как это было выполнено, например, в работе [1] для однородной среды. В главе показано, что электрическое поле, приходящееся на один квант локализованного плазмона полностью описывается диэлектрической проницаемостью, определенной из решения для объемной среды, которое представлено во введении к настоящей диссертации. В главе показано, что в пределе нулевых потерь в металле электрическое поле в расчёте на один квант локализованного плазмона совпадает с тем, что может быть получено из феноменологической теории [41-44]. Также мы находим поправку к этому значению за счёт ненулевых потерь в металле. В кулоновской калибровке отдельно квантуется скалярный потенциал, который отвечает за ближнее электрическое поле плазмона, и отдельно квантуется векторный потенциал, который соответствует фотонной подсистеме. Эти квантовые подсистемы взаимодействуют между собой за счет дипольного момента наночастицы, который возникает при возбуждении плазмонных резонансов. Показано, что канонически сопряжённой переменной к ближнему

электрическому полю плазмона является поляризационный ток, возникающий в наночастице. Наконец, подставляя в качестве диэлектрической проницаемости реальные значения для золота и серебра, мы находим величину ближнего электрического поля, приходящегося на один плазмон для реальных материалов.

2.2. Описание модели

Как упоминалось ранее, для квантования электромагнитного поля в среде необходимо рассматривать среду как часть системы «поле + осцилляторы среды + резервуар». Рассмотрим субволновую сферу с радиусом R , состоящую из осцилляторов Лоренца, помещенных в вакуум. Лагранжианом системы является

$$L = \int d^3\mathbf{r} \left\{ \varepsilon_0 \frac{[\dot{\mathbf{A}}(\mathbf{r},t) + \text{grad}U(\mathbf{r},t)]^2}{2} - \frac{1}{\mu_0} \frac{[\text{rot}\mathbf{A}(\mathbf{r},t)]^2}{2} \right\} +$$

$$+ \int_{r < R} d^3\mathbf{r} \left\{ \begin{aligned} & \kappa \frac{\dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r},t)^2}{2} - \kappa\omega_{p0}^2 \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r},t)^2}{2} + \\ & + \int_0^\infty d\Omega \left[\frac{\dot{\mathbf{Y}}_p(\mathbf{r},\Omega,t)^2}{2} - \Omega^2 \frac{\mathbf{Y}_p(\mathbf{r},\Omega,t)^2}{2} \right] - \\ & - U(\mathbf{r},t) \text{div}[\mathbf{P}(\mathbf{r},t)] - \dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r},t) \mathbf{A}(\mathbf{r},t) - \\ & - \int_0^\infty d\Omega [V_p(\Omega) \mathbf{P}(\mathbf{r},t) \dot{\mathbf{Y}}_p(\mathbf{r},\Omega,t)] \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

где $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ – векторный потенциал, $U(\mathbf{r},t)$ – скалярный потенциал, $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ – индуцированная плотность поляризации среды, ω_{p0} – частота дипольных гармонических осцилляторов, κ – это отношение массы и плотности заряда дипольных гармонических осцилляторов, $\mathbf{Y}_p(\mathbf{r},\Omega,t)$ – это переменные резервуара (например, фононы), а $V_p(\Omega)$ – это константа связи между дипольными гармоническими генераторами и резервуаром. Кратко обсудим физический смысл каждой части лагранжиана (32). Лагранжиан

$$\int d^3\mathbf{r} \left\{ \varepsilon_0 \frac{[\dot{\mathbf{A}}(\mathbf{r},t) + \text{grad}U(\mathbf{r},t)]^2}{2} - \frac{1}{\mu_0} \frac{[\text{rot}\mathbf{A}(\mathbf{r},t)]^2}{2} \right\} \quad (33)$$

– описывает динамику электромагнитного поля. Лагранжиан

$$\int_{r < R} d^3\mathbf{r} \left\{ \kappa \frac{\dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r},t)^2}{2} - \kappa\omega_{p0}^2 \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r},t)^2}{2} \right\} \quad (34)$$

описывает динамику дипольных гармонических осцилляторов, которые моделируют поляризацию среды. Лагранжиан

$$\int_{r<R} d^3\mathbf{r} \left\{ \int_0^\infty d\Omega \left[\frac{\dot{\mathbf{Y}}_p(\mathbf{r}, \Omega, t)^2}{2} - \Omega^2 \frac{\mathbf{Y}_p(\mathbf{r}, \Omega, t)^2}{2} \right] \right\} \quad (35)$$

описывает динамику резервуара, который представляет собой континуум гармонических осцилляторов. Резервуар моделирует потери в среде. Слагаемое

$$\int_{r<R} d^3\mathbf{r} \left\{ -U(\mathbf{r}, t) \operatorname{div}[\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)] - \dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right\} \quad (36)$$

описывает взаимодействие между электромагнитным полем и индуцированной поляризацией среды. Заметим, что величины $\operatorname{div}\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ и $\dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t)$ представляют собой плотность поляризационного заряда среды и плотность поляризационного тока среды соответственно. Наконец, слагаемое

$$- \int_{r<R} d^3\mathbf{r} \left\{ \int_0^\infty d\Omega [V_p(\Omega) \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \dot{\mathbf{Y}}_p(\mathbf{r}, \Omega, t)] \right\} \quad (37)$$

описывает взаимодействие между индуцированными дипольными моментами среды и резервуаром. Резервуар моделируется континуумом гармонических осцилляторов, которые обеспечивают диссипацию энергии дипольных гармонических осцилляторов [36]. Действительно, когда возбужденный гармонический осциллятор взаимодействует с резервуаром, представляющим собой континуум гармонических осцилляторов, которые не возбуждены в начальный момент времени, то энергия изначально возбужденного осциллятора полностью передается в резервуар [45-47]. Возбужденный гармонический осциллятор теряет энергию, но полная энергия гармонического осциллятора и резервуара сохраняется.

2.3. Квантование локализованных плазмонов

Как и в большинстве задач квантовой электродинамики для нерелятивистских систем, в главе используется кулоновская калибровка $\operatorname{div}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$, так что векторный потенциал является чисто поперечным. Для дальнейшего рассмотрения необходимо произвести разложение векторного потенциала по волновым векторам \mathbf{k}

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\lambda=1,2} \int d^3\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}(\lambda, \mathbf{k}) A(\lambda, \mathbf{k}, t) \quad (38)$$

где векторы $\mathbf{e}(\lambda, \mathbf{k})$ являются векторами поляризации, которые удовлетворяют следующим соотношениям

$$\begin{aligned}\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}(\lambda, \mathbf{k}) &= 0 \\ \mathbf{e}(\lambda, \mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}^*(\lambda', \mathbf{k}) &= \delta_{\lambda\lambda'}\end{aligned}\quad (39)$$

Также разложим переменные $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{Y}_p(\mathbf{r}, \Omega, t)$, скалярный потенциал $U(\mathbf{r}, t)$ и электрическое ближнее поле $\mathbf{E}_{\text{near}} = -\text{grad}U$ по сферическим гармоникам Лапласа.

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} \sum_{l,m} P_{lm}(t) \text{grad} \left[(r/R)^l \Psi_{lm}(\theta, \varphi) \right], r < R \\ 0, r > R \end{cases}\quad (40)$$

$$\mathbf{Y}_p(\mathbf{r}, \Omega, t) = \begin{cases} \sum_{l,m} Y_{lm}(\Omega, t) \text{grad} \left[(r/R)^l \Psi_{lm}(\theta, \varphi) \right], r < R \\ 0, r > R \end{cases}\quad (41)$$

$$U(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} \sum_{l,m} U_{lm}(t) \left(\frac{r}{R} \right)^l \Psi_{lm}(\theta, \varphi), r < R \\ \sum_{l,m} U_{lm}(t) \left(\frac{R}{r} \right)^{l+1} \Psi_{lm}(\theta, \varphi), r > R \end{cases}\quad (42)$$

$$\mathbf{E}_{\text{near}}(\mathbf{r}, t) = -\sum_{l,m} E_{lm}(t) \begin{cases} R \text{grad} \left[(r/R)^l \Psi_{lm}(\theta, \varphi) \right], r < R \\ R \text{grad} \left[(R/r)^{l+1} \Psi_{lm}(\theta, \varphi) \right], r > R \end{cases}\quad (43)$$

где функции $\Psi_{lm}(\theta, \varphi)$ – это сферические функции порядка l , m , зависящие от полярного угла θ и азимутального угла φ . Обратим внимание, что электрическое поле ближнего поля $\mathbf{E}_{\text{near}} = -\text{grad}U$ не является полным электрическим полем \mathbf{E} , выражение для которого имеет вид $\mathbf{E} = -\text{grad}U - \dot{\mathbf{A}}$. А набор сферических гармоник Лапласа не является базисом ни для поляризации $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$, ни для резервуара $\mathbf{Y}_p(\mathbf{r}, \Omega, t)$. Например, разложение по сферическим гармоникам Лапласа не включает моды шепчущей галереи. Однако, используемое разложение описывает все моды в квазистатическом приближении [7, 41, 61]. Поэтому, несмотря на то что разложения (40)-(43) не являются точными, их использование оправдано, пока отношение характерного размера частицы R к характерной длине волны в вакууме λ_0 , соответствующей плазмонному резонансу, остаётся малым $R/\lambda_0 \ll 1$ [62, 63]. С физической точки зрения, использование описанного разложения опирается на предположение о том, что в рамках исследуемой задачи мы можем опустить все эффекты запаздывания электромагнитного поля на масштабе размера частицы R .

Подстановка разложений (38), (40)-(43) в лагранжиан (32) приводит к выражению

$$\begin{aligned}
L = \sum_{l,m} \left\{ \frac{1}{2} \kappa R l \dot{P}_{lm}^2(t) - \frac{1}{2} \kappa R l \left[\omega_{P_0}^2 + \frac{1}{\varepsilon_0 \rho_P} \frac{l}{2l+1} \right] P_{lm}^2(t) + \right. \\
\left. + \int_0^{+\infty} d\Omega \left[\frac{1}{2} R l \dot{Y}_{lm}^2(\Omega, t) - \frac{1}{2} \Omega^2 R l Y_{lm}^2(\Omega, t) - R l V_P(\Omega) P_{lm}(t) \dot{Y}_{lm}(\Omega, t) \right] \right\} + \\
+ \sum_{\lambda=1,2} \int_{\text{half}} d^3 \mathbf{k} \left\{ \varepsilon_0 |\dot{A}(\lambda, \mathbf{k}, t)|^2 - \frac{1}{\mu_0} \mathbf{k}^2 |A(\lambda, \mathbf{k}, t)|^2 \right\} - \sum_{\lambda=1,2} \sum_{l,m} \int d^3 \mathbf{k} \dot{P}_{lm} R^2 \Lambda_{lm}(\lambda, \mathbf{k}) A(\lambda, \mathbf{k}, t)
\end{aligned} \quad (44)$$

где $\Lambda_{lm}(\lambda, \mathbf{k}) = \oint_{r=R} dS \{ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}(\lambda, \mathbf{k}) \Psi_{lm}(\theta, \varphi) \} / R^2$ – новая константа взаимодействия, которая включает взаимодействие между векторным потенциалом и поляризационным током. Это взаимодействие нелокально в пространстве из-за выбранной кулоновской калибровки [64]. Рассматриваемое взаимодействие приводит к невозможности независимого рассмотрения продольной и поперечной составляющих электромагнитного поля, как это было выполнено, например, в работе [32], где рассматривалась однородная среда. Для получения выражения (44), использовалась теорема Гаусса и тот факт, что функция $U(\mathbf{r}, t)$ непрерывна и кусочно-непрерывно дифференцируема. Слово «half» в интегрировании по \mathbf{k} в (44) означает, что интегрирование ограничено половиной пространства (например, $k_z > 0$). Интегрирование по полупространству достаточно из-за того, что для векторного потенциала выполняется соотношение $A^*(\lambda, \mathbf{k}, t) = A(\lambda, -\mathbf{k}, t)$, которое следует вещественности векторного потенциала $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$. Здесь и далее мы будем связывать векторный потенциал с электромагнитным полем в вакууме, потому что в пустом пространстве только этот член остается в лагранжиане. Мы будем связывать скалярный потенциал с ближним полем, потому что он подчиняется уравнению Пуассона.

Для того, чтобы получить локализованный плазмон необходимо объединить колебания степеней свободы среды и создаваемое средой ближнее электрическое поле в коллективные колебания. Для этого используется уравнение Эйлера-Лагранжа [48] для переменной $U_{lm}(t)$

$$\frac{\delta L}{\delta U_{lm}(t)} = 0 \Rightarrow U_{lm}(t) = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{l}{2l+1} R P_{lm}(t) \quad (45)$$

Подстановка этого выражения для $U_{lm}(t)$ в лагранжиан (44) приводит к

$$\begin{aligned}
L = \sum_{l,m} \left\{ \frac{1}{2} \kappa R l \dot{P}_{lm}^2(t) - \frac{1}{2} \kappa R l \left[\omega_{p0}^2 + \frac{1}{\varepsilon_0 \rho_p} \frac{l}{2l+1} \right] P_{lm}^2(t) + \right. \\
\left. + \int_0^{+\infty} d\Omega \left[\frac{1}{2} R l \dot{Y}_{lm}^2(\Omega, t) - \frac{1}{2} \Omega^2 R l Y_{lm}^2(\Omega, t) - R l V_p(\Omega) P_{lm}(t) \dot{Y}_{lm}(\Omega, t) \right] \right\} + \\
+ \sum_{\lambda=1,2} \int d^3\mathbf{k} \left\{ \varepsilon_0 |\dot{A}(\lambda, \mathbf{k}, t)|^2 - \frac{1}{\mu_0} \mathbf{k}^2 |A(\lambda, \mathbf{k}, t)|^2 \right\} - \sum_{\lambda=1,2} \sum_{l,m} \int d^3\mathbf{k} \dot{P}_{lm} R^2 \Lambda_{lm}(\lambda, \mathbf{k}) A(\lambda, \mathbf{k}, t)
\end{aligned} \quad (46)$$

Таким образом, проведено исключение скалярного потенциала $U_{lm}(t)$ из лагранжиана (44), а возникающее при возбуждении среды ближнее поле учитывается эффективно. Эффективный учёт скалярного потенциала в динамике поляризации наноструктуры приводит, в частности, к изменению частот дипольных гармонических осцилляторов (см. (44) и (46)). Это изменение частот дипольных гармонических осцилляторов допускает простую физическую интерпретацию. На эти гармонические осцилляторы действуют электростатические силы, возникающих из-за конечности рассматриваемой наноструктуры, изменяя резонансные частоты колебаний поляризации структуры. Важно отметить, что конкретное значение изменения частоты дипольных гармонических осцилляторов определяется формой наноструктуры. Поэтому для наноструктур разных геометрий, изготовленных из одного и того же материала частоты локализованных плазмонных резонансов будут отличаться [65-67].

Лагранжиан (46) может быть использован для получения канонических сопряженных к переменным поляризации среды, к переменным резервуара и к векторному потенциалу

$$\begin{aligned}
Q_{p_{lm}}(t) &= \rho_p R l \dot{P}_{lm}(t) - \sum_{\lambda=1,2} \int d^3\mathbf{k} \Lambda_{lm}(\lambda, \mathbf{k}) A(\lambda, \mathbf{k}, t) \\
Q_{y_{lm}}(\Omega, t) &= \rho_p R l \dot{Y}_{lm}(\Omega, t) - R l V_p(\Omega) P_{lm}(t) \\
Q_A(\lambda, \mathbf{k}, t) &= \varepsilon_0 \dot{A}(\lambda, \mathbf{k}, t)
\end{aligned} \quad (47)$$

Соответственно выражения для канонически сопряжённых переменных (47) позволяют перейти от лагранжиана (46) к следующему гамильтониану

$$\begin{aligned}
H = \sum_{l,m} \left\{ \frac{Q_{p_{lm}}^2(t)}{2\kappa R l} + \frac{1}{2} \kappa R l \left[\omega_{p0}^2 + \frac{1}{\varepsilon_0 \kappa} \frac{l}{2l+1} + \int_0^{+\infty} d\Omega V_p^2(\Omega) \right] P_{lm}^2(t) + \right. \\
\left. + \int_0^{+\infty} d\Omega \left[\frac{Q_{y_{lm}}^2(\Omega, t)}{2R^3 l} + \frac{1}{2} \Omega^2 R^3 l Y_{lm}^2(\Omega, t) + V_p(\Omega) P_{lm}(t) Q_{y_{lm}}(\Omega, t) \right] \right\} + \\
+ \sum_{\lambda=1,2} \int d^3\mathbf{k} \left\{ \frac{|Q(\lambda, \mathbf{k}, t)|^2}{\varepsilon_0} + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{k}^2 |A(\lambda, \mathbf{k}, t)|^2 \right\} + \\
+ \sum_{\lambda=1,2} \sum_{l,m} \int d^3\mathbf{k} \frac{\Lambda_{lm}(\lambda, \mathbf{k})}{\kappa l} Q_{p_{lm}}(t) A(\lambda, \mathbf{k}, t) + \frac{1}{2} \sum_{l,m} \frac{R^3}{\kappa l} \left[\sum_{\lambda=1,2} \int d^3\mathbf{k} \Lambda_{lm}(\lambda, \mathbf{k}) A(\lambda, \mathbf{k}, t) \right]^2
\end{aligned} \quad (48)$$

Первый член гамильтониана (48) – это энергия колебаний среды, включающая в себя энергию создаваемого ею ближнего электрического поля. Эта часть гамильтониана описывается двумя наборами динамических переменных $\{P_{lm}(t), Q_{Plm}(t)\}$ и $\{Y_{lm}(\omega, t), Q_{Ylm}(\omega, t)\}$.

Пока остаётся неясным как из гамильтониана (48) выделить локализованные плазмонные моды. Решение этой проблемы состоит в том, чтобы найти каноническое преобразование, которое приводит часть гамильтониана, связанную с энергией возбуждения среды, к диагональному виду. Такое преобразование может быть получено с помощью метода диагонализации Фано [32, 36, 37, 68]:

$$P_{lm}(t) = \int_0^{\infty} d\Omega \left[\frac{2l+1}{l} \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{\pi R l}} \frac{\sqrt{\text{Im} \varepsilon(\Omega)}}{\left| \varepsilon(\Omega) + \frac{l+1}{l} \right|} \sqrt{\Omega} Z_{lm}(\Omega, t) \right]$$

$$Q_{Plm}(t) = \kappa \int_0^{\infty} d\Omega \left[\frac{2l+1}{l} \sqrt{\frac{2R l \varepsilon_0}{\pi}} \frac{\sqrt{\text{Im} \varepsilon(\Omega)}}{\left| \varepsilon(\Omega) + \frac{l+1}{l} \right|} \sqrt{\Omega} Q_{Zlm}(\Omega, t) \right]$$
(49)

где $Z_{lm}(\Omega, t)$ и $Q_{Zlm}(\Omega, t)$ – это новые канонические сопряженные переменные, а $\varepsilon(\Omega)$ – диэлектрическая проницаемость объемной среды, явный вид которой определяется выражением (12). Это выражение для диэлектрической проницаемости получено в разделе 1.2 первой главы настоящей диссертации из рассмотрения однородной среды. Если существуют частоты для которых действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна, то могут наблюдаться локализованные плазмоны. Каноническое преобразование (49) приводит гамильтониан (48) к виду

$$H = \sum_{l,m} \int_0^{+\infty} d\Omega \left\{ \frac{Q_{Zlm}^2(\Omega, t)}{2} + \frac{\Omega^2 Z_{lm}^2(\Omega, t)}{2} \right\} +$$

$$+ \sum_{\lambda=1,2} \int_{half} d^3 \mathbf{k} \left\{ \frac{|Q(\lambda, \mathbf{k}, t)|^2}{\varepsilon_0} + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{k}^2 |A(\lambda, \mathbf{k}, t)|^2 \right\} +$$

$$+ \sum_{\lambda=1,2} \sum_{l,m} \int d^3 \mathbf{k} \int_0^{\infty} d\Omega \left[\frac{2l+1}{l} \sqrt{\frac{2R^{3/2}}{\pi l}} \frac{\sqrt{\Omega \varepsilon_0 \text{Im} \varepsilon(\Omega)}}{\left| \varepsilon(\Omega) + \frac{l+1}{l} \right|} Q_{Zlm}(\Omega, t) \Lambda_{lm}(\lambda, \mathbf{k}) A(\lambda, \mathbf{k}, t) \right] +$$
(50)

$$+ \sum_{l,m} \int_0^{+\infty} d\Omega \frac{(2l+1)^2}{\pi l^3} R^3 \frac{\Omega \varepsilon_0 \text{Im} \varepsilon(\Omega)}{\left| \varepsilon(\Omega) + \frac{l+1}{l} \right|^2} \left[\sum_{\lambda=1,2} \int d^3 \mathbf{k} \Lambda_{lm}(\lambda, \mathbf{k}) A(\lambda, \mathbf{k}, t) \right]^2$$

Как уже упоминалось, физический смысл первого слагаемого – это энергия колебаний среды, которая включает в себя энергию ближнего электрического поля, создаваемого возбуждениями в среде. Далее будем называть эту энергию энергией локализованных плазмонов. Второе слагаемое определяет энергию электромагнитного поля в вакууме, то есть энергию фотонов, потому что это единственная часть гамильтониана, которая остается в пустом пространстве. Третья часть гамильтониана – это энергия взаимодействия фотонов с плазмонами. Последняя часть (50), содержащая член \mathbf{A}^2 , является добавкой к энергии фотонов вследствие наличия среды [69]. Отметим, что это слагаемое отсутствует в лагранжиане (46) и появляется только после перехода к гамильтониану [48].

На рисунке 1 показана зависимость энергии взаимодействия фотонов с локализованными плазмонами от частоты плазмонов. Диэлектрическая проницаемость, используемая при этом имеет вид

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (51)$$

Этот вид диэлектрической проницаемости можно получить из выражения (12), если положить функцию $V_p(\Omega)$ равной $\sqrt{2\gamma\kappa}$. Из рисунка 1 видно, что энергия взаимодействия фотонов с плазмонами имеет резонансный вид, максимум которой соответствует частотам, для которых выполняется $\text{Re} \varepsilon(\Omega) + (l+1)/l = 0$.

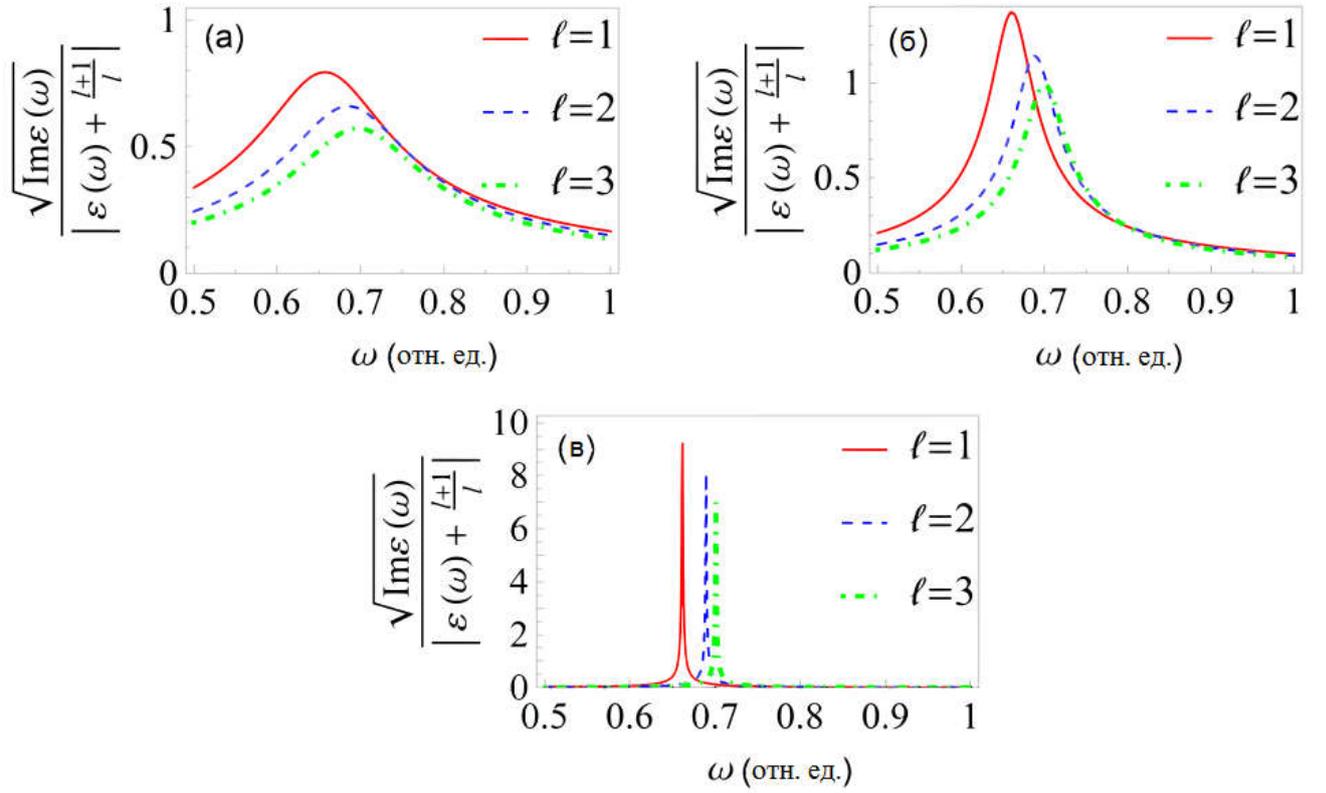


Рисунок 1. Зависимость энергии взаимодействия фотонов с плазмонами от частоты для разных мод локализованных плазмонов. Диэлектрическая проницаемость сферы имеет вид $\varepsilon(\omega) = 1 + \omega_p^2 / (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)$ с параметрами $\omega_p / \omega_0 = 0.75$ и (а) $\gamma / \omega_0 = 0.3$, (б) $\gamma / \omega_0 = 0.1$ и (в) $\gamma / \omega_0 = 0.002$. Уменьшение величины γ приводит к уменьшению потерь в среде.

Каноническое квантование фотонов и локализованных плазмонов может быть выполнено стандартным способом путем замены скобок Пуассона на коммутаторы [28]

$$\begin{aligned}
 [\hat{P}_{lm}(t), \hat{Q}_{Pl'm'}(t)] &= i\hbar \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \\
 [\hat{Y}_{lm}(\Omega, t), \hat{Q}_{Yl'm'}(\Omega', t)] &= i\hbar \delta(\Omega - \Omega') \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \\
 [\hat{A}(\lambda, \mathbf{k}, t), \hat{Q}(\lambda', \mathbf{k}', t)] &= i\hbar \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \\
 [\hat{Z}_{lm}(\Omega, t), \hat{Q}_{Zl'm'}(\Omega', t)] &= i\hbar \delta(\Omega - \Omega') \delta_{ll'} \delta_{mm'},
 \end{aligned} \tag{52}$$

После этого записанные выше переменные могут быть представлены через соответствующие операторы рождения и уничтожения:

$$\begin{aligned}
 A(\lambda, \mathbf{k}, t) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 ck}} [\hat{a}^+(\lambda, -\mathbf{k}, t) + \hat{a}(\lambda, \mathbf{k}, t)] \\
 Q(\lambda, \mathbf{k}, t) &= i \sqrt{\frac{\hbar ck}{2\varepsilon_0}} [\hat{a}^+(\lambda, -\mathbf{k}, t) - \hat{a}(\lambda, \mathbf{k}, t)]
 \end{aligned} \tag{53}$$

$$\begin{aligned}\hat{Z}_{lm}(\Omega, t) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega}} \left[\hat{d}_{lm}^+(\Omega, t) + \hat{d}_{lm}(\Omega, t) \right] \\ \hat{Q}_{lm}(\Omega, t) &= i\sqrt{\frac{\hbar\Omega}{2}} \left[\hat{d}_{lm}^+(\Omega, t) - \hat{d}_{lm}(\Omega, t) \right]\end{aligned}\quad (54)$$

где $\hat{a}^+(\lambda, \mathbf{k}, t)$ и $\hat{a}(\lambda, \mathbf{k}, t)$ – операторы рождения и уничтожения фотонов с волновым вектором \mathbf{k} и поляризацией λ , а $\hat{d}_{lm}^+(\Omega, t)$ и $\hat{d}_{lm}(\Omega, t)$ – операторы рождения и уничтожения плазмонов моды lm и частоты Ω . Гамильтониан представляется в терминах введенных операторов рождения и уничтожения как

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{l,m} \int_0^{+\infty} d\Omega \hbar \Omega \hat{d}_{lm}^+(\Omega, t) \hat{d}_{lm}(\Omega, t) + \sum_{\lambda=1,2} \int d^3\mathbf{k} \hbar c k \hat{a}^+(\lambda, \mathbf{k}, t) \hat{a}(\lambda, \mathbf{k}, t) - \\ &- i \sum_{\lambda=1,2} \sum_{l,m} \int d^3\mathbf{k} \int_0^{\infty} d\Omega \hbar \Omega \left\{ \frac{2l+1}{l\sqrt{2\pi l}} R^{3/2} \frac{\sqrt{\text{Im} \varepsilon(\Omega)}}{\left| \varepsilon(\Omega) + \frac{l+1}{l} \right|} \left[\hat{d}_{lm}^+(\Omega, t) - \hat{d}_{lm}(\Omega, t) \right] \times \right. \\ &\left. \times \left[\frac{\Lambda_{lm}^*(\lambda, -\mathbf{k})}{\sqrt{ck}} \hat{a}^+(\lambda, -\mathbf{k}, t) + \frac{\Lambda_{lm}(\lambda, \mathbf{k})}{\sqrt{ck}} \hat{a}(\lambda, \mathbf{k}, t) \right] \right\} + \\ &+ \sum_{l,m} \int_0^{+\infty} d\Omega \hbar \Omega R^3 \frac{(2l+1)^2}{2\pi l^3} \frac{\text{Im} \varepsilon(\Omega)}{\left| \varepsilon(\Omega) + \frac{l+1}{l} \right|^2} \left\{ \sum_{\lambda=1,2} \int d^3\mathbf{k} \left[\frac{\Lambda_{lm}^*(\lambda, -\mathbf{k})}{\sqrt{ck}} \hat{a}^+(\lambda, -\mathbf{k}, t) + \text{h.c.} \right] \right\}^2\end{aligned}\quad (55)$$

Этот гамильтониан описывает процессы излучения, рассеяния и поглощения фотонов плазмонами. Из гамильтониана (55) видно, что энергия взаимодействия фотонов и плазмонов пропорциональна объему плазмонной частицы.

Операторы удельной поляризации частицы $\hat{P}_{lm}(t)$ могут быть получены из выражений (49) и (54)

$$\hat{P}_{lm}(t) = \int_0^{\infty} d\Omega \frac{2l+1}{l} \sqrt{\frac{\hbar \varepsilon_0}{\pi R^3 l}} \frac{\sqrt{\text{Im} \varepsilon(\Omega)}}{\left| \varepsilon(\Omega) + \frac{l+1}{l} \right|} \left[\hat{d}_{lm}^+(\Omega, t) + \hat{d}_{lm}(\Omega, t) \right] \quad (56)$$

Подстановка выражения (56) в выражение для ближнего поля локализованного плазмона (45) позволяет получить выражение для оператора ближнего электрического поля плазмона:

$$\hat{E}_{lm}(t) = \int_0^{+\infty} d\Omega \mathcal{E}_l(\Omega) \left[\hat{d}_{lm}^+(\Omega, t) + \hat{d}_{lm}(\Omega, t) \right] \quad (57)$$

где электрическое ближнее поле на один плазмон на частоте Ω определяется как

$$\mathcal{E}_l(\Omega) = \sqrt{\frac{\hbar}{\pi R^3 l \varepsilon_0}} \frac{\sqrt{\text{Im} \varepsilon(\Omega)}}{\left| \varepsilon(\Omega) + \frac{l+1}{l} \right|} \quad (58)$$

Отметим, что метод расчета электрического поля на плазмон кардинально отличается от метода использованного при феноменологическом квантовании локализованных плазмонов [41-44]. А именно, в приведённом методе используются коммутационные соотношения (52) для диагонализации плазмонной части полного гамильтониана (50). Откуда получаются размерные префакторы, определяющие ближнее электрическое поле плазмона, приходящееся на один квант. Тогда как в феноменологическом подходе локализованные плазмоны рассматриваются как гармонические осцилляторы, собственные частоты которых совпадают с частотами локализованных плазмонных резонансов. При этом электрическое поле приходящееся на один квант плазмона определяется из феноменологических нормировочных условий, требующих равенства полной энергии ближнего электрического поля приходящаяся на один квант и энергии осциллятора. Важно отметить, что выражение (58) справедливо для произвольных потерь в среде.

Разработанный формализм позволяет вычислять электрическое ближнее поле на плазмон $\mathcal{E}_l(\Omega)$ (см. (58)) для сферы из золота и серебра (см. рисунок 2). Для этого диэлектрическая проницаемость золота и серебра, взятых из работы [70], подставляются в выражение (58). Затем величина $\mathcal{E}_l(\Omega)$ строится как функция частоты. Видно, что полученные таким образом кривые имеют лоренцевский профиль в частотной области вплоть до частоты межзонных переходов.

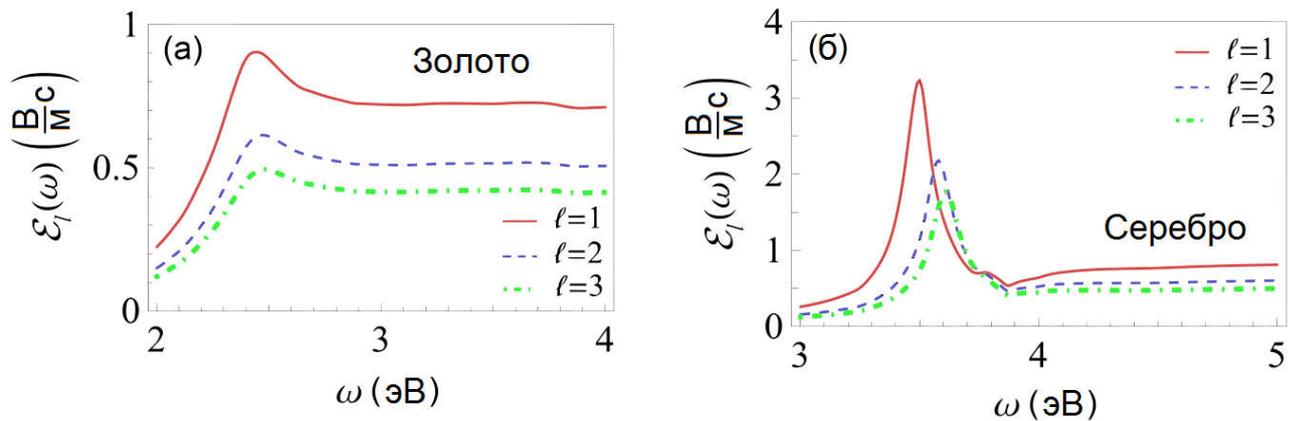


Рисунок 2. Зависимость электрического ближнего поля от плазмона (58) по частоте для различных плазмонных мод для (а) золотых и (б) серебряных сфер. Данные по диэлектрической проницаемости взяты из работы [70].

2.4. Предел низких потерь: электрическое ближнее поле, приходящееся на один плазмон

В предыдущем разделе был получен гамильтониан локализованного плазмона (55) на субволновой структуре. В этом разделе будет показано, что процедура квантования, описанная выше, в пределе малых потерь $\text{Im} \varepsilon(\omega) \ll \omega(\partial \text{Re} \varepsilon(\omega) / \partial \omega)$ приводит к тому же результату для электрического ближнего поля на квант плазмона, что феноменологическая теория.

Когда мнимая часть диэлектрической проницаемости стремится к нулю, взаимодействие между дипольными гармоническими осцилляторами и резервуаром также стремится к нулю. В этом случае существует только одна пара операторов уничтожения и создания для каждой плазмонной моды. В результате гамильтониан плазмона принимает следующий вид:

$$\hat{H}_{\text{plasmons}} = \sum_{l,m} \hbar \omega_l \hat{d}_{0lm}^+(t) \hat{d}_{0lm}(t) \quad (59)$$

где ω_l определяется полюсом выражения (58), то есть условием $\varepsilon(\omega_l) = -(l+1)/l$. Здесь $\hat{d}_{0lm}(t)$ и $\hat{d}_{0lm}^+(t)$ – операторы рождения и уничтожения плазмона, соответственно индекс 0 указывает на предел нулевых потерь. Полюс (56) в этом пределе лежит на действительной оси, поэтому оператор удельной поляризации может быть записан в виде

$$\hat{P}_{0lm}(t) = P_{0lm} (\hat{d}_{0lm}^+(t) + \hat{d}_{0lm}(t)) \quad (60)$$

где P_{0lm} – удельная поляризация наноструктуры, приходящаяся на один квант плазмона. Переход от выражения (56) к выражению (60) нетривиален, поскольку интегрирование по частотам в обоих выражениях включает в себя операторы. Для выполнения этого перехода необходимо применить условие сохранения коммутационного соотношения

$$\left[\hat{P}_{lm}^{(-)}(t), \hat{P}_{lm}^{(+)}(t) \right] \Big|_{\substack{\text{Im} \varepsilon(\omega) \\ \omega \partial \text{Re} \varepsilon(\omega) / \partial \omega \ll 1}} = \left[\hat{P}_{0lm}^{(-)}(t), \hat{P}_{0lm}^{(+)}(t) \right] \quad (61)$$

где знаки $(+)$ и $(-)$ обозначают части операторов (56) и (60), пропорциональные оператору уничтожения и оператору рождения соответственно. Подстановка выражения (56) и выражения (60) в коммутационное соотношение (61) приводит к

$$\begin{aligned}
P_{0lm}^2 &= \int_0^\infty d\Omega \left[\left(\frac{2l+1}{l} \right)^2 \frac{\hbar \varepsilon_0}{\pi R^3 l} \frac{\text{Im} \varepsilon(\Omega)}{\left(\text{Re} \varepsilon(\Omega) + \frac{l+1}{l} \right)^2 + \text{Im} \varepsilon(\Omega)^2} \right] \simeq \\
&\simeq \int_0^\infty d\Omega \left[\left(\frac{2l+1}{l} \right)^2 \frac{\hbar \varepsilon_0}{\pi R^3 l} \frac{\text{Im} \varepsilon(\omega_l)}{\left(\partial \text{Re} \varepsilon(\Omega) / \partial \Omega \Big|_{\Omega=\omega_l} \right)^2 (\Omega - \omega_l)^2 + \text{Im} \varepsilon(\omega_l)^2} \right] \simeq \\
&\simeq \left(\frac{2l+1}{l} \right)^2 \frac{\hbar \varepsilon_0}{R^3 l \left| \partial \text{Re} \varepsilon(\Omega) / \partial \Omega \Big|_{\Omega=\omega_l}} \left(1 - \frac{\text{Im} \varepsilon(\omega_l)}{2\pi \omega_l \left| \partial \text{Re} \varepsilon(\Omega) / \partial \Omega \Big|_{\Omega=\omega_l}} \right) \right)
\end{aligned} \tag{62}$$

Во втором равенстве использовалось условие $\text{Im} \varepsilon(\omega) \ll \omega (\partial \text{Re} \varepsilon(\omega) / \partial \omega)$. Таким же образом можно получить выражение для оператора ближнего электрического поля плазмона в пределе низких потерь

$$\hat{E}_{lm}(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{\left| \partial \text{Re} \varepsilon(\Omega) / \partial \Omega \Big|_{\Omega=\omega_l} \right| R^3 l \varepsilon_0}} \left(1 - \frac{\text{Im} \varepsilon(\omega_l)}{2\pi \omega_l \left| \partial \text{Re} \varepsilon(\Omega) / \partial \Omega \Big|_{\Omega=\omega_l}} \right) \left(\hat{d}_{0lm}^+(t) + \hat{d}_{0lm}(t) \right) \tag{63}$$

Выражение (63) при нулевых потерях равно полученному из феноменологической теории [41-43]. Действительно, из выражения (63) следует, что электрическое ближнее поле на квант плазмона в пределе нулевых потерь равно

$$\hat{E}_0(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{\left| \partial \text{Re} \varepsilon(\Omega) / \partial \Omega \Big|_{\Omega=\omega_l} \right| R^3 l \varepsilon_0}} \tag{64}$$

Напомним, что при феноменологическом рассмотрении ближнее электрическое поле один квант плазмона определяется из нормировочного условия

$$\varepsilon_0 \int d^3 \mathbf{r} \left. \frac{\partial (\omega \text{Re} \varepsilon(\mathbf{r}, \omega))}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_l} |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 = \hbar \omega_l \tag{65}$$

и приводит к тому же значению электрического ближнего поля на квант плазмона.

Развитая в главе теория позволяет получить поправку $\delta E_0(\omega)$ к выражению (64) за счет мнимой части диэлектрической проницаемости. Из выражения (63) следует

$$\frac{\delta E_0(\omega)}{E_0(\omega)} = \frac{\text{Im} \varepsilon(\omega)}{2\pi \omega \left| \partial \text{Re} \varepsilon(\omega) / \partial \omega \right|} \tag{66}$$

Выражение для ближнего электрического поля, приходящегося на один квант плазмона, (64) применимо, когда поправка $\delta E_0(\omega)$ мала по сравнению с $E_0(\omega)$, то есть выполняется

$\delta E_0(\omega)/E_0(\omega) \ll 1$. В рассуждениях, приводящих к выражению (66), использовалась модель Лоренца. Далее будут использованы значения диэлектрических проницаемостей из работы [70], чтобы проверить выполнение условия $\delta E_0(\omega)/E_0(\omega) \ll 1$ для золотых и серебряных сфер. Можно заметить, что модель Лоренца (12) реальными значениями диэлектрических проницаемостей. Причина возможности замены модельной диэлектрической проницаемости на реальную состоит в следующем. Во-первых, если в выражении (12) задать функцию $V_p(\Omega)$ постоянной, то как было отмечено выше, диэлектрическая проницаемость будет иметь один резонанс в частотной области. Во-вторых, как упомянуто во разделе 1.2 первой главы диссертации, если мы рассмотрим несколько осцилляторов Лоренца вместо одного, то мы получим диэлектрическую проницаемость в виде суммы слагаемых вида (51). Наконец, в области видимого диапазона можно согласовать фактическую диэлектрическую проницаемость золота и серебра с результатом, который даёт сумма осцилляторов Лоренца [71, 72]. Таким образом, возможна замена модельной диэлектрической проницаемости на реальную диэлектрическую проницаемость золота и серебра.

На рисунке 3 показана поправка к ближнему электрическому полю плазмона (см. выражение (66)). Этой поправкой можно пренебречь, в области частот $\omega < 2.6$ эВ и $\omega < 4$ эВ для золота и серебра соответственно. Из рисунка 3 видно, что поправка к ближнему электрическому полю становится значимой, когда вклад в диэлектрическую проницаемость начинают давать межзонные переходы.

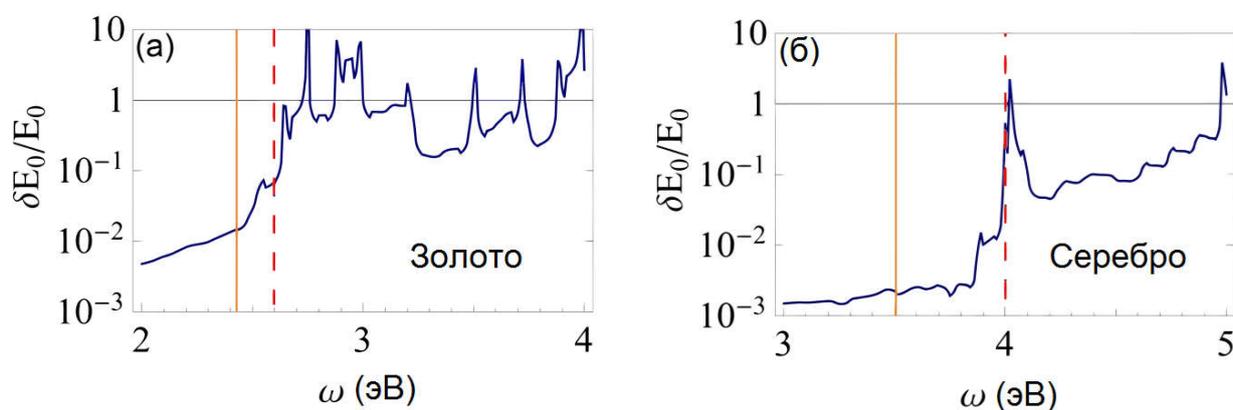


Рисунок 3. Поправка к ближнему электрическому полю, приходящемуся на один квант плазмона, из-за мнимой части диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты для (а) золота и (б) серебра. Вертикальные пунктирные линии обозначают частоту межзонного перехода. Вертикальные сплошные линии отмечают частоту дипольного плазмонного

резонанса для субволнового шара. Данные по диэлектрической проницаемости взяты из работы [70].

Из выражений (47), (56), (57) и коммутаторов (52) видно, что оператор поляризованного тока $\hat{j}_{lm}(t) = \hat{P}_{lm}(t)$ и оператор ближнего электрического поля $\hat{E}_{lm}(t)$ плазмона подчиняются следующему коммутационному соотношению

$$\left[\hat{E}_{lm}(t), \hat{j}_{l'm'}(t) \right] = \frac{i\hbar \delta_{ll'} \delta_{mm'}}{\varepsilon_0 \kappa (2l+1) R^3} \quad (67)$$

Другими словами, ближнее электрическое поле $\hat{E}_{lm}(t)$ плазмона и поляризованный ток $\hat{j}_{lm}(t)$ являются каноническими сопряженными переменными. Отметим, что коммутационное соотношение (67) было ранее приведено в работе [44] без строгого вывода.

Как уже упоминалось, плазменная часть гамильтониана (55) при отсутствии потерь формально эквивалентна набору гармонических осцилляторов (59). Операторы в слагаемом, отвечающем за взаимодействие между фотонами и плазмонами, имеют вид [см. (49), (50) и (54)]

$$\hat{Q}_{Plm}(t) = i\kappa \int_0^{+\infty} d\Omega \frac{2l+1}{l} \sqrt{\frac{\hbar R^3 l \varepsilon_0}{\pi}} \frac{\Omega \sqrt{\text{Im} \varepsilon(\Omega)}}{\left| \varepsilon(\Omega) + \frac{l+1}{l} \right|} \left(\hat{d}_{lm}^\dagger(\Omega, t) - \hat{d}_{lm}(\Omega, t) \right) \quad (68)$$

В пределе низких потерь выражение (68) принимает форму

$$\hat{Q}_{P0lm}(t) = Q_{P0lm} \left[\hat{d}_{0lm}^\dagger(\Omega, t) - \hat{d}_{0lm}(\Omega, t) \right] \quad (69)$$

Этот переход может быть сделан аналогично тому, как были получены выражения (60) и (61). В итоге получаем

$$\hat{Q}_{P0lm}(t) = i\kappa \frac{2l+1}{l} \omega_l \sqrt{\frac{\hbar R^3 l \varepsilon_0}{\left| \partial \text{Re} \varepsilon(\Omega) / \partial \Omega \Big|_{\Omega=\omega_l}}} \left(\hat{d}_{0lm}^\dagger(t) - \hat{d}_{0lm}(t) \right) \quad (70)$$

Интеграл по Ω в последнем слагаемом гамильтониана (55) в пределе низких потерь могут быть преобразованы в соответствии с формулой (62)

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} d\Omega \frac{\Omega \text{Im} \varepsilon(\Omega)}{\left| \varepsilon(\Omega) + \frac{l+1}{l} \right|^2} \approx \frac{\omega_l}{\left| \partial \text{Re} \varepsilon(\Omega) / \partial \Omega \Big|_{\Omega=\omega_l}} \quad (71)$$

Подставляя все эти выражения в гамильтониан (55), можно получить гамильтониан плазмонов и фотонов в пределе низких потерь

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & \sum_{l,m} \hbar \omega_l \hat{d}_{0lm}^\dagger(t) \hat{d}_{0lm}(t) + \sum_{\lambda=1,2} \int d^3 \mathbf{k} \hbar c k \hat{a}^\dagger(\lambda, \mathbf{k}, t) \hat{a}(\lambda, \mathbf{k}, t) - \\
& -i \sum_{\lambda=1,2} \sum_{l,m} \int d^3 \mathbf{k} \left\{ \frac{2l+1}{l\sqrt{l}} \frac{\hbar \omega_l R^{3/2}}{\sqrt{\left| \frac{\partial \operatorname{Re} \varepsilon(\omega_l)}{\partial \omega} \right|}} \left[\hat{d}_{lm}^\dagger(\Omega, t) - \hat{d}_{lm}(\Omega, t) \right] \left[\frac{\Lambda_{lm}^*(\lambda, -\mathbf{k})}{\sqrt{2ck}} \hat{a}^\dagger(\lambda, -\mathbf{k}, t) + \text{H.c.} \right] \right\} + \\
& + \sum_{l,m} \frac{(2l+1)^2}{l^3} \frac{\hbar \omega_l R^3}{\left| \frac{\partial \operatorname{Re} \varepsilon(\omega_l)}{\partial \omega} \right|} \left\{ \sum_{\lambda=1,2} \int d^3 \mathbf{k} \left[\frac{\Lambda_{lm}^*(\lambda, -\mathbf{k})}{\sqrt{2ck}} \hat{a}^\dagger(\lambda, -\mathbf{k}, t) + \text{H.c.} \right] \right\}^2
\end{aligned} \quad (72)$$

Таким образом, в пределе низких потерь получается дискретный спектр частот локализованных плазмоннов. Использование золотого правила Ферми показывает, что гамильтониан (72) приводит к такой же скорости излучательного распада локализованных плазмонов, что и получена в работе [44]. Последнее слагаемое гамильтониана (72) строго выводится впервые. Наличие этого слагаемого в гамильтониане может привести к эффекту ослабления взаимодействия между плазмонами и фотонами, который был недавно изучен в работах [73, 74].

2.5. Излучение энергии локализованным плазмоном и поперечные поляризационные токи в субволновой сферической наноструктуре

В этом разделе кратко обсуждается взаимодействие поперечного электромагнитного поля с поляризационным током субволновой наноструктуры. Взаимодействие между средой и поперечным электромагнитным полем описывается слагаемым в лагранжиане (32), пропорциональным $\mathbf{A} \dot{\mathbf{P}}$. Отметим, что поляризация среды является разрывной функцией из-за конечного объема металлической сферы. В результате, поперечная составляющая поляризационного тока, $\mathbf{j}_t = \dot{\mathbf{P}} - \varepsilon_0 \operatorname{grad} \dot{U}$, не равна нулю, поскольку члены $\dot{\mathbf{P}}$ и $\varepsilon_0 \operatorname{grad} \dot{U}$ не сокращают друг друга. Действительно, если подставить выражения (40), (42) и (45) в выражение для поперечного поляризационного тока $\mathbf{j}_t = \dot{\mathbf{P}} - \varepsilon_0 \operatorname{grad} \dot{U}$, то можно получить

$$\mathbf{j}_t(\mathbf{r}, t) = \sum_{l,m} \dot{P}_{lm}(t) \begin{cases} \frac{l+1}{2l+1} R \operatorname{grad} \left[(r/R)^l \Psi_{lm}(\theta, \varphi) \right], r < R \\ -\frac{l}{2l+1} R \operatorname{grad} \left[(R/r)^{l+1} \Psi_{lm}(\theta, \varphi) \right], r > R \end{cases} \quad (73)$$

Из выражения видно, что это действительно поперечный ток, то есть выполняется $\operatorname{div} \mathbf{j}_t(\mathbf{r}, t) = 0$, и одновременно этот ток не равен нулю. Это ток, который индуцирует

векторный потенциал. Действительно, из лагранжиана (32) и уравнения Эйлера-Лагранжа можно получить, что волновое уравнение для векторного потенциала в кулоновской калибровке (см. [64])

$$\Delta \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) - \ddot{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t)/c^2 = -\mu_0 \mathbf{j}_t(\mathbf{r}, t) \quad (74)$$

которое показывает, что поперечный поляризационный ток в металлической сфере возбуждает поперечное электромагнитное поле.

2.6. Выводы

В главе исследована проблема канонического квантования плазмонов локализованных на субволновой сферической наночастице. Используя микроскопическую модель среды в виде ансамбля осцилляторов Лоренца и метод диагонализации Фано, плазменная часть гамильтониана была приведена к диагональной форме. Это позволило проквантовать локализованные плазмоны стандартным способом. Диэлектрическая проницаемость представляется единственным параметром, который определяет все характеристики системы. Удельная поляризация и скалярный потенциал полностью определяются плазменной структурой. Квантование поляризации плазменной структуры происходит одновременно с квантованием скалярного потенциала в кулоновской калибровке. Полученный гамильтониан описывает плазменные колебания и взаимодействие локализованных плазмонов и фотонов [75]. Он также описывает переходы квантов плазмонов в кванты фотонов, а также обратные процессы. Показано, что поляризационный ток является канонически сопряженной переменной к ближнему электрическому полю плазмона.

В главе показано, что в пределе малых потерь $\text{Im} \varepsilon(\Omega) \ll \Omega (\partial \text{Re} \varepsilon(\Omega) / \partial \Omega)$ резервуар может быть устранен и гамильтониан плазмонов становится эквивалентен набору независимых гармонических осцилляторов. Полученное ближнее электрическое поле, приходящееся на один квант плазмона, в нулевом порядке по мнимой части диэлектрической проницаемости совпадает аналогичной величиной, полученной из феноменологической теории. Первый порядок по мнимой части диэлектрической проницаемости дает поправку к ближнему электрическому полю плазмона, которую невозможно получить с помощью феноменологической теории. Описанный способ может быть распространен на субволновые плазмонные наночастицы произвольной формы.

Глава 3. Особенности релаксации составных квантовых систем и квантовая термодинамика

3.1. Введение

В последнее время особый интерес вызывают вопросы, связанные с явлением диссипации в микромире. Как хорошо известно, в квантовой механике физическим величинам соответствуют эрмитовы операторы, что предполагает отсутствие диссипативных процессов в замкнутых системах. Однако обычно имеют дело с открытыми системами, которые взаимодействуют с другими системами, в частности, с резервуарами. Для изучения отдельных явлений нет необходимости расширять рассматриваемую систему, включая в рассмотрение резервуары, так, чтобы в итоге получилась замкнутая система. Зачастую нам не надо знать всю точную информацию о расширенной системе, а можно ограничиться описанием лишь интересующей нас ее части. Точно также для нахождения функции распределения частиц при броуновском движении не надо решать уравнения движения каждой частицы, достаточно решать уравнение Фоккера-Планка. В квантовой механике роль функции распределения играет матрица плотности, а вместо уравнения Фоккера-Планка решают уравнение Линдблада, полученное путем исключения переменных резервуаров. Иными словами, можно рассматривать только интересующую нас часть системы, а оставшуюся часть учитывать эффективно. В такой ситуации изучаемая система является открытой, и необходимо правильно описывать ее неэрмитову динамику, обусловленную взаимодействием с резервуаром.

Первые попытки такого описания использовали тау-приближение Вайскопфа-Вигнера [76], кинетические уравнения [77] или уравнения Максвелла-Блоха [78]. Однако часто решения таких уравнений не имели физического смысла, например, получались отрицательные значения населенностей уровней [77]. Существенный прорыв произошел после работ [50, 51]. Было показано, что оператор, ответственный за обмен энергией с резервуаром должен иметь определенный вид супероператора Линдблада. При этом гарантировалось как сохранение следа матрицы плотности интересующей нас части системы, так и её положительная определенность.

Точный вывод операторов, которые эффективно учитывают взаимодействие системы с резервуаром, оказывается достаточно сложным. Поэтому часто [79-92] при выводе уравнения Линдблада используют различные приближения и феноменологические соображения. В разделе 1.3 настоящей диссертации был дан стандартный вывод уравнения Линдблада, использующий контролируемые приближения. В этой главе будут рассмотрены возможные ошибки,

возникающие при использовании феноменологического подхода к выводу уравнений Линдблада. В частности, часто предполагают, что супероператоры Линдблада для взаимодействующих подсистем являются суммой супероператоров Линдблада для невзаимодействующих подсистем. Ниже будет показано, что данный подход не гарантирует выполнение законов термодинамики, а средние значения операторов могут по порядку величины отличаться от правильных.

В последнее время активно обсуждается применимость законов термодинамики к открытым квантовым системам, взаимодействующим с резервуарами [93-105]. Этот вопрос интересен не только с фундаментальной точки зрения, но и важен для практических целей. Многие приложения требуют создания состояния системы с желаемыми свойствами, например, квантовой запутанностью большого массива кубитов для квантовых компьютерных элементов [106-108], антигруппированных фотонов для квантовой криптографии [109, 110] и когерентного состояния электромагнитного поля для наноразмерных источников излучения [4, 5, 111, 112]. Достижение, а также сохранение желаемых состояний открытой системы является сложной проблемой, поскольку система взаимодействует с внешним резервуаром, и результат этого взаимодействия ограничен, в частности, законами термодинамики. Законы термодинамики, во-первых, определяют возможные состояния системы. Во-вторых, законы термодинамики требуют, чтобы любое состояние должно релаксировать до стационарного состояния, определяемого связью с резервуаром. Это существенно ограничивает возможные состояния системы.

Однако до сих пор остаётся вопрос о применимости законов термодинамики к квантовым системам. Как было показано в разделе 1.3, можно получить основное уравнение для матрицы плотности $\hat{\rho}_S(t)$ системы в форме Линдблада-Горини-Коссаковского-Сударшана (ЛГКС) [49-52, 113]:

$$\partial \hat{\rho}_S(t) / \partial t = \hat{L}_H [\hat{\rho}_S(t)] \quad (75)$$

Для любых гамильтонианов системы \hat{H}_S , резервуара \hat{H}_R и взаимодействия между ними \hat{H}_{SR} супероператор \hat{L}_H должен сохранять норму и положительную определенность матрицы плотности $\hat{\rho}_S(t)$. Было показано [51] (см. также [114]), что эти требования выполняются, если супероператор \hat{L}_H имеет следующий вид:

$$\hat{L}_H [\hat{A}(t)] = -i [\hat{H}_S, \hat{A}(t)] + \frac{1}{2} \sum_{i_1, i_2=1}^N \left([\hat{F}_{i_1 i_2}, \hat{A}(t) \hat{F}_{i_1 i_2}^\dagger] + [\hat{F}_{i_1 i_2} \hat{A}(t), \hat{F}_{i_1 i_2}^\dagger] \right) \quad (76)$$

где $\hat{A}(t)$ – положительно определенный оператор, $[\cdot, \cdot]$ обозначает коммутатор, а $\hat{F}_{i_1 i_2}$ – произвольные операторы. Для физической системы эти операторы определяются гамильтонианами \hat{H}_S и \hat{H}_{SR} . Мы рассматриваем N -мерное гильбертово пространство, где N может быть сколь угодно большим. Это хорошее приближение для взаимодействующих квантовых систем (см., например, [115]). Примерами таких систем являются взаимодействующие молекулы, которые включают двух-, трех- или четырехуровневые подсистемы и системы или взаимодействующие кубиты [49, 116, 117].

Обычно предполагается, что гамильтониан взаимодействия системы и резервуара имеет вид $\hat{H}_{SR} = \hbar \lambda \hat{S} \hat{R}$ [47, 49, 118], где \hat{S} и \hat{R} – безразмерные операторы, зависящие только от динамических переменных системы и резервуара соответственно, константа взаимодействия λ имеет размерность частоты. В таком случае операторы $\hat{F}_{i_1 i_2}$ определяются через оператор \hat{S} согласно $\hat{F}_{i_1 i_2} = \sqrt{G(\omega_{i_1 i_2})} \langle k_{i_1} | \hat{S} | k_{i_2} \rangle | k_{i_1} \rangle \langle k_{i_2} |$, где $| k_i \rangle$ – собственные состояния гамильтониана системы \hat{H}_S , $\omega_{i_1 i_2} = \omega_{k_{i_2}} - \omega_{k_{i_1}}$ и $G(\omega)$ – корреляционная функция резервуара. В формуле (76) суммирование берется по всем парам собственных состояний $\{| k_{i_1} \rangle, | k_{i_2} \rangle\}$. Для такой формы гамильтониана взаимодействия $\hat{H}_{SR} = \hbar \lambda \hat{S} \hat{R}$ первый закон и второй закон в форме Клаузиуса следуют из уравнения (75) [49, 98, 114]. Нулевой закон термодинамики утверждает, что система имеет единственное стационарное состояние в виде распределения Гиббса. Он выполняется тогда и только тогда, когда система не имеет интегралов движения, что следует из уравнения ЛГКС (75) (см. [114, 119]).

Интеграл движения $\hat{I}(t)$ является собственным оператором для оператора эволюции $\exp(\hat{L}_H t)$, с собственным значением равным единице (собственное значение генератора \hat{L}_H равно нулю). В работе [114] было показано, что оператор $\hat{I}(t)$ должен быть инвариантным относительно действия супероператора (76). При этом предполагается, что размерность гильбертова пространства для рассматриваемой задачи конечна. Оператор $\hat{I}(t)$ является интегралом движения, если $\hat{L}_H [\hat{I}(t)] = 0$. В главе показано, что оператор $\hat{I}(t)$ является интегралом движения тогда и только тогда, когда он коммутирует как с гамильтонианом системы, так и с оператором \hat{S} (этот оператор отвечает за взаимодействие системы с

резервуаром, соответственно гамильтониан этого взаимодействия, как указано выше, имеет вид $\hat{H}_{SR} = \hbar\lambda\hat{S}\hat{R}$).

Поскольку интеграл движения $\hat{I}(t)$ коммутирует с \hat{H}_S , то эти два оператора имеют общий набор собственных векторов, называемый ниже набором базисных векторов. Следуя общей теории [114], для нахождения всех стационарных состояний, нам нужно найти базис интегралов движения, то есть набор операторов, линейные комбинации которых порождают все возможные интегралы движения системы. В работе [114] было показано, что базис интегралов движения отображается в семейство проекционных операторов, которое делит пространство состояний системы на подпространства. Теорема существования (см. [114]) устанавливает, что в каждом таком подпространстве формируется стационарное состояние и что любое стационарное состояние системы является линейной комбинацией этих состояний. Другими словами, определение стационарных состояний требует знания интегралов движения. Тем не менее, нет общих рецептов ни для поиска интегралов движения, ни даже для определения их общего количества [120-124].

Кажется, что единственный способ реализации этой крайне абстрактной теории – это проверить все возможные операторы, чтобы найти интегралы движения. Поскольку интегралы движения являются диагональными в базисе собственных состояний \hat{H}_S , то общий вид интегралов движения представляет собой диагональную матрицу, содержащую n единиц и $N - n$ нулей, которые занимают произвольные места, где N – ранг пространства состояний системы. Общее количество таких матриц 2^N . Чтобы определить какие из 2^N матриц являются интегралами движения, необходимо убедиться, что они удовлетворяют уравнению $\hat{L}_H[\hat{I}(t)] = 0$.

Следующим шагом является определение базиса интегралов движения. Если система обладает интегралом движения, то всё пространство состояний может быть разделено на подпространства, в каждом из которых состояния обладают определенным собственным значением этого интеграла движения. Таким образом, каждый интеграл движения приводит к разделению пространства состояний на подпространства. Разделение, которое соответствует базисным интегралам движения, является пересечением всех подпространств всех интегралов движения. Наконец, собственные значения \hat{H}_S , которые соответствуют собственным векторам, принадлежащим одному из таких подпространств, определяют распределение Гиббса в этом подпространстве.

В этой главе предлагается способ определения стационарных состояний открытой квантовой системы конечной размерности. Разработанный подход требует только знания гамильтонианов системы и оператора взаимодействия системы и резервуара. Представленный метод не требует ни знания интегралов движения, ни их общего числа. Более того, предлагаемый метод позволяет найти все базисные интегралы движения. Представленный в главе метод основан на определении инвариантных подпространств. Инвариантные подпространства – это такие подпространства, что если эволюция системы начинается с одного из них, система остается в этом подпространстве, достигая стационарного состояния. Также показано, что множество инвариантных подпространств и множество подпространств, порождённых базисными интегралами движения, эквивалентны. Поведение системы внутри инвариантного подпространства эквивалентно поведению системы не содержащей интегралов движения, и согласно [93, 114], его стационарное состояние будет описываться распределением Гиббса. Стационарное состояние всей системы зависит от проекции начального состояния на инвариантные подпространства. Стационарное состояние представляет собой взвешенную сумму стационарных состояний в каждом инвариантном подпространстве. Весовые коэффициенты определяются начальным состоянием системы.

3.2. Релаксация составных систем. Общее рассмотрение

В этой части диссертации мы рассмотрим особенности релаксации составных открытых квантовых систем. Как отмечалось во введении к настоящей диссертации в подавляющем большинстве работ по открытым квантовым системам используется феноменологический подход к получению супероператора Линдблада. Однако использование такого подхода не всегда оправдано и может приводить к нефизическим предсказаниям динамики составных открытых квантовых систем. Здесь на простейшем примере разберём этот вопрос более подробно.

Пусть гамильтониан некоторой составной открытой квантовой системы \hat{H}_S имеет вид

$$\hat{H}_S = \hat{H}_S^{(1)} + \hat{H}_S^{(2)} + \hat{V}_{12} \quad (77)$$

где $\hat{H}_S^{(1)}$ – гамильтониан первой подсистемы, $\hat{H}_S^{(2)}$ – гамильтониан второй подсистемы, а слагаемое \hat{V}_{12} описывает взаимодействие между первой и второй подсистемами. Пусть также известны собственные состояния и собственные энергии для первой и второй подсистемы при

отсутствии взаимодействия между ними $\hat{V}_{12} = 0$. Пусть также эти две подсистемы взаимодействуют каждая со своим резервуаром.

Для получения супероператора Линдблада при отсутствии взаимодействия между подсистемами ($\hat{V}_{12} = 0$) с точки зрения строгой теории необходимо провести процедуру исключения переменных резервуаров для всей системы. В силу того, что подсистемы не взаимодействуют, матрица плотности целой системы факторизуется, $\hat{\rho}_S(t) = \hat{\rho}_S^{(1)}(t)\hat{\rho}_S^{(2)}(t)$. Формально общее уравнение Линдблада можно получить, используя процедуру Дэвиса, если в качестве базиса взять базис собственных состояний $|k^{(1)}\rangle|k^{(2)}\rangle$ с собственными частотами $\omega_k^{(1)} + \omega_k^{(2)}$. Ключевое предположение (22) остается справедливым, поскольку выполняется

$$\exp\left(-i\left(\hat{H}_S^{(1)} + \hat{H}_S^{(2)}\right)t/\hbar\right)|k^{(1)}\rangle|k^{(2)}\rangle = \exp\left(-i\left(\omega_k^{(1)} + \omega_k^{(2)}\right)t\right)|k^{(1)}\rangle|k^{(2)}\rangle,$$

и мы приходим к

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_S(t) = -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_S^{(1)} + \hat{H}_S^{(2)}, \hat{\rho}_S(t)\right] + \hat{L}^{(1)}[\hat{\rho}_S(t)] + \hat{L}^{(2)}[\hat{\rho}_S(t)], \quad (78)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_S^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_S^{(1)}, \hat{\rho}_S^{(1)}\right] + \hat{L}^{(1)}[\hat{\rho}_S^{(1)}(t)], \\ \frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_S^{(2)}(t) &= -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_S^{(2)}, \hat{\rho}_S^{(2)}\right] + \hat{L}^{(2)}[\hat{\rho}_S^{(2)}(t)] \end{aligned} \quad (79)$$

Здесь $\hat{H}_S^{(1)}$ и $\hat{H}_S^{(2)}$ – гамильтонианы с собственными частотами $\omega_k^{(1)}$, $\omega_k^{(2)}$ и состояниями $|k^{(1)}\rangle$, $|k^{(2)}\rangle$. Каждая из этих систем взаимодействует со своим резервуаром так, что уравнения Линдблада имеют вид (79), где $\hat{\rho}_S^{(1)}$ и $\hat{\rho}_S^{(2)}$ – матрицы плотности первой и второй системы соответственно. В справедливости (78) можно убедиться прямым дифференцированием $\hat{\rho}_S(t) = \hat{\rho}_S^{(1)}(t)\hat{\rho}_S^{(2)}(t)$ по времени:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_S(t) &= \left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_S^{(1)}(t)\right)\hat{\rho}_S^{(2)} + \hat{\rho}_S^{(1)}(t)\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_S^{(2)}(t)\right) = \\ &= -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_S^{(1)}, \hat{\rho}_S^{(1)}(t)\right]\hat{\rho}_S^{(2)} + \hat{L}^{(1)}[\hat{\rho}_S^{(1)}(t)]\hat{\rho}_S^{(2)}(t) - \frac{i}{\hbar}\hat{\rho}_S^{(1)}(t)\left[\hat{H}_S^{(2)}, \hat{\rho}_S^{(2)}(t)\right] + \hat{\rho}_S^{(1)}(t)\hat{L}^{(2)}[\hat{\rho}_S^{(2)}(t)] \end{aligned}$$

где последнее выражение тождественно равно правой части (78), так как любые операторы первой и второй подсистем коммутируют. Таким образом, как указывалось выше, для невзаимодействующих систем супероператоры Линдблада аддитивны.

Казалось бы, если при включении взаимодействия между подсистемами $\hat{V}_{12} \neq 0$ каждая из подсистем продолжает взаимодействовать только со своим резервуаром, свойства которого не поменялись при включении взаимодействия, то подход Дэвиса должен оставить супероператор Линдблада, касающийся этой подсистемы, без изменения. Общий супероператор Линдблада остается таким же как в случае невзаимодействующих подсистем, а именно, их суммой. В результате ожидается следующее уравнение Линдблада

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_s(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_s^{(1)} + \hat{H}_s^{(2)} + \hat{V}_{12}, \hat{\rho}_s] + \hat{L}^{(1)}[\hat{\rho}_s(t)] + \hat{L}^{(2)}[\hat{\rho}_s(t)] \quad (80)$$

то есть взаимодействие систем учитывается только в эрмитовой части (80). Такой подход часто используется в литературе и называется локальным, или феноменологическим [59, 79-92].

Однако, если рассмотреть более подробно вывод супероператора Линдблада на основе процедуры Дэвиса, то ключевой момент вывода (22),

$$\exp\left(-i\left(\hat{H}_s^{(1)} + \hat{H}_s^{(2)} + \hat{V}\right)t / \hbar\right) |k^{(1)}\rangle |k^{(2)}\rangle = \exp\left(-i\left(\omega_k^{(1)} + \omega_k^{(2)}\right)t\right) |k^{(1)}\rangle |k^{(2)}\rangle$$

уже не выполняется и получить (80) не удастся.

Корректное уравнение Линдблада должно иметь вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_s(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_s^{(1)} + \hat{H}_s^{(2)} + \hat{V}_{12}, \hat{\rho}_s] + \hat{L}_V[\hat{\rho}_s(t)] \quad (81)$$

где $\hat{L}_V[\hat{\rho}_s(t)]$ описывает релаксацию всей системы и не является суммой операторов $\hat{L}^{(1)}[\hat{\rho}_s(t)]$ и $\hat{L}^{(2)}[\hat{\rho}_s(t)]$. Для получения (81) надо следовать процедуре Дэвиса, используя собственные частоты и собственные состояния составной системы.

Отметим, что, хотя уравнение (80) сохраняет норму и положительную определенность матрицы плотности, оно в общем случае некорректно. Единственным обоснованием использования (80) вместо (81) может являться предположение о том, что разница между решениями (80) и (81) будет мала при малом \hat{V}_{12} . Однако, в данном случае интуиция, основанная на теории возмущений, дает неверный ответ. Как будет показано ниже, стационарные решения (80) и (81) могут существенно (по порядку величины) отличаться даже при $\hat{V}_{12} \rightarrow 0$. Особенно ярко это проявляется при взаимодействии с дефазирующим резервуаром.

3.2.1. Ошибки, возникающие при использовании феноменологического подхода. Две взаимодействующие двухуровневые системы (ДУС), релаксирующие в дефазирующий резервуар

В качестве примера, иллюстрирующего некорректность феноменологического подхода, рассмотрим процесс дефазировки двух взаимодействующих ДУС. Для начала рассмотрим систему двух невзаимодействующих ДУС с гамильтонианом

$$\hat{H}_S = \hbar\omega_1\hat{\sigma}_1^\dagger\hat{\sigma}_1 + \hbar\omega_2\hat{\sigma}_2^\dagger\hat{\sigma}_2 = \hat{H}_S^{(1)} + \hat{H}_S^{(2)} \quad (82)$$

Собственными состояниями невзаимодействующих ДУС являются всевозможные комбинации собственных состояний первой и второй системы, $|e_1e_2\rangle$, $|e_1g_2\rangle$, $|g_1e_2\rangle$, $|g_1g_2\rangle$. Пусть каждый ДУС взаимодействует со своим дефазирующим резервуаром, так, что гамильтониан взаимодействия имеет вид

$$\hat{H}_{SR} = \hbar\sum_k \gamma_k^{(1)}\hat{\sigma}_z^{(1)}(\hat{a}_k^{(1)\dagger} + \hat{a}_k^{(1)}) + \hbar\sum_k \gamma_k^{(2)}\hat{\sigma}_z^{(2)}(\hat{a}_k^{(2)\dagger} + \hat{a}_k^{(2)}) = \hbar\lambda_1\hat{S}_1\hat{R}_1 + \hbar\lambda_2\hat{S}_2\hat{R}_2 \quad (83)$$

$$\hat{S}_{1,2} = \hat{\sigma}_z^{(1,2)}, \hat{R}_{1,2} = \sum_k \frac{\gamma_k^{(1,2)}}{\lambda_{1,2}}(\hat{a}_k^{(1,2)\dagger} + \hat{a}_k^{(1,2)}) \quad (84)$$

Операторы \hat{S}_1 , \hat{S}_2 , входящие в гамильтониан взаимодействия систем с резервуаром раскладываются по собственным состояниям системы (82) как

$$\hat{S}_1 = \hat{\sigma}_z^{(1)} = |e_1e_2\rangle\langle e_1e_2| + |e_1g_2\rangle\langle e_1g_2| - |g_1e_2\rangle\langle g_1e_2| - |g_2g_2\rangle\langle g_2g_2| \quad (85)$$

$$\hat{S}_2 = \hat{\sigma}_z^{(2)} = |e_1e_2\rangle\langle e_1e_2| - |e_1g_2\rangle\langle e_1g_2| + |g_1e_2\rangle\langle g_1e_2| - |g_2g_2\rangle\langle g_2g_2| \quad (86)$$

и являются диагональными в базисе собственных векторов гамильтониана \hat{H}_S . Согласно (78), уравнение Линдблада для двух невзаимодействующих ДУС имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\rho}_S(t)}{\partial t} &= -i[\hat{H}_S, \hat{\rho}_S] + \gamma_{deph}^{(1)}(\hat{\sigma}_z^{(1)}\hat{\rho}_S(t)\hat{\sigma}_z^{(1)} - \hat{\rho}_S(t)) + \gamma_{deph}^{(2)}(\hat{\sigma}_z^{(2)}\hat{\rho}_S(t)\hat{\sigma}_z^{(2)} - \hat{\rho}_S(t)) = \\ &= -i[\hat{H}_S^{(1)} + \hat{H}_S^{(2)}, \hat{\rho}_S] + \hat{L}_1[\hat{\rho}_S(t)] + \hat{L}_2[\hat{\rho}_S(t)] \end{aligned} \quad (87)$$

Здесь $\hat{\rho}_S = \hat{\rho}_S^{(1)}\hat{\rho}_S^{(2)}$. Это соответствует тому, что каждый из ДУС диссипирует независимо друг от друга. Как и в случае одного ДУС, недиагональные элементы каждого из ДУС затухают экспоненциально,

$$\langle \hat{\sigma}_{1,2} \rangle = \langle \hat{\sigma}_{1,2}(0) \rangle \exp(-\gamma_{deph}^{(1,2)}t) \quad (88)$$

а инверсия населенностей и энергия каждого ДУС сохраняются (см. (34)):

$$\langle \hat{\sigma}_z^{(1,2)} \rangle = \text{const} = \langle \hat{\sigma}_z^{(1,2)}(0) \rangle \quad (89)$$

Поскольку гамильтониан системы является интегралом движения, $[\hat{H}_S, \hat{H}_S + \hat{H}_{SR} + \hat{H}_R] = [\hat{H}_S, \hat{H}_{SR}] = 0$, то, как и в случае одного ДУС с дефазирующим резервуаром, каждое из четырёх инвариантных подпространств имеют размерность один и состоят из собственных векторов $|e_1 e_2\rangle$, $|e_1 g_2\rangle$, $|g_1 e_2\rangle$, $|g_1 g_2\rangle$. Вероятность заселенности каждого собственного уровня не меняется со временем. Нулевое начало, как и в случае одного ДУС, не выполняется.

Теперь предположим, между ДУС есть взаимодействие, такое, что гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H}_S = \hbar \omega_1 \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 + \hbar \omega_2 \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2 + \hbar \Omega_R (\hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_2 + \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_1) = \hat{H}_S^{(1)} + \hat{H}_S^{(2)} + \hat{V}_{12} \quad (90)$$

По-прежнему будем предполагать, что каждый ДУС взаимодействует со своим дефазирующим резервуаром, и гамильтониан взаимодействия имеет вид (83).

Как было отмечено выше, феноменологический (или локальный) подход состоит в том, чтобы записать уравнение Линдблада в виде

$$\frac{\partial \hat{\rho}_S(t)}{\partial t} = -i [\hat{H}_S^{(1)} + \hat{H}_S^{(2)} + \hat{V}_{12}, \hat{\rho}_S(t)] + \hat{L}_1[\hat{\rho}_S(t)] + \hat{L}_2[\hat{\rho}_S(t)] \quad (91)$$

Формально можно показать, что существует единственный интеграл движения уравнения (91), а именно $\hat{I} = \hat{\sigma}_z^{(1)} + \hat{\sigma}_z^{(2)}$, для которого $d\langle \hat{I}_S \rangle / dt = \text{Tr}(\hat{I}_S \dot{\hat{\rho}}_S) = 0$. Этот оператор имеет следующие собственные состояния: состояния $|e_1 g_2\rangle$ и $|g_1 e_2\rangle$, имеющие собственное значение 0, состояние $|e_1 e_2\rangle$, имеющее собственное значение 1 и состояние $|g_1 g_2\rangle$, имеющее собственное значение -1 . Как отмечено в разделе 3, фазовое пространство системы должно разбиться на инвариантные подпространства, каждое из которых имеет в качестве базисных векторов собственные состояния с одинаковыми собственными значениями. В данном примере таких подпространств будет три: два размерности один с базисными векторами $|e_1 e_2\rangle$ и $|g_1 g_2\rangle$ соответственно, и одно размерности два с базисными векторами $|e_1 g_2\rangle$ и $|g_1 e_2\rangle$. Действительно, в матричном виде (91) выглядит как

$$\begin{aligned} \dot{\rho}^{(e_1 e_2, e_1 e_2)} &= 0, \dot{\rho}^{(g_1 g_2, g_1 g_2)} = 0 \\ \dot{\rho}^{(e_1 g_2, e_1 g_2)} + \dot{\rho}^{(g_1 e_2, g_1 e_2)} &= 0, \dot{\rho}^{(e_1 g_2, e_1 g_2)} - \dot{\rho}^{(g_1 e_2, g_1 e_2)} = -2i\Omega_R (\rho^{(e_1 g_2, g_1 e_2)} - \rho^{(g_1 e_2, e_1 g_2)}) \\ \dot{\rho}^{(e_1 g_2, g_1 e_2)} &= (-i(\omega_2 - \omega_1) - \gamma_{deph}^{(1)} - \gamma_{deph}^{(2)}) \rho^{(e_1 g_2, g_1 e_2)} - i\Omega_R (\rho^{(e_1 g_2, e_1 g_2)} - \rho^{(g_1 e_2, g_1 e_2)}) \\ \dot{\rho}^{(g_1 e_2, e_1 g_2)} &= (i(\omega_2 - \omega_1) - \gamma_{deph}^{(1)} - \gamma_{deph}^{(2)}) \rho^{(g_1 e_2, e_1 g_2)} + i\Omega_R (\rho^{(e_1 g_2, e_1 g_2)} - \rho^{(g_1 e_2, g_1 e_2)}) \end{aligned} \quad (92)$$

откуда видно, что уравнение (91) разбивается на подсистемы, соответствующие инвариантным подпространствам. В этих подпространствах должно установиться распределение Гиббса по возможным энергетическим состояниям. Однако, непосредственной подстановкой в феноменологическое уравнение (91) можно убедиться, что для начального состояния $\hat{\rho}_s(0) = |e_1g_2\rangle\langle e_1g_2|$, принадлежащим подпространству с базисными векторами $|e_1g_2\rangle$ и $|g_1e_2\rangle$, состояние

$$\hat{\rho}_{st}^{incor} = (|e_1g_2\rangle\langle e_1g_2| + |g_1e_2\rangle\langle g_1e_2|) / 2 \quad (93)$$

является стационарным решением. Очевидно, что (93) не является распределением Гиббса, а значит феноменологический подход (91) противоречит нулевому началу термодинамики, которое должно выполняться в данном подпространстве.

Помимо этого, несмотря на формальное выполнение первого начала термодинамики, нарушается и второе. Действительно, так как получаемое из феноменологического подхода стационарное решение (93) некорректно, то поток энергии из системы в резервуар тоже будет рассчитываться некорректно. В частности, при $\omega_1 < \omega_2$ уравнение (91) предсказывает существование вечного двигателя второго рода: когда изначально возбужден только низкочастотный ДУС, взаимодействие с резервуаром приводит к возбуждению высокочастотного ДУС (см. рисунок 4а) вне зависимости от соотношения частот переходов и температуры резервуара.

Неравенство Клаузиуса, $dS/dt - \sum_i J_i/T_i \geq 0$, нарушается во все моменты времени (см. рисунок 4б). Стоит отметить, что энтропия системы увеличивается, $dS/dt > 0$ (см. рисунок 4а). Однако это увеличение энтропии сопровождается «выкачиванием» энергии из резервуара, $\sum_i J_i/T_i \geq 0$, при этом величина $dS/dt - \sum_i J_i/T_i$ оказывается отрицательной. Таким образом, феноменологический подход предсказывает нарушение второго начала термодинамики.

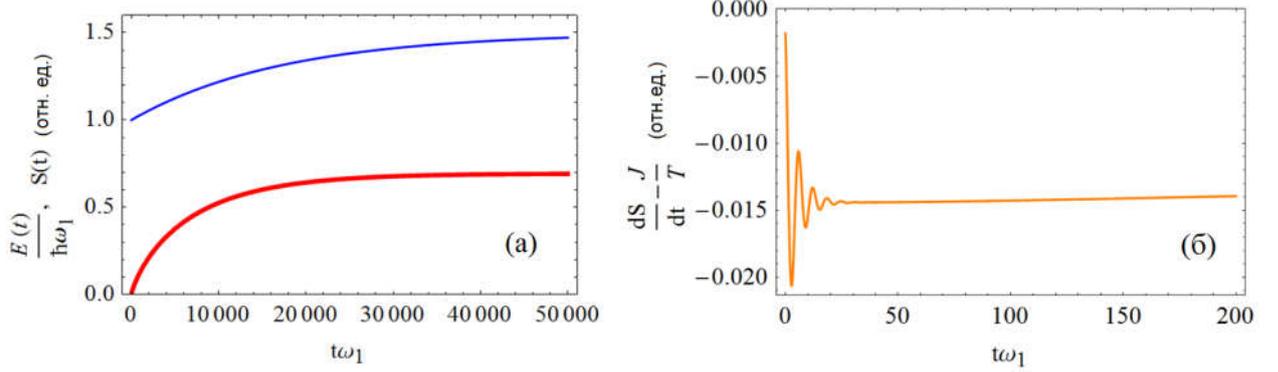


Рисунок 4. а) Зависимость энергии (синяя линия) и энтропии (красная линия) системы от времени, б) зависимость величины $\frac{dS}{dt} - \sum_i \frac{J_i}{T_i}$ от времени (оранжевая линия).

Формальной причиной нарушения законов термодинамики является то, что супероператорам Линдблада $\hat{L}_1 + \hat{L}_2$ не соответствует никакой истинный гамильтониан взаимодействия системы с резервуаром \hat{H}_{SR} .

Покажем теперь, что уравнение Линдблада, полученное на основе корректного применения процедуры Дэвиса, приводит к выполнению всех законов термодинамики.

Для вывода корректного уравнения Линдблада разложим оператор взаимодействия по собственным состояниям системы. Последние для гамильтониана (90) могут быть вычислены точно и имеют вид:

$$|\psi_1\rangle = |e_1, e_2\rangle, \quad |\psi_2\rangle = |g_1, g_2\rangle \quad (94)$$

$$|\psi_3\rangle = \sqrt{\frac{W - \Delta\omega}{2W}} |e_1, g_2\rangle + \sqrt{\frac{W + \Delta\omega}{2W}} |g_1, e_2\rangle \quad (95)$$

$$|\psi_4\rangle = \sqrt{\frac{W + \Delta\omega}{2W}} |e_1, g_2\rangle - \sqrt{\frac{W - \Delta\omega}{2W}} |g_1, e_2\rangle \quad (96)$$

с собственными энергиями

$$E_1 = \omega_1 + \omega_2, \quad E_2 = 0, \quad E_{3,4} = (\omega_1 + \omega_2 \pm W) / 2 \quad (97)$$

где мы ввели обозначения $W = \sqrt{\Delta\omega^2 + 4\Omega_R^2}$, $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$.

Производя разложения операторов \hat{S}_1 и \hat{S}_2 по собственным состояниям (94)–(96), и подставляя полученные выражения в уравнение Линдблада (28), получаем

$$\frac{\partial \hat{\rho}_S(t)}{\partial t} = -i \left[\hat{H}_S^{(1)} + \hat{H}_S^{(2)} + \hat{V}_{12}, \hat{\rho}_S(t) \right] + \hat{L}_V \left[\hat{\rho}_S(t) \right] \quad (98)$$

где коллективный супероператор Линдблада имеет вид

$$\begin{aligned}
\hat{L}_V[\rho_S(t)] = & \gamma_{deph}^{(1)} \left(\hat{S}_{1d} \hat{\rho}_S(t) \hat{S}_{1d}^+ - \frac{1}{2} \hat{S}_{1d}^+ \hat{S}_{1d} \hat{\rho}_S(t) - \frac{1}{2} \hat{\rho}_S(t) \hat{S}_{1d}^+ \hat{S}_{1d} \right) + \\
& + \gamma_{deph}^{(2)} \left(\hat{S}_{2d} \hat{\rho}_S(t) \hat{S}_{2d}^+ - \frac{1}{2} \hat{S}_{2d}^+ \hat{S}_{2d} \hat{\rho}_S(t) - \frac{1}{2} \hat{\rho}_S(t) \hat{S}_{2d}^+ \hat{S}_{2d} \right) + \\
& \gamma_{deph}^{(1)} (1 + N(W)) \left(\hat{S}_{1nd} \hat{\rho}_S(t) \hat{S}_{1nd}^+ - \frac{1}{2} \hat{S}_{1nd}^+ \hat{S}_{1nd} \hat{\rho}_S(t) - \frac{1}{2} \hat{\rho}_S(t) \hat{S}_{1nd}^+ \hat{S}_{1nd} \right) + \\
& \gamma_{deph}^{(1)} N(W) \left(\hat{S}_{1nd}^+ \hat{\rho}_S(t) \hat{S}_{1nd} - \frac{1}{2} \hat{S}_{1nd} \hat{S}_{1nd}^+ \hat{\rho}_S(t) - \frac{1}{2} \hat{\rho}_S(t) \hat{S}_{1nd} \hat{S}_{1nd}^+ \right) + \\
& \gamma_{deph}^{(2)} (1 + N(W)) \left(\hat{S}_{2nd} \hat{\rho}_S(t) \hat{S}_{2nd}^+ - \frac{1}{2} \hat{S}_{2nd}^+ \hat{S}_{2nd} \hat{\rho}_S(t) - \frac{1}{2} \hat{\rho}_S(t) \hat{S}_{2nd}^+ \hat{S}_{2nd} \right) + \\
& \gamma_{deph}^{(2)} N(W) \left(\hat{S}_{2nd}^+ \hat{\rho}_S(t) \hat{S}_{2nd} - \frac{1}{2} \hat{S}_{2nd} \hat{S}_{2nd}^+ \hat{\rho}_S(t) - \frac{1}{2} \hat{\rho}_S(t) \hat{S}_{2nd} \hat{S}_{2nd}^+ \right)
\end{aligned} \tag{99}$$

Здесь операторы \hat{S}_{1d} , \hat{S}_{2d} , \hat{S}_{1nd} и \hat{S}_{2nd} в базисе собственных состояний (94)–(96) имеют вид

$$\hat{S}_{1d} = |\psi_1\rangle\langle\psi_1| - |\psi_2\rangle\langle\psi_2| + \frac{\Delta\omega}{W} |\psi_3\rangle\langle\psi_3| - \frac{\Delta\omega}{W} |\psi_4\rangle\langle\psi_4| \tag{100}$$

$$\hat{S}_{2d} = |\psi_1\rangle\langle\psi_1| - |\psi_2\rangle\langle\psi_2| - \frac{\Delta\omega}{W} |\psi_3\rangle\langle\psi_3| + \frac{\Delta\omega}{W} |\psi_4\rangle\langle\psi_4| \tag{101}$$

$$\hat{S}_{1nd} = -\frac{W^2 - \Delta\omega^2}{W^2} |\psi_4\rangle\langle\psi_3| \tag{102}$$

$$\hat{S}_{2nd} = \frac{W^2 - \Delta\omega^2}{W^2} |\psi_4\rangle\langle\psi_3| \tag{103}$$

Отметим, что (99) нельзя представить в виде суммы диссипативных операторов, действующих только на первый и второй ДУС. Таким образом, при взаимодействии подсистем диссипативные операторы не аддитивны.

Исследуем выполнение начал термодинамики для корректного уравнения Линдблада (98), а также сравним его решение с решением феноменологического уравнения Линдблада (91).

Так же как и для феноменологического уравнения (91), у корректного уравнения Линдблада (98) есть интеграл движения $\hat{I} = \hat{\sigma}_z^{(1)} + \hat{\sigma}_z^{(2)}$, который коммутирует как с гамильтонианом системы (90), так и с гамильтонианом взаимодействия системы с резервуаром (83). Согласно нулевому началу термодинамики, стационарным решением должно быть распределение Гиббса в инвариантных подпространствах, определяемых интегралом движения. Из уравнения (98) следует, что если в качестве начального состояния взять состояние $\hat{\rho}_S(0) = |e_1 g_2\rangle\langle e_1 g_2|$, лежащее в инвариантном подпространстве с базисом $|e_1 g_2\rangle$ и $|g_1 e_2\rangle$, то стационарным решением уравнения (98) будет состояние

$$\hat{\rho}_{st}^{cor} = (|\psi_4\rangle\langle\psi_4| + \exp(-(E_3 - E_4)/kT)|\psi_3\rangle\langle\psi_3|) [\exp(-(E_3 - E_4)/kT) + 1]^{-1} \quad (104)$$

являющееся распределением Гиббса по собственным состояниям $|\psi_4\rangle$ и $|\psi_3\rangle$, принадлежащим инвариантному подпространству с базисными векторами $|e_1g_2\rangle$ и $|g_1e_2\rangle$, что качественно отличается от предсказаний феноменологической теории.

Теперь исследуем вопрос о выполнении второго начала термодинамики, а именно, неравенства (31). На рисунке 5 представлена величину $\frac{dS}{dt} - \sum_i \frac{J_i}{T_i}$ в зависимости от времени для уравнения Линдблада (98). Видно, что для уравнения (98) неравенство (31) всегда выполняется. Таким образом, правильная запись уравнения Линдблада гарантирует выполнение второго начала термодинамики (31).

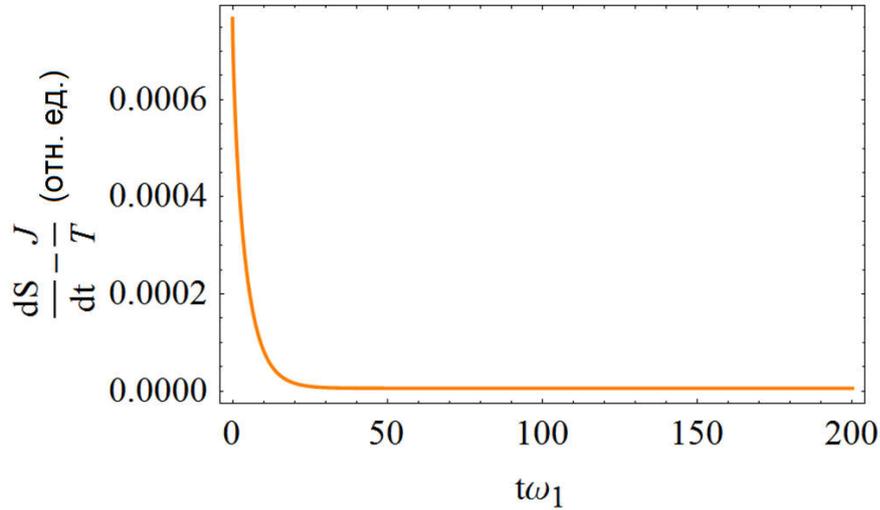


Рисунок 5. Зависимость величины $\frac{dS}{dt} - \sum_i \frac{J_i}{T_i}$ от времени; $\omega_2 / \omega_1 = 2$, $g / \omega_1 = 0.02$, $\gamma_{deph}^{(1,2)} = 0.05$, $kT_1 / \hbar\omega_1 = kT_2 / \hbar\omega_1 = 0.01$.

Имея дело с вечным двигателем второго рода, мало осознавать, что его нельзя сделать. Гораздо интереснее понять, где происходит логическая ошибка при его построении. Возвратимся к нашему примеру взаимодействия двух ДУС с дефазирующим резервуаром. Причину логической ошибки можно понять из следующих простых соображений. Для гамильтониана двух ДУС без взаимодействия, $\hat{H}_S^{(1)} + \hat{H}_S^{(2)}$, собственными состояниями являются состояния первой и второй системы, $|e_1e_2\rangle$, $|e_1g_2\rangle$, $|g_1e_2\rangle$, $|g_1g_2\rangle$. При взаимодействии с дефазирующими резервуарами переход между состояниями $|e_1g_2\rangle$ и $|g_1e_2\rangle$ оказывается

запрещенным, поскольку матричный элемент $\langle e_1 g_2 | \hat{H}_{\text{SR}} | g_1 e_2 \rangle$ равен нулю. При включении взаимодействия между ДУС \hat{V} собственным состояниями будут линейные комбинации состояний $|e_1 g_2\rangle$ и $|g_1 e_2\rangle$, а именно, состояния $|\psi_3\rangle$ и $|\psi_4\rangle$, задаваемые уравнением (95)–(96). Переход между состояниями $|\psi_3\rangle$ и $|\psi_4\rangle$ становится возможным, поскольку матричный элемент $\langle \psi_3 | \hat{H}_{\text{SR}} | \psi_4 \rangle$ не будет равен нулю. Более того, он будет отличен от нуля при сколь угодно малом взаимодействии \hat{V} . Таким образом включение взаимодействия \hat{V} между ДУС приводит к тому, что снимается запрет на переход между состояниями, который без взаимодействия был запрещен, то есть появляется дополнительный канал диссипации. Ясно, что в этом случае стационарное значение матрицы плотности может сильно меняться. Приведенный выше пример демонстрирует, что матричные элементы стационарной матрицы плотности, полученные из решения корректного и феноменологического уравнений Линдблада, могут существенно отличаться.

3.2.2. Создание положительной инверсной населённости ДУС когерентной накачкой

В качестве примера, иллюстрирующего невозможность описать некоторые явления в рамках феноменологического подхода, рассмотрим динамику ДУС, воздействующей с классической монохроматической электромагнитной волной.

Общепринято, что когерентной накачкой нельзя создать стационарную положительную инверсную населённость ДУС [125, 126]. Этот результат получен в феноменологическом приближении, когда при положительной температуре резервуара энергия либо переходит из системы в резервуар, если резервуар диссипативный, либо вообще не переходит, если резервуар дефазирующий, так как в этом случае скорости прямого и обратного переходов одинаковы. Из-за соотношений Кубо-Мартина-Швингера (см. обсуждение после (27)) следует, что в первом случае стационар соответствует распределению Гиббса, и инверсия населённостей ДУС отрицательна, во втором инверсия вообще не меняется. Для одной системы и резервуара корректное описание не дает принципиально новых результатов. Но, если в систему добавляется, например, внешнее поле, зависящее от времени, то соотношение Кубо-Мартина-Швингера для исходных уровней энергии нарушается, так как собственные состояния нового Гамильтониана не обладают фиксированной энергией. Последнее обстоятельство можно учесть только в рамках корректного подхода. В этом случае для дефазирующего резервуара равенство скоростей прямого и обратного переходов для исходных уровней может сместиться в любую

сторону, в частности привести к стационарному состоянию с положительной инверсной населённостью, $\langle \hat{\sigma}_z \rangle_{стационар} > 0$ [59]. При этом вся работа над ДУС, необходимая для создания положительной инверсной населённости, будет совершаться внешним полем.

Впервые решение задачи о стационарном состоянии ДУС во внешнем монохроматическом поле было получено при помощи феноменологических оптических уравнений Блоха [118, 125, 127]

$$\frac{d\langle \hat{\sigma} \rangle}{dt} = -i\omega_0 \langle \hat{\sigma} \rangle - \frac{i}{2} \Omega e^{-i\omega t} \langle \hat{\sigma}_z \rangle - \gamma_{\perp} \langle \hat{\sigma} \rangle \quad (105)$$

$$\frac{d\langle \hat{\sigma}^+ \rangle}{dt} = i\omega_0 \langle \hat{\sigma}^+ \rangle + \frac{i}{2} \Omega e^{i\omega t} \langle \hat{\sigma}_z \rangle - \gamma_{\perp} \langle \hat{\sigma}^+ \rangle \quad (106)$$

$$\frac{d\langle \hat{\sigma}_z \rangle}{dt} = i\Omega (\langle \hat{\sigma}^+ \rangle e^{-i\omega t} - \langle \hat{\sigma} \rangle e^{i\omega t}) - \gamma_{\parallel} (\langle \hat{\sigma}_z \rangle + 1) \quad (107)$$

где $\langle \rangle$ есть среднее значение операторов, ω – частота падающего монохроматической волны, $\Omega = -\mathbf{E}\mathbf{d} / \hbar$ – частота Раби, которая определяет взаимодействие ДУС с внешним электрическим полем \mathbf{E} , \mathbf{d} – это матричный элемент дипольного перехода ДУС [55, 118, 127], γ_{\parallel} – скорость продольной релаксации ДУС, γ_{\perp} – скорость поперечной релаксации ДУС, феноменологически введённые для описания процессов релаксации.

Из оптических уравнений Блоха (105)–(107) в частности следует, что населённость уровней ДУС стремится к отрицательному стационарному значению $\langle \hat{\sigma}_z \rangle_{стационар}$ на больших временах, даже в случае резонансного совпадения частот [118, 127]:

$$\langle \hat{\sigma}_z \rangle_{стационар} = -\frac{1}{1 + \frac{\Omega^2 \gamma_{\parallel} \gamma_{\perp}}{\gamma_{\perp}^2 + (\omega_0 - \omega)^2}} < 0 \quad (108)$$

Таким образом, оптические уравнения Блоха предсказывают принципиальную невозможность получения стационарной инверсной населённости ДУС $\langle \hat{\sigma}_z \rangle_{стационар} > 0$ когерентной накачкой.

Известно, что более последовательным является применение уравнения Линдблада, но подавляющее число работ и монографий по квантовой оптике [49, 118, 128] основывается на феноменологическом подходе, то есть при исключении фотонного и фононного резервуаров используются собственные состояния изолированного ДУС с гамильтонианом $\hat{H}_{S0} = \hbar\omega_0 \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}$. Наличие же внешней монохроматической волны учитывается только добавлением дополнительного члена $\hbar\Omega (\hat{\sigma}^+ e^{-i\omega t} + \hat{\sigma} e^{i\omega t})$ в гамильтониан \hat{H}_{S0} , который описывает дипольное

взаимодействие ДУС с внешним полем в приближении вращающейся волны. В итоге получается гамильтониан системы [118, 127]

$$\hat{H}_s(t) = \hbar\omega_0\hat{\sigma}^+\hat{\sigma} + \hbar\Omega(\hat{\sigma}^+e^{-i\omega t} + \hat{\sigma}e^{i\omega t}) \quad (109)$$

и феноменологическое уравнение Линдблада

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\rho}_s(t)}{\partial t} = & -i[\hat{H}_s(t), \hat{\rho}_s(t)] + \gamma_{diss}(N(\omega_0) + 1) \left(\hat{\sigma} \hat{\rho}_s(t) \hat{\sigma}^+ - \frac{1}{2} \hat{\rho}_s(t) \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma} - \frac{1}{2} \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma} \hat{\rho}_s(t) \right) + \\ & \gamma_{diss} N(\omega_0) \left(\hat{\sigma}^+ \hat{\rho}_s(t) \hat{\sigma} - \frac{1}{2} \hat{\rho}_s(t) \hat{\sigma} \hat{\sigma}^+ - \frac{1}{2} \hat{\sigma} \hat{\sigma}^+ \hat{\rho}_s(t) \right) + \frac{\gamma_{deph}}{2} (\hat{\sigma}^+ \hat{\sigma} \hat{\rho}_s(t) \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma} - \hat{\rho}_s(t)) \end{aligned} \quad (110)$$

где γ_{diss} и γ_{deph} – скорости диссипации и дефазировки, соответственно, введенные во введении к настоящей диссертации. Уравнение Линдблада (110) также предсказывает, что с помощью классической монохроматической электромагнитной волны в ДУС нельзя создать стационарную инверсную населённость больше нуля [49].

Заметим, что ДУС – это удачная идеализированная модель атома. Согласно существующим представлениям для получения положительной инверсной населённости ДУС нужна некогерентная накачка. Однако создать положительную инверсию населённости рабочего уровня можно, например, в трехуровневой системе и когерентной накачкой с частотой, отличной от частоты рабочего перехода. При переходе от трехуровневой системы к ДУС гамильтониан ДУС не будет содержать члена взаимодействия с когерентным полем, а в уравнение Линдблада добавляется член [118]:

$$\hat{L}_{pump}(\hat{\rho}_s) = \gamma_{pump} \left(\hat{\sigma}^+ \hat{\rho}_s(t) \hat{\sigma} - \frac{1}{2} \hat{\rho}_s(t) \hat{\sigma} \hat{\sigma}^+ - \frac{1}{2} \hat{\sigma} \hat{\sigma}^+ \hat{\rho}_s(t) \right) \quad (111)$$

который описывает переход ДУС в возбуждённое состояние со скоростью γ_{pump} , именуемой скоростью некогерентной накачки ДУС. Аналогичный результат получается, если рассмотреть взаимодействие ДУС с резервуаром, имеющим отрицательную температуру. При достаточно большой скорости накачки, $\gamma_{pump} > \gamma_{diss}$, супероператор Линдблада $\hat{L}_{pump}(\hat{\rho}_s)$ (111) может привести к положительной инверсной населённости ДУС. Отметим, что при этом предполагается обязательное физическое отличие накачиваемой системы от ДУС [77, 129].

Рассмотрим уравнение Линдблада, полученное по алгоритму Девиса, изложенного в разделе 2 [130]. В отличие от феноменологического подхода (110), в корректном уравнении Линдблада автоматически появляется член в виде (111).

Так как в отличии от случаев, рассмотренных в разделах 3 и 4, гамильтониан системы (109) зависит от времени, то, чтобы найти корректное уравнение Линдблада на матрицу

плотности ДУС, сделаем унитарное преобразование $\hat{U}_{ex}(t) = e^{-i\omega\hat{\sigma}^+\hat{\sigma}t}$ гамильтониана системы (109) [130]:

$$\hat{H}'_S = \hat{U}_{ex}^+(t)\hat{H}_S(t)\hat{U}_{ex}(t) - i\hat{U}_{ex}^+(t)\partial\hat{U}_{ex}(t)/\partial t = \hbar(\omega_0 - \omega)\hat{\sigma}^+\hat{\sigma} + \hbar\Omega(\hat{\sigma}^+ + \hat{\sigma}) \quad (112)$$

$$\hat{H}'_R = \hat{U}_{ex}^+(t)\hat{H}_R\hat{U}_{ex}(t) = \sum_v \hbar v \hat{a}_{1,v}^+ \hat{a}_{1,v} + \sum_v \hbar v \hat{a}_{2,v}^+ \hat{a}_{2,v} \quad (113)$$

$$\hat{H}'_{SR}(t) = \hat{U}_{ex}^+(t)\hat{H}_{SR}\hat{U}_{ex}(t) = \hbar \sum_v w_{1v} (\hat{\sigma}^+ e^{i\omega t} + \hat{\sigma} e^{-i\omega t}) (\hat{a}_{1,v}^+ + \hat{a}_{1,v}) + \hbar \sum_v w_{2v} \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma} (\hat{a}_{2,v}^+ + \hat{a}_{2,v}) \quad (114)$$

После такого преобразования гамильтониан системы (109) перестаёт зависеть от времени, его собственные состояния и собственные частоты имеют вид

$$|\psi_+\rangle = \sqrt{1-\alpha^2}|e\rangle + \alpha|g\rangle, \quad \lambda_+ = (\omega_0 - \omega)/2 + \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2/4 + \Omega^2} \quad (115)$$

$$|\psi_-\rangle = -\alpha|e\rangle + \sqrt{1-\alpha^2}|g\rangle, \quad \lambda_- = (\omega_0 - \omega)/2 - \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2/4 + \Omega^2} \quad (116)$$

Параметр α зависит от частоты Раби Ω , частоты перехода ДУС ω_0 и частоты падающего поля ω следующим образом

$$\alpha = \frac{2\Omega}{\sqrt{4\Omega^2 + \left(\omega_0 - \omega + \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + 4\Omega^2}\right)^2}} \quad (117)$$

Отметим, что из (115)-(116) следует, что $\lambda_+ > \lambda_-$ всегда, когда ДУС находится под воздействием классической монохроматической электромагнитной волны. Ниже они будут использоваться для вывода супероператоров Линдблада.

Отметим, что гамильтониан взаимодействия системы с резервуаром $\hat{H}'_{SR}(t)$ начинает явно зависеть от времени. Однако это не создаёт дополнительных трудностей при использовании алгоритма Дэвиса.

Собственные состояния $|\psi_{\pm}\rangle$ гамильтониана \hat{H}'_S (112) являются квантовой суперпозицией основного $|g\rangle$ и возбуждённого $|e\rangle$ состояния невзаимодействующей ДУС. Кроме того, имеет место перестройка основного состояния гамильтониана \hat{H}'_S (112) в зависимости от частоты ω падающей электромагнитной волны. Как видно из (115)–(117), при частотах падающего поля меньших частоты перехода ДУС, $\omega < \omega_0$ ($\alpha < 0.5$), основной вклад в основное состояние $|\psi_-\rangle$ вносит состояние $|g\rangle$, тогда как в обратной ситуации, когда $\omega > \omega_0$ ($\alpha > 0.5$), главный вклад в основное состояние $|\psi_-\rangle$ вносит состояние $|e\rangle$.

Использование собственных состояний (115)–(116) приводит к уравнению Линдблада, которое будет содержать шесть супероператоров Линдблада, связанных со взаимодействием ДУС с *фотонным* резервуаром, вместо двух, получаемых при феноменологическом подходе (см. (110)), и три супероператора Линдблада, связанных со взаимодействием ДУС с *фононным* резервуаром, вместо одного, получаемого при феноменологическом подходе (см. (110)) [130].

Явное выражение для новых супероператоров Линдблада довольно громоздкое [130], мы не будем приводить его здесь целиком. Вместо этого отметим, что динамика релаксации ДУС, связанная с новыми супероператорами Линдблада, возникающими из-за взаимодействия с *фотонным* резервуаром, практически не отличается от динамики, предсказанной феноменологическим уравнением Линдблада (110).

Динамика релаксации ДУС, связанная с новыми супероператорами Линдблада, возникающими из-за взаимодействия с *фононным* резервуаром, в некоторых случаях существенно отличается от той, что предсказывается феноменологическим подходом (110). Связано это прежде всего с тем, что при наличии внешней классической монохроматической волны оператор ДУС $\hat{\sigma}_z$ взаимодействия с фононным резервуаром перестаёт коммутировать с гамильтонианом ДУС (109)

$$[\hat{H}_s, \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}] \neq 0 \quad (118)$$

Это означает, что фононный резервуар не сохраняет энергию ДУС и может способствовать как притоку энергии в ДУС, так и оттоку энергии из неё. Наличие процессов оттока и притока энергии в ДУС благодаря взаимодействию ДУС с фононным резервуаром является главным отличием феноменологического подхода от подхода на основе процедуры Дэвиса. Указанным процессам соответствуют супероператоры Линдблада

$$\begin{aligned} \hat{L}(\hat{\rho}'_s) = & \gamma_{deph} \frac{G(\Delta\lambda)}{G(0)} \left(\hat{S} \hat{\rho}'_s \hat{S}^+ - \frac{1}{2} \hat{S}^+ \hat{S} \hat{\rho}'_s - \frac{1}{2} \hat{\rho}'_s \hat{S}^+ \hat{S} \right) + \\ & + \gamma_{deph} \frac{G(-\Delta\lambda)}{G(0)} \left(\hat{S}^+ \hat{\rho}'_s \hat{S} - \frac{1}{2} \hat{S} \hat{S}^+ \hat{\rho}'_s - \frac{1}{2} \hat{\rho}'_s \hat{S} \hat{S}^+ \right) \end{aligned} \quad (119)$$

где оператор \hat{S} имеет вид

$$\hat{S} = |\psi_-\rangle \langle \psi_-| \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma} |\psi_+\rangle \langle \psi_+| \quad (120)$$

а штрих у матрицы плотности ДУС означает, что она преобразована согласно унитарному преобразованию $\hat{U}_{ex}(t) = e^{-i\omega\hat{\sigma}^+ \hat{\sigma} t}$, аналогично (112)–(114).

Супероператор Линдблада (119) содержит два слагаемых: одно отвечает оттоку энергии из ДУС, а второе притоку энергии в ДУС. Относительные скорости этих процессов определяются

температурными множителями $G(\pm\Delta\lambda)$. При температурах $kT \geq \hbar\Delta\lambda$ скорости оттока энергии из ДУС и притока энергии в ДУС, возникающей благодаря взаимодействию с фоновым резервуаром, практически сравниваются. Поэтому отсутствует существенное отличие между предсказаниями феноменологического уравнения Линдблада (110) и корректного уравнения Линдблада.

Существенные отличия в динамике, таким образом, могут наблюдаться при низких температурах $kT < \hbar\Delta\lambda$. Рассмотрим случай $kT \ll \hbar\Delta\lambda$, тогда от двух слагаемых в правой части (119) остаётся только первое, поскольку $\Delta\lambda = \lambda_+ - \lambda_- = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + 4\Omega^2} > 0$. Таким образом, лидбладан (119) принимает вид

$$\hat{L}(\hat{\rho}'_s) = \gamma_{deph} \frac{G(\Delta\lambda)}{G(0)} \left(\hat{S} \hat{\rho}'_s \hat{S}^+ - \frac{1}{2} \hat{S}^+ \hat{S} \hat{\rho}'_s - \frac{1}{2} \hat{\rho}'_s \hat{S}^+ \hat{S} \right) \quad (121)$$

Для наглядности рассмотрим случай слабой монохроматической электромагнитной волны, когда частота Раби существенно меньше, чем отстройка частоты внешнего поля от частоты перехода ДУС, $|\Omega| \ll |\omega_0 - \omega|$. В этом случае оператор \hat{S} супероператора Линдблада (121) существенно зависит от того какая из частот ω_0 или ω больше. Из (115)-(117) и (120), получаем в лидирующем порядке по $\Omega/|\omega_0 - \omega|$

$$\hat{S} \approx \begin{cases} -(\Omega/|\omega_0 - \omega|) \hat{\sigma}, & \omega < \omega_0 \\ (\Omega/|\omega_0 - \omega|) \hat{\sigma}^+, & \omega > \omega_0 \end{cases} \quad (122)$$

Такое поведение оператора \hat{S} согласуется с отмеченной ранее перестройкой собственных состояний гамильтониана \hat{H}'_s . Действительно, при $\omega > \omega_0$ основное состояние $|\psi_-\rangle \approx |e\rangle$, а $|\psi_+\rangle \approx |g\rangle$, таким образом из (120) следует $\hat{S} \propto |e\rangle\langle g| = \hat{\sigma}^+$, что согласуется с (122). Используя (121), получаем, что при малой слабой амплитуде внешнего поля, $|\Omega| \ll |\omega_0 - \omega|$, положительной расстройке, $\omega > \omega_0$, и низких температурах, $kT \ll \hbar\Delta\lambda$, супероператор Линдблада (121) принимает вид

$$\hat{L}(\hat{\rho}'_s) = \frac{\Omega\gamma_{DC}}{|\omega_0 - \omega|} \left(\hat{\sigma}^+ \hat{\rho}'_s \hat{\sigma} - \frac{1}{2} \hat{\sigma} \hat{\sigma}^+ \hat{\rho}'_s - \frac{1}{2} \hat{\rho}'_s \hat{\sigma} \hat{\sigma}^+ \right) \quad (123)$$

Полученный супероператор Линдблада (123) по виду соответствует супероператору Линдблада некогерентной накачки (111). Таким образом, при определённых параметрах системы фоновый резервуар, взаимодействующий с ДУС при наличии внешней классической монохроматической электромагнитной волны может приводить к некогерентной накачке ДУС.

Численное моделирование корректного уравнения Линдблада на матрицу плотности показывает, что некогерентная накачка, возникающая из-за фонованого резервуара при действии на ДУС классического монохроматического поля в некоторых случаях приводит к инверсной населённости ДУС больше нуля даже при наличии фотонного резервуара [129]. На рисунке 6 представлена зависимость среднего значения инверсной населённости $\langle \hat{\sigma}_z \rangle$ от частоты Раби. При высокой температуре $kT \gg \hbar\Delta\lambda$ нет существенного отличия между инверсной населённостью, полученной из корректного и феноменологического уравнений Линдблада (см. рисунок 6б). При достаточно низких температурах $kT \ll \hbar\Delta\lambda$ эти два подхода дают существенно разные результаты: корректное уравнение Линдблада предсказывает возможность получения инверсной населённости в ДУС.

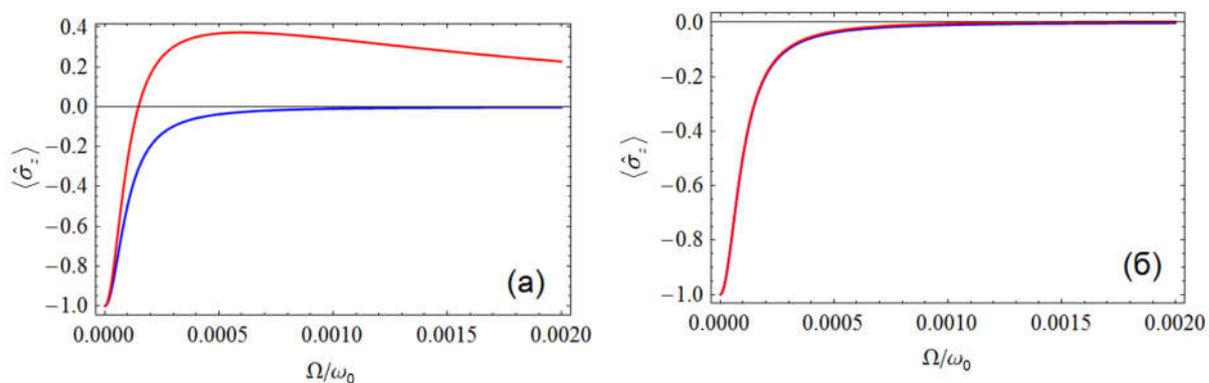


Рисунок 6. Зависимость инверсной населённости $\langle \hat{\sigma}_z \rangle$ от константы взаимодействия Ω между ДУС и лазерным излучением для $|\omega - \omega_0| = 10^{-3} \omega_0$, $\gamma_{diss} / \omega_0 = 10^{-6}$, $\gamma_{deph} / \omega_0 = 10^{-4}$, (а) $T = 10^{-3} \omega_0$, (б) $T = 10^{-1} \omega_0$. Красная линия – результат решения корректного уравнения Линдблада на матрицу плотности, синяя линия – результат решения феноменологического уравнения Линдблада.

Рассмотрим вопрос о потоках энергии и о выполнении второго начала термодинамики. Корректное уравнение Линдблада даёт монотонную зависимость потока энергии между системой и резервуаром от времени (см. рисунок 7а). Феноменологическое уравнение Линдблада может приводить к тому, что в некоторые моменты времени энергия передаётся от резервуаров к системе, а величина J становится положительной (см. рисунок 7а). Такое поведение системы вступает в противоречие со вторым началом термодинамики: величина $dS / dt - J / T$ становится отрицательной. При выбранных параметрах основной вклад в поток энергии вносит фонованый резервуар. Передаваемой энергии от внешней классической

монохроматической электромагнитной волны хватает и на то, чтобы отдать энергию резервуару (см. рисунок 7а) и на то, чтобы накачать ДУС (см. рисунок 6а). Таким образом, видно, что при использовании корректного уравнения Линдблада накачка системы полностью происходит за счёт работы, совершаемой внешней классической монохроматической электромагнитной волной, взаимодействующей с ДУС.

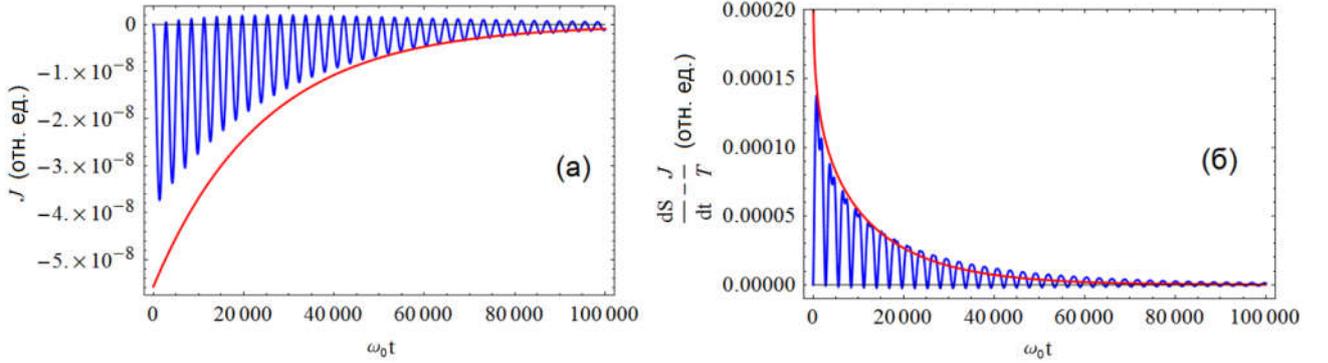


Рисунок 7. Зависимость потока энергии J между резервуаром и системой (а) и величины $dS/dt - J/T$ (б) от времени. В нулевой момент времени ДУС находится в основном состоянии, $\Omega/\omega_0 = 10^{-3}$, $|\omega - \omega_0| = 10^{-3}\omega_0$, $\gamma_{diss}/\omega_0 = 10^{-6}$, $\gamma_{deph}/\omega_0 = 10^{-4}$, $T = 10^{-3}\omega_0$. Красная линия – результат решения корректного уравнения Линдблада на матрицу плотности, синяя линия – результат решения феноменологического уравнения Линдблада.

В заключении отметим, что наиболее сильное отличие между феноменологическим и корректным уравнениями Линдблада возникает в пределе $\max(|\omega - \omega_0|, \Omega) \gg \gamma_a, \gamma_{DC}$ (см. рисунок 6а). В обратном предельном случае, когда $\max(|\omega - \omega_0|, \Omega) \ll \gamma_a, \gamma_{DC}$, различие несущественно (см. рисунок 6б) и можно пользоваться феноменологическим уравнением Линдблада на матрицу плотности, как это и принято в литературе [49, 118, 128].

3.3. Свойства интегралов движения открытых квантовых систем

Рассмотрим конечномерную систему S с невырожденным спектром, описываемую гамильтонианом \hat{H}_S . Система S взаимодействует с резервуаром R , имеющим гамильтониан \hat{H}_R . Гамильтониан взаимодействия системы и резервуара имеет вид $\hat{H}_{SR} = \hbar\lambda\hat{S}\hat{R}$, рассмотренный выше. Динамика системы и резервуара описывается уравнением фон Неймана для матрицы плотности $\hat{\rho}$:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{\rho}(t), \hat{H}_S + \hat{H}_R + \hat{H}_{SR} \right] \quad (124)$$

Можно исключить степени свободы резервуара и свести уравнение (124) к управляющему уравнению ЛГКС (75), который описывает динамику матрицы плотности системы $\hat{\rho}_S(t) = \text{Tr}_R \hat{\rho}(t)$ [49, 52, 98, 114]. Оператор $\hat{L}_H[\hat{\rho}_S(t)]$ из уравнения (75) может быть представлен в следующей форме:

$$\begin{aligned} \hat{L}_H[\hat{\rho}_S(t)] &= \\ &= -i \left[\hat{H}_S, \hat{\rho}_S(t) \right] + \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2} G(\omega_{k_1} - \omega_{k_2}) \left(\left[\hat{S}_{k_1 k_2}, \hat{\rho}_S(t) \hat{S}_{k_1 k_2}^\dagger \right] + \left[\hat{S}_{k_1 k_2} \hat{\rho}_S(t), \hat{S}_{k_1 k_2}^\dagger \right] \right) \end{aligned} \quad (125)$$

В формуле (125) операторы $\hat{S}_{k_1 k_2} = S_{k_1 k_2} |k_1\rangle\langle k_2|$ связаны с оператором \hat{S} согласно

$$\hat{S} = \sum_{k_1, k_2} S_{k_1 k_2} |k_1\rangle\langle k_2| \quad (126)$$

где $|k_i\rangle$ ($i = 1, \dots, N$) – невырожденные собственные состояния системы гамильтониана \hat{H}_S , ω_{k_i} – собственные частоты, соответствующие этим состояниям. Функция $G(\omega)$ определяется как

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega\tau) \text{Tr}_R \left(\hat{R}(t) \hat{R}(t+\tau) \hat{\rho}_R \right) d\tau \quad (127)$$

и является преобразованием Фурье корреляционной функции резервуара

$$\hat{R}(t) = \exp(i\hat{H}_R t/\hbar) \hat{R} \exp(-i\hat{H}_R t/\hbar) \quad (128)$$

Если резервуар имеет температуру T , то его состояние описывается матрицей плотности

$$\hat{\rho}_R = \exp(-\hat{H}_R/kT) / \text{Tr}_R \exp(-\hat{H}_R/kT), \quad (129)$$

поэтому условие Кубо-Мартини-Швингера

$$G(\omega) = \exp(\hbar\omega/kT) G(-\omega) \quad (130)$$

удовлетворяется.

Теперь мы покажем, что интеграл движения \hat{I} коммутирует как с гамильтонианом \hat{H}_S так и с оператором взаимодействия системы и резервуара \hat{S} . По определению, интеграл движения \hat{I} – это такой оператор, который остаётся неизменным под действием супероператора (125), то есть должно выполняться $\hat{L}_H[\hat{I}] = 0$, где

$$\hat{L}_H[\hat{I}] = -i \left[\hat{I}, \hat{H}_S \right] + \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2} G(\omega_{k_1} - \omega_{k_2}) \left(2\hat{S}_{k_1 k_2}^\dagger \hat{I} \hat{S}_{k_1 k_2} - \hat{I} \hat{S}_{k_1 k_2}^\dagger \hat{S}_{k_1 k_2} - \hat{S}_{k_1 k_2}^\dagger \hat{S}_{k_1 k_2} \hat{I} \right) \quad (131)$$

Это означает, что производная интеграла движения $d\langle\hat{I}\rangle/dt$ должна быть равна нулю.

Динамика среднего значения оператора \hat{I} определяется уравнением

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\hat{I}\rangle &= \text{Tr}_S\left(\frac{d}{dt}\hat{\rho}_S\hat{I}\right) = \sum_{k_1, k_2} \text{Tr}_S\left(iI_{k_1 k_2}(\omega_{k_1} - \omega_{k_2})|k_1\rangle\langle k_2|\hat{\rho}_S\right) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2} \gamma_{k_1 k_2} |S_{k_1 k_2}|^2 \text{Tr}_S\left(\left(2I_{k_1 k_2}|k_2\rangle\langle k_2| - \sum_k I_{k_2 k}|k_2\rangle\langle k| - \sum_k I_{k k_2}|k\rangle\langle k_2|\right)\hat{\rho}_S\right) \end{aligned} \quad (132)$$

где $\gamma_{k_1 k_2} = \lambda^2 G(\omega_{k_1} - \omega_{k_2}) \geq 0$ и эволюция матрицы плотности системы $\hat{\rho}_S$ во времени определяется уравнением (75). Поскольку оператор \hat{I} является интегралом движения, то равенство $d\langle\hat{I}\rangle/dt = 0$ выполняется в любой момент времени, включая начальный момент. В начальный момент матрица плотности системы $\hat{\rho}_S$ может быть выбрана произвольно. В частности, в начальный момент матрица плотности системы может иметь вид $\hat{\rho}_S = |k_\alpha\rangle\langle k_\alpha|$. Для такой матрицы плотности равенство правой части уравнения (132) нулю сводится к

$$\sum_{k_1} \gamma_{k_1 k_\alpha} |S_{k_1 k_\alpha}|^2 (I_{k_1 k_1} - I_{k_\alpha k_\alpha}) = 0, \quad \alpha = 1, \dots, N \quad (133)$$

Уравнения (133) выполняются для произвольного k_α . Таким образом, выражение (133) задаёт систему из N уравнений.

Теперь докажем, что каждый член суммы в каждом уравнении системы (133) равен нулю. Поскольку число собственных состояний системы N конечно, величины $I_{k_\alpha k_\alpha}$ можно упорядочить следующим образом $I_{k_{\alpha 1} k_{\alpha 1}} \leq I_{k_{\alpha 2} k_{\alpha 2}} \leq \dots \leq I_{k_{\alpha N} k_{\alpha N}}$. Сначала рассмотрим уравнение системы (133) для $\alpha = \alpha_1$. Число $I_{k_{\alpha 1} k_{\alpha 1}}$ есть наименьшее число из всего набора $I_{k_\alpha k_\alpha}$. Поскольку $\gamma_{k_1 k_\alpha} \geq 0$, все слагаемые в формуле (133) неотрицательны, и это уравнение справедливо, только если каждый член равен нулю

$$|S_{k_1 k_{\alpha 1}}|^2 (I_{k_1 k_1} - I_{k_{\alpha 1} k_{\alpha 1}}) = 0 \quad (134)$$

для всех k_1 . В результате все члены с $\alpha = \alpha_1$ выпадают из системы (133). Затем повторим процедуру для $I_{k_{\alpha 2} k_{\alpha 2}}$. Это исключает члены с $k_1 = k_{\alpha 2}$. После N итераций получаем, что для

всех диагональных членов $|S_{k_\beta k_\alpha}|^2 (I_{k_\beta k_\beta} - I_{k_\alpha k_\alpha}) = 0$.

Теперь покажем, что все недиагональные $I_{k_\beta k_\alpha}$ равны нулю. Если в начальный момент времени выбрать матрицу плотности системы равной $\hat{\rho}_S = (a|k_\alpha\rangle + b|k_\beta\rangle)(a^*\langle k_\alpha| + b^*\langle k_\beta|)$, то из уравнений (132) и (133) получаем

$$\begin{aligned} & ab^* I_{k_\beta k_\alpha} \left(i(\omega_{k_\alpha} - \omega_{k_\beta}) - \sum_{k_1} \gamma_{k_1 k_\beta} |S_{k_1 k_\beta}|^2 - \sum_{k_1} \gamma_{k_1 k_\alpha} |S_{k_1 k_\alpha}|^2 \right) + \\ & + a^* b I_{k_\alpha k_\beta} \left(i(\omega_{k_\beta} - \omega_{k_\alpha}) - \sum_{k_1} \gamma_{k_1 k_\beta} |S_{k_1 k_\beta}|^2 - \sum_{k_1} \gamma_{k_1 k_\alpha} |S_{k_1 k_\alpha}|^2 \right) = 0 \end{aligned} \quad (135)$$

Поскольку как коэффициенты a и b так и собственные состояния $|k_\alpha\rangle$ и $|k_\beta\rangle$ произвольны, то из уравнения (135) следует

$$I_{k_\beta k_\alpha} \left(i(\omega_{k_\alpha} - \omega_{k_\beta}) - \sum_{k_1} \gamma_{k_1 k_\beta} |S_{k_1 k_\beta}|^2 - \sum_{k_1} \gamma_{k_1 k_\alpha} |S_{k_1 k_\alpha}|^2 \right) = 0 \quad (136)$$

для любого недиагонального элемента $I_{k_\beta k_\alpha}$ оператора \hat{I} . Отметим, что каждое слагаемое $\gamma_{k_1 k_\beta} |S_{k_1 k_\beta}|^2$ в формуле (136) действительно. Поскольку рассматриваемый гамильтониан \hat{H}_S имеет невырожденный спектр, то $i(\omega_{k_\alpha} - \omega_{k_\beta}) \neq 0$. Следовательно, в формуле (136) выражение в скобках имеет ненулевую мнимую часть. Значит, уравнение (136) выполняется только в том случае, если $I_{k_\beta k_\alpha} = 0$. Отсюда следует, что оператор \hat{I} диагонален в базисе собственных векторов гамильтониана \hat{H}_S , $\hat{I} = \sum_k I_{kk} |k\rangle\langle k|$. Таким образом, \hat{I} и \hat{H}_S коммутируют.

Используя диагональное представление оператора \hat{I} , $\hat{I} = \sum_k I_{kk} |k\rangle\langle k|$, коммутатор \hat{I} и \hat{S} можно выразить как

$$\begin{aligned} [\hat{I}, \hat{S}] &= \sum_k I_{kk} |k\rangle\langle k| \sum_{k_1, k_2} S_{k_1 k_2} |k_1\rangle\langle k_2| - \sum_{k_1, k_2} S_{k_1 k_2} |k_1\rangle\langle k_2| \sum_k I_{kk} |k\rangle\langle k| = \\ &= \sum_{k_1, k_2} S_{k_1 k_2} (I_{k_1 k_1} - I_{k_2 k_2}) |k_1\rangle\langle k_2| \end{aligned} \quad (137)$$

Сравнение выражения (134) с выражением (137) позволяет сделать вывод о том, что операторы \hat{I} и \hat{S} коммутируют, $[\hat{I}, \hat{S}] = 0$. Таким образом, интеграл движения \hat{I} коммутирует как с гамильтонианом системы \hat{H}_S , так и с оператором взаимодействия системы и резервуара \hat{S} .

Аналогично можно получить и обратное утверждение: любой оператор, коммутирующий с гамильтонианом системы \hat{H}_S и оператором взаимодействия системы и резервуара \hat{S} , является интегралом движения.

Можно показать, что уравнения (75) и (125) обеспечивают выполнение первого и второго начал термодинамики [49, 52, 98, 114]. Обычно предполагается, что если система имеет интеграл движения, то нулевое начало термодинамики нарушается. Это означает, что существует несколько стационарных состояний системы. Ниже будет показано, как построить эти стационарные состояния.

3.4. Свойства подпространств, порожденных интегралами движения

Поскольку в базисе собственных векторов системы $|k_S\rangle$ матрица \hat{S} , определённая по формуле (126), может быть представлена в блочно-диагональной форме, то все пространство состояний системы является прямой суммой подпространств, соответствующих блокам матрицы \hat{S} . Если начальное состояние системы принадлежит одному из таких подпространств, то система не покидает это подпространство во время эволюции. Действительно, используя уравнения (75) и (125) для диагональных и недиагональных элементов матрицы плотности системы, получаем

$$\dot{\rho}_S^{(k_1 k_1)} = \sum_{k_2=1}^N \gamma_{k_2 k_1} |S_{k_2 k_1}|^2 \rho_S^{(k_2 k_2)} - \rho_S^{(k_1 k_1)} \sum_{k_2=1}^N \gamma_{k_1 k_2} |S_{k_1 k_2}|^2 \quad (138)$$

$$\dot{\rho}_S^{(k_1 k_2)} = -i(\omega_{k_1} - \omega_{k_2}) \rho_S^{(k_1 k_2)} - \sum_{k=1}^N \left(\gamma_{k k_1} |S_{k k_1}|^2 + \gamma_{k k_2} |S_{k k_2}|^2 \right) \rho_S^{(k_1 k_2)} \quad (139)$$

Из уравнения (139) видно, что любой недиагональный элемент $\rho_S^{(k_1 k_2)}$ экспоненциально убывает и не взаимодействует с другими элементами. А уравнение (138) показывает, что диагональные элементы $\rho_S^{(k_1 k_1)}$ взаимодействуют только с другими диагональными элементами $\rho_S^{(k_2 k_2)}$, для которых $S_{k_2 k_1} \neq 0$. Это означает, что в системе происходят только переходы внутри указанных подпространств, эти переходы определяют изменение элементов матрицы плотности системы, относящиеся к данным подпространствам. Таким образом, именно оператор взаимодействия системы с резервуаром \hat{S} определяет подпространства, в которых эволюционирует система.

В 1937 г. Крылов [131] разработал специальный алгоритм для построения подпространств, порожденных оператором \hat{S} . Однако прямое применение этого алгоритма не подходит для

исследуемого в данном разделе диссертации вопроса, поскольку этот алгоритм включает в себя переход к новым базисным векторам. Однако, уравнение ЛГКС подразумевает использование базисных векторов системы $|k_s\rangle$, определяемых гамильтонианом \hat{H}_S , поэтому для нахождения явной записи оператора \hat{S} в блочно-диагональном виде может быть использована только операция перестановки базисных векторов системы $|k_s\rangle$. Ниже изложена модификация процедуры Крылова, которая не меняет начальный базис, в качестве которого выбран набор собственных состояний системы $|k_s\rangle$. Эта модификация переставляет базисные векторы $|k_s\rangle$, приводя матрицу оператора \hat{S} к блочно-диагональному виду.

Чтобы построить первое инвариантное подпространство, необходимо найти множество базисных векторов $B_1 = \{|k_i\rangle\}_1$, образующих первый блок матрицы \hat{S} . Множество B_1 должно быть построено так, что если некоторый базисный вектор $|k_i\rangle$ принадлежит B_1 , то $S_{k_i k_j} = 0$ для любого $|k_j\rangle \notin B_1$. Число векторов в B_1 обозначим как $N_1 \leq N$, где N – размерность всего пространства. Нам нужно перенумеровать базисный вектор так, чтобы разместить векторы B_1 в начале базиса. Это создает первый блок в верхнем левом углу матрицы $S_{k_j k_i}$. Затем мы должны повторить эту процедуру для оставшихся базисных векторов, чтобы создать следующий блок, и продолжаем делать это, пока вся матрица не станет блочно-диагональной.

Чтобы реализовать эту рекурсивную процедуру, мы начнем с некоторого собственного вектора $|k_1\rangle$ гамильтониана \hat{H}_S и построим вектор $\hat{S}|k_1\rangle$. Если \hat{H}_S и \hat{S} не коммутируют, то вектор $\hat{S}|k_1\rangle$ может не быть собственным вектором \hat{H}_S . В этом случае $\hat{S}|k_1\rangle$ может быть представлен как $\hat{S}|k_1\rangle = \sum_{i=1}^{n_1 < N} S_{k_i k_1} |k_i\rangle$ с $S_{k_i k_1} \neq 0$. Эта сумма является линейной комбинацией n_1 базисных векторов, соответствующие ненулевым элементам в k_1 -м столбце матрицы $S_{k_j k_i}$. Эти $n_1 \leq N$ векторов образуют множество B_1 . Для следующего шага мы разлагаем каждый вектор $|k_i\rangle$ множества B_1 как $\hat{S}|k_i\rangle = \sum_{j=1}^N S_{k_j k_i} |k_j\rangle$. Если в разложениях возникают векторы $|k_j\rangle$, не принадлежащие B_1 , то мы должны добавить их в B_1 . Процедура повторяется до тех пор, пока на каком-то шаге не перестанут появляться новые векторы в разложениях. Этот шаг завершает построение множества B_1 , содержащего N_1 векторов. Затем мы должны переставить базисные векторы таким образом, чтобы все векторы в B_1 занимали первые N_1 позиции в базисе. В результате в верхнем левом углу матрицы $S_{k_j k_i}$ мы формируем блок.

Если $N_1 = N$, то размерность этого блока равна размерности всего пространства. Если $N_1 < N$, то вышеописанную процедуру следует повторить с вектором $|k_{N_1+1}\rangle$ в переставленном базисе. Получаем следующий блок и так далее. Эта конструкция гарантирует, что в переставленном базисе матрица оператора \hat{S} имеет блочно-диагональную форму. По построению это разложение пространства состояний системы делит всё пространство на инвариантные подпространства.

Теперь покажем, что построенные подпространства определяют все возможные интегралы движения открытой квантовой системы. Сначала покажем, что для любого подпространства B_{l_0} оператор

$$\hat{I} = I^{(l_0)} \sum_{k_i^{(l_0)}} |k_i^{(l_0)}\rangle \langle k_i^{(l_0)}| = I^{(l_0)} \hat{P}_{l_0} \quad (140)$$

где $I^{(l_0)}$ – некоторое с-число, является интегралом движения. Для этого нам нужно доказать, что оператор \hat{I} коммутирует как с гамильтонианом системы \hat{H}_S , так и с оператором взаимодействия системы с резервуаром \hat{S} . Отметим, что \hat{P}_{l_0} является оператором проекции на l_0 -ое подпространство, то есть является унитарным оператором в подпространстве B_{l_0} и равен нулю в других подпространствах. Поскольку \hat{I} диагонально в базисе собственных векторов \hat{H}_S , то $[\hat{I}, \hat{H}_S] = 0$.

Далее, в переставленном базисе оператор \hat{S} является блочно-диагональной, поэтому $\hat{S} = \sum_l \sum_{k_{i_1}^{(l)}, k_{i_2}^{(l)} \in B_l} S_{i_1, i_2} |k_{i_1}^{(l)}\rangle \langle k_{i_2}^{(l)}|$. Далее

$$[\hat{I}, \hat{S}] = I^{(l_0)} \left[\hat{1}_{l_0}, \sum_{k_{i_1}^{(l_0)}, k_{i_2}^{(l_0)} \in B_{l_0}} S_{i_1, i_2} |k_{i_1}^{(l_0)}\rangle \langle k_{i_2}^{(l_0)}| \right] = 0 \quad (141)$$

Таким образом, $\hat{I} = I^{(l_0)} \hat{P}_{l_0}$ является интегралом движения. Как следствие, любой оператор, который может быть разложен согласно

$$\hat{I} = \sum_l I^{(l)} \hat{P}_l \quad (142)$$

является интегралом движения, где $I^{(l)}$ – произвольные числа.

Теперь мы покажем, что открытая квантовая система не обладает другими интегралами движения, кроме тех, которые могут быть записаны в виде (142). Предположим противное: существует некоторый интеграл движения \hat{I}^* , который не может быть представлен в виде (142).

Поскольку \hat{I}^* является интегралом движения, то он коммутирует как с \hat{H}_S , так и с \hat{S} . Поскольку оператор \hat{I}^* коммутирует с \hat{H}_S , он диагонален в базисе $|k\rangle$, состоящем из собственных векторов гамильтониана \hat{H}_S . Далее, из коммутативности операторов \hat{I}^* и \hat{S} , следует, что матричные элементы этих операторов должны удовлетворять уравнению (134). Согласно предположению, сделанному выше, оператор \hat{I}^* нельзя представить в виде (142). Следовательно, в некотором подпространстве должны существовать векторы, имеющие различные собственные значения, такие что $I^{*(k_j)} \neq I^{*(k_i)}$. В этом случае из уравнения (134) следует, что если $I^{*(k_j)} \neq I^{*(k_i)}$, то $S_{k_i k_j} = 0$. Это означает, что можно объединить векторы с одинаковыми собственными значениями в новые подпространства, чтобы оператор \hat{S} принял блочно-диагональную форму внутри исходного блока. Это противоречит тому факту, что построенные выше инвариантные подпространства не могут быть разделены на инвариантные подпространства меньших размерностей. Следовательно, не существует интегралов движения, кроме тех, которые могут быть представлены в виде (142). Более того, это означает, что в процессе эволюции системы средние значения интегралов движения не меняются. Таким образом, это разделение инвариантных подпространств соответствует базисному набору интегралов движения. По построению, в процессе эволюции, начиная с любой точки инвариантного подпространства, система посещает все точки этого подпространства.

3.5. Связь стационарных решений уравнения Линдблада-Горини-Косаковского-Судоршана с интегралами движения

Теперь мы можем найти стационарное решение главного уравнения. Для уравнений (75) и (125), при выполнении условия Кубо-Мартини-Швингера (127), стационарным решением является распределение Гиббса:

$$\hat{\rho}_S^{\text{th}} = \exp(-\hat{H}_S/kT) / \text{Tr} \exp(-\hat{H}_S/kT) \quad (143)$$

Это может быть проверено прямой подстановкой выражения (143) в уравнение (75). Однако это стационарное решение может быть не единственным. Если существуют инвариантные подпространства, то распределение Гиббса по состояниям данного инвариантного подпространства также является стационарным решением. Следовательно, любое состояние вида

$$\hat{\rho}_S^{\text{st}} = \sum_j \lambda_j \frac{\exp(-\hat{P}_j \hat{H}_S \hat{P}_j / kT)}{\text{Tr} \exp(-\hat{P}_j \hat{H}_S \hat{P}_j / kT)}, \quad \sum_j \lambda_j = 1, \quad 0 \leq \lambda_j \leq 1, \quad (144)$$

является стационарным. Это следует из того, что уравнение ЛГКС (75) сохраняет след, $\left\{ \left| k_i^{(j)} \right\rangle \right\}_{i=\sum_{j=1}^{j-1} N_j + 1, \sum_{j=1}^{j-1} N_j + N_j}$ являются инвариантными подпространствами, а величина $\text{Tr}_j \hat{\rho}_S(t)$ не изменяется во времени. Следовательно, $\lambda_{N_j} = \text{Tr}_{N_j} \hat{\rho}_S^{\text{st}} = \text{Tr}_{N_j} \hat{\rho}_S(0)$. Таким образом, в каждом инвариантном подпространстве система эволюционирует к распределению Гиббса. В каждом инвариантном подпространстве нет нетривиальных интегралов движения. Как показано в работах [114, 119], отсутствие нетривиальных интегралов движения это необходимое и достаточное условие для единственности стационарного решения. Таким образом, уравнение (144) определяет все возможные стационарные решения открытой квантовой системы.

В частном случае, когда оператор \hat{S} коммутирует с гамильтонианом \hat{H}_S , все недиагональные элементы \hat{S} в базисе собственных векторов \hat{H}_S равны нулю, и каждое подмножество B_j включает только одно собственное состояние ($N_j = 1$ для каждого j). Тогда любой оператор, диагональный в базисе собственных состояний гамильтониана \hat{H}_S , является интегралом движения. В частности, сам гамильтониан \hat{H}_S является интегралом движения. Следовательно, энергия системы не меняется во времени. Система не стремится к распределению Гиббса, а стационарное распределение зависит от начального состояния. Примером такой ситуации является дефазирующий резервуар (см. [113]).

3.6. Пример: двухуровневые системы

Чтобы проиллюстрировать результаты, полученные выше, мы применим разработанную процедуру нахождения интегралов движения к системе двух взаимодействующих двухуровневых систем (ДУС), которые релаксируют благодаря взаимодействию с дефазирующим резервуаром. Начнем с рассмотрения невзаимодействующих ДУС.

3.6.1. Невзаимодействующие ДУС

Положим частоты переходов ДУС равны ω_i , при этом будем обозначать возбужденное и основное состояния как $|e_i\rangle$ и $|g_i\rangle$, а операторы перехода между возбужденным и основным состояниями каждого ДУС как $\hat{\sigma}_i$, $i = 1, 2$. Гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H}_S = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = \hbar\omega_1\hat{\sigma}_1^\dagger\hat{\sigma}_1 + \hbar\omega_2\hat{\sigma}_2^\dagger\hat{\sigma}_2 \quad (145)$$

с собственными состояниями $|e_1, e_2\rangle$, $|e_1, g_2\rangle$, $|g_1, e_2\rangle$, $|g_1, g_2\rangle$ и соответствующими собственными частотам $\omega_1 + \omega_2$, ω_1 , ω_2 , 0 .

Предположим, что ДУС взаимодействуют с резервуаром, описываемым гамильтонианом:

$$\hat{H}_R = \hbar\sum_k \omega_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \quad (146)$$

где ω_k – частота k -й моды резервуара, а гамильтониан взаимодействия имеет вид

$$\hat{H}_{SR} = \hbar\sum_k \gamma_1^k \hat{\sigma}_1^z (\hat{a}_k^\dagger + \hat{a}_k) + \hbar\sum_k \gamma_2^k \hat{\sigma}_2^z (\hat{a}_k^\dagger + \hat{a}_k) \quad (147)$$

где γ_1^k и γ_2^k – константы взаимодействия между первым и вторым ДУС и k -й модой резервуара, соответственно, и $\hat{\sigma}_i^z = [\hat{\sigma}_i^\dagger, \hat{\sigma}_i]$ – оператор инверсной населенности i -й ДУС. Для простоты предположим, что $\gamma_2^k = a\gamma_1^k$, где постоянная a не зависит от i . Поэтому взаимодействие (147) можно представить в виде

$$\hat{H}_{SR} = \hbar\sum_k \gamma_1^k (\hat{\sigma}_1^z + a\hat{\sigma}_2^z) (\hat{a}_k^\dagger + \hat{a}_k) = \hbar\lambda \hat{S} \hat{R} \quad (148)$$

где $\lambda = \max\{\gamma_1^k\}$, $\hat{R} = \sum_k \frac{\gamma_1^k}{\max(\gamma_1^k)} (\hat{a}_k^\dagger + \hat{a}_k)$ и $\hat{S} = \hat{\sigma}_1^z + a\hat{\sigma}_2^z$. Такое взаимодействие с резервуаром приводит к сбивке фазы системы, то есть затуханию недиагональных элементов матрицы плотности в базисе собственных состояний. Действительно, оператор $\hat{S} = \hat{\sigma}_1^z + a\hat{\sigma}_2^z$ коммутирует с гамильтонианом системы \hat{H}_S , и энергия системы сохраняется; таким образом, взаимодействие ДУС с резервуаром приводит только к дефазировке. Согласно теории, изложенной в предыдущем разделе, в этом случае каждое инвариантное подпространство состоит только из одного собственного состояния системы.

Покажем это явно, следуя процедуре, разработанной выше. Действие оператора \hat{S} на собственные состояния \hat{H}_S приводит к

$$\hat{S}|e_1, e_2\rangle = (1+a)|e_1, e_2\rangle, \quad \hat{S}|g_1, g_2\rangle = -(1+a)|g_1, g_2\rangle, \quad (149)$$

$$\hat{S}|g_1, e_2\rangle = (-1+a)|g_1, e_2\rangle, \quad \hat{S}|e_1, g_2\rangle = -(1-a)|e_1, g_2\rangle, \quad (150)$$

При действии на каждый собственный вектор новые собственные вектора не появляются. Таким образом, каждый собственный вектор образует инвариантное подпространство с размерностью, равной единице.

Соответствующие интегралы движения являются проекторами на каждое инвариантное подпространство, а именно: $\hat{P}_1 = |e_1, e_2\rangle\langle e_1, e_2|$, $\hat{P}_2 = |g_1, g_2\rangle\langle g_1, g_2|$, $\hat{P}_3 = |e_1, g_2\rangle\langle e_1, g_2|$ и $\hat{P}_4 = |g_1, e_2\rangle\langle g_1, e_2|$. Эти интегралы движения являются базисными интегралами движения, то есть любая их линейная комбинация также является интегралом движения, а любой интеграл движения может быть разложен в линейную комбинацию базисных интегралов движения. Если один из базисных интегралов движения заменить единичным оператором $\sum_i \hat{P}_i = \hat{1}$, который тоже является интегралом движения, то из четырех интегралов движения останутся только три линейно независимых.

В этом простом примере мы можем построить линейные комбинации, которые имеют ясный физический смысл. Первый оператор

$$\begin{aligned} & 2\hat{P}_1 + 0\hat{P}_2 + 1\hat{P}_3 + 1\hat{P}_4 = \\ & = 2|e_1, e_2\rangle\langle e_1, e_2| + 0|g_1, g_2\rangle\langle g_1, g_2| + 1|e_1, g_2\rangle\langle e_1, g_2| + 1|g_1, e_2\rangle\langle g_1, e_2| = \\ & = (|e_1, e_2\rangle\langle e_1, e_2| + |e_1, g_2\rangle\langle e_1, g_2|) + (|e_1, e_2\rangle\langle e_1, e_2| + |g_1, e_2\rangle\langle g_1, e_2|) = \\ & = \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 + \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2 \end{aligned} \quad (151)$$

описывает количество возбуждений в системе. Действительно, \hat{P}_1 соответствует состоянию, в котором оба ДУС находятся в возбужденном состоянии, \hat{P}_2 соответствует состоянию, в котором оба ДУС находятся в основном состоянии, и в возбуждении отсутствуют система \hat{P}_3 и \hat{P}_4 соответствуют состояниям, в которых возбужден только один из двух ДУС. Таким образом, оператор $2\hat{P}_1 + 0\hat{P}_2 + 1\hat{P}_3 + 1\hat{P}_4 = \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 + \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2$ имеет собственное значение, которое равно числу возбуждений в системе.

Вторая линейная комбинация

$$\begin{aligned} & 2\hat{P}_1 - 2\hat{P}_2 + 0\hat{P}_3 + 0\hat{P}_4 = \\ & = 2|e_1, e_2\rangle\langle e_1, e_2| - 2|g_1, g_2\rangle\langle g_1, g_2| = \\ & = (|e_1, e_2\rangle\langle e_1, e_2| + |e_1, g_2\rangle\langle e_1, g_2|) - (|g_1, e_2\rangle\langle g_1, e_2| + |g_1, g_2\rangle\langle g_1, g_2|) + \\ & + (|e_1, e_2\rangle\langle e_1, e_2| + |g_1, e_2\rangle\langle g_1, e_2|) - (|e_1, g_2\rangle\langle e_1, g_2| + |g_1, g_2\rangle\langle g_1, g_2|) = \\ & = \hat{\sigma}_1^z + \hat{\sigma}_2^z \end{aligned} \quad (152)$$

описывает полную инверсию совокупной системы. Действительно, состояние $|e_1, e_2\rangle$ соответствует двум возбужденным ДУС с инверсией населенности 2, состояние $|g_1, g_2\rangle$ соответствует двум ДУС в основном состоянии с инверсией населённости -2 , а состояния $|e_1, g_2\rangle$ и $|g_1, e_2\rangle$ соответствуют инверсии населенности равной нулю.

Третья линейная комбинация базисных интегралов движения – это полная энергия системы:

$$\begin{aligned} & \hbar(\omega_1 + \omega_2)\hat{P}_1 + \hbar\omega_1\hat{P}_2 + \hbar\omega_2\hat{P}_3 + \hbar 0\hat{P}_4 = \\ & = (\omega_1 + \omega_2)|e_1, e_2\rangle\langle e_1, e_2| + \omega_1|g_1, g_2\rangle\langle g_1, g_2| + \omega_2|e_1, g_2\rangle\langle e_1, g_2| + 0|g_1, e_2\rangle\langle g_1, e_2| = \\ & = \hbar\omega_1\hat{\sigma}_1^\dagger\hat{\sigma}_1 + \hbar\omega_2\hat{\sigma}_2^\dagger\hat{\sigma}_2 = \hat{H}_S \end{aligned} \quad (153)$$

Обратим внимание, что полная энергия системы, а также энергии каждого ДУС сохраняются. По этой причине резервуар с гамильтонианом (146) и взаимодействием (148) можно назвать дефазировкой.

Эти три интеграла движения: полное число возбуждений, общая инверсия населенность и полная энергия системы полностью характеризуют стационарное состояние системы.

3.6.2. Взаимодействующие ДУС

Теперь предположим, что существует диполь-дипольное взаимодействие между ДУС, так что взаимодействие между ними описывается гамильтонианом $\hat{V} = (\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2 - 3(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \mathbf{n})(\hat{\mathbf{d}}_2 \cdot \mathbf{n}))/r^3$, где r – расстояние между ДУС, а \mathbf{n} – нормальный единичный вектор, направленный от одного ДУС к другому. Используя, выражение для дипольного момента ДУС, $\hat{\mathbf{d}}_i = \mathbf{d}_i^{eg}(\hat{\sigma}_i + \hat{\sigma}_i^\dagger)$, (\mathbf{d}_i^{eg} – матричный элемент дипольного перехода), гамильтониан взаимодействия в приближении вращающейся волны можно переписать как $\hat{V} = \hbar\Omega_R(\hat{\sigma}_1^\dagger\hat{\sigma}_2 + \hat{\sigma}_2^\dagger\hat{\sigma}_1)$, где выражение $\Omega_R = (\hat{\mathbf{d}}_1^{eg} \cdot \hat{\mathbf{d}}_2^{eg} - 3(\hat{\mathbf{d}}_1^{eg} \cdot \mathbf{n})(\hat{\mathbf{d}}_2^{eg} \cdot \mathbf{n}))/\hbar r^3$ является константой Раби взаимодействующих ДУС.

Гамильтониан системы, таким образом, имеет вид

$$\hat{H}_S = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V} = \hbar\omega_1\hat{\sigma}_1^\dagger\hat{\sigma}_1 + \hbar\omega_2\hat{\sigma}_2^\dagger\hat{\sigma}_2 + \hbar\Omega_R(\hat{\sigma}_1^\dagger\hat{\sigma}_2 + \hat{\sigma}_2^\dagger\hat{\sigma}_1) \quad (154)$$

Собственные состояния гамильтониана \hat{H}_S есть

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= |e_1, e_2\rangle, & |\psi_2\rangle &= |g_1, g_2\rangle \\ |\psi_3\rangle &= \cos\varphi|e_1, g_2\rangle + \sin\varphi|g_1, e_2\rangle \\ |\psi_4\rangle &= -\sin\varphi|e_1, g_2\rangle + \cos\varphi|g_1, e_2\rangle \end{aligned} \quad (155)$$

где

$$\varphi = \operatorname{tg}^{-1} \left[\left(\sqrt{\Delta\omega^2/4 + \Omega_R^2} - \Delta\omega/2 \right) / \Omega_R \right] \quad (156)$$

Собственные значения энергии, отвечающие собственным состояниям (155), представляют собой

$$\begin{aligned} E_1 &= \hbar(\omega_1 + \omega_2), & E_2 &= 0, \\ E_{3,4} &= \hbar(\omega_1 + \omega_2)/2 \pm \hbar\sqrt{\Delta\omega^2/4 + \Omega_R^2} \end{aligned} \quad (157)$$

Отметим, что взаимодействие между ДУС приводит к смешиванию состояний $|e_1, g_2\rangle$ и $|g_1, e_2\rangle$ [см. выражение (155)].

Для нахождения интегралов движения будем следовать процедуре, представленной в предыдущем разделе. Уравнение (149) выполняется, как и раньше, потому что первые два собственных вектора, $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$, равны соответственно $|e_1, e_2\rangle$ и $|g_1, g_2\rangle$. Поскольку оператор взаимодействия \hat{V} смешивает состояния $|e_1, g_2\rangle$ и $|g_1, e_2\rangle$, то вместо уравнения (150), следует рассмотреть действие оператора \hat{S} на состояния $|\psi_3\rangle$ и $|\psi_4\rangle$

$$\hat{S}|\psi_3\rangle = (\cos^2 \varphi + a \sin^2 \varphi)|\psi_3\rangle + \cos \varphi \sin \varphi (1-a)|\psi_4\rangle \quad (158)$$

Отсюда видно, что состояние $|\psi_3\rangle$ больше не является собственным состоянием оператора \hat{S} . Результат действия оператора \hat{S} на состояние $|\psi_3\rangle$, кроме состояния $|\psi_3\rangle$, содержит еще состояние $|\psi_4\rangle$. Теперь нужно подействовать оператором \hat{S} на это состояние:

$$\hat{S}|\psi_4\rangle = \cos \varphi \sin \varphi (1-a)|\psi_3\rangle + (\sin^2 \varphi + a \cos^2 \varphi)|\psi_4\rangle \quad (159)$$

Формула (159) не содержит новых базисных векторов. Таким образом, подпространство, образованное состояниями $|\psi_3\rangle$ и $|\psi_4\rangle$, является инвариантным подпространством с размерностью два. Таким образом, число инвариантных подпространств по сравнению с предыдущим примером сокращается с четырех до трех. Оператор проекции на инвариантное подпространство, образованное состояниями $|\psi_3\rangle$ и $|\psi_4\rangle$, равен

$$\begin{aligned} \hat{P} &= |\psi_3\rangle\langle\psi_3| + |\psi_4\rangle\langle\psi_4| = (\cos \varphi |e_1, g_2\rangle + \sin \varphi |g_1, e_2\rangle)(\cos \varphi \langle e_1, g_2| + \sin \varphi \langle g_1, e_2|) + \\ &+ (-\sin \varphi |e_1, g_2\rangle + \cos \varphi |g_1, e_2\rangle)(-\sin \varphi \langle e_1, g_2| + \cos \varphi \langle g_1, e_2|) = \\ &= (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi) |e_1, g_2\rangle\langle e_1, g_2| + (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) |g_1, e_2\rangle\langle g_1, e_2| + \\ &+ (\cos \varphi \sin \varphi - \sin \varphi \cos \varphi) |e_1, g_2\rangle\langle g_1, e_2| + (\sin \varphi \cos \varphi - \cos \varphi \sin \varphi) |g_1, e_2\rangle\langle e_1, g_2| = \\ &= |e_1, g_2\rangle\langle e_1, g_2| + |g_1, e_2\rangle\langle g_1, e_2| = \hat{P}_3 + \hat{P}_4 \end{aligned} \quad (160)$$

Следует подчеркнуть, что ни $\hat{P}_3 = |\psi_3\rangle\langle\psi_3|$, ни $\hat{P}_4 = |\psi_4\rangle\langle\psi_4|$ не являются интегралами движения, а их линейная комбинация $\hat{P} = \hat{P}_3 + \hat{P}_4$ является.

В рассматриваемом примере есть два нетривиальных интеграла движения, которые имеют явный физический смысл: полное число возбуждений в системе $\hat{\sigma}_1^\dagger\hat{\sigma}_1 + \hat{\sigma}_2^\dagger\hat{\sigma}_2 = 2\hat{P}_1 + 1\hat{P} + 0\hat{P}_2$ и полная инверсная населенность $2\hat{P}_1 - 2\hat{P}_2 = \hat{\sigma}_1^z + \hat{\sigma}_2^z$. Из-за взаимодействия между ДУС, гамильтониан системы больше не является интегралом движения. Это означает, что резервуар перестает быть чисто дефазирующим. Теперь резервуар вызывает релаксацию энергии в инвариантном подпространстве, образованном состояниями $|\psi_3\rangle$ и $|\psi_4\rangle$. Однако рассматриваемый резервуар остается число дефазирующим в подпространствах, образованных состояниями $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$.

Используя полученные интегралы движения и уравнение (144) можно записать все возможные стационарные решения соответствующего уравнения ЛГКС в общем виде:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_S^{\text{st}} = & \lambda_1 |\psi_1\rangle\langle\psi_1| + \lambda_2 |\psi_2\rangle\langle\psi_2| + \\ & + \frac{\lambda}{1 + \exp\left(-\frac{E_3 - E_4}{kT}\right)} \left(|\psi_4\rangle\langle\psi_4| + \exp\left(-\frac{E_3 - E_4}{kT}\right) |\psi_3\rangle\langle\psi_3| \right) \end{aligned} \quad (161)$$

где λ , λ_1 и λ_2 определяются начальной матрицей плотности $\hat{\rho}(0)$:

$$\lambda_1 = \rho_{11}(0), \quad \lambda_2 = \rho_{22}(0), \quad \lambda = \rho_{33}(0) + \rho_{44}(0). \quad (162)$$

В инвариантных подпространствах с размерностью 1 стационарное и начальное состояния совпадают. В инвариантном подпространстве с размерностью 2 стационарным решением является распределение Гиббса.

На рисунке 8 показаны зависимости матричных элементов $\rho_{33}(t) = \text{Tr}(\hat{P}_3\hat{\rho}(t))$ и $\rho_{44}(t) = \text{Tr}(\hat{P}_4\hat{\rho}(t))$ от времени, полученные с помощью компьютерного моделирования уравнения (138). Видно, что они действительно сходятся к распределению Гиббса.

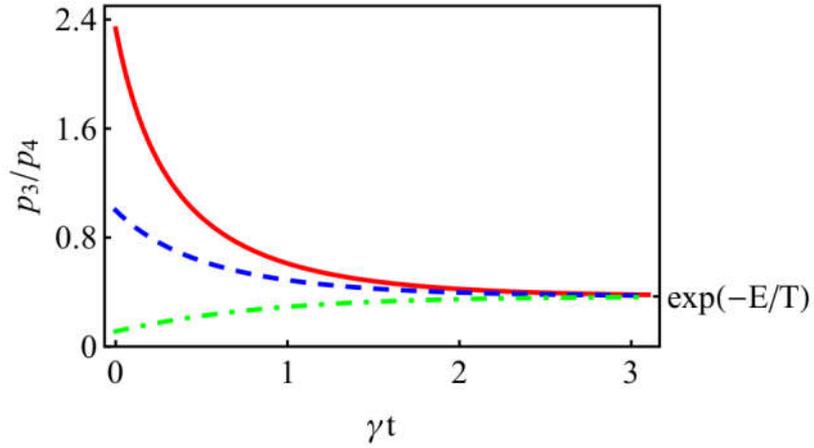


Рисунок 8. Зависимость диагональных матричных элементов матрицы плотности $p_3 = \rho_{33} = \text{Tr}(\hat{P}_3 \hat{\rho})$ и $p_4 = \rho_{44} = \text{Tr}(\hat{P}_4 \hat{\rho})$ от времени, полученного из уравнения ЛГКС (138) для различных начальных условий: $p_3 = 0.7$ и $p_4 = 0.3$ (сплошная красная линия), $p_3 = 0.3$ и $p_4 = 0.7$ (синяя пунктирная линия), $p_3 = 0.1$ и $p_4 = 0.9$ (зеленая пунктирная линия); $E = E_3 - E_4 = T = 1$, $\gamma_{34} = 1$, $\gamma_{43} = \gamma_{34} \exp(-E/T)$, время t выражается в единицах γ_{34} .

3.7. Выводы

В настоящей главе рассмотрена релаксация взаимодействующих открытых квантовых систем. В предположении, что взаимодействие резервуаров с каждой из подсистем независим от других подсистем, проведен сравнительный анализ результатов, полученных в рамках подхода Дэвиса и феноменологического подхода. Последний основывается на предположении, что диссипативные супероператоры Линдблада, возникающие при исключении переменных резервуара, остаются для каждой из подсистем такими же, как и в отсутствие взаимодействия между подсистемами. Иными словами, супероператор Линдблада сложной системы считается суммой супероператоров Линдблада отдельных подсистем. Учитывая, что гамильтонианы взаимодействия подсистем с резервуаром не меняются при включении взаимодействия, данное предположение кажется правдоподобным. Показано, что несмотря на разумность данного предположения, существенно упрощающего расчеты, оно может привести к неправильным результатам, противоречащим второму началу термодинамики. Причиной некорректности такого подхода является пренебрежение изменением собственных состояний гамильтониана сложной системы при учете взаимодействия между её частями. В результате качественно меняется динамика взаимодействия сложной системы с резервуаром. Оказывается, что взаимодействие между подсистемами приводит не только к появлению соответствующего

члена в гамильтониане общей системы, но и к неаддитивности супероператоров Линдблада. В частности, при одних и тех же гамильтонианах взаимодействия подсистем с резервуаром, супероператор Линдблада может превратиться из дефазированного в диссипативный.

В литературе феноменологический подход используется в подавляющем большинстве случаев, что связано со сравнительной простотой этого подхода. Например, феноменологический подход применяется при исследовании динамики квантовых точек [86], кубитов [132], атомов, взаимодействующих с модой резонатора [44, 133], квантового транспорта в биологических системах [82, 90], для описания динамики электромагнитного поля в плазмонных структурах [134] и т.д. В частности, в последнее время появились работы по квантовому транспорту, в которых утверждается, что взаимодействие с резервуаром может «чудесным» образом улучшить свойства квантового транспорта [80, 85, 86, 89-91, 135, 136]. В таких работах основное внимание уделяется динамике матрицы плотности, в то время как выполнение второго начала термодинамики практически никогда не проверяется. Иными словами, полученные с помощью феноменологического подхода результаты обладают неконтролируемой точностью. В ряде случаев можно доказать их ошибочность, в иных случаях различие результатов носит не качественный, а лишь количественный характер [137]. К сожалению, изначально предсказать, с каким случаем мы имеем дело, довольно трудно.

В этой главе также рассматривались стационарные состояния открытой квантовой системы, взаимодействующей с тепловым резервуаром, при наличии интегралов движения. Показано, что стационарные состояния сохраняют память о начальном состоянии системы. При помощи базиса собственных функций гамильтониана системы \hat{H}_S , было показано, что гамильтониан взаимодействия системы и резервуара \hat{H}_{SR} определяет разбиение пространства состояний системы на множество подпространств. В каждом из подпространств система ведет себя так, как будто нет интегралов движения. Это означает, что, если начальное состояние системы принадлежит одному из этих подпространств, система эволюционирует внутри этого подпространства, достигая распределения Гиббса. Следовательно, каждое такое инвариантное подпространство может быть связано с интегралом движения путем присвоения некоторого собственного значения этому интегралу движения (например, единицы в одном инвариантном подпространстве и нулей в других). Каждое подпространство определяет свой собственный интеграл движения, который имеет фиксированное собственное значение в этом подпространстве и нули в других [138]. Если имеется N инвариантных подпространств, то можно определить $N - 1$ нетривиальных интегралов движения. Таким образом, разработанный

в главе алгоритм позволяет найти все инвариантные подпространства и все интегралы движения открытой квантовой системы.

Собственные значения интегралов движения не влияют ни стационарные состояния в каждом подпространстве, ни стационарные состояния всей системы. В любом подпространстве распределение Гиббса определяется температурой резервуара и набором собственных функций гамильтониана системы \hat{H}_S , которые образуют это подпространство. Чтобы найти стационарное состояние всей системы, необходимо знать начальное состояние системы. Проекция этого состояния на инвариантные подпространства обеспечивает весовые коэффициенты для распределений Гиббса, характеризующие каждое подпространство. Эти весовые коэффициенты определяют соответствующее стационарное состояние всей системы как взвешенную сумму распределений Гиббса по инвариантным подпространствам.

Таким образом, по мере эволюции открытой квантовой системы, взаимодействующей с резервуаром, при наличии интегралов движения, эта система достигает одного из нескольких возможных стационарных состояний. Несмотря на то, что в каждом инвариантном подпространстве система термализуется, приобретая температуру резервуара, тем не менее стационар системы определяется её начальным состоянием.

Глава 4. Низкодобротные плазмонные лазеры

4.1. Введение

В главе рассматривается лазерная генерация в одномерном лазере с распределенной обратной связью, элементарная ячейка которого представляет собой слой с усилением и слой с потерями. Показано, что, когда частота генерации отличается от частоты перехода усиливающей среды, лазерование может наступать при увеличении потерь в резонаторе. При этом лазерная генерация возникает благодаря уширению линии резонатора. Это уширение приводит к сдвигу частоты генерации в сторону частоты перехода. В результате взаимодействие мод резонатора и усиливающей среды увеличивается, а порог генерации уменьшается.

4.2. Основные уравнения

Рассмотрим лазер с распределённой обратной связью на основе одномерного фотонного кристалла (см. рисунок 9) [139]. Его элементарная ячейка состоит из пассивного металлического и активного диэлектрического слоёв. Как мы покажем ниже, благодаря наличию металлических слоёв распределение энергии генерируемого поля меняется незначительно при увеличении потерь. В результате лазерная мода не меняет своей пространственной структуры при изменении потерь в системе.

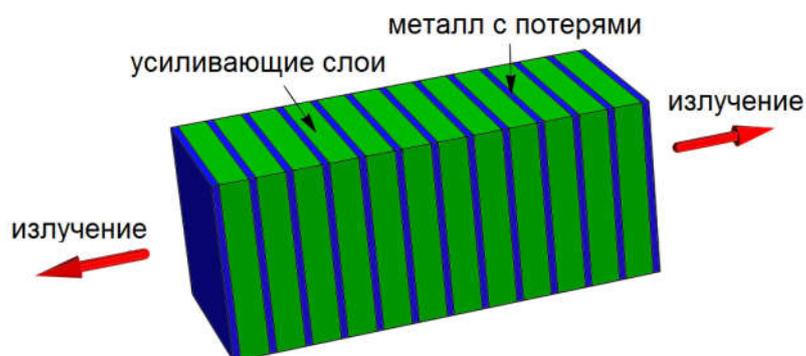


Рисунок 9. Схематическое изображение лазера с распределённой обратной связью, на основе одномерного фотонного кристалла. Тонкие голубые слои и зелёные толстые слои – это пассивные металлические и активные диэлектрические слои соответственно.

Взаимодействие электромагнитного поля E с активной средой может быть описано с помощью следующих уравнений Максвелла-Блоха [140, 141]

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} - \frac{\varepsilon(x)}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (163)$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial t^2} + \frac{2}{\tau_p} \frac{\partial P}{\partial t} + \omega_{\text{КТ}}^2 P = \frac{2\omega_0 |\mathbf{d}_{ge}|^2 nE}{\hbar} \quad (164)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{\tau_n} (n - n_0) = \frac{2E}{\hbar\omega_0} \frac{\partial P}{\partial t} \quad (165)$$

где P – поляризация активной среды, в качестве которой мы взяли набор двухуровневых систем; \mathbf{d}_{ge} – это дипольный момент перехода между основным и возбуждённым состоянием двухуровневой системы, c – скорость света; \hbar – постоянная Планка; τ_p и τ_n – времена поперечной и продольной релаксации соответственно; n_0 – инверсия населённостей двухуровневых систем при отсутствии поля. Последняя величина характеризует уровень инверсии населённости, создаваемый некогерентной накачкой.

Мы предполагаем, что поле и поляризация являются медленно меняющимися функциями с несущей частотой ω_0 . Следовательно, они могут быть представлены в виде $E(x,t) = e(x,t)e^{-i\omega_0 t} + e^*(x,t)e^{i\omega_0 t}$ и $P(x,t) = p(x,t)e^{-i\omega_0 t} + p^*(x,t)e^{i\omega_0 t}$, где комплекснозначные функции $e(x,t)$ и $p(x,t)$ мало изменяются за период несущих колебаний, то есть $|\partial e(x,t)/\partial t| \ll \omega_0 |e(x,t)|$ и $|\partial p(x,t)/\partial t| \ll \omega_0 |p(x,t)|$. При таком описании частотная дисперсия двухуровневых систем учитывается благодаря прямому вычислению их динамики. Дисперсия металла описывается моделью Друде $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 (\omega^2 + i\gamma\omega)^{-1}$. Поэтому, используя приближение медленно меняющихся амплитуд мы получаем [142]

$$\varepsilon(x) \frac{\partial^2 E(x,t)}{\partial t^2} = \left[-i \frac{\partial(\varepsilon(\omega, x)\omega^2)}{\partial \omega} \Big|_{\omega_0} \frac{\partial e(x,t)}{\partial t} - \varepsilon(\omega, x)\omega_0^2 e(x,t) \right] e^{-i\omega_0 t} + \left[i \frac{\partial(\varepsilon(\omega, x)\omega^2)}{\partial \omega} \Big|_{\omega_0} \frac{\partial e^*(x,t)}{\partial t} - \varepsilon(\omega, x)\omega_0^2 e^*(x,t) \right] e^{i\omega_0 t} \quad (166)$$

и

$$\frac{\partial(\varepsilon\omega^2)}{\partial \omega} = 2\omega \frac{(1 - \text{Re}\varepsilon)^2 + \text{Re}\varepsilon(\text{Im}\varepsilon)^2}{(\text{Im}\varepsilon)^2 + (1 - \text{Re}\varepsilon)^2} + i\omega \text{Im}\varepsilon \frac{(\text{Im}\varepsilon)^2 - (1 - \text{Re}\varepsilon)^2}{(\text{Im}\varepsilon)^2 + (1 - \text{Re}\varepsilon)^2} = 2\omega \bar{\alpha}(\omega, x) \quad (167)$$

Используя уравнения (166) и (167) мы приходим к системе уравнений Максвелла-Блоха для медленных амплитуд

$$\frac{\partial^2 e(x,t)}{\partial x^2} + \frac{\omega_0^2}{c^2} \varepsilon(x) e(x,t) + i \frac{2\omega_0 \alpha(x)}{c^2} \frac{\partial e(x,t)}{\partial t} = -4\pi \frac{\omega_0^2}{c^2} p(x,t) \quad (168)$$

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} + \frac{p(x,t)}{\tau_p} = -\frac{i\mu(x)^2 n(x,t) e(x,t)}{\hbar} \quad (169)$$

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} + \frac{1}{\tau_n} (n(x,t) - n_0) = \frac{4}{\hbar} \text{Im}(e^*(x,t) p(x,t)) \quad (170)$$

где $\alpha(x) = \bar{\alpha}(x)$ для металлических слоёв и $\alpha(x) = 0$ для диэлектрических слоёв. Величина $\bar{\alpha}(x)$ определена в выражении (167).

4.3. Зависимость порога генерации от потерь (численное моделирование)

Для конечного фотонного кристалла с помощью уравнений (168)-(170) вычислялась временная динамика лазерной системы методом конечных разностей. Мы рассматриваем фотонный кристалл, содержащий 30 элементарных ячеек размером $a = 200$ нм. Отношение размера диэлектрического слоя к металлическому слою составляет $d_d / d_m = 4$, а частота перехода двухуровневых систем равна $\omega_0 = 10^{16}$ Гц. Мы также предполагаем, что времена релаксации поляризации и инверсной населённости двухуровневых систем составляют соответственно $\tau_p = 3 \times 10^{-14}$ с и $\tau_n = 5 \times 10^{-12}$ с, а абсолютное значение матричного элемента дипольного перехода двухуровневых систем составляет $|\mathbf{d}_{ge}| = 20$ Д [143]. Также мы предполагаем, что диэлектрическая проницаемость металлических слоёв составляет $\varepsilon_d = 3$ и диэлектрическая проницаемость металла на частоте $\omega_0 = 10^{16}$ Гц равна $\text{Re} \varepsilon_m(\omega_0) = -1$. Эти параметры являются характерными для плазмонных лазеров с распределённой обратной связью [111, 112, 144-147].

Частота перехода двухуровневых систем лежит в запрещённой зоне 0.985×10^{16} Гц $< \omega_0 < 1.3 \times 10^{16}$ Гц, поэтому лазерующая мода системы – это мода границы запрещённой зоны, которая имеет отстройку от частоты двухуровневой системы $\Delta = 1.5 \times 10^{14}$ Гц. При выбранных параметрах диэлектрическая проницаемость металла меняется незначительно в интересующей нас области частот $0.7\omega_c < \omega < 0.9\omega_c$, где $\omega_c = 1.14 \times 10^{16}$ Гц – это центр второй запрещённой зоны (см. рисунок 10).

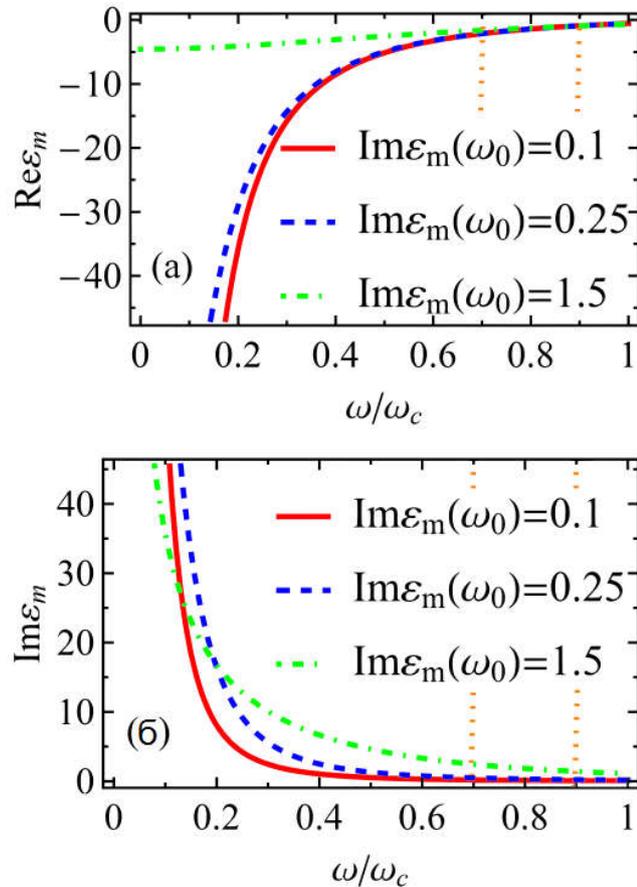


Рисунок 10. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости металлических слоёв для разных значений мнимой части диэлектрической проницаемости на частоте перехода двухуровневых систем, $\text{Im} \epsilon_m(\omega_0)$. Интересующая нас частотная область отмечена вертикальными пунктирными линиями. Из рисунка (б) видно, что увеличение $\text{Im} \epsilon_m(\omega_0)$ сопровождается увеличением $\text{Im} \epsilon_m(\omega)$ в интересующей нас области частот.

При численном моделировании в качестве начальных условий выбиралось случайное поле внутри фотонного кристалла в отсутствии поляризации и инверсной населённости двухуровневых систем. Затем мы исследовали установившейся режим генерации.

В исследуемом лазере зависимость энергии от накачки, имеет стандартную форму (см. рисунок 11). На пороге генерации суммарная энергия поля внутри лазера начинает расти при увеличении инверсной населённости. Когда потери увеличивается, наклон кривой генерации падает [148]. Как показано ниже, генерируемая энергия выше порога генерации обратно пропорциональна $\text{Im} \epsilon_m$. Это объясняет снижение наклона кривой генерации с увеличением потерь (см. рисунок 11).

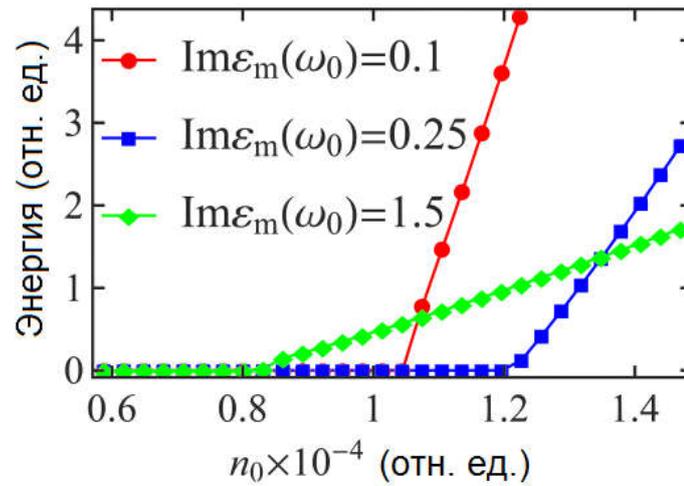


Рисунок 11. Кривые генерации (суммарная энергия электромагнитного поля внутри фотонного кристалла), вычисленные для разных значений мнимой части диэлектрической проницаемости металлических слоёв $\text{Im} \varepsilon_m$.

Как показано на рисунке 12 пороговая инверсная населённость немонотонно зависит от потерь в металлических слоях. При малых потерях их рост сопровождается ростом пороговой инверсной населённости. Затем, после некоторого значения потерь порог начинает падать, а затем вновь начинает расти.

На рисунке 12 изображены кривые генерации, построенные для конечного фотонного кристалла, содержащего 30 элементарных ячеек, тогда как аналитический расчёт был проведён для бесконечной периодической системы. Поэтому в численном моделировании дополнительные радиационные потери приводят к повышению порога генерации по сравнению с аналитическим расчётом (см. рисунок 13).

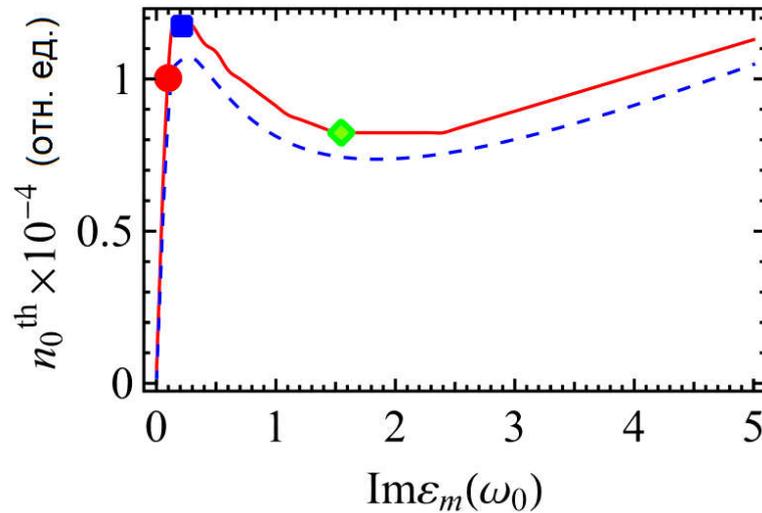


Рисунок 12. Зависимость пороговой инверсной населённости от мнимой части диэлектрической проницаемости в металле на частоте перехода усиливающей среды. Сплошная линия соответствует численному моделированию, пунктирная линия – аналитическому расчёту, который проведён ниже.

На рисунке 13 показана зависимость частоты лазерной генерации ω_g от потерь в металлических слоях. Когда потери увеличиваются, частота лазерной генерации ω_g начинает приближаться к частоте перехода двухуровневой системы. Как было указано выше, последняя находится внутри запрещённой зоны фотонного кристалла. Ниже мы покажем, что именно приближение частоты генерации к частоте перехода усиливающей среды приводит к понижению порога лазерной генерации.

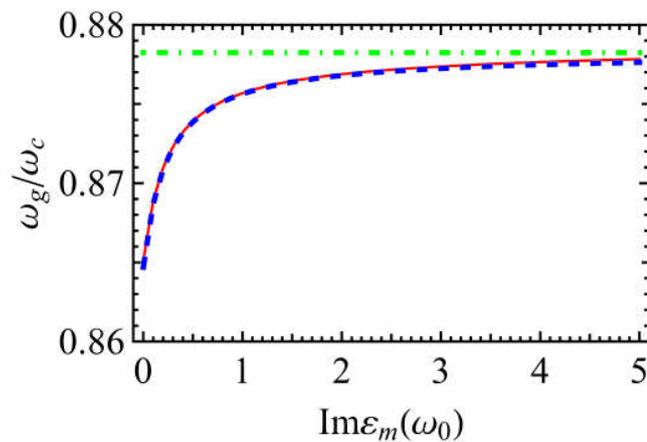


Рисунок 13. Частота лазерной генерации ω_g вблизи порога лазерной генерации как функция от потерь в металлических слоях в единицах $\omega_c = c/a$. Результаты численного моделирования и

аналитического расчёта показаны красной сплошной и синей пунктирной линией соответственно. Частота перехода двухуровневых систем ω_0 показана зелёной штрих пунктирной линией.

4.4. Зависимость порога лазерной генерации от потерь (аналитический подход)

В этом разделе мы получим зависимость пороговой инверсной населённости n_0^{th} от мнимой части диэлектрической проницаемости металла, $\text{Im} \varepsilon_m$, для бесконечного фотонного кристалла. Как следует из численного моделирования, в исследуемом лазере реализуется одномодовый режим генерации (см. рисунок 13). В этом режиме распределение поля в конечном фотонном кристалле, как следует из численного моделирования системы, с высокой степенью точности совпадает с распределением поля в бесконечном фотонном кристалле, которое описывается уравнением Гельмгольца [142]

$$\frac{\partial^2 E_M(x)}{\partial x^2} + \text{Re}[\varepsilon(\omega_M, x)] \frac{\omega_M^2}{c^2} E_M(x) = 0 \quad (171)$$

с периодическими граничными условиями. Здесь $\varepsilon(\omega_M, x)$ в зависимости от координаты x это ε_d или $\varepsilon_m(\omega_M)$ для диэлектрических и металлических слоёв соответственно. $E_M(x)$ и ω_M это распределение электрического поля в моде и частота этой моды. В нашем подходе уравнение (163) разбивается на два. Первое уравнение – это уравнение (171), определяющее пространственную структуру моды. Второе уравнение – уравнение (172), которое приведено ниже. Оно определяет временную эволюцию амплитуды этой моды. Численное моделирование показывает, что мнимая часть диэлектрической проницаемости и инверсная населённость несущественно сказываются на пространственной структуре моды (см. рисунок 14). Именно поэтому в уравнении (171) по сравнению с уравнением (163) мнимая часть диэлектрической проницаемости и поляризация активной среды, которая определяется инверсной населённостью, исключены [149].

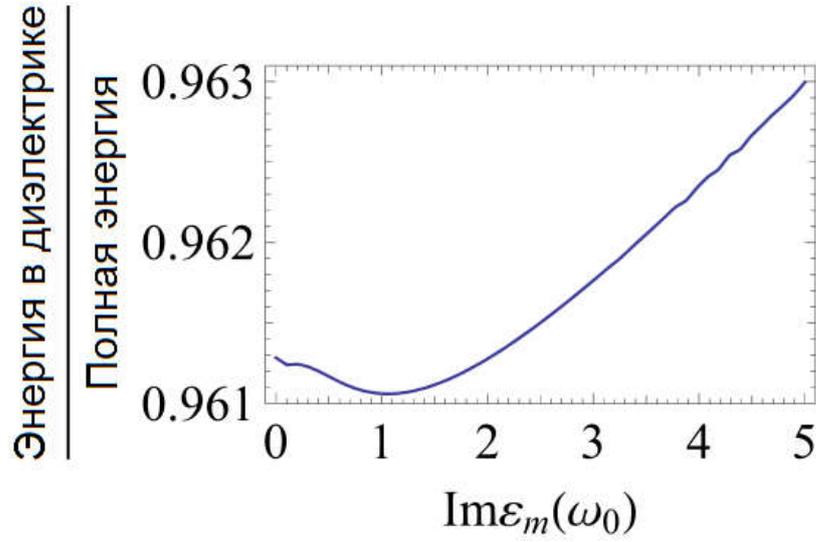


Рисунок 14. Отношение энергии электромагнитного поля, локализованной в металлических слоях фотонного кристалла, к энергии, локализованной в диэлектрических слоях фотонного кристалла в зависимости от мнимой части диэлектрической проницаемости металлических слоёв $\text{Im}\varepsilon_m$.

Для определения порога лазерной генерации достаточно решить линейную задачу, пренебрегая зависимостью инверсной населённости n от амплитуды поля [141]. В этом случае $n = n_0$ и не зависит от времени. Эти предположения вместе с соображениями, изложенными выше, позволяют факторизовать электрическое поле, $E(x, t) = E_M(x)e(t)$, после чего уравнение (168) переписывается в виде

$$-\text{Re}[\varepsilon(x)]\omega_M^2 E_M(x)e(t) - \varepsilon(x)E_M(x)\frac{\partial^2 e(t)}{\partial t^2} = 4\pi\frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial t^2} \quad (172)$$

После умножения уравнения (172) на $E_M^*(x)$ и интегрирования по всему пространству мы получаем

$$-U\omega_M^2 e(t) - (U + i\Gamma)\frac{\partial^2 e(t)}{\partial t^2} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 p(t)}{\partial t^2} \quad (173)$$

где

$$\Gamma = \frac{1}{8\pi} \int \text{Im}[\varepsilon(x)] E_M(x) E_M^*(x) dx,$$

$$U = \frac{1}{8\pi} \int \text{Re}[\varepsilon(x)] E_M(x) E_M^*(x) dx,$$

$$p = \int E_M(x) P(t, x) dx.$$

Аналогично, уравнение (164) может быть переписано в виде

$$\frac{\partial^2 p(t)}{\partial t^2} + \frac{2}{\tau_p} \frac{\partial p(t)}{\partial t} + \omega_0^2 p(t) = -\frac{8\pi i \omega_0 \mu n_0 e(t)}{\hbar} \quad (174)$$

где

$$\mu = \int |d_{eg}|^2 E_M(x) E_M^*(x) dx$$

Из уравнений (173) и (174) можно найти пороговое значение инверсии населённости n_0^{th} , при которой наступает компенсация потерь. При этом временная зависимость электрического поля имеет вид $e(t) = e_0 \exp(-i\omega_g t)$ и $p(t) = p_0 \exp(-i\omega_g t)$, где e_0 и p_0 не зависят от времени, ω_g частота лазерной генерации, которая определяется условиями генерации. В итоге, из выражений (173) и (174) получаем систему уравнений для определения порогового значения инверсии населённости n_0^{th} и частоты генерации ω_g

$$\left[\frac{\Gamma \omega_{MP}}{2U} - i(\omega_g - \omega_M) \right] e_0 = \frac{i\omega_0}{4U} p_0 \quad (175)$$

$$\left[\frac{2}{\tau_p} - i(\omega_g - \omega_0) \right] p_0 = -i8\pi\mu n_0^{th} \hbar e_0 \quad (176)$$

Параметры ω_g и n_0^{th} , для которых существует нетривиальное решение уравнений (175) и (176), определяют частоту лазирования и пороговую инверсию населённости

$$\omega_g = \frac{\Gamma \omega_M \tau_p \omega_0 + 2U \omega_M}{\Gamma \omega_M \tau_p + 2U} \quad (177)$$

$$n_0^{th} = \frac{\hbar \Gamma}{4\pi\mu\tau_p} \left[1 + (\omega_0 - \omega_M)^2 \left(\frac{\Gamma \omega_M}{2U} + \frac{1}{\tau_p} \right)^{-2} \right] \quad (178)$$

Если отождествить величину $2U / \Gamma \omega_M$ временем релаксации τ_a моды, а величину $\sqrt{2\pi\mu\omega_M / \hbar U}$ с константой взаимодействия поля и усиливающей среды Ω_R , то уравнения (177) и (178) совпадут с хорошо известными уравнениями для ω_g и n_0^{th} [111]

$$\omega_g = \frac{\tau_p \omega_0 + \tau_a \omega_M}{\tau_p + \tau_a} \quad (179)$$

$$n_0^{th} = \frac{1}{\Omega_R^2 \tau_p \tau_a} \left[1 + (\omega_0 - \omega_M)^2 (\tau_a^{-1} + \tau_p^{-1})^{-2} \right] \quad (180)$$

Следовательно, кривые генерации, полученные для лазера с распределённой обратной связью имеют ту же форму, что и для лазера с однородным распределением поля в резонаторе (см. рисунок 11). Эти кривые генерации описываются уравнением

$$|e_{st}|^2 = \tau_a (n_0 - n_0^{th}) / 4\tau_n \quad (181)$$

где e_{st} это стационарная амплитуда лазирующей моды в резонаторе выше порога генерации. Заметим, что подобное немонотонное поведение порогового значения инверсной населённости, которое описывается уравнением (180), это свойство одномодовой генерации. В мультимодовом лазере с Фабри-Перо резонатором моды лежат очень близко друг к другу, поэтому невозможно получить большую частотную отстройку между частотой усиливающей среды и собственной частотой моды резонатора.

Результаты, полученные в этом разделе, позволяют объяснить немонотонное поведение порогового значения инверсной населённости, описанное уравнением (178) (см. рисунок 12). Пороговое значение возрастает линейно по потерям в резонаторе Γ при малых и больших значениях этого параметра

$$\begin{aligned} n_0^{th} &= \frac{\hbar\Gamma}{4\pi\mu\tau_p} \left[1 + (\omega_0 - \omega_M)^2 \tau_p^{-2} \right], \quad \Gamma \ll 2U / \omega_M \tau_p, \\ n_0^{th} &= \frac{\hbar\Gamma \omega_M}{4\pi\mu\tau_p \omega_0}, \quad \Gamma \gg 2U / \omega_M \tau_p, \end{aligned} \quad (182)$$

n_0^{th} имеет минимум при промежуточных значениях Γ . Этот минимум объясняется тем, что с увеличением потерь в резонаторе, также уширяется лазерная мода в частотной области. Это уширение приводит к смещению частоты лазерной генерации к частоте перехода усиливающей среды (см. рисунок 13). Взаимодействие между электромагнитным полем и усиливающей средой наиболее, когда эти две частоты совпадают, и уменьшается, когда частоты отстраиваются друг от друга. С другой стороны, увеличение потерь в металлических слоях ведёт к оттоку энергии из лазера. В зависимости от того, какой из этих двух факторов является преобладающим, наблюдается либо увеличение, либо уменьшение порога лазерной генерации.

Для исследуемой системы (см. рисунок 10) при потерях $\text{Im } \varepsilon_m < 2U \left[\tau_\sigma \omega_M \int_{metal} |E(x)|^2 dx \right]^{-1} \approx 0.2$ и

$\text{Im } \varepsilon_m > 2U |\omega_0 - \omega_M| \left[\omega_M \int_{metal} |E(x)|^2 dx \right]^{-1} \approx 3$ порог лазерной генерации определяется потерями в

металле, в то время как при $2U \left[\tau_\sigma \omega_M \int_{metal} |E(x)|^2 dx \right]^{-1} < \text{Im } \varepsilon_m < 2U |\omega_0 - \omega_M| \left[\omega_M \int_{metal} |E(x)|^2 dx \right]^{-1}$

увеличение взаимодействия между усиливающей средой и электромагнитным полем моды резонатора играет главную роль. Это увеличение может быть описано, как перекрытие линии усиления и моды резонатора в частотной области (см. рисунок 15 и рисунок 16). Когда потери в

резонаторе относительно малы ($\text{Im} \varepsilon_m < 2$), их перекрытие в частотной области возрастает, затем при $\text{Im} \varepsilon_m > 2$ оно начинает падать. Локальный минимум порога генерации и максимум перекрытия линии усиления и моды резонатора в частотной области происходят при одних и тех же потерях в металлических слоях (см. рисунок 16)

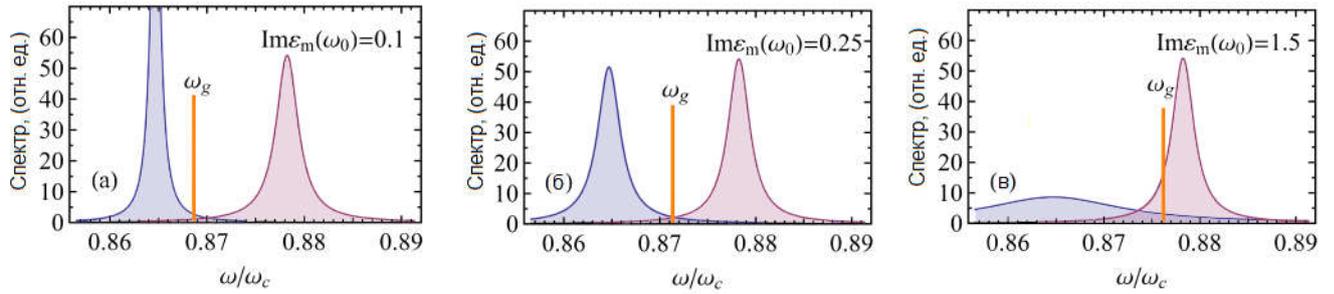


Рисунок 15. Линия резонатора и линия перехода усиливающей среды для разных значений мнимой части диэлектрической проницаемости, указанных на рисунке. Синяя кривая соответствует резонатору, а красная усиливающей среде. Линия резонатора и линия перехода усиливающей среды отнормированы так, что площадь под ними равна единице. Оранжевая вертикальная линия указывает частоту лазерной генерации. Частота перехода усиливающей среды $\omega_0 = 0.878\omega_c$, а частота моды резонатора равна $\omega_M = 0.864\omega_c$.

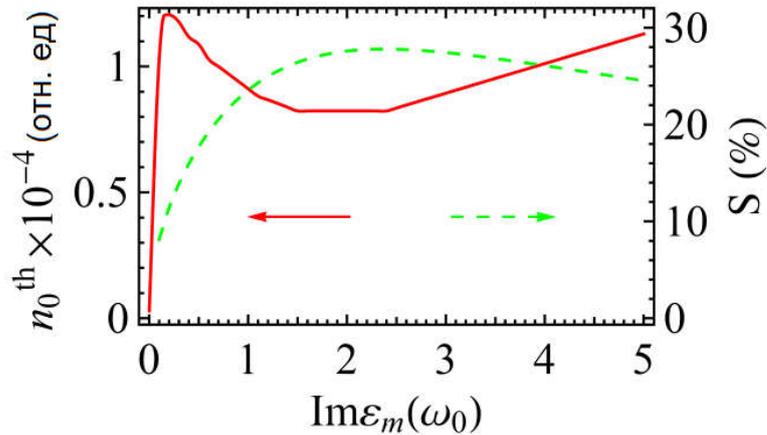


Рисунок 16. Зависимость от потерь в металлических слоях $\text{Im} \varepsilon_m$ порога лазерной генерации (красная сплошная линия) и отношение перекрытой области линий усиливающей среды и резонатора к полной площади под ними S .

4.5. Выводы

Рассматриваемые в последнее время плазмонные широкоапертурные лазеры в своем большинстве [111, 112, 145] являются плазмонными лазерами с распределённой обратной связью. В таких лазерах происходит генерация блоховской волны на краю второй запрещенной зоны. А благодаря периодичности этой моды поле внутри рассеивающих элементов, формирующих фотонный кристалл, оказывается в фазе. Это приводит к узкой диаграмме направленности с максимумом в направлении, перпендикулярном плоскости фотонного кристалла [150].

Благодаря эффекту Бормана [151] энергия электромагнитного поля в моде в основном концентрируется в усиливающих слоях фотонного кристалла. Поэтому пространственная структура поля в моде оказывается устойчивой по отношению к потерям, как радиационным, так и нерадационным. Для исследуемой системы доля энергии электрического поля моды, локализованного в металлических слоях падает всего на 5%, в то время как мнимая часть диэлектрической проницаемости металлических слоёв увеличивается на 5 (см. рисунок 14). Как показано в разделе 4.4 в отсутствие частотной расстройки пороговое значение инверсной населённости определяется выражением

$$n_0^{th} \sim \text{Im } \varepsilon_m \times I_{md} \quad (183)$$

где $I_{md} = \int_{\text{металл}} |E_M(x)|^2 dx / \int_{\text{диэлектрик}} |E_M(x)|^2 dx$, а $E_M(x)$ это распределение электрического поля в

лазирующей моде.

Как можно видеть из формулы (183) при изменении $\text{Im } \varepsilon_m$ с 0.4 до 1.5 величина I_{md} меняется на 5%, однако, как следует из результатов численного моделирования, порог лазерной генерации падает (см. рисунок 17). Это происходит потому, что при наличии расстройки пороговое значение инверсной населённости не описывается формулой (183), а описывается формулой (178) [152, 153]. Более того, в некоторой области потерь величины I_{md} и n_0^{th} меняются разнонаправлено (см. рисунок 12 и рисунок 17). Таким образом, рассмотренный здесь механизм понижения порога лазерной генерации отличается от того, что рассмотрен в работах [154, 155], где немонотонное поведение порога генерации объяснялось изменением модовой структуры лазера и лучшим перекрытием усиливающей среды с электромагнитным полем моды резонатора в пространственной области.

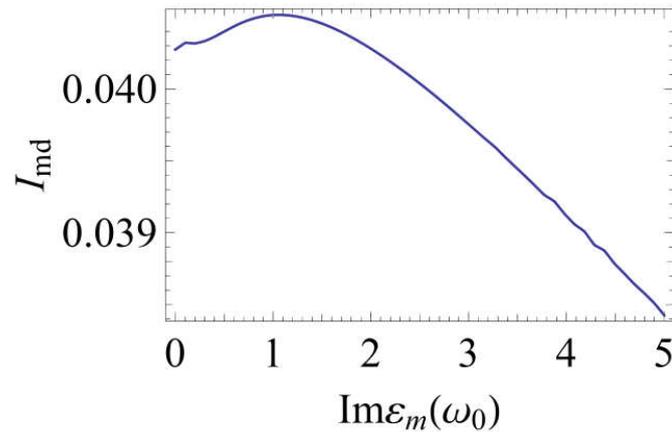


Рисунок 17. Отношение энергии, локализованной в металлических слоях фотонного кристалла, к энергии, локализованной в диэлектрических слоях фотонного кристалла. Инверсная населённость фиксирована и равна $n_0 = 1.5 \times 10^{-4}$.

Таким образом, мы показали, что в лазере с распределённой обратной связью при наличии отстройки частоты резонатора от линии усиления, увеличение потерь в системе может сопровождаться понижением порога генерации. Такое поведение связано с увеличением перекрытия между линией усиления и модой резонатора в частотной области при увеличении потерь в системе. При этом частота лазерной генерации смещается к частоте перехода усиливающей среды. Как следствие взаимодействие электромагнитного поля моды резонатора с усиливающей средой растёт, а накачка становится более эффективной. И когда последний фактор преобладает над увеличением оттока энергии из системы, характеристики лазера улучшаются.

Полученные здесь результаты позволяют выбирать параметры лазера с распределённой обратной так, чтобы увеличение потерь в системе не было бы критичным для лазерной генерации. Более того увеличение потерь в системе при этом может приводить к улучшению лазера. Эти результаты могут оказаться важными в связи с недавними экспериментами по плазмонным лазерам с распределённой обратной связью [111, 112, 144-147].

Глава 5. Усиление эффекта Рамана с помощью инфракрасного источника света

5.1. Введение

С момента открытия эффекта Рамана в 1928 году [156, 157] спектроскопия комбинационного рассеяния стала основным инструментом для изучения колебаний ядер молекул [158]. Частоты пиков в спектрах комбинационного рассеяния света и их ширина определяются внутренней структурой молекулы, поэтому комбинационное рассеяние света используется в различных приложениях, таких как визуализация биологических структур [159-163], различные сенсоры [164-166], измерение температуры [167-172], а также исследование двумерных материалов [173, 174].

Основным недостатком спектроскопии комбинационного рассеяния является то, что спонтанный комбинационный сигнал является слабым. Эта слабость обусловлена малой энергией взаимодействия оптического излучения с колебаниями молекул. Вследствие чего имеется ограничение на минимальную концентрацию молекул анализируемого вещества и минимальную интенсивность источника, необходимую для спектроскопии.

Существует несколько эффективных методов усиления интенсивности сигнала комбинационного рассеяния. Гигантское комбинационное рассеяние (SERS) [175-177] и комбинационное рассеяние вблизи металлической иглы (TERS) [164, 178, 179] для усиления интенсивности сигнала комбинационного рассеяния используют усиление локального поля вокруг молекулы с помощью плазмонного резонанса [180-182]. Другие методы усиления интенсивности сигнала комбинационного рассеяния используют параметрическое возбуждение колебаний ядра в молекуле. К этим методам относится когерентное антистоксовское комбинационное рассеяние (CARS) [183-185], когерентное стоксовское комбинационное рассеяние (CSRS) [186-189], а также в поверхностно-усиленное когерентное антистоксовское комбинационное рассеяние (SECARS) [190]. Применение метода CARS требует интенсивных источников света, которыми освещается молекула, следовательно, возникают некоторые нежелательные побочные эффекты. В частности, возникает вынужденное комбинационное рассеяние (SRS), которое может приводить к перекачке энергии между двумя лазерными лучами и приводить к ослаблению сигнала комбинационного рассеяния, тем самым ограничивая чувствительность спектроскопии [191]. Исследованию метода, который бы с одной стороны, подобно CARS, позволял бы когерентно возбуждать колебания ядер молекул, но, с

другой стороны, не приводил бы к сильной перекачке энергии между падающими электромагнитными волнами, посвящена данная глава диссертации.

В этой главе диссертации предлагается метод усиления интенсивности сигнала комбинационного рассеяния на стоксовой и антистоксовой частотах. Представленный метод использует дополнительный когерентный инфракрасный (ИК) источник света. Ниже мы рассмотрим молекулы, которые обладают нулевыми дипольными моментами переходов между колебательными состояниями. Следовательно, ИК излучение может напрямую влиять только на электронную подсистему. Влияние ИК излучения на колебательное движение ядер осуществляется через взаимодействие между электронной и ядерной подсистемами молекулы. Это взаимодействие, можно представить в виде гамильтониана взаимодействия Фрелиха [192]. Оно приводит к созданию эффективной силы, влияющей на колебания ядер. Частотный спектр этой силы содержит все возможные суммы и разности частот падающих электромагнитных волн. В представленном в главе диссертации методе усиления сигнала комбинационного рассеяния удвоенная частота ИК излучения может совпадать с собственной частотой колебаний ядер молекул, что вызывает резонансное возбуждение последних. Вследствии когерентности ИК излучения возбужденные колебательные движения ядер в разных молекулах также являются когерентными, что приводит к когерентности сигналов от молекул как на стоксовой, так и на антистоксовой частотах. Это приводит к усилению интенсивности сигнала комбинационного рассеяния, пропорционально квадрату числа молекул в объеме накачки, в то время как интенсивность спонтанного сигнала комбинационного рассеяния, возникающего в результате некогерентных колебаний ядер молекул, растёт лишь линейно с ростом числа молекул в освещаемой области.

5.2. Инфракрасная накачка

Свет, который падает на молекулу с нулевыми дипольными моментами переходов между её колебательными состояниями, может взаимодействовать только с электронной подсистемой молекулы. Возбуждение ядерных колебаний при этом может возникать вследствие взаимодействия электронов молекулы с ядрами молекулы. Мы учитываем только одну колебательную моду ядер молекулы, которая рассматривается в гармоническом приближении. Освещение молекулы инфракрасным светом приводит к смещению основного и возбужденного состояний электронной подсистемы. Это вызывает периодическое смещение отрицательных зарядов [192], что, в свою очередь, приводит к периодическому движению ядер молекул, которое стремится сохранить локальное равновесие. Электронную подсистему молекулы

можно рассматривать как эффективную двухуровневую систему (ДУС), и можно показать [192], что гамильтониан взаимодействия между электронной подсистемой и колебаниями ядер принимает форму гамильтониана Фрелиха (третье слагаемое в формуле (184)). Такая система может быть описана с помощью уравнений Гейзенберга-Ланжевена [49, 55]. Чтобы получить эти уравнения, мы используем гамильтониан [193-199]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_S = & \hbar\omega_0\hat{\sigma}^\dagger\hat{\sigma} + \hbar\omega_v\hat{b}^\dagger\hat{b} + \hbar g\hat{\sigma}^\dagger\hat{\sigma}(\hat{b}^\dagger + \hat{b}) + \\ & + \hbar(\hat{\sigma}^\dagger + \hat{\sigma})\Omega_{\text{vis}}\cos(\omega_{\text{vis}}t) + \hbar(\hat{\sigma}^\dagger + \hat{\sigma})\Omega_{\text{IR}}\cos(\omega_{\text{IR}}t), \end{aligned} \quad (184)$$

где ω_{vis} , ω_0 и ω_v частота падающего оптического света, частота перехода ДУС и собственная частота колебательного движения атомов молекулы соответственно. Операторы $\hat{\sigma}$ и $\hat{\sigma}^\dagger$ являются операторами перехода ДУС, \hat{b} и \hat{b}^\dagger являются операторами рождения и уничтожения колебательного движения, ω_{IR} частота источника ИК-излучения и g является константой связи электронов и колебаний ядер молекул. Последние два слагаемых уравнения (184) описывают взаимодействие электронной подсистемы молекулы с внешними полями. Константами Раби этих взаимодействий являются $\Omega_{\text{vis}} = -\mathbf{d}_{\text{eg}} \cdot \mathbf{E}_{\text{vis}} / \hbar$ и $\Omega_{\text{IR}} = -\mathbf{d}_{\text{eg}} \cdot \mathbf{E}_{\text{IR}} / \hbar$, соответственно, где \mathbf{d}_{eg} дипольный момент перехода ДУС, \mathbf{E}_{vis} и \mathbf{E}_{IR} представляют собой амплитуды электрического поля видимого и инфракрасного падающего света. Рассмотрим нерезонансный случай $|\omega_0 - \omega_{\text{vis}}| \gg \gamma_\perp$, где γ_\perp скорость дефазировки ДУС.

Используя гамильтониан (184), можно получить уравнения Гейзенберга-Ланжевена [55, 140] для ДУС и операторов колебательного движения \hat{b} :

$$d\hat{b}/dt = (-i\omega_v - \gamma_v)\hat{b} - ig\hat{\sigma}^\dagger\hat{\sigma} + \hat{F}_b(t), \quad (185)$$

$$\begin{aligned} d\hat{\sigma}/dt = & (-i\omega_0 - \gamma_\perp)\hat{\sigma} + \\ & + i(2\hat{\sigma}^\dagger\hat{\sigma} - 1)(\Omega_{\text{vis}}\cos(\omega_{\text{vis}}t) + \Omega_{\text{IR}}\cos(\omega_{\text{IR}}t)) - ig\hat{\sigma}(\hat{b}^\dagger + \hat{b}) + \hat{F}_\sigma(t), \end{aligned} \quad (186)$$

где γ_v – скорость затухания амплитуды колебаний $\hat{F}_b(t)$ и $\hat{F}_\sigma(t)$ операторы шума для колебаний и ДУС соответственно. Диссипация и шум не являются независимыми, а связаны друг с другом флуктуационно-диссипативной теоремой [55, 200]. Рассмотрим случай, когда энергия перехода ДУС сильно превосходит температуру окружения, выраженную в энергетических единицах, $\hbar\omega_0 \gg kT$, это случай является типичным для задач квантовой оптики. Вследствие выполнения неравенства $\hbar\omega_0 \gg kT$, мы можем пренебречь шумом ДУС, положив $\hat{F}_\sigma(t) = 0$. Шумовой оператор $\hat{F}_b(t)$ описывает тепловой шум и обладает следующими

корреляторами $\langle \hat{F}_b^\dagger(t_1) \hat{F}_b(t_2) \rangle = \gamma_v \bar{n}_v \delta(t_1 - t_2)$ и $\langle \hat{F}_b(t_1) \hat{F}_b^\dagger(t_2) \rangle = \gamma_v (1 + \bar{n}_v) \delta(t_1 - t_2)$, где $\bar{n}_v = (\exp(\hbar\omega_v / kT) - 1)^{-1}$.

Рассмотрим величину ε , равную

$$\varepsilon = \max\{\Omega_{\text{vis}} / |\omega_{\text{vis}} - \omega_0|, \Omega_{\text{IR}} / |\omega_{\text{IR}} - \omega_0|\}, \quad (187)$$

где $\Omega_{\text{vis}} / |\omega_{\text{vis}} - \omega_0| \ll 1$ и $\Omega_{\text{IR}} / |\omega_{\text{IR}} - \omega_0| \ll 1$. Малость ε позволяет использовать теорию возмущений для решения уравнений (185) и (186). Ниже мы используем разложение операторов $\hat{\sigma}$ и \hat{b} , $\hat{\sigma} = \hat{\sigma}_0 + \hat{\sigma}_1 + \dots$ и $\hat{b} = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 + \dots$ в ряд по малому параметру ε .

В нулевом порядке теории возмущений уравнения (185)-(186) принимают вид

$$d\hat{b}_0/dt + (i\omega_v + \gamma_v)\hat{b}_0 = \hat{F}_b(t), \quad (188)$$

$$d\hat{\sigma}_0/dt + (i\omega_0 + \gamma_\perp)\hat{\sigma}_0 = 0, \quad (189)$$

Решения уравнений (188) и (189) есть

$$\hat{b}_0(t) = \int_0^t G_b(t-t') \hat{F}_b(t') dt', \quad (190)$$

$$\hat{\sigma}_0 = 0, \quad (191)$$

где $G_b(t-t') = \exp((-i\omega_v - \gamma_v)(t-t'))$. Важно отметить, что оператор $\hat{b}_0(t)$ описывает некогерентные, тепловые колебания с $\langle \hat{b}_0^\dagger(t) \hat{b}_0(t) \rangle = \bar{n}_v = (\exp(\hbar\omega_v / kT) - 1)^{-1}$.

В первом порядке теории возмущений уравнения (185)-(186) принимают вид

$$d\hat{b}_1/dt + (i\omega_v + \gamma_v)\hat{b}_1 = 0, \quad (192)$$

$$d\hat{\sigma}_1/dt + (i\omega_0 + \gamma_\perp)\hat{\sigma}_1 = -i\Omega_{\text{vis}} \cos(\omega_{\text{vis}}t) - i\Omega_{\text{IR}} \cos(\omega_{\text{IR}}t). \quad (193)$$

Решением уравнений (192) и (193) являются операторы

$$\hat{b}_1(t) = 0 \quad (194)$$

$$\hat{\sigma}_1(t) = \frac{1}{2} \frac{\Omega_{\text{vis}}}{\omega_{\text{vis}} - \omega_0} e^{-i\omega_{\text{vis}}t} + \frac{1}{2} \frac{\Omega_{\text{vis}}}{\omega_{\text{vis}} + \omega_0} e^{i\omega_{\text{vis}}t} + \frac{1}{2} \frac{\Omega_{\text{IR}}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_0} e^{-i\omega_{\text{IR}}t} + \frac{1}{2} \frac{\Omega_{\text{IR}}}{\omega_{\text{IR}} + \omega_0} e^{i\omega_{\text{IR}}t}, \quad (195)$$

При получении уравнения (195) мы учитываем, что частоты внешних полей далеки от частоты перехода ДУС, $|\omega_{\text{vis}} - \omega_0| \gg \gamma_\perp$ и $|\omega_{\text{IR}} - \omega_0| \gg \gamma_\perp$. Поэтому мы пренебрегаем мнимой частью в знаменателях правой части выражения (195)

Первый порядок теории возмущений, выражение (195), описывает рассеяние Рэлея, но оно все еще не описывает рассеяние Рамана. Во втором порядке теории возмущений получаем

$$d\hat{b}_2/dt + (i\omega_v + \gamma_v)\hat{b}_2 = -ig\hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 \quad (196)$$

$$d\hat{\sigma}_2/dt + (i\omega_0 + \gamma_\perp)\hat{\sigma}_2 = -2ig\hat{\sigma}_1(t)(\hat{b}_0^\dagger(t) + \hat{b}_0(t)). \quad (197)$$

Правую часть уравнения (196) можно рассматривать как эффективную силу. Согласно формуле (195), эта сила представляет собой сумму косинусов $\cos(2\omega_{\text{vis}}t)$, $\cos((\omega_{\text{IR}} - \omega_{\text{vis}})t)$, $\cos((\omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{vis}})t)$, $\cos(2\omega_{\text{IR}}t)$ и 1 с разными весами. Резонансное возбуждение колебательного движения ядер молекулы происходит, когда выполняется одно из следующих соотношений $2\omega_{\text{vis}} = \omega_v$, $\omega_{\text{vis}} - \omega_{\text{IR}} = \omega_v$, $\omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{vis}} = \omega_v$ и $2\omega_{\text{IR}} = \omega_v$. Если бы частота ω_{IR} находилась бы в оптическом диапазоне, то для реальных молекул могло бы выполняться только второе соотношение $\omega_{\text{vis}} - \omega_{\text{IR}} = \omega_v$, в этом случае имел бы место CARS, а другие соотношения не могли бы быть реализованы. Нас интересует случай, когда частота ω_{IR} находится в ИК-диапазоне и реализуется соотношение $2\omega_{\text{IR}} = \omega_v$.

Вторая гармоника в правой части уравнения (196), возникающее из-за нелинейности гамильтониана Фрелиха, отвечает за резонансное возбуждение колебаний ядер молекулы, когда частота ИК-излучения равна $\omega_{\text{IR}} \approx \omega_v / 2$. Полагая, что $\omega_{\text{IR}} \approx \omega_v / 2$, оставим в правой части уравнения (196) только резонансный член. Поскольку этот член не зависит от некогерентных переменных, в частности $\hat{b}_0(t)$, то он приводит к возбуждению когерентного колебательного движения ядер молекулы. Если в уравнении (196) опустить нерезонансные слагаемые, то это уравнение принимает вид

$$d\hat{b}_2/dt + (i\omega_v + \gamma_v)\hat{b}_2 \approx i\frac{g}{4} \frac{\Omega_{\text{IR}}^2}{\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2} \exp(-i2\omega_{\text{IR}}t) \quad (198)$$

Решением уравнений (197)-(198) являются операторы

$$\hat{b}_2 \approx \frac{1}{4} \frac{g}{(\omega_v - 2\omega_{\text{IR}}) - i\gamma_v} \frac{\Omega_{\text{IR}}^2}{\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2} e^{-i2\omega_{\text{IR}}t}, \quad (199)$$

$$\hat{\sigma}_2(t) = -2ig \int_0^t dt'' G_\sigma(t-t'') \hat{\sigma}_1(t'') \text{Re} \int_0^{t''} dt' G_b(t''-t') \hat{F}_b^\dagger(t') \quad (200)$$

где $G_\sigma(t-t') = \exp((-i\omega_0 - \gamma_\perp)(t-t'))$ является функцией Грина для уравнения (197). Правая часть выражения (200) связана с влиянием некогерентного колебательного движения на электронную подсистему и приводит к спонтанному комбинационному рассеянию [192, 198, 201].

Второй порядок теории возмущений, уравнение (200), описывает спонтанное комбинационное рассеяние света вблизи частот ω_{vis} и ω_{IR} . Действительно, из формул (191), (195) и (200) можно получить

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}(t) = & \frac{1}{2} \frac{\Omega_{\text{vis}}}{\omega_{\text{vis}} - \omega_0} e^{-i\omega_{\text{vis}}t} + \frac{1}{2} \frac{\Omega_{\text{vis}}}{\omega_{\text{vis}} + \omega_0} e^{i\omega_{\text{vis}}t} + \frac{1}{2} \frac{\Omega_{\text{IR}}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_0} e^{-i\omega_{\text{IR}}t} + \frac{1}{2} \frac{\Omega_{\text{IR}}}{\omega_{\text{IR}} + \omega_0} e^{i\omega_{\text{IR}}t} \\ & - 2ig \int_0^t dt'' G_{\sigma}(t-t'') \hat{\sigma}_1(t'') \text{Re} \int_0^{t''} dt' G_b(t''-t') \hat{F}_b(t'). \end{aligned} \quad (201)$$

Для расчета спектра рассеяния $I(\omega)$ можно использовать квантовую теорему регрессии [49, 55]

$$I(\omega) \sim |\mathbf{d}_{\text{eg}}|^2 \text{Re} \int_0^{+\infty} \langle \hat{\sigma}^\dagger(t+\tau) \hat{\sigma}(t) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (202)$$

где усреднение производится по шумам $\hat{F}_b(t)$. В результате получаем

$$\begin{aligned} I(\omega) = & \frac{2\omega_{\text{vis}}^4}{3c^3} \frac{|\mathbf{d}_{\text{eg}}|^2}{4} \left(\frac{\Omega_{\text{vis}}}{\omega_{\text{vis}} - \omega_0} \right)^2 \delta(\omega_{\text{vis}} - \omega) + \frac{2\omega_{\text{IR}}^4}{3c^3} \frac{|\mathbf{d}_{\text{eg}}|^2}{4} \left(\frac{\Omega_{\text{IR}}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_0} \right)^2 \delta(\omega_{\text{IR}} - \omega) \\ & + \frac{|\mathbf{d}_{\text{eg}}|^2}{4} \left(\frac{\Omega_{\text{vis}}}{\omega_{\text{vis}} - \omega_0} \right)^2 \left[\frac{2(\omega_{\text{vis}} - \omega_v)^4}{3c^3} \frac{g^2}{(\omega_0 - \omega_{\text{vis}} + \omega_v)^2} \frac{(1 + \bar{n}_v)\gamma_v}{(\omega_{\text{vis}} - \omega_v - \omega)^2 + \gamma_v^2/4} \right. \\ & \left. + \frac{2(\omega_{\text{vis}} + \omega_v)^4}{3c^3} \frac{g^2}{(\omega_0 - \omega_{\text{vis}} - \omega_v)^2} \frac{\bar{n}_v\gamma_v}{(\omega_{\text{vis}} + \omega_v - \omega)^2 + \gamma_v^2/4} \right] \\ & + \frac{|\mathbf{d}_{\text{eg}}|^2}{4} \left(\frac{\Omega_{\text{IR}}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_0} \right)^2 \left[\frac{2(\omega_{\text{IR}} - \omega_v)^4}{3c^3} \frac{g^2}{(\omega_0 - \omega_{\text{IR}} + \omega_v)^2} \frac{(1 + \bar{n}_v)\gamma_v}{(\omega_{\text{IR}} - \omega_v - \omega)^2 + \gamma_v^2/4} \right. \\ & \left. + \frac{2(\omega_{\text{IR}} + \omega_v)^4}{3c^3} \frac{g^2}{(\omega_0 - \omega_{\text{IR}} - \omega_v)^2} \frac{\bar{n}_v\gamma_v}{(\omega_{\text{IR}} + \omega_v - \omega)^2 + \gamma_v^2/4} \right]. \end{aligned} \quad (203)$$

В правой части выражения (203), первые два слагаемых описывают рэлеевское рассеяние как когерентного света с оптической частотой ω_{vis} , так и когерентного света с инфракрасной частотой ω_{IR} . Остальные слагаемые выражения (203) описывают спонтанное рамановское рассеяние. Из выражения (203) следует, что как стоксовы, так и антистоксовы сигналы, являются некогерентными с полушириной линии, определяемой скоростью затухания колебаний ядер γ_v . Интенсивность антистоксовых сигналов пропорциональна числу квантов тепловых колебаний ядер молекулы $\langle \hat{b}_0^\dagger(t) \hat{b}_0(t) \rangle = \bar{n}_v = (\exp(\hbar\omega_v/kT) - 1)^{-1}$, а интенсивность стоксовых сигналов пропорциональна $1 + \bar{n}_v$. Так как $\bar{n}_v \ll 1$, то отношение интенсивностей этих сигналов составляет приблизительно $\exp(-\hbar\omega_v/kT)$.

Суммируя некогерентные $\hat{b}_{\text{incoh}} = \hat{b}_0$ и когерентные $\hat{b}_{\text{coh}} = \hat{b}_2$ слагаемые можно получить:

$$\hat{b} = \hat{b}_{\text{incoh}} + \hat{b}_{\text{coh}} = \int_0^t G_b(t-t') \hat{F}_b(t') dt' + \frac{1}{4} \frac{g}{(\omega_v - 2\omega_{\text{IR}}) - i\gamma_v} \frac{\Omega_{\text{IR}}^2}{\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2} e^{-i2\omega_{\text{IR}}t}, \quad (204)$$

где первое слагаемое, как следует из выражения (190) является некогерентным, так как \hat{b}_{incoh} пропорционален оператору теплового шума $\hat{F}_b(t)$, второе слагаемое, \hat{b}_{coh} , определяется выражением (199), это когерентный вклад, возникающий из-за воздействия внешнего ИК света на молекулу.

В случае резонанса $\omega_{\text{IR}} = \omega_v / 2$, учитывая, что $\omega_{\text{IR}} \ll \omega_0$, можно получить число когерентных квантов колебаний ядер молекулы:

$$n_b^{\text{coh}} = |b_{\text{coh}}|^2 \approx \frac{1}{16} \left(\frac{\Omega_{\text{IR}}}{\omega_0} \right)^4 \left(\frac{g}{\gamma_v} \right)^2. \quad (205)$$

В то же время число квантов некогерентных колебаний ядер молекулы равно (см. [49]).

$$\begin{aligned} n_b^{\text{incoh}} &= \langle \hat{b}_{\text{incoh}}^\dagger \hat{b}_{\text{incoh}} \rangle = \\ &= \left\langle \int_0^t G_b^*(t-t') \hat{F}_b^\dagger(t') dt' \int_0^t G_b(t-t'') \hat{F}_b(t'') dt'' \right\rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_v / kT) - 1}. \end{aligned} \quad (206)$$

Используя типичные значения параметров для органических молекул $\omega_v \approx 100 \text{ meV}$, $\gamma_v \approx 1 \text{ meV}$, $g \approx 10 \text{ meV}$, $\omega_0 \approx 3 \text{ eV}$, $\Omega_{\text{IR}} \approx 10 \text{ meV}$ и $T = 20 \text{ meV}$ [202-204], можно получить $n_b^{\text{coh}} \sim 10^{-7} n_b^{\text{incoh}} \ll 1$. Это означает, что число квантов когерентных колебаний ядер молекулы на много порядков меньше числа квантов некогерентных. Тем не менее, как будет показано ниже, когерентные колебания ядер могут давать основной вклад в интенсивность антистоксовского сигнала.

Чтобы найти спектр испущенных фотонов, необходимо рассмотреть следующий порядок теории возмущений для системы уравнений (185) и (186)

$$d\hat{\sigma}_3/dt + (i\omega_0 + \gamma_\perp) \hat{\sigma}_3 = -ig\hat{\sigma}_1(\hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_2) + 2i\hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 (\Omega_{\text{vis}} \cos(\omega_{\text{vis}}t) + \Omega_{\text{IR}} \cos(\omega_{\text{IR}}t)), \quad (207)$$

Уравнение (207) является линейным по отношению к оператору $\hat{\sigma}_3$, следовательно, решение этого уравнения может быть найдено отдельно для каждой частоты. Поскольку интерес представляют только интенсивности стоксовых и антистоксовых сигналов, частоты которых равны $\omega_{\text{aSt}} = \omega_{\text{vis}} + 2\omega_{\text{IR}}$ и $\omega_{\text{St}} = \omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}}$, соответственно, то в правой части уравнения (207), достаточно оставить слагаемые, осциллирующие с частотами $\omega_v \mp 2\omega_{\text{IR}}$:

$$\begin{aligned}
& d\hat{\sigma}_3/dt + (i\omega_0 + \gamma_\perp)\hat{\sigma}_3 \\
&= -\frac{i}{8} \frac{\Omega_{\text{vis}}\Omega_{\text{IR}}^2}{(\omega_{\text{vis}} - \omega_0)(\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2)} \frac{g^2}{(\omega_v - 2\omega_{\text{IR}}) - i\gamma_v} e^{-i(\omega_{\text{vis}} + 2\omega_{\text{IR}})t} - i \frac{\Omega_{\text{vis}}\Omega_{\text{IR}}^2}{\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2} e^{-i(\omega_{\text{vis}} + 2\omega_{\text{IR}})t} \\
& - \frac{i}{8} \frac{\Omega_{\text{vis}}\Omega_{\text{IR}}^2}{(\omega_{\text{vis}} - \omega_0)(\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2)} \frac{g^2}{(\omega_v - 2\omega_{\text{IR}}) + i\gamma_v} e^{-i(\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}})t} - i \frac{\Omega_{\text{vis}}\Omega_{\text{IR}}^2}{\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2} e^{-i(\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}})t},
\end{aligned} \tag{208}$$

Решением этого уравнения является

$$\begin{aligned}
\hat{\sigma}_3 &= \frac{\Omega_{\text{vis}}\Omega_{\text{IR}}^2}{(\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2)} \left[\frac{1}{8} \frac{g^2}{(\omega_{\text{vis}} - \omega_0)((\omega_v - 2\omega_{\text{IR}}) - i\gamma_v)} + 1 \right] \frac{\exp(-i(\omega_{\text{vis}} + 2\omega_{\text{IR}})t)}{(\omega_{\text{vis}} + 2\omega_{\text{IR}} - \omega_0)} \\
&+ \frac{\Omega_{\text{vis}}\Omega_{\text{IR}}^2}{(\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2)} \left[\frac{1}{8} \frac{g^2}{(\omega_{\text{vis}} - \omega_0)((\omega_v - 2\omega_{\text{IR}}) + i\gamma_v)} + 1 \right] \frac{\exp(-i(\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}})t)}{(\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}} - \omega_0)},
\end{aligned} \tag{209}$$

Выражение (209) и квантовая теорема регрессии (202), позволяет нам найти интенсивность когерентного комбинационного сигнала:

$$\begin{aligned}
I(\omega) &= |\mathbf{d}_{\text{cg}}|^2 \left| \frac{\Omega_{\text{vis}}^2\Omega_{\text{IR}}^4}{(\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2)^2} \left| 1 + \frac{1}{8} \frac{g^2}{(\omega_{\text{vis}} - \omega_0)(\omega_v - 2\omega_{\text{IR}} - i\gamma_v)} \right| \right|^2 \\
&\times \left[\frac{2(\omega_{\text{vis}} + 2\omega_{\text{IR}})^4}{3c^3} \frac{\delta(\omega_{\text{vis}} + 2\omega_{\text{IR}} - \omega)}{(\omega_{\text{vis}} + 2\omega_{\text{IR}} - \omega_0)^2} + \frac{2(\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}})^4}{3c^3} \frac{\delta(\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}} - \omega)}{(\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}} - \omega_0)^2} \right].
\end{aligned} \tag{210}$$

Эта интенсивность включает в себя как стоксовский когерентный сигнал, так и антистоксовский когерентный сигнал (первое и второе слагаемые в квадратных скобках). Если условие резонанса $\omega_{\text{IR}} = \omega_v/2$ выполнено, то интенсивность $I(\omega)$ принимает вид:

$$\begin{aligned}
I(\omega) &= |\mathbf{d}_{\text{cg}}|^2 \left| \frac{\Omega_{\text{vis}}^2\Omega_{\text{IR}}^4}{(\omega_{\text{vis}} - \omega_0)^2 \omega_0^4} \left| 1 - \frac{i}{8} \frac{g^2}{\gamma_v(\omega_0 - \omega_{\text{vis}})} \right| \right|^2 \times \\
&\times \left[\frac{2(\omega_{\text{vis}} + 2\omega_{\text{IR}})^4}{3c^3} \delta(\omega_{\text{vis}} + 2\omega_{\text{IR}} - \omega) + \frac{2(\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}})^4}{3c^3} \delta(\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}} - \omega) \right],
\end{aligned} \tag{211}$$

Как видно из выражения (211) интенсивность стоксовского и антистоксовского сигналов совпадают, что отличается от случая рассеяния света на тепловых колебаниях ядер молекулы, при котором отношение этих интенсивностей равно $\exp(-\hbar\omega_v/kT)$.

В выражении (210), слагаемое $g^2/8(\omega_{\text{vis}} - \omega_0)(\omega_v - 2\omega_{\text{IR}} - i\gamma_v)$ имеет резонанс при частоте $2\omega_{\text{IR}} = \omega_v$, в то время как остальная часть выражения (210) не имеет резонансов. Интенсивность резонансного слагаемого в выражении для интенсивности когерентного сигнала комбинационного рассеяния (211) пропорциональна количеству когерентных квантов

колебаний ядра n_b^{coh} . Из уравнения (209) следует, что отношение интенсивностей когерентных стоксовых и антистоксовых сигналов, приблизительно равно единице,

$$\frac{I_{\text{St}}}{I_{\text{aSt}}} = \left(\frac{\omega_{\text{aSt}} - \omega_0}{\omega_{\text{St}} - \omega_0} \right)^2 \approx 1, \quad (212)$$

Причина, по которой интенсивности когерентных антистоксовых и стоксовых сигналов примерно одинаковы, заключается в том, что когерентные колебания ядер вызывают классическую модуляцию частоты перехода электронной системы. Эта классическая модуляция приводит к одинаковым интенсивностям стоксовского и антистоксовского сигналов. При некогерентном комбинационном рассеянии как антистоксовские, так и стоксовские сигналы возникают из-за модуляции электронного перехода тепловыми шумами. При этом интенсивность некогерентного стоксовского сигнала выше, чем у некогерентного антистоксовского сигнала.

Нерезонанное слагаемое в выражении (211) связано с нелинейностью электронной подсистемы молекулы. Эта нерезонансная часть выражения (211) описывает нерезонансный фон, который также наблюдаем в экспериментах по CARS [205-209]. Этот фон снижает контраст в спектрах рамановских сигналов. Существуют некоторые эффективные методы подавления этого фона [210-214]. Например, такое подавление можно реализовать при помощи временной задержки между импульсами инфракрасного и видимого света [184, 215]. Ввиду этого особый интерес представляет случай азота, для которого $\omega_v \approx 100 \text{ meV}$, $\gamma_v \approx 0.05 \text{ meV}$, $g \approx 50 \text{ meV}$, $\omega_0 \approx 3 \text{ eV}$ и отношение резонансного к нерезонансному фоновым порядком 10. В таком случае нет необходимости подавлять нерезонансный фон.

Согласно экспериментальным данным, когерентный рамановский сигнал пропорционален квадрату числа освещенных молекул, тогда как спонтанный рамановский сигнал линейно пропорционален количеству молекул [216, 217]. Следовательно, CARS может быть экспериментально реализован только для объемных образцов. В этом случае важны фазовые соотношения между падающей и рассеянной волнами. В однородной среде рассогласование волнового вектора между падающими полями и индуцированной поляризацией $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_{\text{aSt}} - (\mathbf{k}_{\text{vis}} + 2\mathbf{k}_{\text{IR}})$ обусловлено частотной дисперсией среды [191]. В случае ненулевого значения $\Delta \mathbf{k}$ излучающее поле будет сдвигаться по фазе по отношению к индуцированной поляризации. Когерентность колебательного движения молекул сохраняется на масштабе длин $L_c = 2\pi/\Delta \mathbf{k}$. В газовой среде частотная дисперсия показателя преломления n мала (например, для азота $\Delta n \sim 10^{-5}$). Поэтому в случае CARS, когда \mathbf{k}_{aSt} , \mathbf{k}_{vis} и \mathbf{k}_{IR} , имеют одинаковые

направления, длина когерентности для азота равна $L_c \sim 10^{-3}$ м. Кроме того, концентрация молекул газа, таких как водород или азот, имеет порядок $\sim 10^{18} - 10^{19}$ см $^{-3}$. Таким образом, в объеме когерентности около 10^{-3} мм 3 , содержится около 10^{13} молекул, которые участвуют в процессе рассеяния. По этой причине когерентный рамановский сигнал доминирует над спонтанным сигналом. Согласно уравнениям (198) и (207), интенсивность когерентного комбинационного сигнала пропорциональна $N^2 n_b^{\text{coh}}$, а интенсивность спонтанного сигнала пропорциональна $N n_b^{\text{incoh}}$. Следовательно, интенсивность когерентного сигнала увеличивается пропорционально $N n_b^{\text{coh}} / n_b^{\text{incoh}} \sim 10^5 - 10^6$. Учитывая, что спектр когерентного комбинационного рассеяния более узкий, чем спектр некогерентного рассеяния, а также является более направленным [184, 207], мы можем сделать вывод о том, что представленная выше оценка является заниженной. Таким образом, следует ожидать, что в нашем методе когерентный антистоксовский сигнал по крайней мере на четыре порядка больше некогерентного антистоксовского сигнала.

В заключение отметим, что аналитические результаты, полученные в рамках теории возмущений, позволяют рассчитать нелинейную диэлектрическую восприимчивость $\chi^{(3)}$, которая обычно используется для характеристики комбинационного рассеяния. Выражение для нелинейной диэлектрической восприимчивости $\chi^{(3)}$ можно получить из следующих соображений. Дипольный момент отдельной молекулы составляет $d(t) = d_{\text{eg}} \langle \hat{\sigma}(t) \rangle$ [49, 55]. Это дает удельную поляризацию газа $P(t) = n d_{\text{eg}} \langle \hat{\sigma}(t) \rangle$ [55, 140], где n – концентрация молекул. Как следует из уравнения (209) для падающих полей E_{vis} и E_{IR} , имеющих частоты ω_{vis} и ω_{IR} соответственно, возникает отклик среды на частотах $\omega_{\text{vis}} \pm 2\omega_{\text{IR}}$:

$$P^{(3)}(\omega_{\text{vis}} \pm 2\omega_{\text{IR}}) = \frac{nd_{\text{eg}}^4}{\hbar^3(\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2)(\omega_{\text{vis}} \pm 2\omega_{\text{IR}} - \omega_0)} \left[\frac{1}{8} \frac{g^2}{(\omega_{\text{vis}} - \omega_0)((\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}}) \mp i\gamma_{\text{v}})} + 1 \right] E_{\text{vis}} E_{\text{IR}}^2, \quad (213)$$

Соответствующие нелинейные восприимчивости $\chi^{(3)}(\omega_{\text{vis}} \pm 2\omega_{\text{IR}}; \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{IR}})$ определяются поляризацией $P^{(3)}(\omega_{\text{vis}} \pm 2\omega_{\text{IR}})$ соответственно. Таким образом,

$$\chi^{(3)}(\omega_{\text{vis}} \pm 2\omega_{\text{IR}}; \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{IR}}) = \frac{nd_{\text{eg}}^4}{\hbar^3(\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2)(\omega_{\text{vis}} \pm 2\omega_{\text{IR}} - \omega_0)} \left[\frac{1}{8} \frac{g^2}{(\omega_{\text{vis}} - \omega_0)((\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}}) \mp i\gamma_{\text{v}})} + 1 \right], \quad (214)$$

Нелинейные восприимчивости $\chi^{(3)}(\omega_{\text{vis}} \pm 2\omega_{\text{IR}}; \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{IR}})$ имеют резонансы при $2\omega_{\text{IR}} = \omega_{\text{v}}$.

В экспериментах $\chi^{(3)}$ не измеряется напрямую. Из эксперимента может быть получено сечение рамановского рассеяния $\sigma_{\text{Cross_section}}$. Эту величину возможно вычислить в нашей модели путем интегрирования по частотам спектра стоксовского сигнала

$$I_{\text{St}}(\omega) = \frac{2(\omega_{\text{vis}} - \omega_{\text{v}})^4}{3c^3} \frac{|\mathbf{d}_{\text{eg}}|^2}{4} \left(\frac{\Omega_{\text{vis}}}{\omega_{\text{vis}} - \omega_0} \right)^2 \frac{g^2}{(\omega_0 - \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{v}})^2} \frac{(1 + \bar{n}_{\text{v}})\gamma_{\text{v}}}{(\omega_{\text{vis}} - \omega_{\text{v}} - \omega)^2 + \gamma_{\text{v}}^2/4}, \quad (215)$$

по всем частотам

$$\sigma_{\text{Cross_section}} = \frac{1}{cE_{\text{vis}}^2/8\pi} \int_0^{\infty} I_{\text{St}}(\omega) d\omega. \quad (216)$$

Это дает

$$\sigma_{\text{Cross_section}} \approx \frac{4\pi}{3} k_{\text{St}}^4 \frac{|\mathbf{d}_{\text{eg}}|^4}{\hbar^2 (\omega_{\text{vis}} - \omega_0)^2} \frac{g^2}{(\omega_0 - \omega_{\text{St}})^2}, \quad (217)$$

где $k_{\text{St}} = \omega_{\text{St}}/c$.

Наконец, для $\chi^{(3)}$ мы получаем

$$\chi^{(3)}(\omega_{\text{vis}} - 2\omega_{\text{IR}}; \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{IR}}) = \frac{3}{32\pi} \frac{n}{\hbar k_{\text{St}}^4} \frac{(\omega_{\text{vis}} - \omega_0)(\omega_0 - \omega_{\text{St}})}{(\omega_0^2 - \omega_{\text{IR}}^2)((\omega_{\text{v}} - 2\omega_{\text{IR}}) + i\gamma_{\text{v}})} \sigma_{\text{Cross_section}}. \quad (218)$$

Аналогичные отношения между $\chi^{(3)}$ и $\sigma_{\text{Cross_section}}$ существуют и для CARS [218].

5.3. Выводы

В главе предложен метод усиления комбинационных сигналов для молекул с нулевыми дипольными моментными переходами между колебательными состояниями. Метод основан на увеличении числа квантов колебаний ядер молекул за счет освещения молекул когерентным инфракрасным светом [219]. Предложенный метод отличается от двухфотонного метода, предложенного в работе [220], который также требует дополнительного ИК источника. В работе [220] предполагается, что дипольный момент для переходов между основным и возбужденным колебательными состояниями равен нулю. Тем не менее возбуждение колебательного состояния вызвано непосредственно падающим ИК излучением. Такое возбуждение становится возможным благодаря последовательным переходам между вспомогательными колебательными состояниями с ненулевыми дипольными моментами. Представленный в работе [220] метод применим только к конкретным молекулам, имеющим определённые дополнительные колебательные состояния.

Реализация нашего метода для активных молекул комбинационного рассеяния подразумевает, что прямое возбуждение колебаний ядер инфракрасным светом невозможно. Свет воздействует на электронную подсистему, которая возбуждает колебания ядер. Усиление комбинационного сигнала обусловлено параметрическим резонансным взаимодействием падающего инфракрасного света с колебаниями ядра. Было показано, что эти процессы могут быть рассмотрены путем введения нелинейных восприимчивостей третьего порядка $\chi^{(3)}$. Когерентное комбинационное рассеяние можно рассматривать как нелинейное четырехволновое смешение с $\chi^{(3)}(\omega_{\text{vis}} \pm 2\omega_{\text{IR}}; \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{IR}}, \omega_{\text{IR}})$. Поскольку когерентные стоксовские и антистоксовские сигналы являются результатами нелинейного смешивания частот, их интенсивности примерно одинаковы и не зависят явно от температуры окружения.

Когерентный антистоксовский сигнал получается и в CARS. Однако, в отличие от предложенного в настоящей главе метода, в CARS вынужденное комбинационное рассеяние может приводить к переходу энергии между лазерными лучами [220]. Это приводит к подавлению сигнала и ограничивает чувствительность [191]. В предложенном здесь методе вынужденное комбинационное рассеяние не влияет на чувствительность спектроскопии, поскольку ни стоксовская, ни антистоксовская частота не совпадают с частотами падающих полей.

Заключение

В диссертационной работе предложена процедура канонического квантования локализованных плазмонов. Предложенная процедура квантования включает одновременно квантование электромагнитного поля и квантование возбуждений среды. В пределе нулевых потерь ближнее электрическое поле кванта плазмона в металле совпадает с тем значением, который может быть получен из феноменологической теории. Представленная теория также позволяет вычислить поправку к электрическому ближнему полю локализованного плазмона, полученному из феноменологического квантования. Представленная теория может быть полезна для плазмонных лазеров и плазмонных наноплазмонных антенн, поскольку квантовые свойства электромагнитных полей плазмонных наноструктур определяют величину энергии взаимодействия поля плазмона с веществом [25], как следствие эта величина определяет фактор Парселла и пороговое значение накачки плазмонных лазеров.

Многие приложения требуют создания квантовых состояний с желаемыми свойствами, например, антигруппированных фотонов для квантовой криптографии и когерентного состояния электромагнитного поля для наноразмерных источников излучения. Достижение, а также сохранение желаемых состояний составных открытых квантовых систем является сложной проблемой, поскольку эволюция таких систем ограничена законами термодинамики. В работе предложен способ определения стационарных состояний открытой системы конечной размерности. Разработанный подход требует только знания гамильтонианов системы и взаимодействия системы и резервуара и не требует знания интегралов движения.

В диссертационной работе показано, что увеличение потерь в лазере с распределённой обратной связью может сопровождаться понижением порога генерации. Эффект представленный в диссертации является следствием увеличения перекрытия между линией усиления и модой резонатора не в пространственной, а в частотной области.

Одной из главных областей применения плазмоники является усиление интенсивности сигнала рамановского рассеяния. Рамановское рассеяние представляет собой неупругое рассеяние света на молекулах, сопровождающееся изменением частоты рассеянного света. Частота рамановских пиков в спектре рассеяния и их ширина определяются внутренней структурой молекулы. Это позволяет использовать рамановское рассеяние в различных приложениях. Однако, спонтанный рамановский сигнал является слабым, что ограничивает использование методов рамановской спектроскопии на практике. В диссертационной работе предложен метод усиления комбинационных сигналов, основанный на увеличении числа

квантов колебаний ядер в молекулах при освещении молекул когерентным инфракрасным светом с частотой, равной половине частоты собственных колебаний ядер молекулы.

В заключении автор выражает благодарность научному руководителю Пухову Александру Александровичу, а также Виноградову Алексею Петровичу, Андрианову Евгению Сергеевичу и Зябловскому Александру Андреевичу.

Список цитируемой литературы

1. Denton C., Gervasoni J., Barrachina R., Arista N. Plasmon excitation by charged particles moving near a solid surface // *Physical Review A*. – 1998. – Т. 57, № 6. – С. 4498.
2. Ditlbacher H., Hohenau A., Wagner D., Kreibig U., Rogers M., Hofer F., Aussenegg F. R., Krenn J. R. Silver nanowires as surface plasmon resonators // *Physical review letters*. – 2005. – Т. 95, № 25. – С. 257403.
3. Sarychev A. K., Tartakovskiy G. Magnetic plasmonic metamaterials in actively pumped host medium and plasmonic nanolaser // *Physical Review B*. – 2007. – Т. 75, № 8. – С. 085436.
4. Noginov M., Zhu G., Belgrave A., Bakker R., Shalaev V., Narimanov E., Stout S., Herz E., Suteewong T., Wiesner U. Demonstration of a spaser-based nanolaser // *Nature*. – 2009. – Т. 460, № 7259. – С. 1110.
5. Bergman D. J., Stockman M. I. Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems // *Physical review letters*. – 2003. – Т. 90, № 2. – С. 027402.
6. Dorfman K. E., Jha P. K., Voronine D. V., Genevet P., Capasso F., Scully M. O. Quantum-coherence-enhanced surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation // *Physical review letters*. – 2013. – Т. 111, № 4. – С. 043601.
7. Haftel M. I., Schlockermann C., Blumberg G. Enhanced transmission with coaxial nanoapertures: Role of cylindrical surface plasmons // *Physical Review B*. – 2006. – Т. 74, № 23. – С. 235405.
8. Dionne J., Sweatlock L., Atwater H., Polman A. Planar metal plasmon waveguides: frequency-dependent dispersion, propagation, localization, and loss beyond the free electron model // *Physical Review B*. – 2005. – Т. 72, № 7. – С. 075405.
9. Lisyansky A., Nechepurenko I., Dorofeenko A., Vinogradov A., Pukhov A. Channel spaser: Coherent excitation of one-dimensional plasmons from quantum dots located along a linear channel // *Physical Review B*. – 2011. – Т. 84, № 15. – С. 153409.
10. Hohenester U., Trugler A. Interaction of single molecules with metallic nanoparticles // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. – 2008. – Т. 14, № 6. – С. 1430-1440.
11. Dulkeith E., Morteaux A., Niedereichholz T., Klar T., Feldmann J., Levi S., Van Veggel F., Reinhoudt D., Möller M., Gittins D. Fluorescence quenching of dye molecules near gold nanoparticles: radiative and nonradiative effects // *Physical review letters*. – 2002. – Т. 89, № 20. – С. 203002.

12. Galloway C., Etchegoin P., Le Ru E. Ultrafast nonradiative decay rates on metallic surfaces by comparing surface-enhanced Raman and fluorescence signals of single molecules // *Physical review letters*. – 2009. – T. 103, № 6. – C. 063003.
13. Akimov A., Mukherjee A., Yu C., Chang D., Zibrov A., Hemmer P., Park H., Lukin M. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots // *Nature*. – 2007. – T. 450, № 7168. – C. 402.
14. Okamoto K., Niki I., Shvartser A., Narukawa Y., Mukai T., Scherer A. Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells // *Nature materials*. – 2004. – T. 3, № 9. – C. 601.
15. Fedorov I., Parfenyev V., Vergeles S., Tartakovsky G., Sarychev A. K. Allowable number of plasmons in nanoparticle // *JETP letters*. – 2014. – T. 100, № 8. – C. 530-534.
16. Andrianov E., Pukhov A., Dorofeenko A., Vinogradov A., Lisyansky A. Spaser operation below threshold: autonomous vs. driven spasers // *Optics express*. – 2015. – T. 23, № 17. – C. 21983-21993.
17. Piazza L., Lummen T., Quinonez E., Murooka Y., Reed B., Barwick B., Carbone F. Simultaneous observation of the quantization and the interference pattern of a plasmonic near-field // *Nature communications*. – 2015. – T. 6. – C. ncomms7407.
18. Tame M. S., McEneaney K., Özdemir Ş., Lee J., Maier S., Kim M. Quantum plasmonics // *Nature Physics*. – 2013. – T. 9, № 6. – C. 329.
19. Huck A., Smolka S., Lodahl P., Sørensen A. S., Boltasseva A., Janousek J., Andersen U. L. Demonstration of quadrature-squeezed surface plasmons in a gold waveguide // *Physical review letters*. – 2009. – T. 102, № 24. – C. 246802.
20. Kolesov R., Grotz B., Balasubramanian G., Stöhr R. J., Nicolet A. A., Hemmer P. R., Jelezko F., Wrachtrup J. Wave-particle duality of single surface plasmon polaritons // *Nature Physics*. – 2009. – T. 5, № 7. – C. 470.
21. Heeres R. W., Kouwenhoven L. P., Zwiller V. Quantum interference in plasmonic circuits // *Nature nanotechnology*. – 2013. – T. 8, № 10. – C. 719.
22. Heeres R. W., Dorenbos S. N., Koene B., Solomon G. S., Kouwenhoven L. P., Zwiller V. On-chip single plasmon detection // *Nano letters*. – 2009. – T. 10, № 2. – C. 661-664.
23. Chang D. E., Sørensen A. S., Demler E. A., Lukin M. D. A single-photon transistor using nanoscale surface plasmons // *Nature Physics*. – 2007. – T. 3, № 11. – C. 807.
24. Falk A. L., Koppens F. H., Chun L. Y., Kang K., de Leon Snapp N., Akimov A. V., Jo M.-H., Lukin M. D., Park H. Near-field electrical detection of optical plasmons and single-plasmon sources // *Nature Physics*. – 2009. – T. 5, № 7. – C. 475.

25. Andrianov E., Pukhov A., Dorofeenko A., Vinogradov A., Lisyansky A. Rabi oscillations in spasers during nonradiative plasmon excitation // *Physical Review B*. – 2012. – Т. 85, № 3. – С. 035405.
26. Dirac P. A. M. The quantum theory of the emission and absorption of radiation // *Proc. R. Soc. Lond. A*. – 1927. – Т. 114, № 767. – С. 243-265.
27. Fermi E. Quantum theory of radiation // *Reviews of modern physics*. – 1932. – Т. 4, № 1. – С. 87.
28. Релятивистская квантовая теория. Теоретическая физика. / Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.: Наука, 1968. Теоретическая физика. – 482 с.
29. Drummond P. D. Electromagnetic quantization in dispersive inhomogeneous nonlinear dielectrics // *Physical Review A*. – 1990. – Т. 42, № 11. – С. 6845.
30. Watson K., Jauch J. Phenomenological quantum electrodynamics. part iii. dispersion // *Physical Review*. – 1949. – Т. 75, № 8. – С. 1249.
31. Glauber R. J., Lewenstein M. Quantum optics of dielectric media // *Physical Review A*. – 1991. – Т. 43, № 1. – С. 467.
32. Huttner B., Barnett S. M. Quantization of the electromagnetic field in dielectrics // *Physical Review A*. – 1992. – Т. 46, № 7. – С. 4306.
33. Al-Dossary O., Babiker M., Enfati N. Quantum optics of plasmon polaritons and velocity sum rules // *Physical Review A*. – 1996. – Т. 54, № 3. – С. 2419.
34. Eberlein C., Zietal R. Exact dispersion-force potentials: Interaction of an atom with a conductor-patched dielectric surface // *Physical Review A*. – 2012. – Т. 86, № 5. – С. 052522.
35. Principles of Nano-Optics /Novotny L., Hecht B. – Cambridge Cambridge University Press, 2006.
36. Philbin T. G. Quantum dynamics of the damped harmonic oscillator // *New Journal of Physics*. – 2012. – Т. 14, № 8. – С. 083043.
37. Philbin T. G. Canonical quantization of macroscopic electromagnetism // *New Journal of Physics*. – 2010. – Т. 12, № 12. – С. 123008.
38. Dung H. T., Knöll L., Welsch D.-G. Three-dimensional quantization of the electromagnetic field in dispersive and absorbing inhomogeneous dielectrics // *Physical Review A*. – 1998. – Т. 57, № 5. – С. 3931.
39. Dung H. T., Knöll L., Welsch D.-G. Spontaneous decay in the presence of dispersing and absorbing bodies: General theory and application to a spherical cavity // *Physical Review A*. – 2000. – Т. 62, № 5. – С. 053804.
40. Quantum optics. / Vogel W., Welsch D.-G. – 3 изд.: Wiley-VCH, 2006. – 516 с.

41. Andrianov E., Pukhov A., Vinogradov A., Dorofeenko A., Lisyansky A. Spontaneous radiation of a two-level atom into multipole modes of a plasmonic nanoparticle // *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*. – 2014. – Т. 12, № 5. – С. 387-397.
42. Alpegiani F., Andreani L. C. Quantum Theory of Surface Plasmon Polaritons: Planar and Spherical Geometries // *Plasmonics*. – 2014. – Т. 9, № 4. – С. 965-978.
43. Archambault A., Marquier F., Greffet J.-J., Arnold C. Quantum theory of spontaneous and stimulated emission of surface plasmons // *Physical Review B*. – 2010. – Т. 82, № 3. – С. 035411.
44. Waks E., Sridharan D. Cavity QED treatment of interactions between a metal nanoparticle and a dipole emitter // *Physical Review A*. – 2010. – Т. 82, № 4. – С. 043845.
45. Caldeira A. O., Leggett A. J. Path integral approach to quantum Brownian motion // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 1983. – Т. 121, № 3. – С. 587-616.
46. Caldeira A. O., Leggett A. J. Influence of damping on quantum interference: An exactly soluble model // *Physical Review A*. – 1985. – Т. 31, № 2. – С. 1059-1066.
47. *Quantum Dissipative Systems*. / Weiss U. – Singapore: World Scientific Publishing Company, 2008. – 527 с.
48. Теория поля. Теоретическая физика. / Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.: М.: Физматлит, 2006. Теоретическая физика. – 534 с.
49. Теория открытых квантовых систем. / Бройер Х.-П., Петруччионе Ф.: М.: Институт компьютерных исследований, 2010. – 792 с.
50. Gorini V., Kossakowski A., Sudarshan E. C. G. Completely positive dynamical semigroups of N-level systems // *Journal of Mathematical Physics*. – 1976. – Т. 17, № 5. – С. 821-825.
51. Lindblad G. On the generators of quantum dynamical semigroups // *Communications in Mathematical Physics*. – 1976. – Т. 48, № 2. – С. 119-130.
52. Davies E. B. Markovian master equations // *Communications in Mathematical Physics*. – 1974. – Т. 39, № 2. – С. 91-110.
53. Davies E. B. Markovian master equations. II // *Mathematische Annalen*. – 1976. – Т. 219, № 2. – С. 147-158.
54. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Теоретическая физика. / Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.: М.: Наука, 2004. Теоретическая физика. – 797 с.
55. Квантовая оптика. / Скалли М. О., Зубайри М. С.: М.: Физматлит, 2003. – 512 с.
56. Kubo R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1957. – Т. 12, № 6. – С. 570-586.

57. Martin P. C., Schwinger J. Theory of many-particle systems. I // *Physical Review*. – 1959. – Т. 115, № 6. – С. 1342.
58. Spohn H., Lebowitz J. L. Irreversible thermodynamics for quantum systems weakly coupled to thermal reservoirs // *Adv. Chem. Phys.* – 1978. – Т. 38. – С. 109-142.
59. Kosloff R. Quantum Thermodynamics: A Dynamical Viewpoint // *Entropy*. – 2013. – Т. 15. – С. 2100-2128.
60. Spohn H. Kinetic equations from Hamiltonian dynamics: Markovian limits // *Reviews of Modern Physics*. – 1980. – Т. 52, № 3. – С. 569.
61. Munnix S., Schmeits M. Surface-plasmon excitation on oxide-covered spherical particles // *Physical Review B*. – 1985. – Т. 32, № 6. – С. 4192-4200.
62. Электродинамика сплошных сред. Теоретическая физика. / Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.: Физматлит, 2005. Теоретическая физика. – 649 с.
63. Наноплазмоника. / Климов В. В.: Физматлит, 2010. – 482 с.
64. Классическая электродинамика. / Джексон Д.: М.: Мир, 1965. – 703 с.
65. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // *Annalen der Physik*. – 1908. – Т. 330, № 3. – С. 377-445.
66. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. / Bohren C. F., Huffman D. R.: Wiley-VCH, 1998. – 545 с.
67. Martinos S. S. Surface electromagnetic modes in metal spheres // *Physical Review B*. – 1985. – Т. 31, № 4. – С. 2029-2032.
68. Rosenau da Costa M., Caldeira A. O., Dutra S. M., Westfahl H. Exact diagonalization of two quantum models for the damped harmonic oscillator // *Physical Review A*. – 2000. – Т. 61, № 2. – С. 022107.
69. Lagrangian interaction: An Introduction to relativistic symmetry in electrodynamics and gravitation. / Doughty N. A.: Westview Press, 1996. – 590 с.
70. Johnson P. B., Christy R. W. Optical Constants of the Noble Metals // *Physical Review B*. – 1972. – Т. 6, № 12. – С. 4370-4379.
71. Computational Electrodynamics The Finite-Difference Time-Domain Method. / Taflov A., Hagness S. C. – Boston, London: Artech House, 2005. – 878 с.
72. Vial A., Grimault A.-S., Macías D., Barchiesi D., de la Chapelle M. L. Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method // *Physical Review B*. – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 085416.
73. De Liberato S. Light-matter decoupling in the deep strong coupling regime: The breakdown of the Purcell effect // *Physical review letters*. – 2014. – Т. 112, № 1. – С. 016401.

74. Garcia-Ripoll J. J., Peropadre B., De Liberato S. Light-matter decoupling and A 2 term detection in superconducting circuits // *Scientific reports*. – 2015. – Т. 5. – С. 16055.
75. Shishkov V. Y., Andrianov E. S., Pukhov A. A., Vinogradov A. P. Hermitian description of localized plasmons in dispersive dissipative subwavelength spherical nanostructures // *Physical Review B*. – 2016. – Т. 94, № 23. – С. 235443.
76. Weisskopf V. F., Wigner E. P. Calculation of the natural brightness of spectral lines on the basis of Dirac's theory // *Z. Phys.* – 1930. – Т. 63. – С. 54-73.
77. Основы динамики лазеров. / Ханин Я. И.: М.: Наука, 1999. – 368 с.
78. Lamb Jr W. E. Theory of an optical maser // *Physical Review*. – 1964. – Т. 134, № 6A. – С. A1429.
79. Biggerstaff D. N., Heilmann R., Zecevik A. A., Gräfe M., Broome M. A., Fedrizzi A., Nolte S., Szameit A., White A. G., Kassal I. Enhancing coherent transport in a photonic network using controllable decoherence // *Nature communications*. – 2016. – Т. 7.
80. Caruso F., Chin A. W., Datta A., Huelga S. F., Plenio M. B. Highly efficient energy excitation transfer in light-harvesting complexes: The fundamental role of noise-assisted transport // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – Т. 131, № 10. – С. 09B612.
81. Caruso F., Crespi A., Ciriolo A. G., Sciarrino F., Osellame R. Fast escape of a quantum walker from an integrated photonic maze // *Nature communications*. – 2016. – Т. 7.
82. Caruso F., Saikin S. K., Solano E., Huelga S. F., Aspuru-Guzik A., Plenio M. B. Probing biological light-harvesting phenomena by optical cavities // *Physical Review B*. – 2012. – Т. 85, № 12. – С. 125424.
83. Caruso F., Spagnolo N., Vitelli C., Sciarrino F., Plenio M. B. Simulation of noise-assisted transport via optical cavity networks // *Physical Review A*. – 2011. – Т. 83, № 1. – С. 013811.
84. Chin A., Prior J., Rosenbach R., Caycedo-Soler F., Huelga S., Plenio M. The role of non-equilibrium vibrational structures in electronic coherence and recoherence in pigment-protein complexes // *Nature Physics*. – 2013. – Т. 9, № 2. – С. 113-118.
85. Cifuentes A., Semião F. Energy transport in the presence of entanglement // *Physical Review A*. – 2017. – Т. 95, № 6. – С. 062302.
86. Contreras-Pulido L., Bruderer M., Huelga S., Plenio M. Dephasing-assisted transport in linear triple quantum dots // *New Journal of Physics*. – 2014. – Т. 16, № 11. – С. 113061.
87. Feist J., Garcia-Vidal F. J. Extraordinary exciton conductance induced by strong coupling // *Physical review letters*. – 2015. – Т. 114, № 19. – С. 196402.
88. Hartmann L., Dür W., Briegel H.-J. Steady-state entanglement in open and noisy quantum systems // *Physical Review A*. – 2006. – Т. 74, № 5. – С. 052304.

89. Kassal I., Aspuru-Guzik A. Environment-assisted quantum transport in ordered systems // *New Journal of Physics*. – 2012. – Т. 14, № 5. – С. 053041.
90. Plenio M. B., Huelga S. F. Dephasing-assisted transport: quantum networks and biomolecules // *New Journal of Physics*. – 2008. – Т. 10, № 11. – С. 113019.
91. Reberstrost P., Mohseni M., Kassal I., Lloyd S., Aspuru-Guzik A. Environment-assisted quantum transport // *New Journal of Physics*. – 2009. – Т. 11, № 3. – С. 033003.
92. Vaziri A., Plenio M. B. Quantum coherence in ion channels: resonances, transport and verification // *New Journal of Physics*. – 2010. – Т. 12, № 8. – С. 085001.
93. Camati P. A., Peterson J. P., Batalhao T. B., Micadei K., Souza A. M., Sarthour R. S., Oliveira I. S., Serra R. M. Experimental rectification of entropy production by Maxwell's demon in a quantum system // *Physical review letters*. – 2016. – Т. 117, № 24. – С. 240502.
94. Quantum thermodynamics—emergence of thermodynamic behavior within composite quantum systems. *Lecture Notes in Physics* / Gemmer J., Michel M., Mahler G. – 2 изд.: Springer, 2009. *Lecture Notes in Physics* –346 с.
95. Goold J., Huber M., Riera A., del Rio L., Skrzypczyk P. The role of quantum information in thermodynamics—a topical review // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. – 2016. – Т. 49, № 14. – С. 143001.
96. Jarzynski C. Stochastic and macroscopic thermodynamics of strongly coupled systems // *Physical Review X*. – 2017. – Т. 7, № 1. – С. 011008.
97. Koski J., Sagawa T., Saira O., Yoon Y., Kutvonen A., Solinas P., Möttönen M., Ala-Nissila T., Pekola J. Distribution of entropy production in a single-electron box // *Nature Physics*. – 2013. – Т. 9, № 10. – С. 644.
98. Kosloff R. Quantum thermodynamics: A dynamical viewpoint // *Entropy*. – 2013. – Т. 15, № 6. – С. 2100-2128.
99. Lostaglio M., Jennings D., Rudolph T. Description of quantum coherence in thermodynamic processes requires constraints beyond free energy // *Nature communications*. – 2015. – Т. 6. – С. 6383.
100. Martinez E. A., Paz J. P. Dynamics and thermodynamics of linear quantum open systems // *Physical review letters*. – 2013. – Т. 110, № 13. – С. 130406.
101. Parrondo J. M., Horowitz J. M., Sagawa T. Thermodynamics of information // *Nature physics*. – 2015. – Т. 11, № 2. – С. 131.
102. Seifert U. Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines // *Reports on progress in physics*. – 2012. – Т. 75, № 12. – С. 126001.
103. *Entropy and Entropy Generation: Fundamentals and Applications*. / Shiner J.: Springer, 2001. – 262 с.

104. Skrzypczyk P., Short A. J., Popescu S. Work extraction and thermodynamics for individual quantum systems // *Nature communications*. – 2014. – T. 5. – C. 4185.
105. Toyabe S., Sagawa T., Ueda M., Muneyuki E., Sano M. Experimental demonstration of information-to-energy conversion and validation of the generalized Jarzynski equality // *Nature physics*. – 2010. – T. 6, № 12. – C. 988.
106. Gühne O., Tóth G. Entanglement detection // *Physics Reports*. – 2009. – T. 474, № 1-6. – C. 1-75.
107. Preskill J. Lecture notes for physics 229: Quantum information and computation // California Institute of Technology. – 1998. – T. 16.
108. Ladd T. D., Jelezko F., Laflamme R., Nakamura Y., Monroe C., O'Brien J. L. Quantum computers // *Nature*. – 2010. – T. 464, № 7285. – C. 45.
109. Eisaman M. D., Fan J., Migdall A., Polyakov S. V. Invited review article: Single-photon sources and detectors // *Review of scientific instruments*. – 2011. – T. 82, № 7. – C. 071101.
110. Chunnillal C. J., Degiovanni I. P., Kück S., Müller I., Sinclair A. G. Metrology of single-photon sources and detectors: a review // *Optical Engineering*. – 2014. – T. 53, № 8. – C. 081910.
111. Schokker A. H., Koenderink A. F. Lasing at the band edges of plasmonic lattices // *Physical Review B*. – 2014. – T. 90, № 15. – C. 155452.
112. Zhou W., Dridi M., Suh J. Y., Kim C. H., Co D. T., Wasielewski M. R., Schatz G. C., Odom T. W. Lasing action in strongly coupled plasmonic nanocavity arrays // *Nature nanotechnology*. – 2013. – T. 8, № 7. – C. 506.
113. Open quantum systems. / Rivas A., Huelga S. F.: Springer, 2012. – 97 c.
114. Spohn H., Lebowitz J. Irreversible Thermodynamics for Quantum Systems Weakly Coupled to Thermal Reservoirs // *Advances in Chemical Physics* / Rice S. A. – New York: Wiley, 1978. – C. 109-142.
115. Andrianov E., Pukhov A., Dorofeenko A., Vinogradov A., Lisyansky A. Spectrum of surface plasmons excited by spontaneous quantum dot transitions // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2013. – T. 117, № 2. – C. 205-213.
116. Optical resonance and two-level atoms. Interscience monographs and texts in physics and astronomy. / Allen L., Eberly J. H.: Wiley, 1975. Interscience monographs and texts in physics and astronomy. – 248 c.
117. Quantum computation and quantum information. / Nielsen M. A., Chuang I. L. – Cambridge: Cambridge University Press, 2011. – 702 c.
118. Statistical Methods in Quantum Optics 2: Non-Classical Fields. / Carmichael H. J.: Springer, 2007. – 551 c.

119. Frigerio A. Quantum dynamical semigroups and approach to equilibrium // *Letters in Mathematical Physics*. – 1977. – Т. 2, № 2. – С. 79-87.
120. Baumgartner B., Narnhofer H. Analysis of quantum semigroups with GKS–Lindblad generators: II. General // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. – 2008. – Т. 41, № 39. – С. 395303.
121. Ticozzi F., Lucchese R., Cappellaro P., Viola L. Hamiltonian control of quantum dynamical semigroups: Stabilization and convergence speed // *IEEE Transactions on Automatic Control*. – 2012. – Т. 57, № 8. – С. 1931-1944.
122. Baumgartner B., Narnhofer H., Thirring W. Analysis of quantum semigroups with GKS–Lindblad generators: I. Simple generators // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. – 2008. – Т. 41, № 6. – С. 065201.
123. Ticozzi F., Schirmer S. G., Wang X. Stabilizing quantum states by constructive design of open quantum dynamics // *IEEE Transactions on Automatic Control*. – 2010. – Т. 55, № 12. – С. 2901-2905.
124. Ticozzi F., Viola L. Quantum Markovian subsystems: invariance, attractivity, and control // *IEEE Transactions on Automatic Control*. – 2008. – Т. 53, № 9. – С. 2048-2063.
125. *Lasers*. / Siegman A. E.: University Science Books, 1986.
126. Лекции по квантовой электронике. / Карлов Н. В. – 2 изд.: М.: Наука, 1988. – 322 с.
127. *Elements of quantum optics*. / Meystre P., Sargent M.: Springer, 2007. – 507 с.
128. Оптическая когерентность и квантовая оптика. / Мандель Л., Вольф Э.: М.: Физматлит, 2000. – 896 с.
129. Chubchev E. D., Andrianov E. S., Vinogradov A. P., Lisyansky A. A. On correctness of the two-level model for description of active medium in quantum plasmonics. // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. – 2017. – Т. 50, № 17. – С. 175401.
130. Szczygielski K., Gelbwaser-Klimovsky D., Alicki R. Markovian master equation and thermodynamics of a two-level system in a strong laser field // *Physical Review E*. – 2013. – Т. 87, № 1. – С. 012120.
131. Теория матриц. / Гантмахер Ф.: Физматлит, 2004. – 559 с.
132. Rivas A., Oxtoby N. P., Huelga S. F. Stochastic resonance phenomena in spin chains // *The European Physical Journal B*. – 2009. – Т. 69, № 1. – С. 51-57.
133. He Y., Li J.-J., Zhu K.-D. A tunable optical response of a hybrid semiconductor quantum dot-metal nanoparticle complex in the presence of optical excitations // *JOSA B*. – 2012. – Т. 29, № 5. – С. 997-1002.
134. Taşgın M. E. Metal nanoparticle plasmons operating within a quantum lifetime // *Nanoscale*. – 2013. – Т. 5, № 18. – С. 8616-8624.

135. Levi F., Mostarda S., Rao F., Mintert F. Quantum mechanics of excitation transport in photosynthetic complexes: a key issues review // *Reports on Progress in Physics*. – 2015. – Т. 78, № 8. – С. 082001.
136. Levy A., Kosloff R. The local approach to quantum transport may violate the second law of thermodynamics // *EPL (Europhysics Letters)*. – 2014. – Т. 107, № 2. – С. 20004.
137. Шишков В. Ю., Андрианов Е. С., Пухов А. А., Виноградов А. П., Лисянский А. А. Релаксация взаимодействующих открытых квантовых систем // *Успехи Физических Наук*. – 2019. – Т. 189, № 5. – С. 544-558.
138. Shishkov V. Y., Andrianov E. S., Pukhov A. A., Vinogradov A. P., Lisyansky A. A. Zeroth law of thermodynamics for thermalized open quantum systems having constants of motion // *Physical Review E*. – 2018. – Т. 98, № 2. – С. 022132.
139. Kogelnik H., Shank C. Stimulated emission in a periodic structure // *Applied Physics Letters*. – 1971. – Т. 18, № 4. – С. 152-154.
140. *Optical coherence and quantum optics.* / Mandel L., Wolf E.: Cambridge University Press, 1995. – 1190 с.
141. Дорофеенко А. В., Зябловский А., Пухов А. А., Лисянский А. А., Виноградов А. П. Прохождение света через композитные материалы, содержащие усиливающие слои // *Успехи физических наук*. – 2012. – Т. 182, № 11. – С. 1157-1175.
142. Lozovik Y. E., Nechepurenko I., Dorofeenko A., Andrianov E., Pukhov A. Highly sensitive spectroscopy based on a surface plasmon polariton quantum generator // *Laser Physics Letters*. – 2014. – Т. 11, № 12. – С. 125701.
143. Fang A., Koschny T., Soukoulis C. M. Lasing in metamaterial nanostructures // *Journal of Optics*. – 2010. – Т. 12, № 2. – С. 024013.
144. Suh J. Y., Kim C. H., Zhou W., Huntington M. D., Co D. T., Wasielewski M. R., Odom T. W. Plasmonic bowtie nanolaser arrays // *Nano letters*. – 2012. – Т. 12, № 11. – С. 5769-5774.
145. Meng X., Liu J., Kildishev A. V., Shalaev V. M. Highly directional spaser array for the red wavelength region // *Laser & Photonics Reviews*. – 2014. – Т. 8, № 6. – С. 896-903.
146. van Beijnum F., van Veldhoven P. J., Geluk E. J., de Dood M. J., Gert W., van Exter M. P. Surface plasmon lasing observed in metal hole arrays // *Physical review letters*. – 2013. – Т. 110, № 20. – С. 206802.
147. Dorofeenko A. V., Zyablovsky A. A., Vinogradov A. P., Andrianov E. S., Pukhov A. A., Lisyansky A. A. Steady state superradiance of a 2D-spaser array // *Optics express*. – 2013. – Т. 21, № 12. – С. 14539-14547.
148. *Laser light dynamics.* / Haken H. – Amsterdam: North-Holland, 1985. – 354 с.

149. Poladian L. Resonance mode expansions and exact solutions for nonuniform gratings // *Physical Review E*. – 1996. – Т. 54, № 3. – С. 2963.
150. Шишков В. Ю., Зябловский А. А., Андрианов Е. С., Пухов А. А., Виноградов А. П., Дорофеенко А. В., Никитов С. А., Лисянский А. А. Широко апертурные планарные лазеры // *Радиотехника и электроника*. – 2016. – Т. 61, № 6. – С. 509-533.
151. Vinogradov A., Lozovik Y. E., Merzlikin A., Dorofeenko A., Vitebskiy I., Figotin A., Granovsky A., Lisyansky A. Inverse Borrmann effect in photonic crystals // *Physical Review B*. – 2009. – Т. 80, № 23. – С. 235106.
152. Shishkov V. Y., Zyablovsky A. A., Andrianov E. S., Pukhov A. A., Vinogradov A. P., Dorofeenko A. V., Lisyansky A. A. Lowering the lasing threshold of distributed feedback lasers with loss // *Physical Review B*. – 2015. – Т. 92, № 24. – С. 245420.
153. Zyablovsky A. A., Shishkov V. Y., Andrianov E. S., Pukhov A. A., Vinogradov A. P., Dorofeenko A. V., Lisyansky A. A. Theory of the surface plasmon distributed feedback laser // In 2015 9th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics (METAMATERIALS) IEEE. – 2015. – С. 337-339.
154. Liertzer M., Ge L., Cerjan A., Stone A., Türeci H., Rotter S. Pump-induced exceptional points in lasers // *Physical Review Letters*. – 2012. – Т. 108, № 17. – С. 173901.
155. Peng B., Özdemir Ş., Rotter S., Yilmaz H., Liertzer M., Monifi F., Bender C., Nori F., Yang L. Loss-induced suppression and revival of lasing // *Science*. – 2014. – Т. 346, № 6207. – С. 328-332.
156. Raman C. V., Krishnan K. S. A new type of secondary radiation // *Nature*. – 1928. – Т. 121, № 3048. – С. 501.
157. Mandelstam L. I., Landsberg G. S. New phenomenon in scattering of light (preliminary report) // *J. Russ. Phys.-Chem. Soc.* – 1928. – Т. 60. – С. 335.
158. *Introductory raman spectroscopy.* / Ferraro J. R. – 2 изд.: Academic Press, 2003. – 434 с.
159. Cheng J.-X., Jia Y. K., Zheng G., Xie X. S. Laser-scanning coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy and applications to cell biology // *Biophysical journal*. – 2002. – Т. 83, № 1. – С. 502-509.
160. Wang H., Fu Y., Zickmund P., Shi R., Cheng J.-X. Coherent anti-stokes Raman scattering imaging of axonal myelin in live spinal tissues // *Biophysical journal*. – 2005. – Т. 89, № 1. – С. 581-591.
161. Ganikhanov F., Carrasco S., Xie X. S., Katz M., Seitz W., Kopf D. Broadly tunable dual-wavelength light source for coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy // *Optics letters*. – 2006. – Т. 31, № 9. – С. 1292-1294.

162. Evans C. L., Xu X., Kesari S., Xie X. S., Wong S. T., Young G. S. Chemically-selective imaging of brain structures with CARS microscopy // *Optics express*. – 2007. – T. 15, № 19. – C. 12076-12087.
163. Zumbusch A., Holtom G. R., Xie X. S. Three-dimensional vibrational imaging by coherent anti-Stokes Raman scattering // *Physical review letters*. – 1999. – T. 82, № 20. – C. 4142.
164. Zhang R., Zhang Y., Dong Z., Jiang S., Zhang C., Chen L., Zhang L., Liao Y., Aizpurua J., Luo Y. e. Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering // *Nature*. – 2013. – T. 498, № 7452. – C. 82.
165. Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L. T., Itzkan I., Dasari R. R., Feld M. S. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) // *Physical review letters*. – 1997. – T. 78, № 9. – C. 1667.
166. Li M., Cushing S. K., Wu N. Plasmon-enhanced optical sensors: a review // *Analyst*. – 2015. – T. 140, № 2. – C. 386-406.
167. Xie X., Cahill D. G. Thermometry of plasmonic nanostructures by anti-Stokes electronic Raman scattering // *Applied Physics Letters*. – 2016. – T. 109, № 18. – C. 183104.
168. Kerstan M., Makos I., Nolte S., Tünnermann A., Ackermann R. Two-beam femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering for thermometry on CO₂ // *Applied Physics Letters*. – 2017. – T. 110, № 2. – C. 021116.
169. Courtney T. L., Bohlin A., Patterson B. D., Kliewer C. J. Pure-rotational H₂ thermometry by ultrabroadband coherent anti-Stokes Raman spectroscopy // *The Journal of Chemical Physics*. – 2017. – T. 146, № 22. – C. 224202.
170. Kearney S. P., Guildenbecher D. R. Temperature measurements in metalized propellant combustion using hybrid fs/ps coherent anti-Stokes Raman scattering // *Applied optics*. – 2016. – T. 55, № 18. – C. 4958-4966.
171. Richardson D. R., Stauffer H. U., Roy S., Gord J. R. Comparison of chirped-probe-pulse and hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering for combustion thermometry // *Applied optics*. – 2017. – T. 56, № 11. – C. E37-E49.
172. Dedic C. E., Miller J. D., Meyer T. R. Dual-pump vibrational/rotational femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering temperature and species measurements // *Optics letters*. – 2014. – T. 39, № 23. – C. 6608-6611.
173. Ferrari A. C., Meyer J., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K., Roth S. Raman spectrum of graphene and graphene layers // *Physical review letters*. – 2006. – T. 97, № 18. – C. 187401.
174. Ferrari A. C., Basko D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // *Nature nanotechnology*. – 2013. – T. 8, № 4. – C. 235.

175. Fang Y., Seong N.-H., Dlott D. D. Measurement of the distribution of site enhancements in surface-enhanced Raman scattering // *Science*. – 2008. – T. 321, № 5887. – C. 388-392.
176. Moskovits M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2005. – T. 36, № 6-7. – C. 485-496.
177. Svedberg F., Li Z., Xu H., Käll M. Creating hot nanoparticle pairs for surface-enhanced Raman spectroscopy through optical manipulation // *Nano letters*. – 2006. – T. 6, № 12. – C. 2639-2641.
178. Park K.-D., Muller E. A., Kravtsov V., Sass P. M., Dreyer J., Atkin J. M., Raschke M. B. Variable-temperature tip-enhanced Raman spectroscopy of single-molecule fluctuations and dynamics // *Nano letters*. – 2015. – T. 16, № 1. – C. 479-487.
179. Yang Z., Aizpurua J., Xu H. Electromagnetic field enhancement in TERS configurations // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2009. – T. 40, № 10. – C. 1343-1348.
180. Akselrod G. M., Argyropoulos C., Hoang T. B., Ciraci C., Fang C., Huang J., Smith D. R., Mikkelsen M. H. Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas // *Nature Photonics*. – 2014. – T. 8, № 11. – C. 835.
181. Kinkhabwala A., Yu Z., Fan S., Avlasevich Y., Müllen K., Moerner W. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna // *Nature Photonics*. – 2009. – T. 3, № 11. – C. 654.
182. Hoang T. B., Akselrod G. M., Argyropoulos C., Huang J., Smith D. R., Mikkelsen M. H. Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas // *Nature communications*. – 2015. – T. 6. – C. 7788.
183. Ganikhanov F., Evans C. L., Saar B. G., Xie X. S. High-sensitivity vibrational imaging with frequency modulation coherent anti-Stokes Raman scattering (FM CARS) microscopy // *Optics letters*. – 2006. – T. 31, № 12. – C. 1872-1874.
184. Cheng J.-X., Volkmer A., Xie X. S. Theoretical and experimental characterization of coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2002. – T. 19, № 6. – C. 1363-1375.
185. Vartiainen E. M. Phase retrieval approach for coherent anti-Stokes Raman scattering spectrum analysis // *Journal of the Optical Society of America B*. – 1992. – T. 9, № 8. – C. 1209-1214.
186. Igarashi R., Adachi Y., Maeda S. Resonance CARS and CSRS line shapes of Ni (II)-octaethylporphyrin // *The Journal of Chemical Physics*. – 1980. – T. 72, № 8. – C. 4308-4314.
187. Stimson M. J., Ulness D. J., Albrecht A. Frequency and time resolved coherent Stokes Raman scattering in CS₂ using incoherent light // *Chemical physics letters*. – 1996. – T. 263, № 1-2. – C. 185-190.

188. Kim H., Michaels C. A., Bryant G. W., Stranick S. J. Comparison of the sensitivity and image contrast in spontaneous Raman and coherent Stokes Raman scattering microscopy of geometry-controlled samples // *Journal of biomedical optics*. – 2011. – T. 16, № 2. – C. 021107.
189. Kamisuki T., Suzuki K., Adachi Y., Maeda S. Line-shape analysis of extra resonance signal in coherent Stokes Raman scattering of acridine in the T 1 state // *The Journal of Chemical Physics*. – 1989. – T. 91, № 4. – C. 2030-2035.
190. Zhang Y., Zhen Y.-R., Neumann O., Day J. K., Nordlander P., Halas N. J. Coherent anti-Stokes Raman scattering with single-molecule sensitivity using a plasmonic Fano resonance // *Nature communications*. – 2014. – T. 5. – C. 4424.
191. *Coherent Raman Scattering Microscopy*. / Cheng J.-X., Xie X. S.: CRC Press, 2012. – 610 c.
192. Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln // *Annalen der Physik*. – 2000. – T. 389, № 20. – C. 457–484.
193. Köuppel H., Domcke W., Cederbaum L. S. Multimode molecular dynamics beyond the Born-Oppenheimer approximation // *Advances in Chemical Physics*. – 1984. – T. 57. – C. 59-246.
194. Wigger D., Gehring H., Axt V. M., Reiter D. E., Kuhn T. Quantum dynamics of optical phonons generated by optical excitation of a quantum dot // *Journal of Computational Electronics*. – 2016. – T. 15, № 4. – C. 1158-1169.
195. Droenner L., Kabuss J. Theory of an optically driven quantum-dot phonon laser // *Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XXIII*. – T. 9357 –International Society for Optics and Photonics, 2015. – C. 93570P.
196. Naumann N. L., Droenner L., Chow W. W., Kabuss J., Carmele A. Solid-state-based analog of optomechanics // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2016. – T. 33, № 7. – C. 1492-1501.
197. Kabuss J., Carmele A., Brandes T., Knorr A. Optically driven quantum dots as source of coherent cavity phonons: a proposal for a phonon laser scheme // *Physical review letters*. – 2012. – T. 109, № 5. – C. 054301.
198. Merlin R. Generating coherent THz phonons with light pulses // *Solid State Communications*. – 1997. – T. 102, № 2-3. – C. 207-220.
199. Kabuss J., Carmele A., Knorr A. Threshold behavior and operating regimes of an optically driven phonon laser: Semiclassical theory // *Physical Review B*. – 2013. – T. 88, № 6. – C. 064305.
200. Risken H. *Fokker-planck equation* // *The Fokker-Planck Equation* Springer, 1996. – C. 63-95.
201. Lagos R. E., Friesner R. A. Calculation of optical line shapes for generalized multilevel vibronic systems // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – T. 81, № 12. – C. 5899-5905.

202. Burzurí E., Yamamoto Y., Warnock M., Zhong X., Park K., Cornia A., van der Zant H. S. Franck–Condon blockade in a single-molecule transistor // *Nano letters*. – 2014. – T. 14, № 6. – C. 3191-3196.
203. Seldenthuis J. S., Van Der Zant H. S., Ratner M. A., Thijssen J. M. Vibrational excitations in weakly coupled single-molecule junctions: A computational analysis // *ACS Nano*. – 2008. – T. 2, № 7. – C. 1445-1451.
204. Sergueev N., Roubtsov D., Guo H. Ab initio analysis of electron-phonon coupling in molecular devices // *Physical review letters*. – 2005. – T. 95, № 14. – C. 146803.
205. Evans C. L., Xie X. S. Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy: chemical imaging for biology and medicine // *Annu. Rev. Anal. Chem.* – 2008. – T. 1. – C. 883-909.
206. Müller M., Zumbusch A. Coherent anti-Stokes Raman Scattering Microscopy // *ChemPhysChem*. – 2007. – T. 8, № 15. – C. 2156-2170.
207. Cheng J.-X., Xie X. S. Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy: instrumentation, theory, and applications // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – T. 108, № 3. – C. 827-840.
208. Yajima T., Souma H. Study of ultra-fast relaxation processes by resonant Rayleigh-type optical mixing. I. Theory // *Physical Review A*. – 1978. – T. 17, № 1. – C. 309.
209. García-Golding F. High-order effects in Rayleigh-type optical mixing // *Physical Review A*. – 1985. – T. 32, № 3. – C. 1526.
210. Potma E. O., Evans C. L., Xie X. S. Heterodyne coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) imaging // *Optics letters*. – 2006. – T. 31, № 2. – C. 241-243.
211. Lim S.-H., Caster A. G., Leone S. R. Single-pulse phase-control interferometric coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy // *Physical Review A*. – 2005. – T. 72, № 4. – C. 041803.
212. Lee Y. J., Cicerone M. T. Single-shot interferometric approach to background free broadband coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy // *Optics Express*. – 2009. – T. 17, № 1. – C. 123-135.
213. Chen B.-C., Lim S.-H. Optimal laser pulse shaping for interferometric multiplex coherent anti-stokes Raman scattering microscopy // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – T. 112, № 12. – C. 3653-3661.
214. Li B., Charan K., Wang K., Rojo T., Sinefeld D., Xu C. Nonresonant background suppression for coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy using a multi-wavelength time-lens source // *Optics Express*. – 2016. – T. 24, № 23. – C. 26687-26695.
215. Roy S., Meyer T. R., Gord J. R. Broadband coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy of nitrogen using a picosecond modeless dye laser // *Optics letters*. – 2005. – T. 30, № 23. – C. 3222-3224.

216. Bergner G., Albert C. R., Schiller M., Bringmann G., Schirmeister T., Dietzek B., Niebling S., Schlücker S., Popp J. Quantitative detection of C-deuterated drugs by CARS microscopy and Raman microspectroscopy // *Analyst*. – 2011. – Т. 136, № 18. – С. 3686-3693.
217. Bengtsson P.-E., Martinsson L., Aldén M. Combined vibrational and rotational CARS for simultaneous measurements of temperature and concentrations of fuel, oxygen, and nitrogen // *Applied spectroscopy*. – 1995. – Т. 49, № 2. – С. 188-192.
218. Raman Spectroscopy of Gases and Liquids. Topics in Current Physics. / Weber A. – 1 изд. – Berlin: Springer, 1979. Topics in Current Physics. – 320 с.
219. Shishkov V. Y., Andrianov E. S., Pukhov A. A., Vinogradov A. P., Lisyansky A. A. Enhancement of the Raman Effect by Infrared Pumping // *Physical Review Letters*. – 2019. – Т. 122, № 15. – С. 153905.
220. Traverso A. J., Hokr B., Yi Z., Yuan L., Yamaguchi S., Scully M. O., Yakovlev V. V. Two-Photon Infrared Resonance Can Enhance Coherent Raman Scattering // *Physical review letters*. – 2018. – Т. 120, № 6. – С. 063602.