

Федеральное государственное учреждение «Федеральный
научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук»
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН

На правах рукописи

Кондратов Алексей Владимирович

**Взаимодействие света с метаматериалами с
отрицательным показателем преломления и
экстремальной оптической хиральностью**

Специальность 01.04.07 —

«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук, и.о. заведующего отдела
теоретических исследований
Горкунов Максим Валерьевич

Москва — 2018

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1 Давление света	10
1.2 Оптическая хиральность	12
1.3 Оптическая диагностика молекулярной хиральности	14
Глава 2. Макроскопическая теория давления света	17
2.1 Тензор напряжений Максвелла	17
2.2 Среда с отрицательным показателем преломления	25
Глава 3. Экстремальная оптическая хиральность	28
3.1 Численное моделирование	29
3.2 Хиральный Фано-резонанс	36
3.2.1 Принципы симметрии и взаимности	36
3.2.2 Теория связанных мод	40
Глава 4. Чувствительность плазмонных наноструктур к диэлектрическому окружению	48
4.1 Нарушение симметрии планарных 2D-хиральных наноструктур за счёт нелинейности	48
4.2 Оптическая диагностика молекулярной хиральности с помощью массивов плазмонных nanoотверстий	52
4.2.1 Массив цилиндрических отверстий	56
4.2.2 Массив хиральных отверстий	57
Глава 5. Метод обработки данных АСМ и восстановления реальной формы плазмонных наноструктур	62
5.1 Прямой зонд АСМ	65
5.2 Наклонный зонд АСМ	67
Заключение	70

	Стр.
Список сокращений и условных обозначений	76
Список литературы	77
Список рисунков	88

Введение

Метаматериалы — композитные материалы с регулярной структурой и физическими свойствами, существенно отличающимися от таковых у составляющих их традиционных материалов [1]. Быстрый прогресс в технологиях изготовления наноструктур [2] сделал возможным производство оптических метаматериалов с характерным размером составляющих их элементов меньше длины волны видимого диапазона. Специально сконструированные оптические метаматериалы обладают такими важными характеристиками как, например, усиленный нелинейный отклик [3] и оптическая хиральность [4], что делает возможным решение ряда прикладных задач: создание круговых поляризаторов [5], био-сенсоров [6] и сенсоров молекулярной хиральности [7]. Развитие оптической диагностики хиральности актуально в связи с различием биохимических свойств у двух идентичных по составу энантиомеров одной хиральной молекулы. Так, например, важный лекарственный препарат, ибупрофен, активен только в своём «левом» (S-изомер) варианте, а за аромат перечной мяты и тмина отвечает одно и то же вещество, карвон, но в первом случае это его «правая» (R-изомер) версия, а во втором — «левая». В связи с этим, большой интерес вызывает разработка наноструктурированных сред с искусственной хиральностью — хиральных метаматериалов, представляющих собой регулярные массивы субволновых элементов, не обладающих зеркальной симметрией.

Хиральные метаматериалы можно разделить на две группы: истинно или трёхмерно (3D) хиральные и планарные, так называемые двумерно (2D) хиральные метаматериалы. У последних зеркальная симметрия отсутствует только в плоскости структуры, являющейся, однако, плоскостью зеркальной симметрии для всей структуры. Наличие плоскости симметрии приводит к тому, что всякая оптическая хиральность в таких структурах запрещена. Эти ограничения можно преодолеть путём добавления подложки [8], что эффективно превращает 2D-хиральную структуру в 3D-хиральную. Оптическая хиральность таких планарных структур остаётся невысокой, тогда как небольшие изменения структурных элементов, нарушающие их планарную симметрию, приводят к заметному усилению хирального отклика [9] и позволяют достичь экстремальных значений оптической хиральности, то есть максимально возможных значений кругового дихроизма (КД) и оптической активности (ОА)

[10]. Хотя спектры КД и ОА подчиняются обобщённым выражениям Крамерса-Кронига [11], механизм возникновения экстремальной оптической хиральности остаётся неисследованным и необъяснённым.

Помимо решения разнообразных прикладных задач, исследование метаматериалов поднимает и фундаментальные вопросы электромагнитной теории. Одним из таких вопросов является неоднозначность определения импульса электромагнитных волн в макроскопической среде, вызывающая споры ещё с пионерских работ Лебедева [12]. Наиболее известными являются выражения для плотности импульса Абрагама и Минковского [13]. Наличие нескольких формально корректных формулировок становится причиной неоднозначности определения давления света и макроскопической силы Лоренца, что в отрицательно преломляющей среде, то есть среде с одновременно отрицательными диэлектрической ($\epsilon < 0$) и магнитной ($\mu < 0$) проницаемостями, где фазовая и групповая скорости направлены в противоположные стороны, приводит к неожиданным и противоречивым результатам. Исследование отрицательно преломляющих сред имеет очень долгую историю: общие теоретические принципы распространения электромагнитных волн в таких средах были подробно описаны Веселаго в 1967 году [14], а впервые закон преломления на границе сред с разным знаком групповой скорости был рассмотрен даже раньше — Мандельштамом в 1940-х годах [15]. Затем отрицательно преломляющие среды были забыты на многие десятилетия, и только развитие оптических метаматериалов вернуло к ним живой интерес [16]. Предложено большое число вариантов решения возникающей неоднозначности определения импульса электромагнитной волны в среде [17] и утверждается даже, что выбор конкретных выражений является делом «личных предпочтений» [18] при условии выполнения всех законов сохранения.

Таким образом, становится актуальным исследование как фундаментальных вопросов электромагнитной теории оптических метаматериалов, таких как макроскопическое описание давления света в среде, так и решение прикладных задач. К последним относятся объяснение механизма возникновения экстремальной оптической хиральности и анализ чувствительности плазмонного резонанса наноотверстий к диэлектрическому окружению. Ясное понимание этих физических процессов особенно важно для развития методов оптической диагностики молекулярной хиральности.

Целью данной работы является исследование механизма возникновения экстремальной оптической хиральности в плазмонных наноструктурах и давления света в среде с отрицательным показателем преломления.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Определить степень свободы при выборе макроскопического выражения для тензора напряжений Максвелла, предложить физически непротиворечивое выражение для макроскопической силы Лоренца и вычислить силу давления света в объёме и на границе среды с отрицательным показателем преломления;
2. Восстановить трёхмерный рельеф элементарной ячейки массива хиральных отверстий по данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) и построить соответствующую 3D-модель;
3. Провести полномасштабное электромагнитное моделирование оптических свойств хирального метаматериала методом конечных разностей во временной области (FDTD), используя 3D-модель элементарной ячейки реальной структуры;
4. Выявить механизм возникновения экстремальной оптической хиральности в плазмонных наноструктурах;
5. С помощью численного моделирования исследовать чувствительность плазмонного резонанса массивов нанотверстий к малым отклонениям диэлектрической проницаемости и естественной оптической активности окружения.

Научная новизна:

1. Показано, что, несмотря на существование множества формально корректных подходов к вычислению силы давления света в макроскопической среде, можно сформулировать подход, обеспечивающий физически непротиворечивое описание взаимодействия света и среды, и универсальный для обычных диэлектриков и отрицательно преломляющих сред, неоднородных и обладающих частотной дисперсией;
2. Восстановлен трёхмерный рельеф элементарной ячейки хиральной плазмонной наноструктуры по данным исследования методом АСМ с наклонным зондом в разных направлениях;
3. С использованием полученной трёхмерной модели элементарной ячейки реальной структуры проведено FDTD моделирование, результаты

- которого воспроизвели все основные характеристики оптической хиральности, наблюдаемые экспериментально;
4. Построена теория связанных мод, показавшая, что явление экстремальной оптической хиральности в массивах нанотверстий в серебре возникает вследствие возбуждения двух плазмонных резонансов и соответствующего резонансного пропускания типа Фано;
 5. Показана принципиальная возможность появления хирального оптического отклика от планарной двумерно хиральной наноструктуры посредством нарушения зеркальной симметрии за счёт нелинейности;
 6. Продемонстрирована возможность десятикратного усиления молекулярной оптической активности тонкого слоя гиротропной среды благодаря плазмонному резонансу массива круговых нанотверстий в серебре.

Практическая значимость. Разработанный метод обработки данных АСМ применим для реконструкции формы широкого класса периодических наноструктур со сложной топографией поверхности — отверстиями и щелями с большим аспектным отношением, вертикальными стенками и наноразмерными деталями формы. Восстановленные 3D-модели реальных структур могут быть успешно использованы для численного моделирования и оптимизации оптических характеристик новых наноприборов.

С помощью численного моделирования была обнаружена высокая чувствительность плазмонных массивов 2D-хиральных отверстий к асимметрии значения диэлектрической проницаемости с разных сторон структуры и плазмонное усиление молекулярной оптической активности цилиндрическими нанотверстиями. Полученные результаты имеют прикладное значение для разработки оптических сенсоров молекулярной хиральности и оптической диагностики диэлектрического окружения.

Предложенный подход к макроскопическому описанию давления света важен как теоретическая основа для развития методов манипуляций микроскопическими объектами с помощью света (оптомеханики), так называемых «оптических пинцетов» и ловушек [19].

Методология и методы исследования. При обработке исходных изображений АСМ использовалось дискретное преобразование Фурье для автоматического определения периода квадратной решётки. Полномасштабное

численное электромагнитное моделирование взаимодействия света и хиральных наноструктур было выполнено методом FDTD с периодическими и PML (perfectly matched layer, идеально согласованный слой) граничными условиями. Для аналитического описания хирального плазмонного резонанса использовался формализм теории связанных мод.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Физически непротиворечивое макроскопическое описание взаимодействия света и среды получается при использовании пространственной части тензора энергии-импульса в виде симметричной билинейной формы по полям и индукциям. Такой подход обеспечивает: 1) отсутствие «виртуальных» сил в объёме непоглощающей среды для произвольной суперпозиции плоских волн, 2) удовлетворение законам сохранения при определении импульса «фотона в среде» как $\hbar\mathbf{k}$ и 3) корректность вычислений в случае среды с отрицательным показателем преломления;
2. Экстремальная оптическая активность и круговой дихроизм периодических массивов хиральных отверстий в серебре являются следствием возбуждения двух плазмонных резонансов и соответствующего резонансного пропускания типа Фано;
3. Относительная разница показателя преломления $\Delta n \simeq 1\%$ тонких приповерхностных слоёв с разных сторон массива планарных двумерно хиральных наноотверстий в серебре приводит к появлению оптической активности $\sim 1^\circ$. Предложен механизм нарушения зеркальной симметрии за счёт нелинейности при погружении структуры в среду с нелинейностью Керра;
4. Плазмонный резонанс массива круговых наноотверстий в серебре усиливает в 10 раз наблюдаемую оптическую активность 20 нм слоя гиротропной среды;
5. Разработанный метод обработки данных атомно-силовой микроскопии позволяет получить усреднённую трёхмерную модель элементарной ячейки периодических массивов наноотверстий сложной формы с большим аспектным отношением.

Достоверность. Используемые в работе численные алгоритмы и методы были проверены на модельных задачах, имеющих точное аналитическое решение. Достоверность окончательных выводов подтверждается согласованностью экспериментальных данных, результатов численного моделирования и

аналитической модели. Все представленные результаты были опубликованы в рецензируемых и индексируемых международных научных изданиях [А1-А5].

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены автором в виде трёх устных докладов на ведущих профильных международных конференциях: Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS) 2015, Прага, Чехия; The 9th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics (Metamaterials) 2015, Оксфорд, Великобритания; Annual International Conference Days on Diffraction 2016, Санкт-Петербург, Россия. Материалы данной работы, посвящённые давлению света, докладывались на общем конкурсе научных работ ИК РАН 2013 года и удостоены II премии.

Личный вклад. Автором выполнены аналитические вычисления давления света для различных геометрий (диэлектрический слой, бесконечная и полубесконечная среда) с использованием нескольких выражений для тензора напряжений Максвелла и сделаны соответствующие выводы об их физической непротиворечивости и применимости. Автором разработаны и реализованы алгоритмы обработки данных АСМ исследования плазмонных хиральных наноструктур, позволяющие получить качественную 3D-модель элементарной ячейки и использовать ее при численном моделировании. Автором выполнено численное FDTD моделирование электромагнитных свойств всех представленных в работе плазмонных наноструктур и проведён анализ зависимости полученных результатов от параметров структур. Автор внёс решающий вклад в разработку теории экстремальной оптической хиральности.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 9 публикациях, 4 из которых опубликованы в журналах, индексируемых международными базами (Web of Science, Scopus) и рекомендованных ВАК, 5 — в тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 92 страницы, включая 29 рисунков. Список литературы содержит 111 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Давление света

Начиная с пионерских работ Лебедева [12] световое давление было наиболее значимым наблюдаемым эффектом, свидетельствующим о наличии импульса у электромагнитных волн в вакууме. В течение десятилетий практическая важность этого явления оставалась неопределённой, а все потенциальные применения сводились к, например, использованию огромного солнечного паруса для межпланетных путешествий [20; 21]. Позднее стало ясно, что наблюдаемые и практически значимые проявления светового давления возникают на субмиллиметровом масштабе, когда мощные лазерные лучи были использованы как оптический пинцет для микрочастиц [22]. К настоящему моменту оптомеханика развилась в широкую область физики с множеством потенциальных применений в области нанотехнологий [23].

По аналогии с фотонами в вакууме, идея светового давления в среде опирается на импульс, переносимый квазичастицами — поляритонами. Определение импульса поляритона при этом остаётся предметом дискуссий. Главным препятствием является отсутствие общепринятого и однозначного определения плотности и потока импульса электромагнитных волн в среде.

На протяжении многих десятилетий различные выражения были предложены и проанализированы [13; 14; 18; 24–31]. В соответствие с теорией Абрагама [24] плотность импульса электромагнитной волны записывается следующим образом $\mathbf{G}_A = \mathbf{E} \times \mathbf{H}/(4\pi c)$, тогда как в работах Минковского — $\mathbf{G}_M = \mathbf{D} \times \mathbf{B}/(4\pi c)$ [25]. Последнее было обобщено Рытовым [26] на случай сред с большой частотной дисперсией (см. также [27; 32]). Позднее были предложены другие менее тривиальные выражения (например, полусумма \mathbf{G}_A и \mathbf{G}_M), но в то же время приводились доводы, что только \mathbf{G}_A и \mathbf{G}_M имеют физический смысл, а все остальные выражения избыточные [29].

Интересной особенностью является то, что нет каких-либо прямых противоречий разумному утверждению, что выбор выражения для плотности импульса в среде является делом «личных предпочтений» [18]. Чтобы избежать

неопределённости при решении прикладных задач (например, силы, действующие в замкнутых полях [33]), конечный объект (микрочастицу) окружают поверхностью в вакууме и используют вакуумные соотношения для вычисления полной силы и вращающего момента. При таком подходе, однако, детали передачи импульса частице остаются неизвестными, то есть невозможно отследить вклад от отражения и преломления на поверхности, поглощения или конечной продолжительности импульса в объёме, и точно установить роль ключевых параметров (формы частицы, показателя преломления, коэффициента поглощения и т.д.).

В некоторых прикладных областях данная неопределённость не была ещё даже полностью признана. Таким образом, в течение десятилетий в литературе по нелинейной оптике условие фазового синхронизма связывается с законом сохранения импульса (см., например, классические работы [34; 35] или более поздние [36]), а импульс поляритона напрямую выражается через его волновой вектор как $\hbar\mathbf{k}$. Тем не менее, связь между фазовым синхронизмом и импульсом фотонов в среде до сих пор не установлена.

Этот вопрос приобрёл дополнительную значимость с появлением метаматериалов. В то время как в традиционных диэлектриках неоднозначность определения импульса поляритона может рассматриваться как незначительная количественная ошибка, в средах с отрицательным показателем преломления с одновременно отрицательными диэлектрической и магнитной проницаемостями, вектора фазовой и групповой скорости поляритона антипараллельны [14; 37], и неоднозначность затрагивает знаки перед векторами импульса и силы давления света [27; 38; 39]. Отрицательно преломляющие среды были подробно исследованы теоретически Веселаго в 1967 году [14], а впервые закон преломления на границе сред с разным знаком групповой скорости был рассмотрен ранее Мандельштамом в 1940-х годах [15]. Новая волна интереса к таким средам появилась после успешной реализации отрицательного преломления для радиоволнового диапазона [40], а затем для инфракрасного [41] и даже видимого [16] диапазонов длин волн.

1.2 Оптическая хиральность

Хиральность — полное отсутствие плоскостей зеркальной симметрии, является общей характеристикой ряда нецентросимметричных материалов и органических соединений и, что более важно, большинства биологических объектов и веществ. Обычно хиральность приводит к слабым оптическим эффектам, обнаружение которых требует большое количество прозрачного вещества и очень точных методов измерения. Множество потенциальных применений, от оптических круговых поляризаторов [5] до сенсоров химической хиральности [7] и биосенсоров [4], нуждаются в искусственных материалах с как можно более сильной оптической хиральностью, то есть с большими значениями оптической активности (ОА) и кругового дихроизма (КД).

Хиральные метаматериалы, регулярные субволновые массивы элементов с нарушенной зеркальной симметрией, известны тем, что позволяют достичь больших значений оптической хиральности [42]. Многообразие хиральных метаматериалов, появившихся за последние десятилетия, можно разделить на состоящие из истинно хиральных элементов и планарных, так называемые двумерно (2D) хиральные, у которых отсутствует зеркальная симметрия в плоскости структуры, но есть симметрия относительно этой плоскости (см., например, [43]). У последних всякая оптическая хиральность запрещена правилами симметрии. Эти ограничения можно преодолеть добавлением диэлектрической подложки: разница между верхним и нижним диэлектрическим окружением структуры эффективно превращает 2D-хиральный массив в истинно хиральный [8]. Оптическая хиральность таких планарных структур остаётся слабой, тогда как небольшие изменение формы металлических элементов, которые нарушают их зеркальную симметрию, приводят к значительному усилению хиральности [9].

Использование сложных методов производства позволило создать метаматериалы, состоящие из различных элементов субмикронного размера. Многослойные массивы парных кольцевых резонаторов обладают хиральным откликом на длине волны в несколько микрон [44], тогда как массив наностержней — в красном и ближнем инфракрасном диапазонах [45]. В видимом диапазоне наноразмерные диэлектрические спирали, декорированные серебряными наночастицами [46], массивы металлических спиралей [47] и элементов в

форме морских звёзд [9] показали достаточно сильный хиральный отклик с КД и ОА порядка нескольких десятых долей градуса.

В такой ситуации субволновые массивы пропускающих свет хиральных отверстий в металле оказываются крайне примечательными, так как их КД и ОА достигают экстремальных (максимально и минимально возможных) значений [10; 11]. Массивы отверстий характеризуются сложным спектром КД и ОА в видимом диапазоне, которые качественно меняются при варьировании толщины металла или формы отверстий. Комплексная связь между спектрами КД и ОА может быть установлена с помощью обобщённых выражений Крамерса-Кронига [11], но происхождение этих специфических спектральных зависимостей остаётся необъяснённой.

Оптические свойства металлических наноструктур определяются плазмонными резонансами и очень чувствительны к форме структуры [48; 49] и её небольшим изменениям [50; 51]. Мелкий наноразмерный рельеф хиральных плазмонных наноструктур требует разработки очень точных методов изображения и измерения с высоким пространственным разрешением [52]. Следовательно, доступно два подходящих метода: атомно-силовая микроскопия (АСМ) и растровая электронная микроскопия (РЭМ).

Изображение, полученное с помощью СЭМ, двумерное, но, всё же, трёхмерный рельеф может быть восстановлен с использованием алгоритма «форма-из-затенения» (SFS) [53]. Он позволяет восстановить форму исходной наноструктуры неинвазивным способом [54]. В то же время хорошо известно, что изображение СЭМ сильно зависит как от формы, так и от материала структуры [55]. Таким образом, использование СЭМ вместе с SFS может привести к двум различным 3D изображениям одной и той же структуры, но сделанной из разного материала.

За последние два десятилетия АСМ стал намного более распространённым методом исследования поверхностного рельефа. Множество новых методик АСМ, усовершенствование самих микроскопов и дизайна зондов делают возможным получить достоверную информацию о поверхностном рельефе с высоким разрешением. Вследствие конечности размера зонда в случае, когда его размер равен или превосходит характерные размеры особенностей рельефа, имеет место конволюция зонда и поверхности образца [56]. Отсюда вытекают два возможных направления повышения точности АСМ: уменьшение размеров острия и развитие методов пост-обработки полученных изображений.

Значительное число работ посвящено усовершенствованию методик получения изображения АСМ (см. [57—60]), в особенности разработки алгоритмов деконволюции формы острия зонда из полученного изображения [61; 62]. Производители микроскопов зачастую даже включают соответствующие программы в сопутствующее программное обеспечение (ПО). Однако, даже использование алгоритмов деконволюции иногда недостаточно, чтобы полностью исключить искажения, вносимые остриём зонда. В общем случае, так называемые «слепые» области возникают в точках, где контакт между зондом и поверхностью отсутствует или наоборот происходят множественные касания [63]. В такой ситуации ПО для деконволюции неприменимо и необходимо использовать зонды специальной формы (например, наклонные) и подходящие алгоритмы пост-обработки, разрабатываемы под конкретные задачи.

В случае искусственных периодических структур, состоящих из элементов сложной формы с известной вращательной симметрией, информация о форме, усреднённой по всему образцу элементарной ячейки иногда оказывается намного более полезной, чем форма всего образца. Несмотря на это, почти все существующие методики АСМ и алгоритмы пост-обработки нацелены на реконструкцию формы всего образца, тогда как для множества физических явлений важны периодические особенности структуры.

1.3 Оптическая диагностика молекулярной хиральности

Высокая чувствительность плазмонных резонансов металлических наночастиц и наноструктур стала мотивацией для разработки плазмонных датчиков, область применения которых распространяется от диагностики диэлектрического окружения [64—66] до детектирования наноразмерных объектов биологического происхождения [6; 67—69]. С точки зрения физики, работа плазмонных датчиков объясняется достаточно простым образом: коллективные колебания электронов, плазмоны, определяются электрическим полем, вызванным осциллирующими зарядами на границе раздела металл-диэлектрик. Соответственно, даже слабое возмущение ближайшего окружения существенно влияет на характеристики плазмона.

Потенциальная возможность применения плазмонных структур для детектирования молекулярной хиральности привлекла существенное внимание исследователей. Хиральность, будучи присущей большинству органических и биологических веществ и объектов, оказывается однако сложно определяемой оптическими методами, так как наблюдаемые ОА и КД крайне малы, и для их детектирования требуется существенное количество хирального вещества и поляризационные измерения. Плазмонные частицы и структуры обладают способностью эффективно концентрировать световую энергию и формировать неоднородное распределение ближних полей, что позволяет использовать их для разработки плазмонных зондов, которые значительно усиливают чувствительность диагностики хиральности [70–76].

В частности, считается, что специфические конфигурации ближних полей должны усиливать молекулярный КД в видимом диапазоне длин волн, так как КД молекулы, которая по-разному поглощает волны левой (LCP) и правой (RCP) круговой поляризации, прямо пропорционален хиральности локальных полей [7; 77]. Последняя может быть существенно увеличена в присутствии металлических объектов сложной формы [70], а также хиральных плазмонных частиц и структур различных геометрий [78; 79].

Для большинства органических молекул имеющих важное биологическое значение, хиральный резонанс поглощения находится в ультрафиолетовом диапазоне длин волн, в то время как в видимом свете они характеризуются измеримой ОА и пренебрежимо малым КД [80]. Размещение такой молекулы вблизи ахиральной плазмонной системы приводит к качественным изменениям: выраженный пик КД возникает на длине волны плазмонного резонанса [72–76]. Роль металлических частиц в этом процессе оказывается комплексной, то есть они не просто усиливают молекулярный отклик, а скорее приобретают хиральность от ближайшего окружения и проявляют её как плазмонный резонанс в видимом диапазоне длин волн [72].

Передача и преобразование оптической хиральности между молекулами и плазмонами были исследованы в некоторых простых случаях, например, когда молекула расположена близко к металлической наносфере [71] или в зазоре между двумя наночастицами [74]. Однако не было сформулировано каких-либо общих правил, которые могли бы помочь оценить величину эффекта в более сложных геометриях. В частности, не исследован важный с практической точки зрения случай периодических металлических массивов.

Среди всего разнообразия регулярных плазмонных структур, субволновые массивы отверстий и щелей в тонких металлических плёнках являются, вероятно, самыми простыми и наиболее изученными. Начиная с открытия необычного оптического пропускания массивами субволновых отверстий в серебре [81], большое количество усилий было потрачено на исследование природы этого явления и его связи с плазмонными резонансами [82; 83]. Было показано, что геометрия массива позволяет эффективно управлять спектром прошедшего света [84]. Следует также отметить, что травление отверстий хиральной формы позволяет достичь произвольно больших значений ОА и КД в видимом диапазоне длин волн [10; 11].

Глава 2. Макроскопическая теория давления света

2.1 Тензор напряжений Максвелла

Несколько микроскопических выражений электродинамики формируют базис для дальнейшего макроскопического описания. Так микроскопические силы, действующие на вещество, можно вывести из тензора напряжений Максвелла [85]

$$t_{ij} = \frac{1}{4\pi} \left[e_i e_j + b_i b_j - \frac{\delta_{ij}}{2} (e^2 + b^2) \right], \quad (2.1)$$

выражающийся через микроскопические электрическое и магнитное поля $\mathbf{e}(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{b}(\mathbf{r}, t)$. Тензор напряжений равен тензору потока импульса, взятым с противоположным знаком, что может быть проиллюстрировано, если рассмотреть (2.1) для плоской монохроматической волны в вакууме (волновой вектор $k = \omega/c$ поля $\mathbf{e} = -c/\omega \mathbf{k} \times \mathbf{b}$ и $\mathbf{b} = c/\omega \mathbf{k} \times \mathbf{e}$)

$$t_{ij}^{pw} = \frac{1}{4\pi} (\mathbf{e} \times \mathbf{b})_i \frac{k_j}{k} \equiv -g_i v_j. \quad (2.2)$$

Здесь $\mathbf{v} = c\mathbf{k}/k$ групповая скорость и $\mathbf{g} = \mathbf{e} \times \mathbf{b}/(4\pi c)$ микроскопическая плотность импульса. В последней записи тензор напряжений выражен в виде тензорного произведения векторов плотности импульса и скорости её распространения, то есть представляет собой тензор потока импульса.

Чтобы определить импульс единичного фотона в этой, с одной стороны классической картине, обычно вводят квант энергии и записывают поток энергии и импульса пропорционально потоку числа фотонов \mathbf{N} : $\mathbf{S} = \mathbf{e} \times \mathbf{b} c/4\pi = \mathbf{N}\hbar\omega$ и $t_{ij} = -N_i p_j$. Сравнение с (2.2) приводит к выражению для квантованного импульса вида $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.

Вычисление производной от уравнения (2.1) приводит к микроскопическому закону сохранения импульса [85]

$$\frac{\partial}{\partial x_j} t_{ij} = f_{Li} + \frac{\partial}{\partial t} g_i, \quad (2.3)$$

где \mathbf{f}_L — плотность микроскопической силы Лоренца, действующая на микроскопические плотности заряда и тока ρ_{mic} и \mathbf{j}_{mic} :

$$\mathbf{f}_L = \rho_{mic}\mathbf{e} + \frac{1}{c}(\mathbf{j}_{mic} \times \mathbf{b}). \quad (2.4)$$

Похожим образом, чтобы вывести микроскопические выражения для плотности момента импульса и вращательного момента, вводят тензор момента импульса [33; 85; 86] $m_{ij} = \delta_{ikn}x_k t_{nj}$, где δ_{ijk} — антисимметричный символ Леви-Чивиты. Микроскопический закон сохранения момента импульса тогда выглядит следующим образом

$$\frac{\partial}{\partial x_j} m_{ij} = \varphi_{Li} + \frac{\partial}{\partial t} l_i, \quad (2.5)$$

где $\varphi_L = \mathbf{r} \times \mathbf{f}_L$ — микроскопический вращательный момент и $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{g}$ плотность момента импульса.

Для электромагнитных волн периодических во времени последние члены в уравнениях (2.3) и (2.5) исчезают при усреднении по времени. Тогда средняя полная сила и вращательный момент, действующие на конечное тело в вакууме, могут быть выражены с помощью интегралов

$$\bar{\mathbf{F}}_{tot} = \int_V dV \bar{\mathbf{f}}_L = \int_S \bar{\mathbf{t}} \cdot d\mathbf{S}, \quad (2.6)$$

$$\bar{\Phi}_{tot} = \int_V dV \bar{\varphi}_L = \int_S \bar{\mathbf{m}} \cdot d\mathbf{S}, \quad (2.7)$$

соответственно, где интегрирование происходит по объёму V , включающему частицу, и поверхности S , окружающей тело V_0 в вакууме (Рис. 2.1), а черта означает усреднение по времени.

Макроскопическая теория давления света должна включать в себя макроскопические аналоги уравнений (2.3) и (2.5) с подходящим выражением для макроскопической плотностью силы. Из-за квадратичной зависимости от микроскопических величин, общее макроскопическое усреднение приведённых выше выражений невозможно. Усреднение может быть проведено только в рамках какой-то конкретной микроскопической модели среды (см. [30; 87; 88]), но в таком случае оно приведёт к разным модельно-зависимым результатам. Это не удивительно, так как процедура усреднения учитывает все силы, возникающие в теле под воздействием электромагнитных полей: и те, что ответственны за обмен импульсом между средой и полем, и те, что стремятся деформировать тело без переноса импульса.

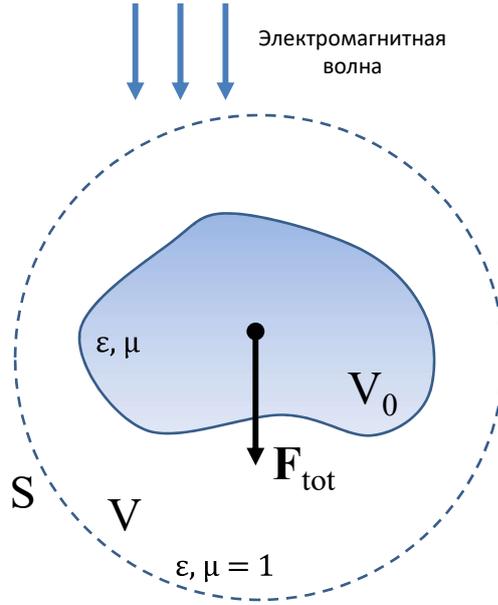


Рисунок 2.1 — Схематичное изображение задачи вычисления полной силы (2.6) давления света \mathbf{F}_{tot} на тело произвольной формы V_0 , ограниченного поверхностью S в вакууме.

Возможность существования различных, формально самосогласованных подходов, может быть связана с неоднозначностью разделения тензоров энергии-импульса среды и электромагнитного поля [13; 18], таким образом только полный тензор всей системы имеет ясный физический смысл. Хотя данное разделение является неоднозначным, можно убедиться, что для удовлетворения законам сохранения достаточно учесть несколько общих ограничений, а именно, координатная часть тензора энергии-импульса — электромагнитный тензор напряжений (макроскопический аналог тензора напряжений Максвелла (2.1)), должен: 1) быть квадратичным по макроскопическим полям $\mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{D}$ и \mathbf{B} , 2) переходить в (2.1) в вакууме и 3) быть симметричным [85].

Для каждой такой билинейной формы $\mathbf{T}(\mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{D}, \mathbf{B})$ можно записать уравнение закона сохранения импульса

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \bar{T}_{ij} = \bar{F}_{Li}, \quad (2.8)$$

которое является также общим определением макроскопической силы давления света \mathbf{F}_L . Для конечного тела, окружённого поверхностью S (Рис. 2.1), $\mathbf{T} = \mathbf{t}$ на S (в вакууме), и полная сила, вычисленная как $\int_V \bar{\mathbf{F}}_L dV$, всегда равна $\bar{\mathbf{F}}_{tot}$,

полученной из уравнения (2.6), таким образом автоматически удовлетворяя закону сохранения импульса всей системы.

Как следует из классической теории поля [86], закон сохранения момента импульса всей системы выполняется, если T_{ij} симметричен. На самом деле, для макроскопического тензора момента импульса $M_{ij} = \delta_{ikn} x_k T_{nj}$ можно ввести макроскопический момент вращения $\bar{\Phi}_L$:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \bar{M}_{ij} = \bar{\Phi}_{Li}, \quad (2.9)$$

определённый как момент вращения, вызванный силой давления света $\bar{\Phi}_L = \mathbf{r} \times \bar{\mathbf{F}}_L$. После интегрирования получается полный момент вращения $\int_V \bar{\Phi}_L dV$, который автоматически удовлетворяет (2.7), так как $\bar{\mathbf{M}} = \bar{\mathbf{m}}$ на S .

Используя макроскопические выражения для силы и вращательного момента, определённые уравнениями (2.8) и (2.9), можно рассмотреть элементарные взаимодействия света и среды и ввести подходящую плотность импульса электромагнитной волны, удовлетворяющую закону сохранения импульса. Очевидно, что существует столько же различных формулировок, сколько и возможностей написать подходящую билинейную форму $\mathbf{T}(\mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{D}, \mathbf{B})$, то есть *бесконечное множество*. Существующие теории, такие как, например, в работах [27; 28; 31; 89; 90], могут быть получены последовательным применением описанного выше подхода. С этой точки зрения они все в равной степени корректны, различия же проявляются в пространственном распределении силы и вращательного момента светового давления, в то время как полные сила и вращательный момент, действующее на всё тело, остаются неизменными в каждой теории.

Рассмотрим, например, тензор напряжений вида

$$T_{ij} = \frac{1}{4\pi} \left[E_i E_j + B_i B_j - \frac{\delta_{ij}}{2} (E^2 + B^2) \right], \quad (2.10)$$

тогда сила давления света примет следующий вид

$$\mathbf{F}_L = \rho \mathbf{E} + \frac{1}{c} (\mathbf{j} \times \mathbf{B}), \quad (2.11)$$

то есть макроскопические поля действуют на макроскопические же плотности заряда ρ и тока \mathbf{j} . Полученное выражение для макроскопической силы имеет тот же вид, что и микроскопическое (2.4). Эта простота и являлась, по-видимому, мотивацией для авторов многих работ [28; 89; 90]. Однако, на самом деле

это выражение не может быть получено прямым усреднением (2.4), а его серьезные недостатки становятся очевидными при рассмотрении некоторых частных случаев взаимодействия света и среды. Так, данная сила отлична от нуля уже в случае суперпозиции двух электромагнитных волн одинаковой частоты, распространяющихся в противоположных направлениях внутри непоглощающей однородной среды, то есть обмен импульсом происходит в отсутствие реального взаимодействия. Такие «виртуальные» компоненты должны быть приняты во внимание для удовлетворения закону сохранения импульса и вычисления становятся громоздкими.

Намного более понятное описание получается, если использовать тензор напряжений вида

$$T_{ij} = \frac{1}{8\pi}[E_i D_j + D_i E_j + H_i B_j + B_i H_j - \delta_{ij} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{B})], \quad (2.12)$$

первоначально предложенный Герцем [91] и использованный Рытовым [26]. Его несимметричная версия рассматривалась в работах [18; 92; 93] и сводится к общеизвестному выражению [13; 33; 85] для монохроматических полей в прозрачной линейно среде, но именно симметричное выражение (2.12) позволяет безошибочно получить все последующие результаты. Симметричная версия макроскопического тензора напряжений рассматривалась и ранее, например, в работе [17], однако там не были исследованы все следствия применения такого подхода, случай сред с отрицательным показателем преломления и получаемая при этом фундаментальная связь между всеми основными величинами: плотностями импульса и потока импульса, групповой скоростью и макроскопическим аналогом силы Лоренца, которые подробно изложены далее.

Рассмотрим выражение (2.12) в случае монохроматической поперечной плоской волны в изотропной среде с ϵ и μ одного знака, то есть с волновым вектором $k = \sqrt{\epsilon\mu} \omega/c$ и полями

$$\begin{cases} \mathbf{D} = -\frac{c}{\omega} \mathbf{k} \times \mathbf{H}, \\ \mathbf{B} = \frac{c}{\omega} \mathbf{k} \times \mathbf{E}, \\ \mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \\ \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}. \end{cases} \quad (2.13)$$

Тогда тензор напряжений (2.12) принимает вид:

$$T_{ij}^{\text{pw}} = -\frac{c}{4\pi\omega} k_i (\mathbf{E} \times \mathbf{H})_j = -p_i N_j, \quad (2.14)$$

где плотность потока поляритонов («фотонов в среде») $\mathbf{N} = \mathbf{S}/(\hbar\omega)$ выражена через вектор Пойнтинга \mathbf{S} , а последнее выражение записано через тензорное произведение с импульсом поляритона $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.

Из дисперсионного соотношения поляритона $k^2 = \varepsilon\mu \omega^2/c^2$ получается групповая скорость

$$\mathbf{v} = \frac{\partial\omega(\mathbf{k})}{\partial\mathbf{k}} = \mathbf{k} \frac{2c^2}{\omega} \left[\mu \frac{d(\omega\varepsilon)}{d\omega} + \varepsilon \frac{d(\omega\mu)}{d\omega} \right]^{-1}, \quad (2.15)$$

тогда выражение (2.14) можно записать как

$$T_{ij}^{\text{pw}} = -G_i v_j, \quad (2.16)$$

где \mathbf{G} — плотность импульса электромагнитной волны:

$$\mathbf{G} = \frac{1}{8\pi c} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \left[\mu \frac{d(\omega\varepsilon)}{d\omega} + \varepsilon \frac{d(\omega\mu)}{d\omega} \right]. \quad (2.17)$$

Это наиболее общее выражение сводится к определению Рытова [26] в случае обычной среды (положительные ε и μ) и далее к выражению Минковского для плотности импульса \mathbf{G}_m , если пренебречь дисперсией. Важно отметить, что из выражения плотности потока энергии через плотность энергии U и групповую скорость \mathbf{v} , $\mathbf{S} = U\mathbf{v}$, получается $\mathbf{G} = \mathbf{k}/\omega U$, то есть каждый квант $\hbar\omega$ обладает импульсом $\hbar\mathbf{k}$.

Вычисляя пространственные производные $\partial/\partial x_j$ от выражения (2.12), легко получить макроскопический закон сохранения импульса с полной силой

$$\mathbf{F} = \frac{1}{8\pi} [\mathbf{D}(\nabla \cdot \mathbf{E}) + \mathbf{B}(\nabla \cdot \mathbf{H}) - \mathbf{E} \times \text{rot}\mathbf{D} - \mathbf{D} \times \text{rot}\mathbf{E} - \mathbf{H} \times \text{rot}\mathbf{B} - \mathbf{B} \times \text{rot}\mathbf{H}]. \quad (2.18)$$

Для произвольной комбинации монохроматических полей в однородной изотропной непоглощающей среде эта сила сводится к полной производной

$$\mathbf{F} = \frac{1}{4\pi c} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{D} \times \mathbf{B}), \quad (2.19)$$

а её среднее по времени значение $\bar{\mathbf{F}}$ равно нулю. Таким образом, в случае суперпозиции невзаимодействующих электромагнитных волн никаких виртуальных сил не возникает.

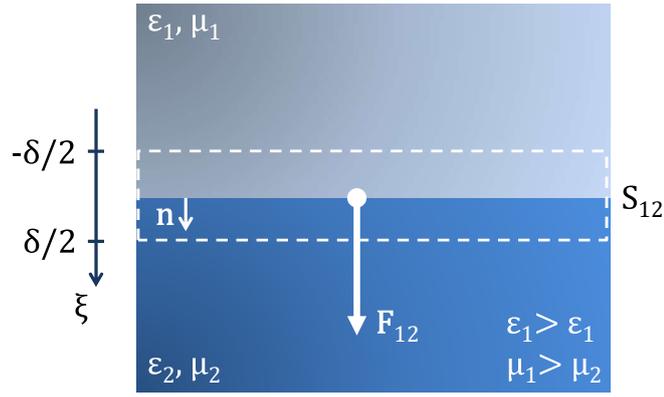


Рисунок 2.2 — Схематичное изображение задачи вычисления силы (2.21) давления света на поверхность S_{12} границы раздела сред 1 и 2 с $\epsilon_{1,2}$ и $\mu_{1,2}$.

В прозрачной, изотропной, но неоднородной среде, выражение (2.18) после усреднения сводится к силе

$$\bar{\mathbf{F}}_{ih} = -\frac{1}{8\pi} \left(\overline{E^2} \nabla \epsilon + \overline{H^2} \nabla \mu \right), \quad (2.20)$$

которая всегда направлена противоположно градиентам ϵ и μ .

В частности, сила (2.20) нормальна к границе раздела и может быть вычислена, например, для любой произвольной поверхности S_{12} , которая разделяет две однородные среды 1 и 2 Рис. 2.2. Рассмотрим переходный слой бесконечно малой толщина δ с локальной координатой ξ вдоль локальной нормали \mathbf{n} , $\xi = 0$ на S_{12} . Тогда для $\epsilon(\xi)$ и $\mu(\xi)$, изменяющихся от ϵ_1 и μ_1 в области $\xi < -\delta/2$ до ϵ_2 и μ_2 в области $\xi > \delta/2$ соответственно, можно использовать тангенциальные компоненты полей \mathbf{E}_τ и \mathbf{H}_τ вместе с нормальными компонентами индукции D_n и B_n , которые остаются постоянными в слое, и выразить силу, действующую на границу раздела и независящую от структуры слоя:

$$\bar{\mathbf{F}}_{12} = \int_{-\delta/2}^{\delta/2} d\xi \bar{\mathbf{F}}_{ih} = \frac{\mathbf{n}}{8\pi} [(\epsilon_1 - \epsilon_2) \overline{E_\tau^2} + (\mu_1 - \mu_2) \overline{H_\tau^2} + (1/\epsilon_2 - 1/\epsilon_1) \overline{D_n^2} + (1/\mu_2 - 1/\mu_1) \overline{B_n^2}]. \quad (2.21)$$

В случае плоской границы раздела (допустим плоскости xy), подставляя поля, возникающие вследствие отражения и пропускания произвольно поляризованной электромагнитной волны, можно получить силу, идентичную полученной из простого корпускулярного соотношения для закона сохранения импульса

$$\bar{\mathbf{F}} = \hbar \mathbf{k}_0 N_{0z} - \hbar \mathbf{k}_t N_{tz} - \hbar \mathbf{k}_r N_{rz}, \quad (2.22)$$

где $\mathbf{k}_{0,r,t}$ волновые векторы падающей, отражённой и прошедшей волн соответственно, а $N_{0,r,t} z$ — z -компоненты соответствующих плотностей потока поляритонов.

В случае однородной среды со слабым поглощением, то есть для $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}' + i\boldsymbol{\mu}''$ и $\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}' + i\boldsymbol{\varepsilon}''$ с малой мнимой частью, комплексное представление осциллирующих полей

$$\begin{cases} \mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} + \mathbf{E}_0^* e^{i\omega t}), \\ \mathbf{D} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} + \boldsymbol{\varepsilon}^* \mathbf{E}_0^* e^{i\omega t}), \end{cases} \quad (2.23)$$

подставленное в выражение (2.18), приводит после усреднения по времени к

$$\bar{\mathbf{F}} = \frac{\omega}{4\pi c} (\boldsymbol{\varepsilon}' \boldsymbol{\mu}'' + \boldsymbol{\mu}' \boldsymbol{\varepsilon}'') \overline{(\mathbf{E} \times \mathbf{H})}. \quad (2.24)$$

Эта сила всегда параллельна среднему вектору плотности импульса (2.17) и соответствует поглощённому импульсу поляритонов. Таким образом, для линейно поляризованной монохроматической плоской волны сила пропорциональна поглощённой энергии

$$Q = \frac{\omega}{4\pi} (\boldsymbol{\varepsilon}'' \overline{E^2} + \boldsymbol{\mu}'' \overline{H^2}) \quad (2.25)$$

как $\bar{\mathbf{F}} = Q \mathbf{k} / \omega$, откуда следует, что поглощение кванта энергии $\hbar \omega$ соответствует поглощению кванта импульса $\hbar \mathbf{k}$.

Для частицы из поглощающей свет среды конечных размеров, объёмный интеграл силы (2.24) должен быть добавлен к интегралу (2.21) по поверхности частицы. Оба вклада могут быть вычислены по-отдельности, позволяя разделить силы, вызванные рассеянием и поглощением.

В случае конечного слабо модулированного импульса монохроматического света, распространяющегося сквозь изотропную непоглощающую среду, можно ввести комплексные медленно меняющиеся амплитуды, например, для электрического поля

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} [\mathbf{E}_0(t) e^{-i\omega t} + \mathbf{E}_0^*(t) e^{i\omega t}]. \quad (2.26)$$

Частотная дисперсия приводит к изменению соотношению между амплитудами полей и индукциями [35] так, что медленно меняющаяся амплитуда индукции электрического поля равна

$$\mathbf{D}_0(t) = \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{E}_0(t) + i \frac{d\boldsymbol{\varepsilon}}{d\omega} \dot{\mathbf{E}}_0(t), \quad (2.27)$$

а медленно меняющаяся амплитуда её первой производной по времени

$$\left[\frac{\partial \mathbf{D}_0}{\partial t} \right] (t) = -i\omega \varepsilon \mathbf{E}_0(t) + \frac{d(\omega \varepsilon)}{d\omega} \dot{\mathbf{E}}_0(t). \quad (2.28)$$

Подставляя эти амплитуды вместе с такими же для магнитного поля в полную силу (2.6), можно получить очень простой результат:

$$\bar{\mathbf{F}} = \frac{\partial}{\partial t} \bar{\mathbf{G}}, \quad (2.29)$$

где усреднённый по времени вектор плотности импульса $\bar{\mathbf{G}}$ определяется выражением (2.17), но с медленно меняющимися амплитудами полей. Этот результат представляет собой обобщение силы Абрагама.

2.2 Среда с отрицательным показателем преломления

Прежде чем применить полученные выражения к среде с отрицательным показателем преломления, то есть с одновременно отрицательными ε и μ , необходимо сначала коротко изложить основные особенности таких сред [32]. Рассмотрим плоскую монохроматическую волну в среде с ε и μ , в которой все поля пропорциональны $\exp i(\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t)$, тогда из системы уравнений Максвелла и (2.13) следуют следующие уравнения связи для напряжённостей электрических и магнитных полей:

$$\begin{cases} [\mathbf{kE}] = \frac{\omega}{c} \mu \mathbf{H}, \\ [\mathbf{kH}] = -\frac{\omega}{c} \varepsilon \mathbf{E}. \end{cases} \quad (2.30)$$

Из этих выражений следует, что \mathbf{E} , \mathbf{H} и \mathbf{k} образуют правую тройку векторов в среде с $\varepsilon, \mu > 0$ и левую в случае $\varepsilon, \mu < 0$ (Рис. 2.3).

Вектор Пойнтинга, характеризующий поток энергии, переносимый электромагнитной волной, имеет вид

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} [\mathbf{EH}] \quad (2.31)$$

и, соответственно, всегда образует правую тройку с векторами \mathbf{E} и \mathbf{H} . Следовательно, в обычных диэлектрических средах вектора \mathbf{k} и \mathbf{S} направлены в одну сторону, а в среде с отрицательным показателем преломления — в разные.

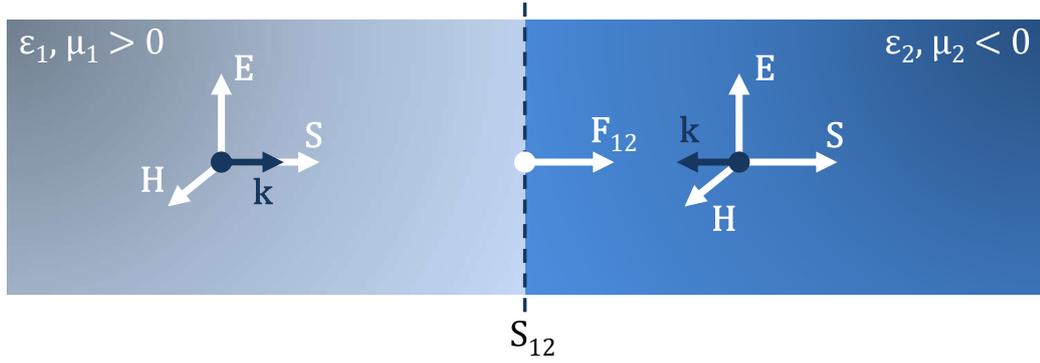


Рисунок 2.3 — Особенности распространения плоских волн в обычной диэлектрической среде ($\epsilon_1, \mu_1 > 0$) и среде с отрицательным показателем преломления ($\epsilon_2, \mu_2 < 0$): в первой вектора \mathbf{E} , \mathbf{H} и \mathbf{k} образуют правую тройку векторов, во второй — левую. Сила давления света (2.21), действующая на границу раздела S_{12} , всегда направлена в сторону последней.

Данные особенности добавляють трудностей при вычислении давления света и являются хорошей проверкой для макроскопической теории, построенной в разделе 2.1.

Рассмотрим наконец, как согласуется макроскопической теории давления света, построенная на основе выражения для электромагнитного тензора напряжений 2.12, с общими соображениями, изложенными выше. Во-первых, вектор плотности импульса (2.17) параллелен вектору Пойнтинга в обычной среде и антипараллелен в среде с отрицательным показателем преломления. На самом деле, частотные производные должны оставаться положительными, чтобы полная энергия электромагнитной волны не была отрицательной [35] и, следовательно, знак выражения в квадратных скобках совпадает с таковым при ϵ и μ , то есть

$$\left[\mu \frac{d(\omega\epsilon)}{d\omega} + \epsilon \frac{d(\omega\mu)}{d\omega} \right] < 0. \quad (2.32)$$

Во-вторых, сила, действующая на границе раздела между обычной диэлектрической средой и средой с отрицательным показателем преломления, как следует из (2.21), всегда направлена в направлении последней Рис. 2.3.

Для слоя непоглощающей среды с отрицательным показателем преломления, однако, силы на входной и выходной границах раздела частично компенсируют друг друга вследствие выполнения закона сохранения импульса

системы. В случае поглощающей среды сила (2.24) направлена в противоположную сторону относительно вектора Пойнтинга.

Глава 3. Экстремальная оптическая хиральность

Субволновые массивы хиральных отверстий в тонких металлических плёнках (3.1a) при определённом соотношении геометрических параметров позволяют добиться экстремальных значений оптической хиральности. Это означает, что оптическая активность (ОА) и круговой дихроизм (КД) принимают все значения из диапазона возможных значений (Рис. 3.2) вплоть до максимальных возможных, а именно: $[-90^\circ, 90^\circ]$ для ОА и $[-1, 1]$ для КД. Понимание природы и механизмов возникновения экстремальной оптической хиральности является серьёзной задачей для электромагнитной теории.

В данной главе подробно рассмотрены результаты численного моделирования оптических свойств хиральных наноструктур, а также аналитическая модель возникновения экстремальной оптической хиральности. Для расчётов использовалась модель элементарной ячейки (Рис. 3.1б) плазмонной наноструктуры максимально близкая по форме к реальным образцам, восстановленная

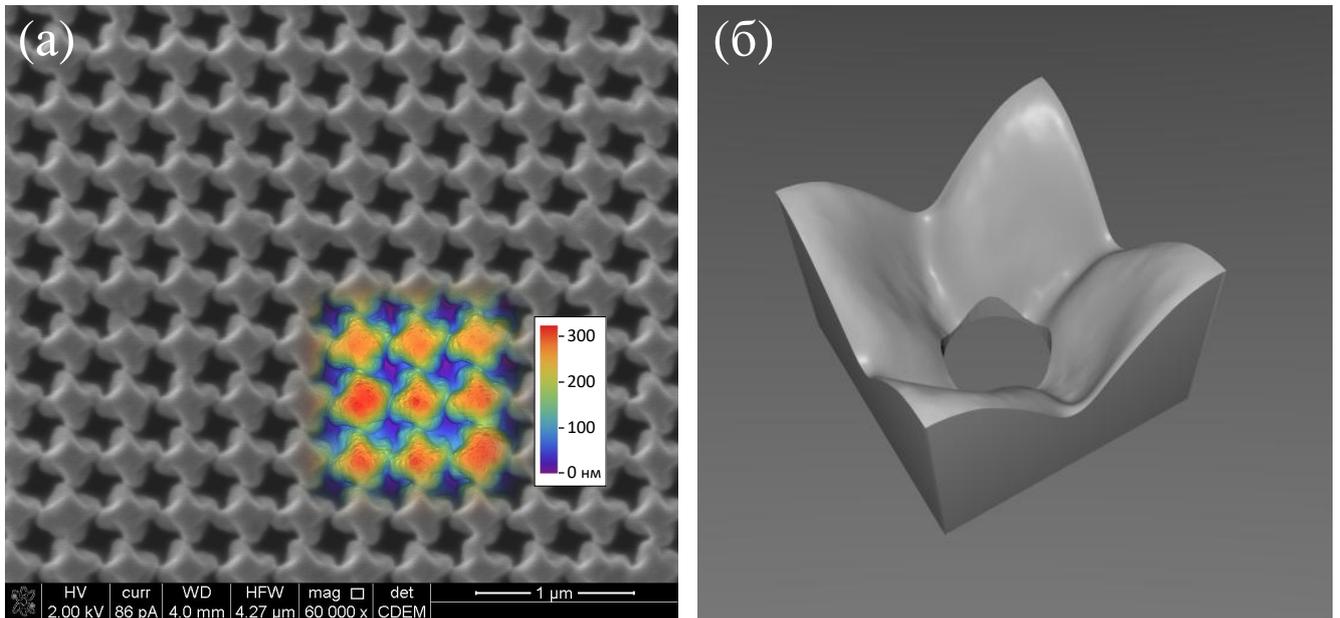


Рисунок 3.1 — (а) РЭМ изображение массива хиральных отверстий, протравленных ионным лучом в тонкой серебряной плёнке толщиной 270 нм и соответствующий фрагмент данных АСМ; (б) 3D-модель усреднённой элементарной ячейки структуры, использованная при FDTD моделировании.

методами АСМ и РЭМ. Процесс восстановления формы хиральных наноструктур сложной формы и алгоритм обработки данных атомно-силовой микроскопии будут подробно рассмотрены далее в главе 5.

3.1 Численное моделирование

Точное полномасштабное численное моделирование оптических свойств плазмонных наноструктур остаётся сложной задачей даже при условии использования высокопроизводительных рабочих станций и распределённых вычислений. В частности, метод конечных разностей во временной области (FDTD) требует очень точного пространственного разрешения с шагом сетки порядка одного нанометра и менее для достижения сходимости и получения достоверных результатов [94].

Моделирование пропускания света массивами хиральных отверстий в тонких серебряных плёнках было выполнено на высокопроизводительной рабочей станции, оснащённой двумя десятиядерными процессорами (CPU) Intel Xeon и графическим сопроцессором (GPU) Nvidia Tesla K40, с использованием пакета Spreag SEMCAD X. Для ускорения решения численной задачи FDTD с помощью графического процессора (GPGPU) использовалась библиотека Acceleware CUDA. Последняя позволила существенно сократить время вычислений и использовать при этом только одну рабочую станцию вместо целого кластера, сохранив при этом приемлемое время расчётов в диапазоне от 20 минут до 1 часа. Баланс между скоростью вычислений и сходимостью был достигнут при шаге сетки 1 нм в области плазмонной структуры.

При моделировании металл описывался как обладающий однородной, изотропной и локальной диэлектрической проницаемостью. Стоит отметить, что эти три допущения могут быть весьма приблизительными в оптике наноструктур, и даже с учётом этих приближений остаётся свобода выбора подходящих значений диэлектрической проницаемости серебра, которая различна монокристаллических и поликристаллических образцов, зависит от температуры [95] и состояния поверхности [96]. При использовании в расчётах методом FDTD диэлектрическая проницаемость должна быть некой аналитической функцией частоты, поэтому для простоты диэлектрическая проницаемость серебра была

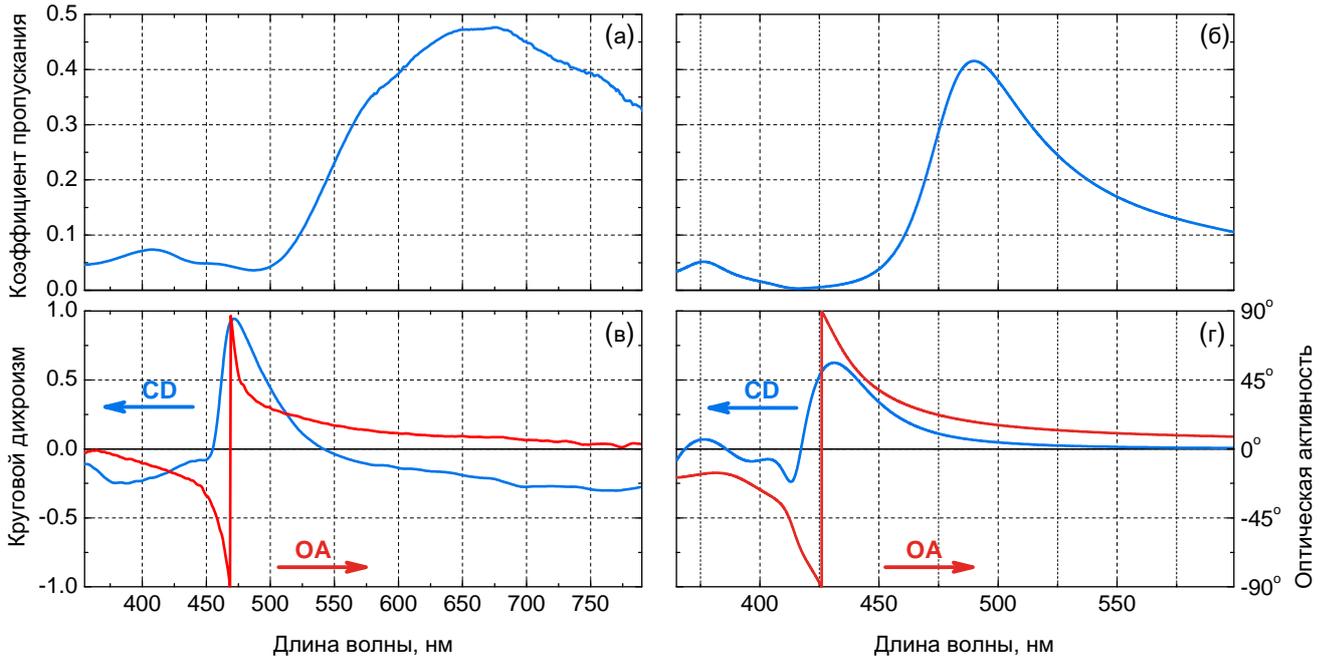


Рисунок 3.2 — Сравнение оптических свойств массивов хиральных отверстий, полученных экспериментально с помощью спектроскопического эллипсометра и представленных в работе [10], с соответствующими, полученными при моделировании методом FDTD: экспериментальный (а) и численный (б) спектр пропускания линейно поляризованного света; параметры оптической хиральности, полученные по экспериментальным данным (в) и численно (г).

задана с помощью дисперсионной модели с тремя полюсами [97]:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} + \sum_{p=1}^3 \frac{A_p}{B_p \omega^2 - i C_p \omega + D_p}, \quad (3.1)$$

где величины ϵ_{∞} , σ , A_p , B_p , C_p и D_p были подобраны так, чтобы дисперсионная кривая соответствовала экспериментальным данным [98]. Полученная модель хорошо аппроксимирует экспериментальные данные видимом диапазоне длин волн (Рис. 3.3).

Сравнение полученных экспериментально характеристик пропускания массивов хиральных отверстий толщиной 270 нм [10] с результатами численного моделирования приведено на Рис. 3.2. Как видно на Рис. 3.2 (а) и (б) расчётный спектр пропускания линейно поляризованной волны воспроизводит основные особенности в экспериментальных данных: пик пропускания в области больших длин волн и слабый локальный максимум в левой части спектра.

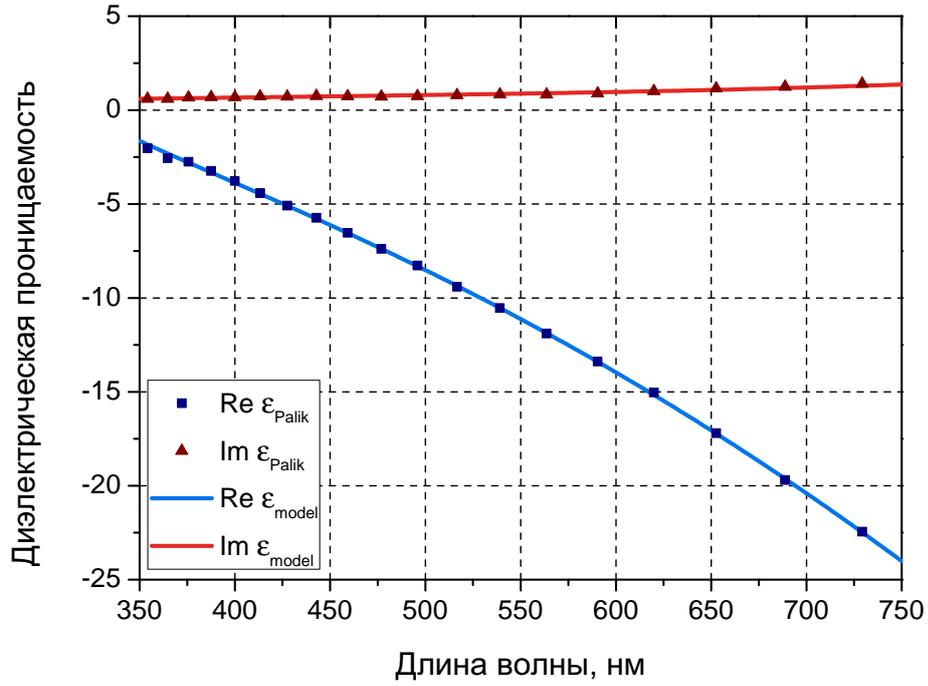


Рисунок 3.3 — Экспериментальные данные [98] для диэлектрической проницаемости серебра и их аппроксимация с помощью аналитической модели (3.1).

Между двумя пиками находится выраженный минимум как и на экспериментальной зависимости, при этом пропускание падает ниже уровня 1%, хотя в эксперименте оно оказывается выше, вероятнее всего вследствие дополнительного пропускания света сквозь дефекты структуры.

Главные характеристики оптической хиральности, КД и ОА, выражаются с помощью амплитуд пропускания левой (LCP) и правой (RCP) волн с круговой поляризацией t_L и t_R как

$$CD = \frac{|t_R|^2 - |t_L|^2}{|t_R|^2 + |t_L|^2}, \quad (3.2)$$

$$OA = \frac{1}{2}(\arg t_L - \arg t_R). \quad (3.3)$$

Необходимо отметить, что знак ОА определён как и в эксперименте по измерению оптической хиральности прошедшего света [10], где положительные значения ОА соответствуют вращению плоскости поляризации по часовой стрелке, если смотреть против направления распространения прошедшей волны. Полученные в результате численных расчётов спектры КД и ОА показаны на Рис. 3.2 (в) и имеют все те же особенности, что и экспериментальные данные,

опубликованные в [10] и приведённые на Рис. 3.2 (г): КД имеет один выраженный пик, сопровождающийся скачком ОА на π на той же длине волны. В обоих случаях ОА принимает весь диапазон возможных значений, а расчётное значение максимума КД при этом несколько ниже экспериментального. Ненулевой длинноволновый хвост полученного экспериментально КД свидетельствует, однако, о наличии двулучепреломления и линейного дихроизма вследствие производственных дефектов, которые объясняют количественные различия.

Расчётные положения характерных спектральных особенностей систематически смещены в сторону коротких длин волн по сравнению с экспериментальными данными. Экспериментальная полоса пропускания начинается с 500 нм, в то время как в численных расчётах пропускание начинает расти с 450 нм. Аналогичным образом смещены на 50 нм по сравнению с экспериментом и слабый коротковолновый пик пропускания, и резонанс КД со скачком ОА на π . Эти различия могут быть частично связаны с тем, что в оптическом эксперименте использовался свободноподвешенный образец с периодом 375 нм, а для восстановления формы структуры методом АСМ — образец той же геометрии, но на подложке и с периодом 360 нм. С другой стороны, реальная дисперсия диэлектрической проницаемости серебряного образца тоже может отличаться от модельной, что также могло увеличить рассогласование между экспериментальными данными и численным моделированием.

Численное моделирование было выполнено для плоских волн, падающих как со стороны травления, так и с плоской стороны структуры. Соответствующие спектры поглощения света сильно отличаются и изображены на Рис. 3.4. В первом случае (Рис. 3.4а) поглощение имеет выраженный резонанс в области 480 нм, обладающий хиральным расщеплением, то есть разницей в поглощении LCP и RCP падающего света. Также есть нехиральный резонанс при длине волны равной 415 нм. При падении с плоской стороны поглощение (Рис. 3.4б) имеет хиральный резонанс с сильным расщеплением на тех же 480 нм и более слабый в области 373 нм, также обладающий слабым хиральным расщеплением. Стоит отметить отсутствие нехирального резонанса на длине волны 415 нм в случае падения с плоской стороны.

Очевидно, что характерное резонансное поведение спектров поглощения является следствием возбуждения резонансов в металлическом массиве хиральных отверстий, то есть их плазмонных резонансов. По результатам численного

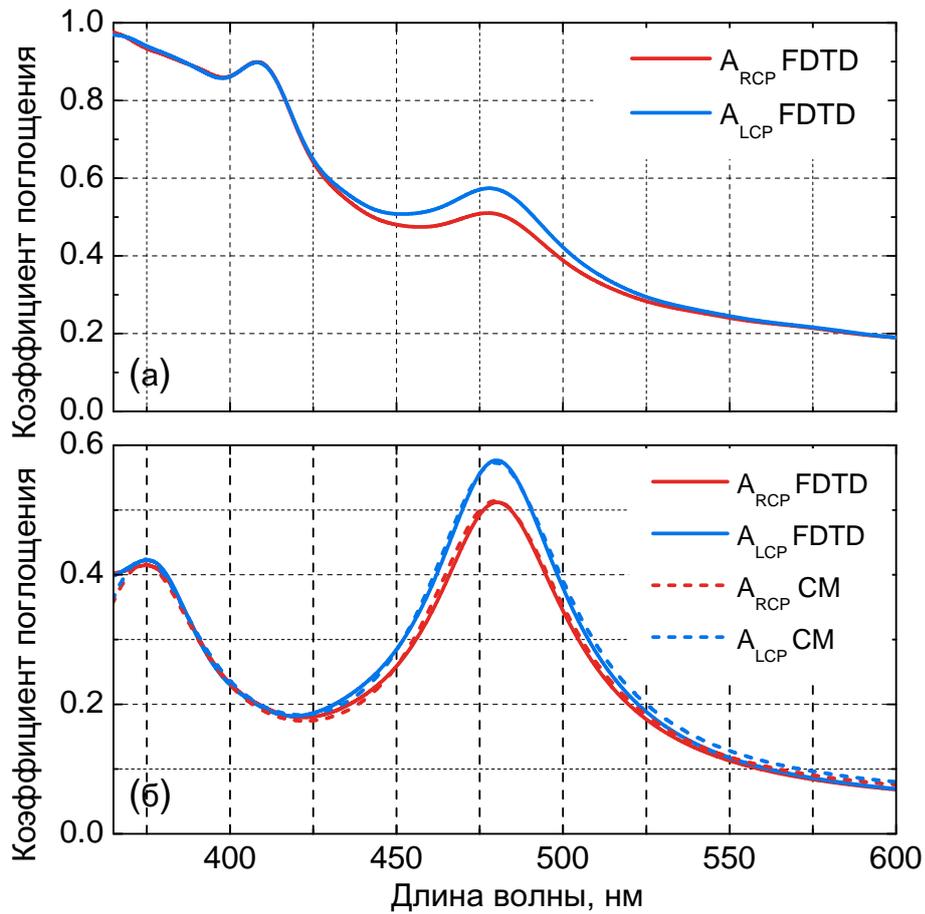


Рисунок 3.4 — Спектры поглощения волн с левой и правой круговой поляризацией, падающих с протравленной (а) и плоской (б) стороны массива хиральных отверстий. Сплошными линиями изображены результаты численного FDTD моделирования, тогда как пунктиром — их аналитическая аппроксимация парой лоренцианов, определённая выражением 3.40.

моделирования можно определить основные особенности резонансов: их положения и ширины не зависят от знака круговой поляризации. Последний определяет только высоту пиков поглощения, то есть силу возбуждения резонансов.

На Рис. 3.5 можно увидеть, что пространственная структура плазмонных резонансов имеет определённые различия. Резонанс на 373 нм характеризуется локализацией полей на хиральных элементах отверстия со стороны травления (Рис. 3.5а и б), в то время при длине волны 480 нм преобладает сильная локализация полей во впадинах входного отверстия (Рис. 3.5в и г). Для обоих резонансов локальные поля усиливаются вплоть до 6 раз по сравнению с амплитудой падающей волны.

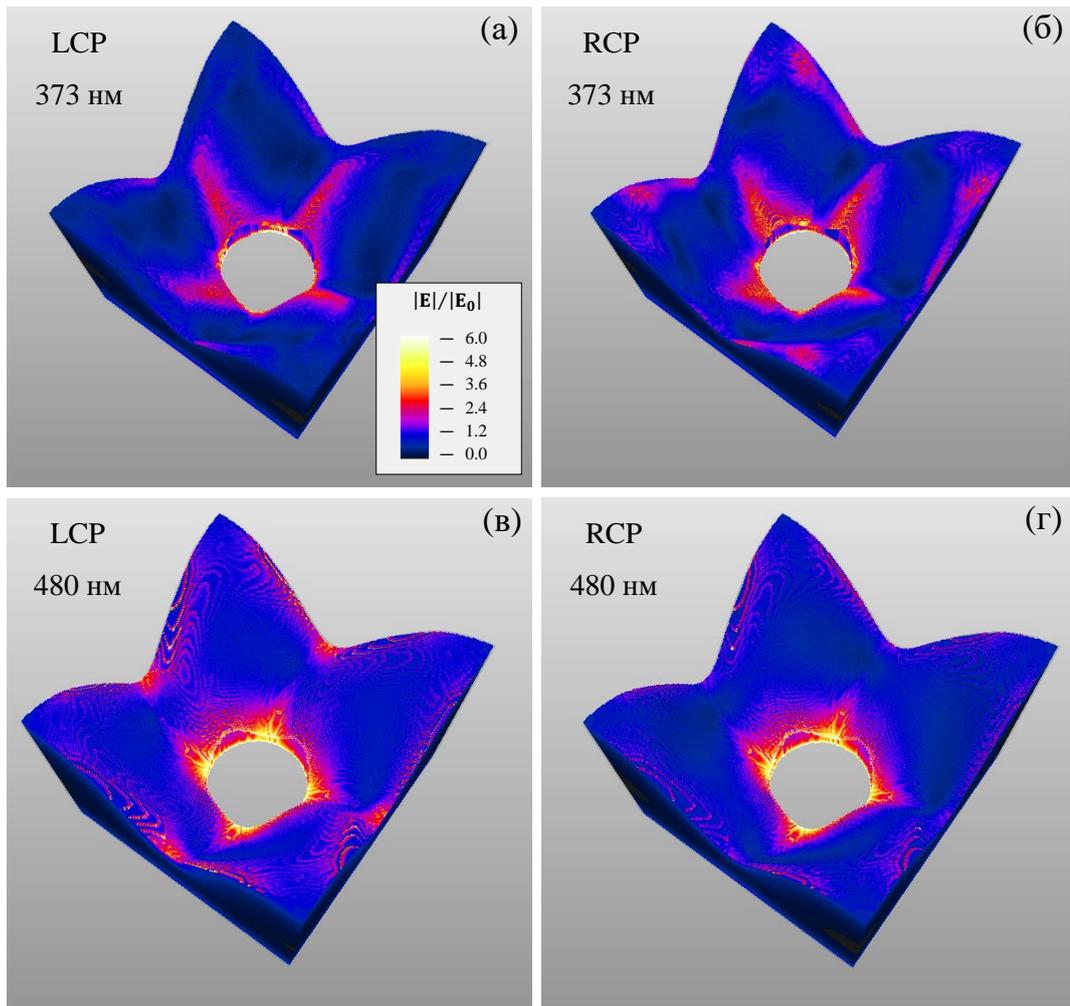


Рисунок 3.5 — Пространственная структура плазмонных резонансов на длине волны 373 нм (а и б) и 480 нм (в и г), возбуждённых LCP (а и б) и RCP (в и г) падающей волной с плоской стороны структуры. Среднеквадратичные значения абсолютной величины электрического поля на поверхности структуры нормированы на амплитуду падающей волны.

Полученные спектры характеристик пропускания LCP и RCP волн показаны на Рис. 3.6. Было обнаружено, что несмотря на сильные различия в поглощении при падении с разных сторон, амплитуды пропускания остаются неизменными с точностью до 1%. Так как точное равенство последних следует из леммы Лоренца (детали будут рассмотрены далее в разделе 3.2.1), то полученный результат является хорошей оценкой общей численной ошибки. Таким образом, можно принять, что погрешность численного моделирования не превышает 1%.

Так как значения ОА и КД не зависят от стороны падения, далее будет рассматриваться только случай падения с плоской стороны структуры, так как при

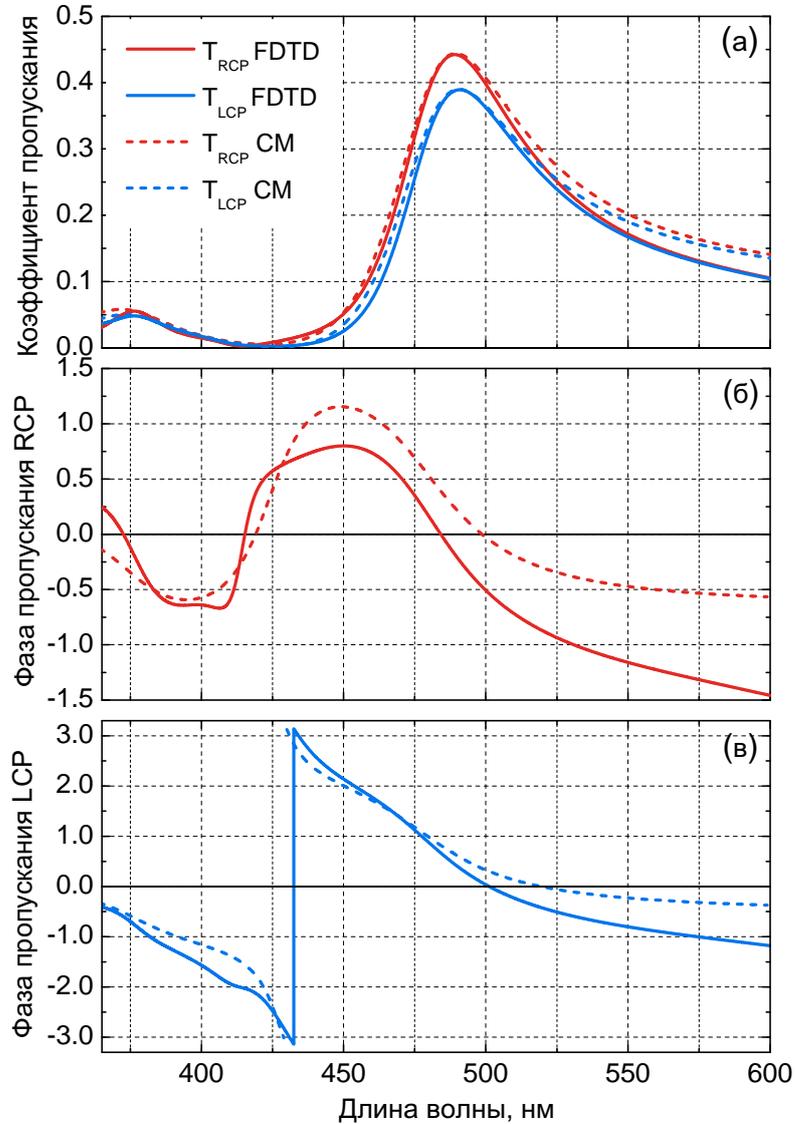


Рисунок 3.6 — Характеристики пропускания LCP и RCP падающих волн: (а) пропускание LCP и RCP волн, (б) и (в) - фазы пропускания для LCP и RCP волн соответственно. Результаты полномасштабного численного FDTD моделирования показаны как сплошная линия, а аналитическая аппроксимация по теории связанных мод (3.41) — как пунктирная.

этом поглощение имеет два чётко выраженных лоренцевых пика. Спектральная зависимость коэффициентов пропускания LCP и RCP волн, показанные на Рис. 3.6(a), имеют слабое хиральное расщепление в области пиков, оставаясь при этом очень близкими друг к другу в остальной части спектра. Пики пропускания асимметричны и немного смещены в область длинных волн относительно пиков поглощения, что является характерной чертой резонанса пропускания типа Фано. В то же время, спектры фазы пропускания LCP и RCP волн качественно отличаются друг от друга (см. Рис. 3.6 б и в).

Сохранение полной энергии света в обоих случаях выполняется за счёт различия спектров отражения при падении с разных сторон структуры. Из результатов численного моделирования следует, что хиральное расщепление отражённой волны отсутствует вне зависимости от стороны падения света. В разделе 3.2 будет показано, что отсутствие хиральных эффектов в отражённом свете является характерной особенностью структуры с вращательной симметрией и прямым следствием симметрии и принципа взаимности.

3.2 Хиральный Фано-резонанс

3.2.1 Принципы симметрии и взаимности

Общие свойства пропускания и отражения света массивами хиральных отверстий с осью симметрии четвёртого порядка могут быть получены из фундаментальных принципов симметрии и взаимности. Это может быть выполнено путём использования формализма S -матрицы для задачи пропускания и отражения. Для ясности можно начать с S -матрицы в базисе линейных поляризаций. Тогда для падающей и отражённой поперечных волн, распространяющихся вдоль оси z , задача на нахождение S -матрицы записывается следующим образом

$$\begin{pmatrix} b_x \\ b'_x \\ b_y \\ b'_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x \\ a'_x \\ a_y \\ a'_y \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

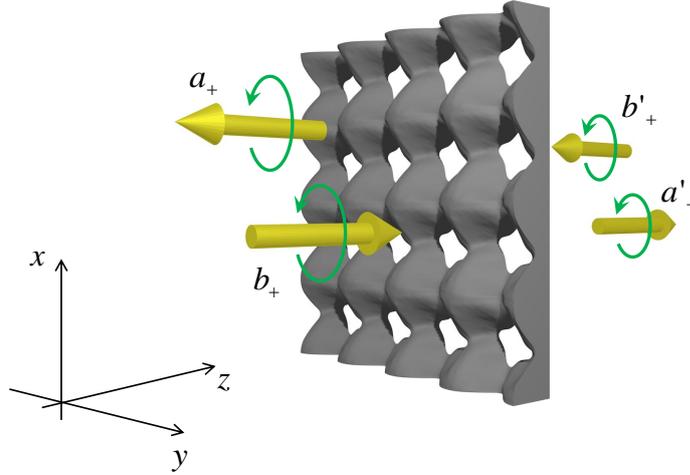


Рисунок 3.7 — Схема одной из двух возможных постановок задачи на отражение и пропускание света массивом хиральных отверстий с осью симметрии четвёртого порядка для волн одного знака вращения поля.

где a_i и a'_i это компоненты амплитуд волн, падающих с противоположных сторон структуры, а b_i и b'_i соответствующие амплитуды исходящих волн. При этом S -матрица должна быть симметрична, что является требованием леммы Лоренца о взаимности.

Для света, падающего нормально на массив элементов с осью симметрии четвёртого порядка, приведённая выше S -матрица должна быть инвариантна относительно поворотов на $\pm\pi/2$ вокруг оси z (Рис. 3.7), что приводит к следующим ограничениям на значения компонент матрицы: $S_{33} = S_{11}$, $S_{44} = S_{22}$, $S_{34} = S_{12}$, $S_{23} = -S_{14}$, $S_{13} = -S_{13} = 0$ и $S_{24} = -S_{24} = 0$. Тогда вместо общего вида 3.4 получается

$$\hat{\mathbf{S}}^{(xy)} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & S_{14} \\ S_{12} & S_{22} & -S_{14} & 0 \\ 0 & -S_{14} & S_{11} & S_{12} \\ S_{14} & 0 & S_{12} & S_{22} \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

Для массивов хиральных элементов удобнее использовать базис волн круговой поляризации с определённым знаком вращения, то есть с вектором электрического поля, вращающимся по часовой стрелке или против, если смотреть в направлении противоположном оси z . Соответствующие базисные

единичные вектора выглядят следующим образом

$$\mathbf{e}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x \mp i\mathbf{e}_y). \quad (3.6)$$

В этом базисе «+» соответствует RCP волне, распространяющейся вдоль оси z , а LCP волне — против z . Соответственное для «-» — наоборот.

Получить S -матрицу в новом базисе можно с помощью преобразования

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{T}}_c \hat{\mathbf{S}}^{(xy)} \hat{\mathbf{T}}_c^+ \quad (3.7)$$

с матрицей перехода

$$\hat{\mathbf{T}}_c = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -i \\ 1 & 0 & i & 0 \\ 0 & 1 & 0 & i \end{pmatrix}, \quad (3.8)$$

которое приводит к выражению

$$\hat{\mathbf{S}} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} + iS_{14} & 0 & 0 \\ S_{12} - iS_{14} & S_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{11} & S_{12} - iS_{14} \\ 0 & 0 & S_{12} + iS_{14} & S_{22} \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

Физический смысл элементов матрицы можно легко понять, если записать уравнение (3.4) в базисе (3.6)

$$\begin{pmatrix} b_+ \\ b'_+ \\ b_- \\ b'_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r & t_L & 0 & 0 \\ t_R & r' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & r & t_R \\ 0 & 0 & t_L & r' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_+ \\ a'_+ \\ a_- \\ a'_- \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

где введены амплитуды пропускания левой и правой волн круговой поляризации, t_L и t_R , вместе с амплитудами отражения от разных сторон структуры, r и r' , и учтена симметрия матрицы (3.9).

Блочно-диагональная форма S -матрицы (3.10) означает независимость двух замкнутых задач пропускания-отражения волн одного знака вращения: падающих a_+ и a'_+ с исходящими b_+ и b'_+ ; и падающих a_- с a'_- с исходящими b_- и b'_- . Первая задача изображена на схеме Рис. 3.7, которая также показывает, почему одинаковый знак вращения (направление вращения поля) присвоен

распространяющимся в противоположных направлениях волнам с разной круговой поляризацией. Матрица S в уравнении (3.10) не только симметричная, но и инвариантна относительно одновременной замены “+” \leftrightarrow “-” (или, эквивалентно, $L \leftrightarrow R$), которая является следствием применения леммы Лоренца о взаимности к волнам с круговой поляризацией.

Физический смысл применения леммы Лоренца к свету с круговой поляризацией следует из её основного интегрального соотношения

$$\int dV \mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{E}_2 = \int dV \mathbf{J}_2 \cdot \mathbf{E}_1, \quad (3.11)$$

где $\mathbf{J}_{1,2}$ есть произвольные распределения токов, которые являются источником электрических полей $\mathbf{E}_{1,2}$ соответственно. Основное значение для волн с круговой поляризацией здесь в том, что произведения векторов в (3.11) не есть истинные скалярные произведения, которые подразумевают также комплексное сопряжение. В самом деле, единичные вектора круговых поляризаций (3.6) образуют ортонормированный базис: $\mathbf{e}_\pm \cdot \mathbf{e}_\pm^* = 1$ и $\mathbf{e}_\pm \cdot \mathbf{e}_\mp^* = 0$. Однако произведение в (3.11) приводит к противоположному результату: $\mathbf{e}_\pm \cdot \mathbf{e}_\pm = 0$ и $\mathbf{e}_\pm \cdot \mathbf{e}_\mp = 1$.

Таким образом, принцип взаимности Лоренца, применённый к токам и полям с круговой поляризацией, связывает их с такими же, но другого знака вращения: $\mathbf{J}_1, \mathbf{E}_1 \propto \mathbf{e}_+$ и $\mathbf{J}_2, \mathbf{E}_2 \propto \mathbf{e}_-$ или наоборот. Это, в частности, приводит к несимметричной форме S -матрицы и матриц связи в разделе 3.2.2.

Уравнение на S -матрицу (3.10) само по себе накладывает существенные ограничения на свойства хиральных структур с осью симметрии четвёртого порядка:

1. Амплитуды пропускания волн одного знака вращения, падающие с разных сторон (то есть волны одной круговой поляризации), эквивалентны;
2. Амплитуды отражения не зависят от знака вращения, то есть отражение ахирально.

Также легко показать, что хиральность пропускания сильно зависит от поглощения в структуре. В самом деле, в случае отсутствия потерь, система становится полностью обратимой, а её S -матрица унитарной, то есть $\hat{\mathbf{S}}^+ \hat{\mathbf{S}} = 1$. Это, в свою очередь, требует выполнения $|t_R|^2 = |t_L|^2 = 1 - |r|^2 = 1 - |r'|^2$, что означает отсутствие КД. Однако ОА может быть отличной от нуля вследствие разных фаз t_R и t_L .

3.2.2 Теория связанных мод

Чтобы выявить физические механизмы, ответственные за возникновение столь необычного поведения оптических наблюдаемых, необходимо разработать аналитическую модель, которая описывает возбуждение плазмонных резонансов и их вклад в хиральность прошедшего света: хиральную теорию связанных мод (СМ). Имея много общего с простой теорией СМ, которая была успешно использована для понимания пропускания света массивами нехиральных отверстий щелей в диэлектрических и металлических плёнках [99–101], хиральная теория СМ должна учитывать хиральность структуры и возбуждение двух плазмонных резонансов на разных длинах волн. Обычно хорошее количественное совпадение может быть достигнуто для простой модели СМ только в очень узком частотном диапазоне вблизи единственного резонанса. Здесь же необходимо описать широкий диапазон частот, включающий оба хиральных плазмонных резонанса массива. Как будет показано далее, такой подход позволяет воспроизвести основные наблюдаемые особенности хирального пропускания, хотя точность при этом оказывается несколько ниже, чем при СМ моделировании плазмонных систем в более узком диапазоне длин волн [101].

В модели СМ, не вдаваясь в микроскопические подробности, можно описать динамику плазмонных резонансов с помощью их медленно меняющихся амплитуд. Приведённые ранее результаты численного моделирования (в разделе 3.1) показывают, что массивы хиральных отверстий разрешают возбуждение плазмонных резонансов на двух резонансных частотах. На каждой длине волны плазмонный резонанс определённого знака вращения может быть возбуждён электромагнитной волной того же знака вращения. В то время как положение и ширины резонансов оказываются независимыми от знака вращения, величина плазмонного резонанса умеренно зависит от него.

Таким образом, введём амплитуды плазмонов

$$\mathbf{p}_\nu = \begin{pmatrix} p_{\nu+} \\ p_{\nu-} \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

где индекс $\nu = 1, 2$ обозначает плазмоны с разной резонансной длиной волны. Для каждой длины волны может быть возбуждена сопряжённая пара плазмонов с амплитудами $p_{\nu-}$ и $p_{\nu+}$. Знак вращения плазмонов обозначен как \pm , что

совпадает с обозначением знака вращения для собственных векторов в базисе круговых поляризаций (3.6).

Тогда возбуждение плазмонов падающими плоскими волнами может быть описано уравнением

$$\frac{d\mathbf{p}_\nu}{dt} = \sum_{\nu'=1,2} \hat{\mathbf{Q}}_{\nu\nu'} \mathbf{p}_{\nu'} + \hat{\mathbf{M}}_\nu \mathbf{a}, \quad (3.13)$$

тогда как излучение исходящих волн описывается уравнением

$$\mathbf{b} = \sum_{\nu=1,2} \hat{\mathbf{N}}_\nu \mathbf{p}_\nu + \hat{\mathbf{C}} \mathbf{a}. \quad (3.14)$$

Здесь, как и в уравнении (3.10), амплитуды падающих и исходящих волн обозначены как \mathbf{a} и \mathbf{b} , соответственно.

Матрица $\hat{\mathbf{Q}}_{\nu\nu'}$ определяет спектр плазменных резонансов и внутренний обмен энергии между ними. Матрица прямого пропускания и отражения должна иметь простой и нехиральный вид

$$\hat{\mathbf{C}} = \begin{pmatrix} \rho & \tau & 0 & 0 \\ \tau & \rho' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \rho & \tau \\ 0 & 0 & \tau & \rho' \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

Матрица констант связи между ν -плазмоном и падающими волнами может быть записана следующим образом

$$\hat{\mathbf{M}}_\nu = \begin{pmatrix} m_{\nu+} & m'_{\nu+} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_{\nu-} & m'_{\nu-} \end{pmatrix}, \quad (3.16)$$

а матрица связи между ν -плазмоном и исходящими волнами как

$$\hat{\mathbf{N}}_\nu = \begin{pmatrix} n_{\nu+} & 0 \\ n'_{\nu+} & 0 \\ 0 & n_{\nu-} \\ 0 & n'_{\nu-} \end{pmatrix}. \quad (3.17)$$

Для выполнения взаимности Лоренца (см. раздел 3.2.1) матрицы связи $\hat{\mathbf{N}}_\nu$ должны сводиться к матрицам $\hat{\mathbf{M}}_\nu$ путём транспонирования и замены “+” \leftrightarrow “-”, то есть $n_{\nu\pm} = m_{\nu\mp}$ и $n'_{\nu\pm} = m'_{\nu\mp}$.

В следствие того, что в данном случае плазмоны с разным ν сильно разнесены по длине волны, можно пренебречь их внутренним взаимодействием. Энергетический обмен между плазмонами $p_{\nu-}$ и $p_{\nu+}$ с разным знаком вращения запрещён правилами симметрии. Таким образом, можно записать

$$\hat{\mathbf{Q}}_{\nu\nu'} = \delta_{\nu\nu'} \begin{pmatrix} q^{(\nu)} & 0 \\ 0 & q^{(\nu)} \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

с $q^{(\nu)} = i(\omega - \omega^{(\nu)}) - \gamma^{(\nu)}$, где $\omega^{(\nu)}$ и $\gamma^{(\nu)}$ есть резонансные частоты плазмонов и константы затухания, соответственно.

Для стационарного состояния $d\mathbf{p}_\nu/dt = 0$ из уравнений (3.13) и (3.14) можно сразу получить соответствующую форму уравнения (3.10) с

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{C}} - \sum_{\nu=1,2} \frac{1}{q^{(\nu)}} \hat{\mathbf{N}}_\nu \hat{\mathbf{M}}_\nu. \quad (3.19)$$

Если предположить, что рассеяние энергии и связанная с этим необратимость системы являются следствием исключительно неизлучательного плазмонного затухания, то матрица прямого пропускания-отражения $\hat{\mathbf{C}}$ и матрицы связи $\hat{\mathbf{N}}_\nu$ и $\hat{\mathbf{M}}_\nu$ будут теми же, что и в схожей системе без потерь с нулевым поглощением света. Можно показать, что этот факт накладывает на них существенные общие ограничения.

Рассмотрим обратимую во времени систему без потерь, описываемую уравнениями теории СМ (3.13) и (3.14), когда поглощение в металле отсутствует. Обратимость времени для прямого процесса пропускания-отражения означает, что его матрица унитарна: $\hat{\mathbf{C}}^+ = \hat{\mathbf{C}}^{-1}$. Стоит отметить, что матрица также симметрична, следовательно её эрмитово сопряжение эквивалентно простому комплексному сопряжению: $\hat{\mathbf{C}}^+ = \hat{\mathbf{C}}^*$.

Если амплитуды \mathbf{a} , \mathbf{b} , и \mathbf{p}_ν удовлетворяют уравнениям теории связанных мод (3.13) и (3.14), то их обращённые во времени копии также должны. Последние могут быть выражены как:

$$\tilde{\mathbf{a}} = \hat{\mathbf{T}}\mathbf{b}^*, \quad \tilde{\mathbf{b}} = \hat{\mathbf{T}}\mathbf{a}^*, \quad \tilde{\mathbf{p}}_\nu = \hat{\mathbf{T}}_p \mathbf{p}_\nu^*, \quad (3.20)$$

где матрицы $\hat{\mathbf{T}}$ и $\hat{\mathbf{T}}_p$ выполняют преобразование замены “+” \leftrightarrow “-”:

$$\hat{\mathbf{T}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathbf{T}}_p = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

Нужно отметить, что $\hat{\mathbf{T}}_p^2 = \hat{\mathbf{1}}$, $\hat{\mathbf{T}}^2 = \hat{\mathbf{1}}$.

Подставляя амплитуды (3.20) в уравнение (3.14) и умножая обе стороны на матрицу $\hat{\mathbf{T}}$, получаем

$$\mathbf{a}^* = \sum_{\nu} \hat{\mathbf{T}} \hat{\mathbf{N}}_{\nu} \hat{\mathbf{T}}_p \mathbf{p}_{\nu}^* + \hat{\mathbf{T}} \hat{\mathbf{C}} \hat{\mathbf{T}} \mathbf{b}^*. \quad (3.22)$$

Для матрицы, определённой в (3.15), $\hat{\mathbf{T}} \hat{\mathbf{C}} \hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{C}}$, тогда как для матриц связи (3.16) и (3.17), $\hat{\mathbf{T}} \hat{\mathbf{N}}^* \hat{\mathbf{T}}_p = \hat{\mathbf{M}}^+$. Это позволяет переписать комплексное сопряжение в уравнении (3.22) как

$$\mathbf{b} = - \sum_{\nu} \hat{\mathbf{C}} \hat{\mathbf{M}}_{\nu}^+ \mathbf{p}_{\nu} + \hat{\mathbf{C}} \mathbf{a}, \quad (3.23)$$

которое при сравнении с уравнением (3.14) позволяет определить важные соотношения, которые связывают константы связи с матрицей прямого пропускания-отражения:

$$\hat{\mathbf{C}} \hat{\mathbf{M}}_{\nu}^+ = -\hat{\mathbf{N}}_{\nu}, \quad (3.24)$$

которые являются обобщением похожих уравнений связи для ахиральных систем с единственным резонансом [100].

Амплитуды (3.20) должны также удовлетворять уравнению (3.13) с обратным знаком временной производной. Умножая его на $\hat{\mathbf{T}}_p$ и комплексно сопрягая, получаем

$$- \frac{d\mathbf{p}_{\nu}}{dt} = q^{(\nu)*} \mathbf{p}_{\nu} + \hat{\mathbf{T}}_p \hat{\mathbf{M}}_{\nu}^* \hat{\mathbf{T}} \mathbf{b}. \quad (3.25)$$

Так как матрицы связи (3.16) и (3.17) удовлетворяют также соотношениям $\hat{\mathbf{T}}_p \hat{\mathbf{M}}_{\nu}^* \hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{N}}_{\nu}^+$, то замена здесь \mathbf{b} из уравнения (3.14) приводит к:

$$\frac{d\mathbf{p}_{\nu}}{dt} = -q^{(\nu)*} \mathbf{p}_{\nu} - \sum_{\nu'} \hat{\mathbf{N}}_{\nu}^+ \hat{\mathbf{N}}_{\nu'} \mathbf{p}_{\nu'} - \hat{\mathbf{N}}_{\nu}^+ \hat{\mathbf{C}} \mathbf{a}. \quad (3.26)$$

Используя условие (3.24), выраженное как $\hat{\mathbf{N}}_{\nu}^+ \hat{\mathbf{C}} = -\hat{\mathbf{M}}_{\nu}$, можно получить, что уравнение (3.26) совпадает с уравнением (3.13), и тогда

$$\hat{\mathbf{N}}_{\nu}^+ \hat{\mathbf{N}}_{\nu'} = -\delta_{\nu\nu'} \left[q^{(\nu)} + q^{(\nu)*} \right] = 2\gamma_r^{(\nu)} \delta_{\nu\nu'}, \quad (3.27)$$

где излучательная константа затухания ν -плазмона введена как $\gamma_r^{(\nu)}$. В отсутствие потерь на рассеяние это приводит к единственному действительному вкладу в $q^{(\nu)}$ и тогда

$$2\gamma_r^{(\nu)} = |m_{\nu+}|^2 + |m'_{\nu+}|^2 = |m_{\nu-}|^2 + |m'_{\nu-}|^2, \quad (3.28)$$

то есть естественным образом определяется с помощью констант связи плазмонов и плоских волн.

Условие (3.27) накладывает ограничения на константы связи плазмонов с $\nu \neq \nu'$:

$$\left(\frac{m_{1\pm}}{m'_{1\pm}}\right)^* = -\frac{m'_{2\pm}}{m_{2\pm}}. \quad (3.29)$$

Это условие можно рассматривать как требование взаимной ортогональности комплексных двухкомпонентных векторов $(m_{1\pm}, m'_{1\pm})$ и $(m_{2\pm}, m'_{2\pm})$. Таким образом, это требование может быть удовлетворено только для двух плазмонов в случае, если матрица $\hat{Q}_{\nu\nu'}$ есть диагональная форма (3.18). Предположительно, модели, допускающие более чем два плазменных резонанса, должны использовать недиагональные матрицы \hat{Q} .

Суммируя предыдущие результаты, условия (3.24) и (3.27), а также унитарность матрицы прямого пропускания-отражения \hat{C} , обеспечивают обратимость системы без потерь на рассеяние.

Введя диссипативные потери энергии плазмонов в металле, можно вывести физически прозрачные выражения для амплитуд пропускания и поглощения. Рассмотрим S -матрицу (3.19) системы, где плазмоны подвержены как излучательному, так и диссипативному затуханию, тогда как остальные параметры модели остаются незатронутыми диссипацией. Тогда, используя соотношения (3.24) и (3.27), можно получить

$$\begin{aligned} \hat{S}^+ \hat{S} &= \left[\hat{C}^+ - \sum_{\nu} \frac{\hat{M}_{\nu}^+ \hat{N}_{\nu}^+}{q^{(\nu)*}} \right] \left[\hat{C} - \sum_{\nu} \frac{\hat{N}_{\nu} \hat{M}_{\nu}}{q^{(\nu)}} \right] = \\ &= \hat{1} + \sum_{\nu} \left(\frac{1}{q^{(\nu)*}} + \frac{1}{q^{(\nu)}} \right) \hat{M}_{\nu}^+ \hat{M}_{\nu} + \sum_{\nu} \frac{\hat{M}_{\nu}^+ \hat{N}_{\nu}^+ \hat{N}_{\nu} \hat{M}_{\nu}}{|q^{(\nu)}|^2} = \\ &= \hat{1} - \sum_{\nu} \frac{2\gamma^{(\nu)} \hat{M}_{\nu}^+ \hat{M}_{\nu}}{(\omega^{(\nu)} - \omega)^2 + \gamma^{(\nu)2}} + \sum_{\nu} \frac{2\gamma_r^{(\nu)} \hat{M}_{\nu}^+ \hat{M}_{\nu}}{(\omega^{(\nu)} - \omega)^2 + \gamma^{(\nu)2}} = \\ &= \hat{1} - \sum_{\nu} \frac{2\gamma_d^{(\nu)} \hat{M}_{\nu}^+ \hat{M}_{\nu}}{(\omega^{(\nu)} - \omega)^2 + \gamma^{(\nu)2}}, \quad (3.30) \end{aligned}$$

где константа диссипативного затухания введена естественным образом, как разница между константами полного и излучательного затухания: $\gamma_d^{(\nu)} = \gamma^{(\nu)} - \gamma_r^{(\nu)}$. Таким образом, диссипация разрушает унитарность S -матрицы, разрушая тем самым сохранение энергии и обратимость системы в целом.

В соответствии с уравнением на S -матрицу (3.10), главная диагональ разности $\hat{\mathbf{1}} - \hat{\mathbf{S}}^+ \hat{\mathbf{S}}$ содержит коэффициенты поглощения волн разной круговой поляризации и сторон падения, которые выражаются как:

$$A_R = 1 - |r|^2 - |t_R|^2 = \sum_{\nu} \frac{2\gamma_d^{(\nu)} |m_{\nu+}|^2}{(\omega^{(\nu)} - \omega)^2 + \gamma^{(\nu)2}}, \quad (3.31)$$

$$A_L = 1 - |r|^2 - |t_L|^2 = \sum_{\nu} \frac{2\gamma_d^{(\nu)} |m_{\nu-}|^2}{(\omega^{(\nu)} - \omega)^2 + \gamma^{(\nu)2}}, \quad (3.32)$$

$$A'_R = 1 - |r'|^2 - |t_R|^2 = \sum_{\nu} \frac{2\gamma_d^{(\nu)} |m'_{\nu-}|^2}{(\omega^{(\nu)} - \omega)^2 + \gamma^{(\nu)2}}, \quad (3.33)$$

$$A'_L = 1 - |r'|^2 - |t_L|^2 = \sum_{\nu} \frac{2\gamma_d^{(\nu)} |m'_{\nu+}|^2}{(\omega^{(\nu)} - \omega)^2 + \gamma^{(\nu)2}}. \quad (3.34)$$

Будучи различными по величине, они подчиняются одинаковой частотной дисперсии в виде лоренциана, что является одним из необходимых условий для аппроксимации данных численного FDTD моделирования из раздела 3.1.

Разница в коэффициентах пропускания света разной круговой поляризации может быть найдена вычитанием (3.31) из (3.32):

$$|t_R|^2 - |t_L|^2 = \sum_{\nu} 2\gamma_d^{(\nu)} \frac{|m_{\nu-}|^2 - |m_{\nu+}|^2}{(\omega^{(\nu)} - \omega)^2 + \gamma^{(\nu)2}}, \quad (3.35)$$

что определяет КД в (3.2). Таким образом, в терминах модели связанных мод, КД является прямым следствием диссипативного затухания, что было показано из общих соображений в разделе 3.2.1. Стоит отметить, что правая часть выражения (3.35) стремится к нулю, если пренебречь прямым каналом пропускания, подставляя $\tau = 0$, и учитывая соотношение (3.24) для констант связи. Этот результат ясно демонстрирует, что сочетание резонансного и фонового каналов пропускания типа Фано является критическим для появления КД.

Наконец, амплитуды пропускания и отражения могут быть выражены из (3.19) как:

$$t_R = \tau + \sum_{\nu} \frac{m_{\nu+} m'_{\nu-}}{i(\omega^{(\nu)} - \omega) + \gamma^{(\nu)}}, \quad (3.36)$$

$$t_L = \tau + \sum_{\nu} \frac{m'_{\nu+} m_{\nu-}}{i(\omega^{(\nu)} - \omega) + \gamma^{(\nu)}}, \quad (3.37)$$

$$r = \rho + \sum_{\nu} \frac{m_{\nu+} m_{\nu-}}{i(\omega^{(\nu)} - \omega) + \gamma^{(\nu)}}, \quad (3.38)$$

$$r' = \rho' + \sum_{\nu} \frac{m'_{\nu+} m'_{\nu-}}{i(\omega^{(\nu)} - \omega) + \gamma^{(\nu)}}, \quad (3.39)$$

и характеризуются частотной дисперсией типичной для резонанса пропускания типа Фано.

Таким образом, частотные зависимости коэффициентов поглощения LCP и RCP волн имеют простой аналитический вид:

$$A = \frac{A_1 \gamma^{(1)2}}{(\omega^{(1)} - \omega)^2 + \gamma^{(1)2}} + \frac{A_2 \gamma^{(2)2}}{(\omega^{(2)} - \omega)^2 + \gamma^{(2)2}}. \quad (3.40)$$

Соответствующие амплитуды пропускания зависят от частоты как

$$t_{R,L} = \tau + \frac{\gamma^{(1)} t_{1R,L}}{i(\omega^{(1)} - \omega) + \gamma^{(1)}} + \frac{\gamma^{(2)} t_{2R,L}}{i(\omega^{(2)} - \omega) + \gamma^{(2)}}, \quad (3.41)$$

то есть обладают частотной дисперсией характерной для резонансов пропускания типа Фано, схожей с более простыми случаями, рассмотренными в [100; 101].

Выражения (3.40) и (3.41) были в последствии применены для аппроксимации данных численного моделирования. Сначала были получены частоты плазмонных резонансов $\omega^{(1)}$, $\omega^{(2)}$ из спектра поглощения (см. Рис. 3.4б), соответствующие длинам волн 373 нм и 480 нм. Полуширины резонансов $\gamma^{(1)}$ и $\gamma^{(2)}$ равны при этом 21.9 нм и 26.5 нм в единицах длин волн, соответственно. Далее, эти основные параметры резонансов были зафиксированы и с помощью аппроксимации спектра пропускания (Рис. 3.6а) были найдены оставшиеся параметры модели: амплитуда фонового нерезонансного пропускания $\tau = 0.210$ и резонансные амплитуды $t_{1R} = 0.140 \exp(0.220i)$, $t_{1L} = 0.136 \exp(0.266i)$, $t_{2R} = 0.655 \exp(1.93i)$, $t_{2L} = 0.600 \exp(1.50i)$. Необходимо отметить, что хотя подгонялись только абсолютные значения амплитуды пропускания, фазы пропускания, вычисленные для полученных параметров модели, также хорошо согласуются количественно с данными численного моделирования (см. Рис. 3.6 б и в). Полученный результат перестаёт быть столь удивительным, если применить соотношения Крамерса-Кронига к комплексным амплитудам пропускания, и является свидетельством самосогласованности изложенного подхода. Соответствующие спектры КД и ОА, вычисленные аналитически (см. пунктирные линии на Рис. 3.8), воспроизводят основные особенности результатов

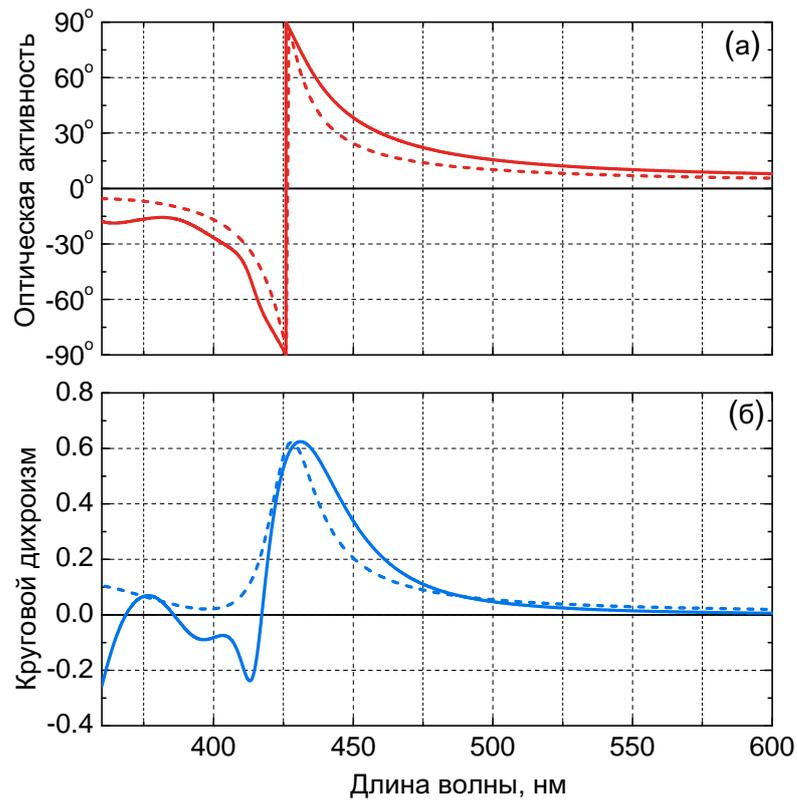


Рисунок 3.8 — Спектры оптической активности (а) и кругового дихроизма (б), полученные из численного FDTD моделирования (сплошные линии), и их аналитическая аппроксимация с использованием модели связанных мод (3.41) (пунктирная линия).

FDTD моделирования с хорошей точностью: пик КД и соответствующий скачок ОА расположены практически на той же длине волны и достигают тех же максимальных значений.

Глава 4. Чувствительность плазмонных наноструктур к диэлектрическому окружению

4.1 Нарушение симметрии планарных 2D-хиральных наноструктур за счёт нелинейности

Отсутствие плоскостей зеркальной симметрии является одним из необходимых условий возникновения оптической хиральности. Это требование выведено в общих чертах в разделе 3.2.1, а затем с помощью теории связанных мод было продемонстрировано, что различие в коэффициентах пропускания LCP и RCP волн (3.35) требует различий в константах связи плазмонов и плоских волн, падающих с разных сторон отверстия. В массивах 3D-хиральных отверстий, рассмотренных ранее, требование отсутствия зеркальной симметрии естественным образом удовлетворяется вследствие планарной асимметрии и выраженном различии формы верхней и нижней стороны отверстия (см. Рис. 3.1). Интересной задачей остаётся выяснение того, до какой степени нужно нарушить симметрию массива планарных 2D-хиральных отверстий с помощью

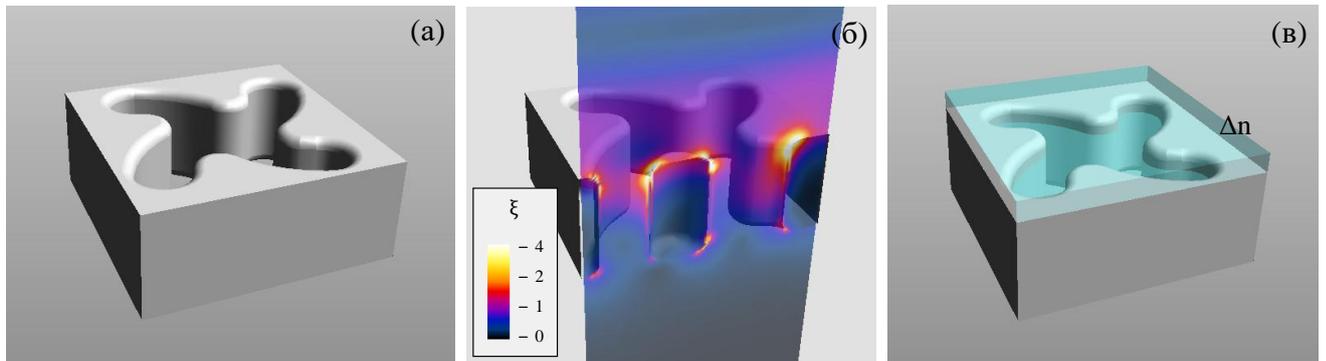


Рисунок 4.1 — 2D-хиральные отверстия в металлической плёнке. (а) 3D-модель отверстия в виде закрученного креста с радиусом закругления углов 10 нм. (б) Сечение распределения среднеекватратичного значения абсолютной величины электрического поля, полученное из FDTD моделирования и нормированное на амплитуду падающей LCP волны. (в) Схематичное изображение приповерхностного слоя толщиной 40 нм с изменённым на Δn показателем преломления.

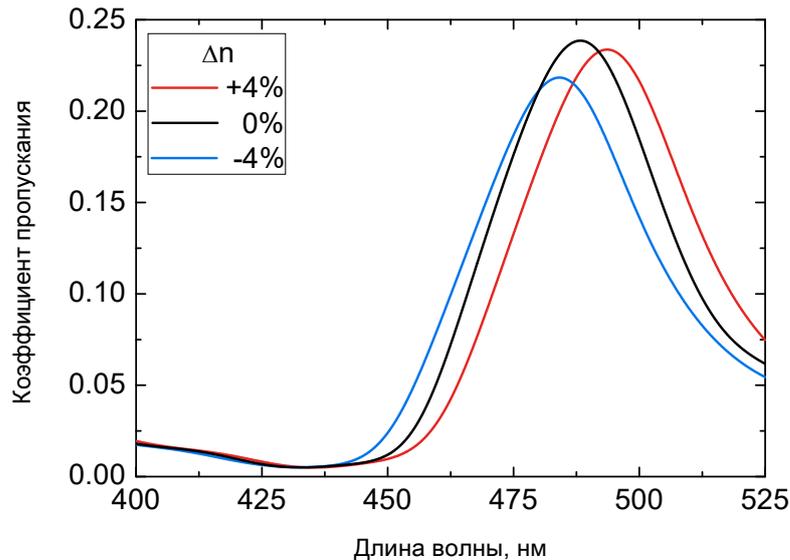


Рисунок 4.2 — Зависимость коэффициента пропускания линейно поляризованного света от малых отклонений показателя преломления в 40 нм приповерхностном слое (см. Рис. 4.1в) с указанием соответствующих значений Δn .

асимметрии диэлектрического окружения, чтобы добиться наблюдаемой оптической хиральности.

Для численного моделирования использовалась 2D-хиральная плазмонная наноструктура, полученная перфорированием тонкой серебряной плёнки толщиной 100 нм с помощью отверстий в виде закрученных крестов (см. модель элементарной ячейки на Рис. 4.1а). С целью избежания паразитных сингулярностей полей на острых гранях металлической структуры и улучшения сходимости численного алгоритма все грани отверстия были закруглены с радиусом закругления 10 нм. Окончательный массив с периодом 240 нм был погружён в прозрачную изотропную среду с показателем преломления $n_b = 1.5$. Численное FDTD моделирование проводилось схожим образом как было изложено ранее в разделе 3.1. Характерное пространственное распределение электрического поля вокруг отверстия при падении плоской ЭМ-волны сверху изображено на Рис. 4.1б, где становится очевидной выраженная асимметрия локальных полей между верхней и нижней стороной отверстия.

С целью выяснения чувствительности 2D-хирального массива к нарушению симметрии ближайшего диэлектрического окружения был введён слой толщиной 40 нм вблизи одной из сторон отверстия (Рис. 4.1в) с отличным

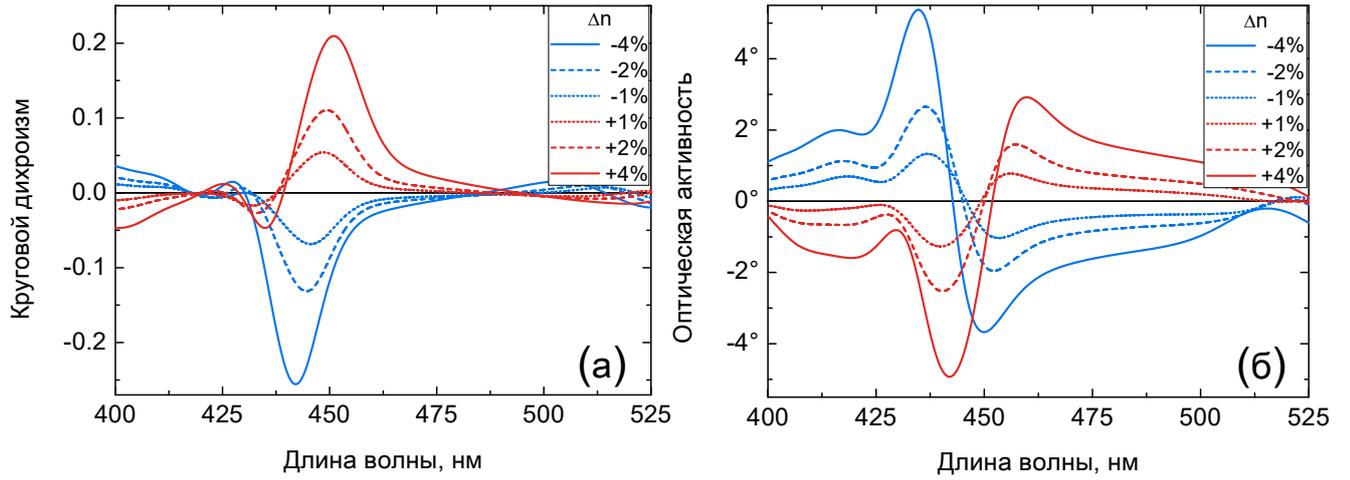


Рисунок 4.3 — Влияние малых отклонений показателя преломления в 40 нм приповерхностном слое (см. Рис. 4.1в) на наблюдаемую оптическую хиральность массива нанотверстий: круговой дихроизм (а) и оптическая активность (б) с указанием соответствующих значений отклонения показателя преломления Δn .

от фона показателем преломления $n_l = n_b + \Delta n$. В дальнейшем исследовалось влияние малых Δn на КД и ОА. Как показано на Рис. 4.2 слабое изменение показателя преломления приповерхностного слоя толщиной 40 нм приводит к небольшому смещению и изменению по высоте пиков коэффициента пропускания. Возникающая при этом оптическая хиральность оказывается значительной: уже для $\Delta n = \pm 1\%$ КД достигает величины ± 0.05 (Рис. 4.3а), а ОА находится в диапазоне от -1° до 1° (Рис. 4.3б). Можно заметить, что зависимости коэффициента пропускания, КД и ОА от длины волны качественно очень схожи с соответствующими, полученными в разделе 3.1 (см. Рис. 3.8 и Рис. 3.6). Этот факт свидетельствует о наличии резонанса пропускания типа Фано, а значит, оптическая хиральность в данном случае возникает вследствие того же физического механизма.

Анализ численных результатов (см. Рис. 4.4) показал, что в исследованном диапазоне амплитуды ОА и КД зависят линейно от Δn в соответствии с эмпирическим правилом:

$$\max |CD| = \alpha |\Delta n|, \quad \max |OA| = \beta |\Delta n|. \quad (4.1)$$

с параметрами $\alpha \approx 6$ и $\beta \approx 110^\circ$.

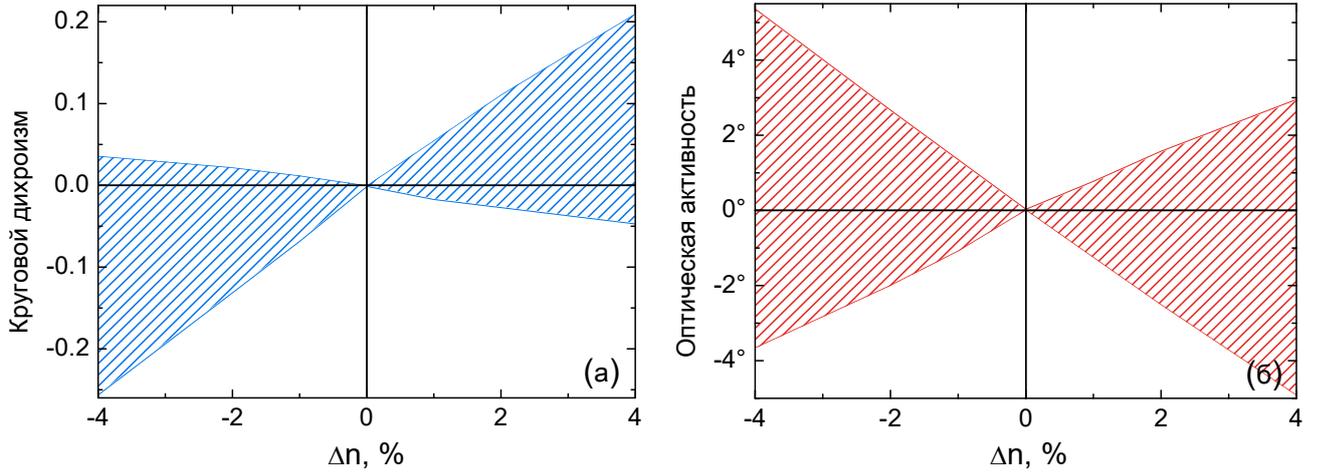


Рисунок 4.4 — Диапазон оптической хиральности массива 2D-хиральных отверстий (см. Рис. 4.1), вызванной нарушением симметрии вследствие слабого отклонения показателя преломления 40 нм приповерхностного слоя. Заштрихованные области соответствуют диапазонам принимаемых значений кругового дихроизма (а) и оптической активности (б).

Такая сильная чувствительность массива 2D-хиральных отверстий к диэлектрическому окружению позволяет предположить возможность нелинейного управления оптической хиральностью. Из распределения электрических полей, изображённого на Рис. 4.1б, можно сделать вывод, что диэлектрическая среда с разных сторон отверстия подвергается воздействию существенно различающихся по величине ближних полей. Таким образом, принимая во внимание нелинейный вклад в коэффициент преломления диэлектрика от эффекта Керра

$$n(\mathbf{r}) = n_b + \kappa I(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

и используя эмпирические зависимости (4.1), можно оценить величины ОА и КД, возникающие вследствие нелинейного нарушения симметрии

$$CD_{nl} = \alpha \kappa \xi^2 I_0, \quad OA_{nl} = \beta \kappa \xi^2 I_0, \quad (4.3)$$

где I_0 это интенсивность света, падающего на массив, а ξ — коэффициент усиления ближних полей, то есть среднеквадратичное значение абсолютной величины электрического поля в окрестности структуры, нормированное на амплитуду падающей волны. Используя результат моделирования Рис. 4.1б, можно оценить $\xi^2 \approx 10$. Далее, используя приведённые ранее значения параметров α и β и значение $\kappa \approx 5 \cdot 10^{-14}$ см²/Вт как типичное, например,

для нелинейности кремния [102], можно получить, что падающий свет интенсивности $I_0 = 10 \text{ ГВт/см}^2$ приводит к нелинейному нарушению симметрии, достаточному для возникновения $CD_{nl} \approx 0.03$ и $OA_{nl} \approx 0.5^\circ$.

Таким образом, принимая во внимание нелинейную восприимчивость диэлектрической среды, можно использовать асимметрию распределения электрического поля вокруг массива отверстий, освещённого плоской волной. При этом механизм нарушения симметрии за счёт нелинейности обеспечивает возникновение заметной оптической хиральности массива планарных 2D-хиральных отверстий в изначально симметричном диэлектрическом окружении.

4.2 Оптическая диагностика молекулярной хиральности с помощью массивов плазмонных нанотверстий

Принимая во внимание рассмотренные ранее экстремальную оптическую хиральность (Глава 3) и высокую чувствительность к диэлектрическому окружения (Раздел 4.1) массивов хиральных плазмонных нанотверстий, логичным продолжением становится исследование чувствительности оптических свойств таких структур к хиральному окружению.

Здесь, как и ранее, предполагается, что металлические участки массива отверстий обладают частотной дисперсией диэлектрической проницаемости $\epsilon_m(\omega)$, которая была взята из экспериментальных данных для серебра [98]. Весь массив погружен в диэлектрическую среду без потерь с показателем преломления $n_d = 1.5$ (диэлектрическая проницаемость $\epsilon_d = 2.25$).

Для достоверного сравнения усиления естественной ОА массивами отверстий разной формы, было необходимо подобрать их геометрию так, чтобы они обладали очень схожими оптическими характеристиками (коэффициент пропускания с характерным для Фано-резонанса поведением, одинаковое пропускание в минимуме) в одной и той же области длин волн при условии одинаковых материальных и геометрических (период, толщина массива) параметров. С помощью FDTD моделирования были исследованы различные по геометрии массивы круговых отверстий в серебре, и оказалось, что эти требования выполняются для массивов отверстий в плёнках толщиной $w = 100 \text{ нм}$,

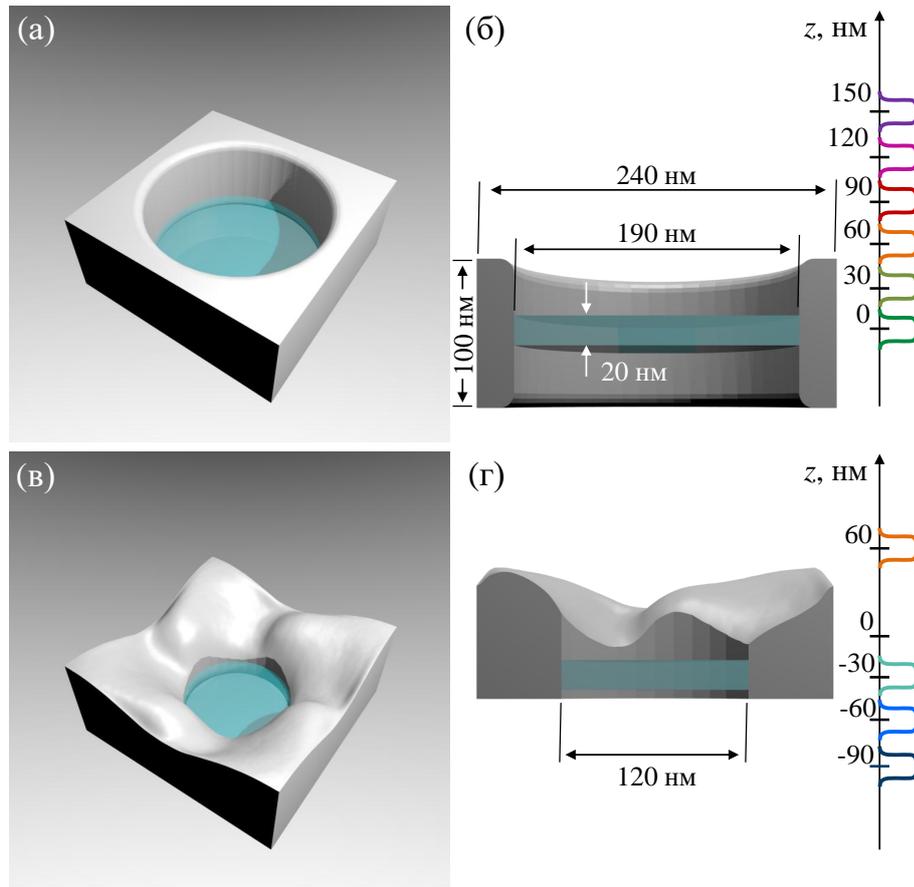


Рисунок 4.5 — Элементарные ячейки массивов отверстий в серебре с тонким оптически активным слоем: (а) элементарная ячейка массива цилиндрических отверстий; (б) сечение цилиндрического отверстия с различными положениями слоя справа; (в) элементарная ячейка массива отверстий хиральной формы; (г) сечение хирального отверстия с различными положениями слоя справа.

3D-модели элементарных ячеек которых изображены на Рис. 4.5а и в. Оба массива представляют собой квадратную решётку с периодом $p = 240$ нм, что исключает дифракцию в видимом диапазоне длин волн. Ось симметрии четвёртого порядка гарантирует отсутствие линейного дихроизма, соответственно, для падающего по нормали к структуре света все изменения поляризации прошедшего света происходят вследствие хиральности.

Первый простой массив (Рис. 4.5а) состоит из цилиндрических отверстий диаметром 190 нм с металлическими гранями закруглёнными радиусом 10 нм. Для второго массива (Рис. 4.5в) за основу взята модель элементарной ячейки из главы 3, которая сжата до соответствия толщине 100 нм и периоду 240 нм. Как будет показано в дальнейшем оба массива на самом деле имеют очень

похожие характеристики пропускания и, в частности, минимум пропускания одного порядка и в том же диапазоне длин волн.

Естественная ОА присутствует в тонком слое и определяется константой гиротропии α , которая входит в материальные уравнения следующим образом [103]:

$$\begin{aligned}\mathbf{D} &= \varepsilon_d (\mathbf{E} + \alpha \nabla \times \mathbf{E}), \\ \mathbf{B} &= \mathbf{H} + \alpha \nabla \times \mathbf{H}.\end{aligned}\quad (4.4)$$

В объёме такой изотропной хиральной среды LCP и RCP волны распространяются с коэффициентами преломления

$$\begin{aligned}n_L &= n_d + \alpha \varepsilon_d \omega / c, \\ n_R &= n_d - \alpha \varepsilon_d \omega / c.\end{aligned}\quad (4.5)$$

Для реальной константы гиротропии α слой такой среды толщиной l повернёт линейно поляризованный свет на угол

$$OA_l = \varepsilon_d \alpha l \omega^2 / c^2. \quad (4.6)$$

Для количественной оценки можно использовать величину $\alpha_Q \simeq 1.5 \cdot 10^{-3}$ нм, которая соответствует, например, естественной ОА кварца. Таким образом, слой толщиной 1 мм повернёт плоскость поляризации света с длиной волны $\lambda = 500$ нм на угол $\sim 30^\circ$. Ближнее окружение наноструктуры содержит слой оптически активной среды толщиной всего в несколько десятков нанометров, естественная оптическая активность которого не превосходит 0.001° . Как будет показано далее, наблюдаемая оптическая активность существенно усиливается присутствием плазмонного массива отверстий, оставаясь при этом всё же достаточно низкой для сохранения аддитивности: ОА и КД остаются пропорциональными величине α , а несколько хиральных слоёв приводят к величинам ОА и КД в точности равным сумме ОА и КД каждого слоя в отдельности.

Соответственно, чтобы выявить пространственную зависимость детектирования хиральности, нужно рассмотреть эффективное изменение оптической хиральности плазмонного массива в зависимости от разных положений оптически активного слоя толщиной 20 нм. Соответствующие профили величины α вдоль оси z и положения слоя изображены справа на Рис. 4.5 б) и г). Оптическая хиральность более толстых слоёв (или полного заполнения массива оптически активной средой) получаются сложением соответствующих вкладов от нескольких тонких слоёв.

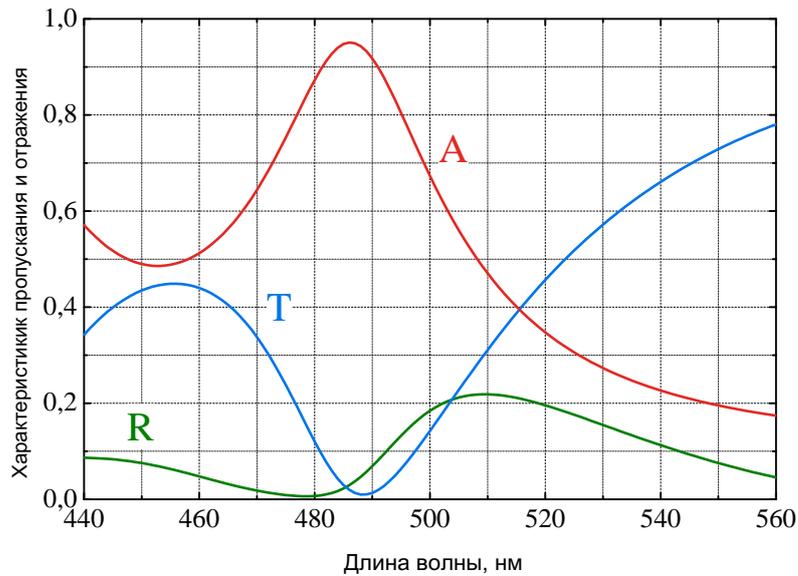


Рисунок 4.6 — Спектры пропускания (Т), отражения (R) и поглощения (А) массива цилиндрических отверстий.

Возможности программного FDTD пакета Spreag SEMCAD X, который был использован для моделирования экстремальной оптической хиральности плазмонных массивов хиральных отверстий (см. раздел 3.1) и подбора оптимальных геометрий массивов с необходимыми характеристиками пропускания (см. Рис. 4.5), не позволяют, однако, моделировать оптически активные среды. Поэтому при дальнейшем исследовании чувствительности плазмонных массивов к хиральному окружению использовались спектральные характеристики, полученные А.Н. Даринским методом конечных элементов (FEM) [104] с использованием подготовленных оптимальных геометрий и 3D-моделей их элементарных ячеек.

Численное решение задачи для полностью ахирального массива цилиндрических отверстий с $\alpha \equiv 0$ показало присутствие нескольких миллиградусов паразитной ОА и КД вследствие численных ошибок моделирования. Чтобы исключить этот фоновый шум, был учтён тот факт, что эффекты, вызванные оптически активным слоем, пропорциональны константе гиротропии α . Эта пропорциональность сохраняется в точности вплоть до величин α превышающих α_Q на три порядка. Таким образом, численное моделирование было выполнено для константы гиротропии $\alpha = 100\alpha_Q$, что делает вклад фонового шума в ОА и КД пренебрежимо малым, а полученные спектральные зависимости были соответствующим образом перенормированы.

Расчёты подтвердили аддитивность хиральных слоёв и свойства, следующие из леммы Лоренца о взаимности (аналогичные изложенным в разделе 3.2.1). Для массивов с осью симметрии четвёртого порядка, последние подразумевают отсутствие преобразования поляризации при отражении и независимость ОА и КД от стороны падения. Так как массив цилиндрических отверстий имеет плоскость зеркальной симметрии, совпадающую с центральной плоскостью массива, то значения ОА и КД одинаковы при расположении оптически активного слоя симметрично относительно этой плоскости.

4.2.1 Массив цилиндрических отверстий

Пропускание массивом цилиндрических отверстий падающего по нормали света имеет характерное для плазмонных структур спектральное поведение. Как показано на Рис. 4.6 коэффициенты пропускания T и отражения R имеют минимумы на длинах волн 488 нм и 479 нм, соответственно, при этом минимальное пропускание оказывается на уровне 1%. Поглощение света достигает своего выраженного максимума в 95% при длине волны 486 нм. Такое спектральное поведение является прямым свидетельством наличия плазмонного резонанса.

В присутствии оптически активного слоя толщиной 20 нм массив демонстрирует характерные резонансные спектры оптической хиральности: узкие пики ОА и скачкообразным перегибом КД (Рис. 4.7). Спектральное положение плазмонного резонанса на 488 нм очень близко к плазмонному резонансу, тогда как его полуширина равная 2.5 нм почти на порядок меньше таковой у плазмонного резонанса (около 20 нм). Для длин волн вне окрестности резонанса ОА быстро спадает до своего фонового значения, вызванного естественной оптической активностью однородного слоя, в то время как КД падает до нуля.

Резонансная ОА демонстрирует сильную зависимость от положения оптически активного слоя. Как показано на Рис. 4.7б максимум ОА превосходит фоновые значения естественной ОА более чем на порядок при расположении хирального слоя на 60 нм выше центральной плоскости массива ($z = 0$). Уменьшение этого расстояния уже на 30 нм понижает резонансную ОА в 0.6 раз, в то время как увеличение — наполовину. На Рис. 4.7а можно увидеть, что КД обладает той же чувствительностью к положению хирального слоя. Так

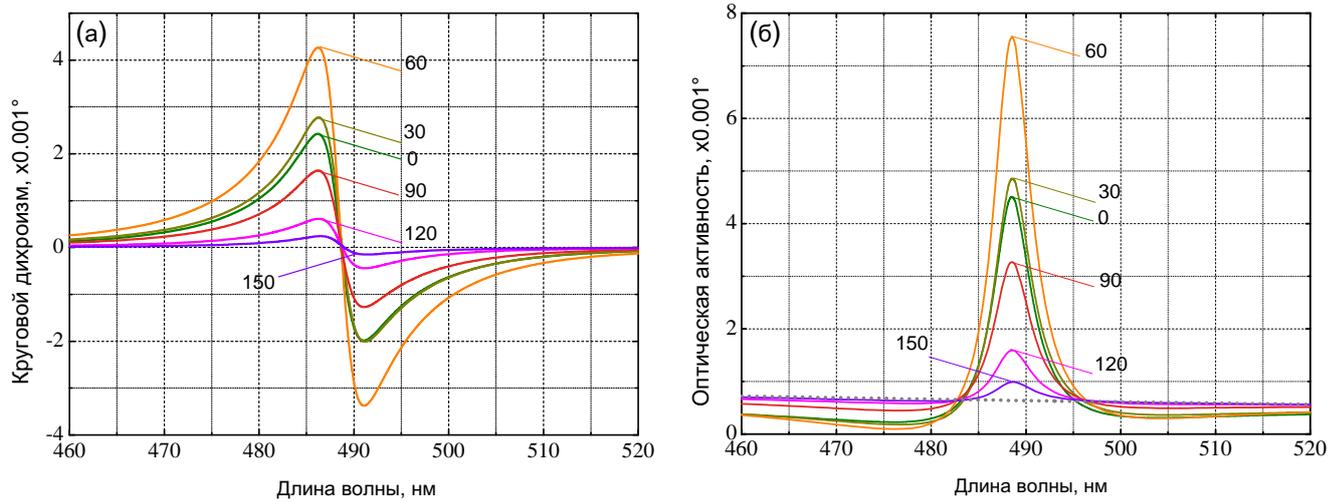


Рисунок 4.7 — Спектры КД (а) и ОА (б) массива цилиндрических отверстий с оптически активным слоем толщиной 20 нм. Положения слоя указаны (в нм) относительно центральной плоскости массива ($z = 0$). Точечная серая линия в (б) обозначает естественную ОА слоя. Все значения перенормированы для соответствия величине ОА слоя кварца, $\alpha = \alpha_Q$.

как эффект от смещения слоя на равное расстояние вниз и вверх относительно центральной плоскости массива эквивалентен, то были исследованы только положительные смещения слоя.

4.2.2 Массив хиральных отверстий

Спектры пропускания и отражения вычисленные для массива хиральных отверстий также демонстрируют присутствие плазмонного резонанса. Как можно увидеть на Рис. 4.8а T достигает в минимуме уровня 1% (аналогично массиву цилиндрических отверстий) на длине волны 477 нм, тогда как минимум R расположен на 489 нм. Поглощение A достигает максимума в 79% на длине волны 487 нм. Хиральная форма отверстий приводит к сильной оптической хиральности прошедшего света: КД достигает 40° , что близко к максимально возможному значению в 45° , тогда как ОА меняется от почти -30° до 35° в узком диапазоне длин волн (Рис. 4.8б). Столь сильный резонанс оптической хиральности характерен для хиральных отверстий такой формы и очень похож на рассмотренный в разделе 3.2.

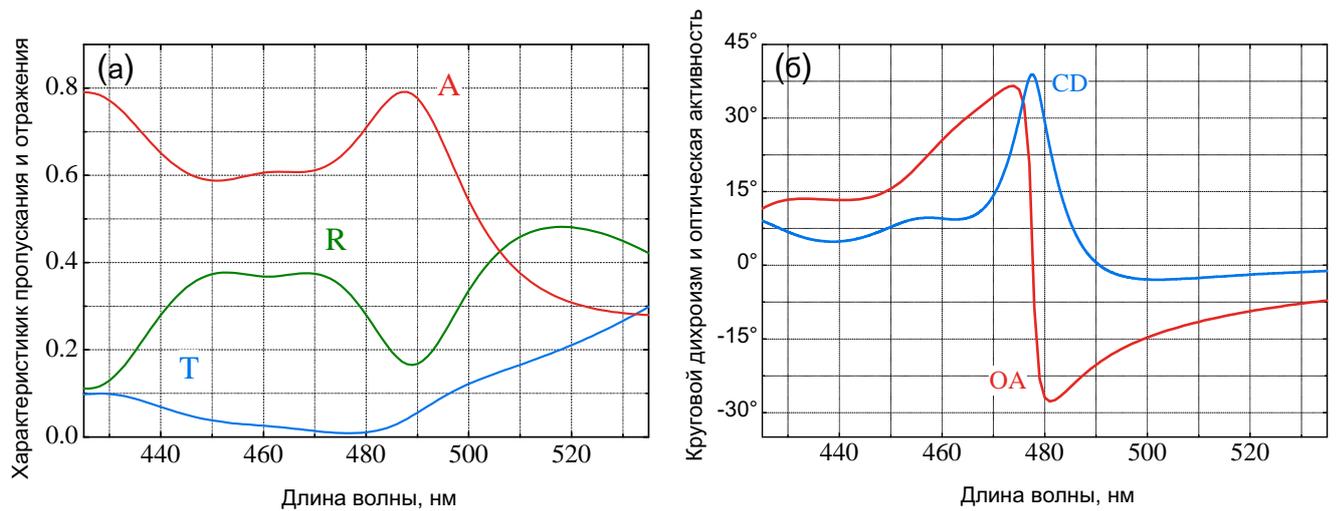


Рисунок 4.8 — Оптические свойства массива хиральных отверстий: спектры (а) пропускания (Т), отражения (R) и поглощения (А); (б) круговой дихроизм (CD) и оптическая активность (ОА).

Добавление слоя оптически активной среды толщиной 20 нм приводит к слабому изменению поляризации прошедшего света. Спектральные зависимости разницы КД и ОА для разных положений хирального слоя относительно массива отверстий изображена на Рис. 4.9. Соответствующие спектры качественно эквивалентны таковым для массива цилиндрических отверстий (Рис. 4.7): в области минимума пропускания наблюдается резонансное усиление ОА слоя и скачкообразный перегиб КД. Эффект от слоя оптически активной среды быстро релаксирует вне области длин волн вблизи плазмонного резонанса.

Уровень усиления хиральной чувствительности в данном случае тоже сильно зависит от положения оптически активного слоя. По сравнению с массивом цилиндрических отверстий эта зависимость асимметрична относительно центра массива: максимуму соответствует позиция вблизи нижней части структуры (относительное положение -60 нм), при этом рядом с верхней частью (относительное положение 60 нм) чувствительность заметно ниже. Смещение на ± 30 нм относительно положения -60 нм существенно меняет наблюдаемую оптическую хиральность, например, ОА падает в три раза при перемещении оптически активного слоя из относительного положения -60 нм в положение -90 нм.

При сравнении Рис. 4.7 и Рис. 4.9 видно, что резонансное усиление КД и ОА в массиве цилиндрических отверстий и спектры изменения КД и ОА в случае хиральной формы отверстия имеют много общего. В обоих случаях

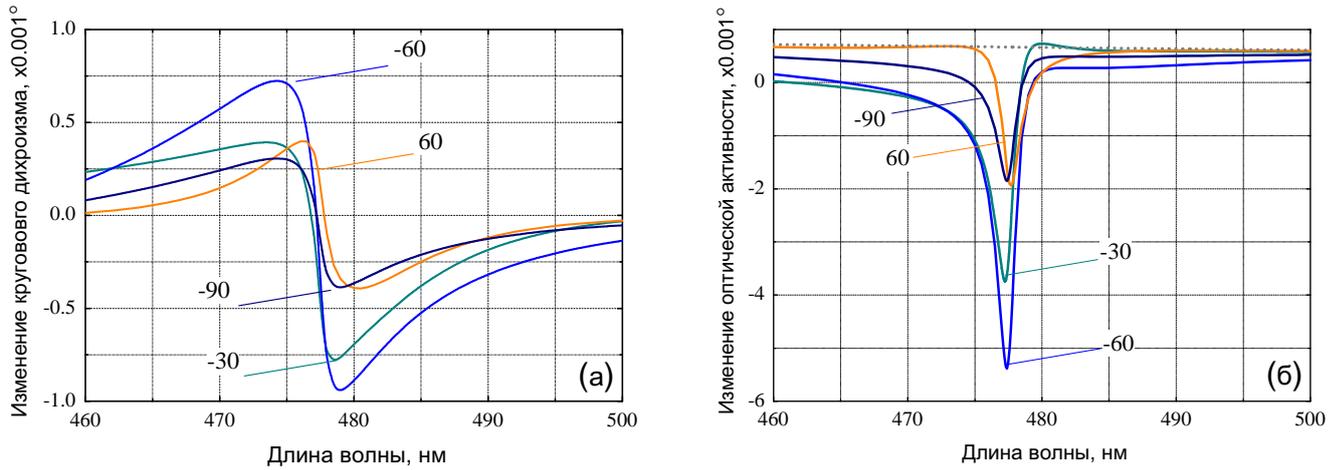


Рисунок 4.9 — Изменение спектров КД (а) и ОА (б) массива хиральных отверстий, вызванные присутствием слоя оптически активной среды толщиной 20 нм. Положения слоя указаны в нанометрах относительно центральной плоскости массива ($z = 0$). Точечная серая линия на (б) изображает естественную ОА слоя. Все значения перенормированы для соответствия величине ОА слоя кварца, $\alpha = \alpha_Q$.

эффект от помещения хирального слоя ограничен узким спектральным диапазоном вблизи провала пропускания. Количественно диапазон изменений КД и ОА, вызванных хиральным слоем практически идентичен в обоих случаях, однако в случае цилиндрического отверстия оптическая хиральность возникает на фоне изначально ахирального пропускания, тогда как в случае массива хиральных отверстий это происходит на фоне практически экстремальной оптической хиральности. Хиральная чувствительность обоих массивов сходим образом селективна в пространстве: резонансное усиление оптической хиральности возникает, когда слой расположен с одной из сторон отверстия, и смещение даже на 30 нм приводит к его заметному падению.

Столь заметная схожесть спектральной и пространственной чувствительности массивов различных типов связана с тем, что оба массива обладают плазмонным резонансом, который и определяет их оптические свойства. Выраженные пики поглощения (см. Рис. 4.6 и Рис. 4.8а) позволяют определить длину волны плазмонного резонанса — 486 нм и 487 нм для массивов цилиндрических и хиральных отверстий, соответственно. Для исследования пространственной структуры соответствующих плазмонных резонансов было выполнено полномасштабное FDTD моделирование с помощью пакета *Spieg SEMCAD X* и вычислено пространственное распределение ближних полей (см. Рис. 4.10).

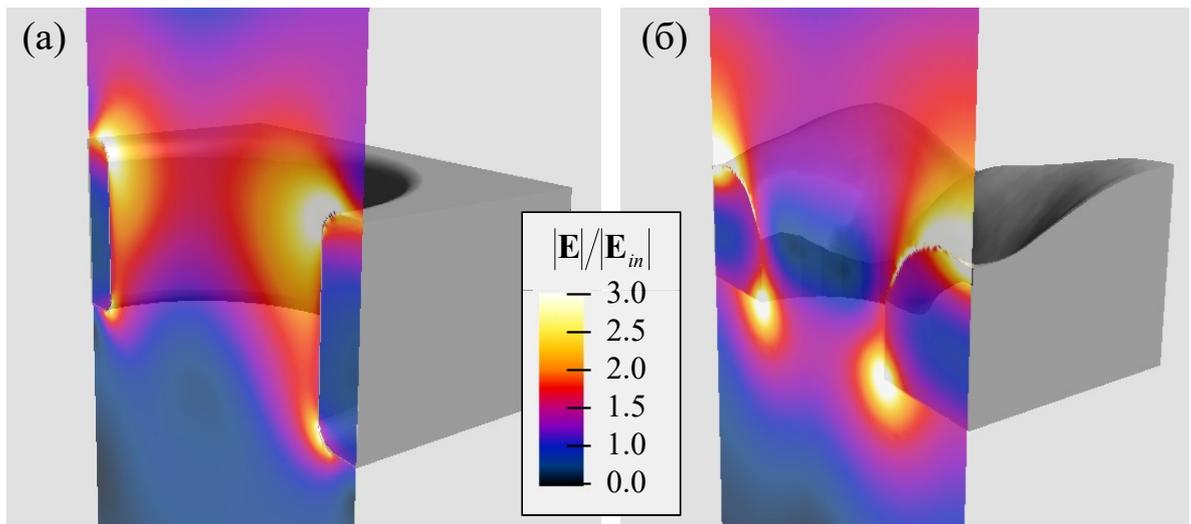


Рисунок 4.10 — Среднеквадратичное значение абсолютной величины электрического поля на срезе $y = 0$ элементарной ячейки массива, нормированное на амплитуду падающей волны. Падающая сверху плоская монохроматическая волна линейно поляризована вдоль оси x , а её длина волны соответствует плазмонным резонансам массивов: для массива цилиндрических отверстий длина волны равна 486 нм (а), а для массива хиральных отверстий — 487 нм (б).

Для плазмонного резонанса цилиндрического отверстия (Рис. 4.10а) характерны две области максимальной локализации ближних полей: на верхней и нижней сторонах отверстия. Хотя эти области возбуждаются по-разному при падении с одной из сторон отверстия (например, сверху как на Рис. 4.10), вследствие указанной ранее симметрии эффект от помещения хирального слоя одинаково максимальный при размещении слоя вблизи одной из областей локализации полей. Очевидно, что взаимность системы уравнений Максвелла гарантирует точное совпадение наблюдаемых для обоих случаев. Сверху хиральный слой находится под действием более сильных полей, но его вклад в пропускание ослабляется при прохождении волны сквозь отверстие. С другой стороны, вблизи нижней области поля слабее, но хиральный слой сразу вносит свой вклад в оптическую хиральность плоской прошедшей волны. В случае хирального отверстия (Рис. 4.10б) ближние поля так же локализованы вблизи верхней и нижней сторон массива, однако их возбуждение намного более симметрично. Соответственно, нижняя область вносит намного более сильный вклад в пропускание, а хиральный слой вблизи неё сильнее изменяет поляризацию прошедшего света.

Таким образом, можно сделать вывод, что главным механизмом, ответственным за чувствительность массивов к хиральному окружению, является плазмонное усиление ближних полей. До сих пор данный эффект был исследован только в случае простейших геометрий [71; 74], при этом КД от металлической сферы в окружении оптически активной молекулы был оценён в работе [71] как пропорциональный $(\omega_{\text{plasmon}} - \omega)^{-1}$. Эта оценочная зависимость хорошо подходит и для случая КД, рассмотренного в данном разделе.

Глава 5. Метод обработки данных АСМ и восстановления реальной формы плазмонных наноструктур

В главах 3 и 4 использовались трёхмерные модели элементарных ячеек реальных образцов хиральных плазмонных наноструктур и было показано, что подходящая модель позволяет получить достоверные результаты при численном моделировании и даже качественно воспроизвести данные оптического эксперимента (см. раздел 3.1). Получение же таких моделей является сложной задачей как для эксперимента, так и для дальнейшей обработки полученных данных. Прежде всего, оказывается невозможным использовать цифровые шаблоны (Рис. 5.1а), которые использовались при травлении ионным лучом [10], так как результат травления (Рис. 5.1б) обычно сильно отличается от изначальных шаблонов.

Высокоточный эксперимент АСМ позволяет получить изображение поверхности реальной структуры с нанометровым разрешением, однако, даже в этом случае существует множество нюансов, которые следует учитывать. Как видно на Рис. 5.2, использование прямого зонда АСМ при разрешении глубоких нанодоверстий с большим аспектным отношением приводит к появлению «слепых» зон (Рис. 5.2а) вследствие возникновения множественных контактов острия и поверхности. Для разрешения этих областей можно заменить прямой

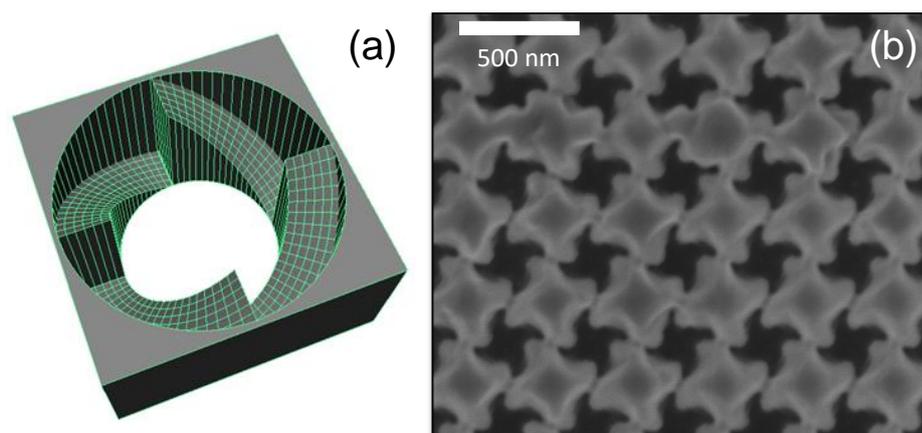


Рисунок 5.1 — Цифровой шаблон (из работы [10]), использованный для последующего травления ионным лучом, (а) и РЭМ изображение (б) массива хиральных отверстий, протравленного в серебряной плёнке толщиной 270 нм на стеклянной подложке.

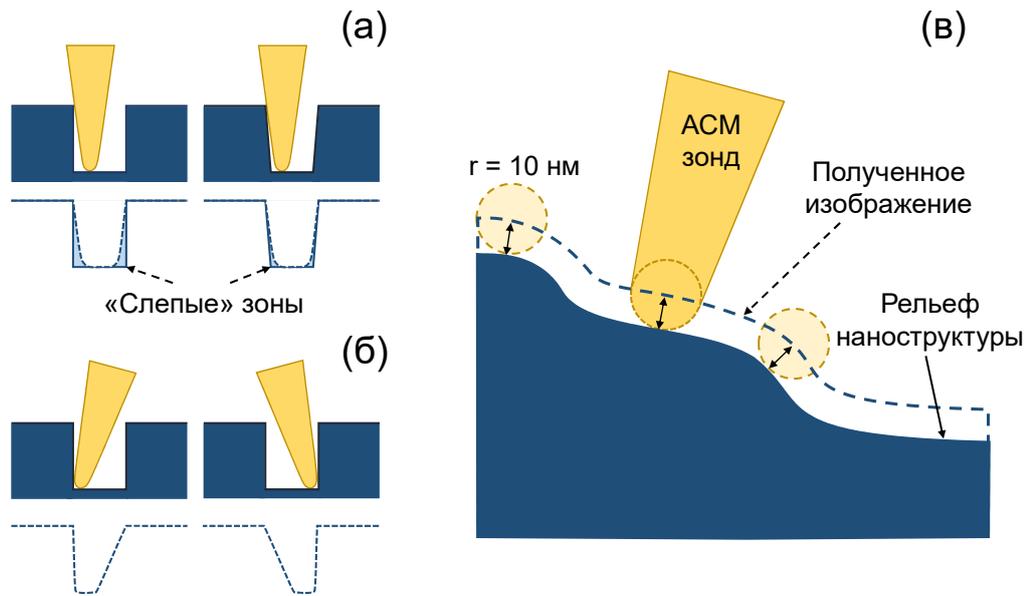


Рисунок 5.2 — Схема получения изображения АСМ массива нанотверстий (а-б) и сдвиг полученного рельефа (в) вследствие конечного радиуса кривизны острия зонда. «Слепые» зоны возникают в случае отверстий с большим аспектным отношением (а), которые могут быть разрешены при использовании наклонного зонда (б).

зонд на наклонный с подходящим углом наклона. Последний делает возможным получение изображения одной из стенок отверстия без касания противоположной (Рис. 5.2б).

В отличие от прямого зонда, при использовании наклонного зонда изображение получается качественнее при его движении в направлении противоположном наклону. Иначе, если зонд перемещается в направлении наклона, на изображении появляются дополнительные артефакты, например, края нанотверстий сдвигаются и становятся намного глубже, чем они есть в реальности. Таким образом, сложная топография рассматриваемых хиральных наноструктур может быть определена путём вращения образца и многократного сканирования в направлении противоположном наклону зонда. Такой подход позволяет разрешить в противном случае «слепые» зоны, но однако невозможен без специального алгоритма пост-обработки множества полученных изображений.

Полученные исходные изображения массивов нанотверстий (Рис. 5.3) содержат много посторонних шумов, дефектов и обычно решётка массива немного

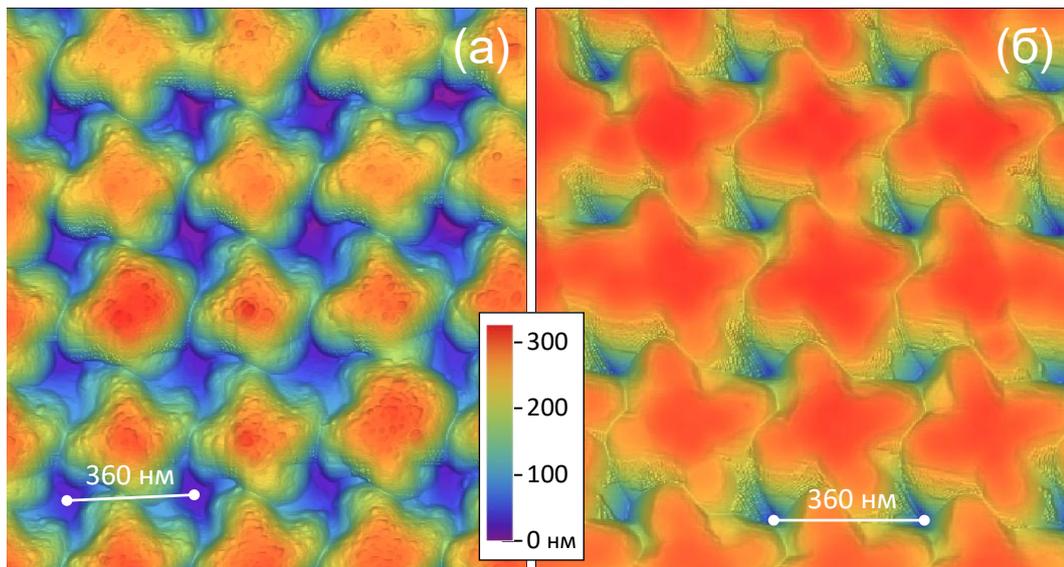


Рисунок 5.3 — Исходные данные АСМ, полученные прямым (а) и наклонным (б) зондами.

повёрнута на произвольный угол относительно границ изображения. Эти особенности данных затрудняют дальнейшие исследования свойств структуры, особенно численное моделирование оптических явлений. Выполнение полномасштабного численного электромагнитного моделирования с нанометровым разрешением, которое необходимо для достоверного расчёта свойств плазмонных наноструктур, потребует колоссальных вычислительных ресурсов. Более того, произвольно выбранный фрагмент структуры не может быть использован как элементарная ячейка, хотя вся структура в целом и обладает периодическими свойствами, так как такой фрагмент не гарантирует точного выполнения периодических граничных условий (Рис. 5.4), не обладает заданной вращательной симметрией и существенно отличается от остальных ячеек. Таким образом, необходим алгоритм пост-обработки исходных данных, который позволит получить одну усреднённую элементарную ячейку, содержащую в себе все периодические свойства исходного образца.

Существует две основных группы дефектов в исходных данных АСМ: случайный шум или дефекты изготовления и систематические искажения, вызванные формой и конечными размерами острия зонда. Чтобы извлечь периодические характеристики структуры, но при этом исключить случайные дефекты и систематические искажения, был разработан численный алгоритм пост-обработки, который усредняет исходные данные по всем элементарным ячейкам с учётом периодических граничных условий и заданной вращательной

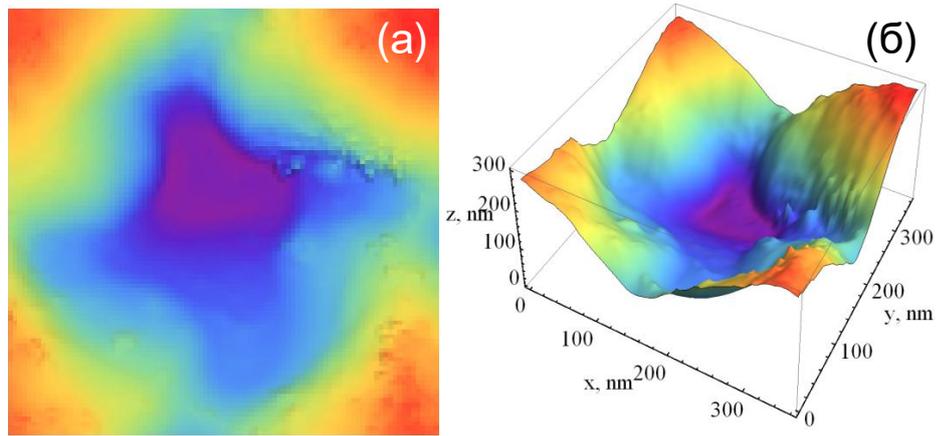


Рисунок 5.4 — Произвольно взятая элементарная ячейка из исходных данных АСМ, полученных с помощью прямого зонда, (а) и соответствующий трёхмерный рельеф (б).

симметрии. Используемые в АСМ эксперименте зонды имели коническую форму с радиусом кривизны острия ~ 10 нм, что систематически сдвигает форму отверстий, делая их более мелкими, а стенки более пологими (Рис. 5.2в). В рамках первого шага пост-обработки этот эффективный радиус кривизны острия зонда был вычтен из исходных данных АСМ вдоль направления нормали к поверхности металла. Это простое преобразование делает рельеф отверстий более похожим на изображения, полученные с помощью РЭМ (Рис. 5.1б). Дальнейшие шаги алгоритма существенно различаются для случая прямого и наклонного зонда, поэтому они будут рассмотрены отдельно.

5.1 Прямой зонд АСМ

Поворот решётки структуры исходных данных АСМ относительно границ изображения затрудняет автоматическую обработку. Следовательно, полученные данные о рельефе структуры должны быть сначала ориентированы относительно границ изображения. Дискретное преобразование Фурье было использовано для автоматического определения угла поворота и периода структуры. Эти данные позволяют повернуть изображения и разрезать исходные данные на индивидуальные изображения всех элементарных ячеек. Затем, для

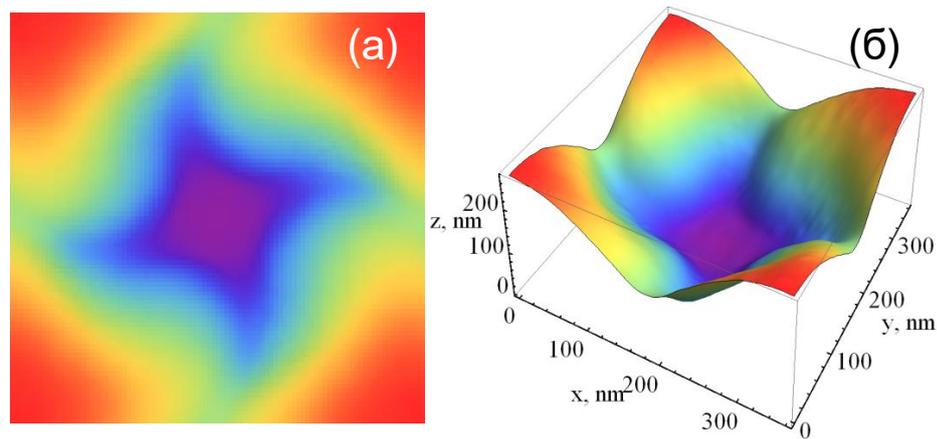


Рисунок 5.5 — Результат усреднения данных, полученных с помощью прямого зонда, (а) и соответствующий трёхмерный рельеф (б).

исключения влияния случайных структурных дефектов и шума АСМ было выполнено усреднение в два этапа: 1) вычисление среднего по всем элементарным ячейкам на первом шаге и 2) та же процедура, но с отбрасыванием ячеек с наиболее сильными отклонениями от среднего.

Для точного соответствия вращательной симметрии четвёртого порядка полученная элементарная ячейка была ещё раз усреднена с самой собой, но повернутой на 90° , 180° и 270° . Хотя полученная усреднённая элементарная ячейка выглядит гладкой и симметричной (Рис. 5.5а), для неё не выполняются точные периодические граничные условия вследствие небольшой разницы в высоте между верхней/нижней и правой/левой границами. Для обеспечения точной периодичности это небольшое рассогласование границ элементарной ячейки было устранено путём сшивки противоположных участков поверхности вместе с их первыми производными. Полученный трёхмерный рельеф хирально-го отверстия (Рис. 5.5б) оказывается строго периодичным, обладающим осью симметрии четвёртого порядка и лишённым всех дефектов исходных изображений АСМ.

Однако, даже после всех шагов алгоритма усреднения центральное отверстие в полученной поверхности элементарной ячейки выглядит более узким, а его стенки более пологими, в сравнении с изображением РЭМ (см. Рис. 5.1б и Рис. 5.5).

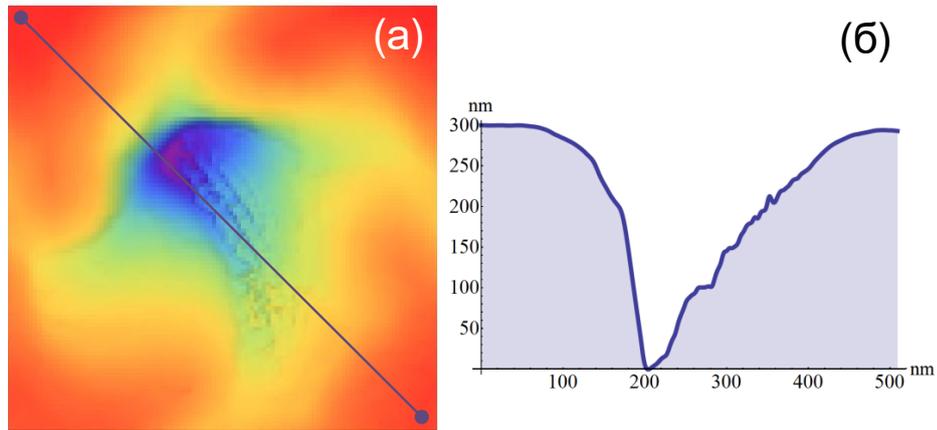


Рисунок 5.6 — Пример элементарной ячейки исходных данных АСМ, полученных с помощью наклонного зонда, (а) и соответствующий одномерный профиль вдоль диагонали (б).

5.2 Наклонный зонд АСМ

Данные АСМ, полученные с помощью наклонного зонда (Рис. 5.3б и Рис. 5.6), обладают естественной асимметрией в направлении наклона использованного зонда. Эта особенность приводит к нескольким трудностям при пост-обработке. Во-первых, становится намного труднее автоматически определить период структуры, а также границы и центр каждой элементарной ячейки (Рис. 5.6а), так как её «центр масс» на изображении АСМ сдвинут относительно реального геометрического центра. Для простоты был реализован несложный графический интерфейс, где можно выбрать центры двух соседних элементарных ячеек для определения периода и нужное количество лучших ячеек для дальнейшей пост-обработки.

Во-вторых, при использовании наклонного зонда удаётся добиться высокого разрешения только для той стенки нанотверстия, которая перпендикулярна зонду АСМ (см. схему Рис. 5.2б и Рис. 5.6). Следовательно, для структуры с осью симметрии четвёртого порядка должно быть произведено по крайней мере четыре независимых измерения. Для комбинирования всего массива данных, где на каждую элементарную ячейку приходится минимум четыре изображения, было использовано взвешенное усреднение, которое подразумевает, что точки с наименьшей высотой имеют больший вес в сравнении с остальными.

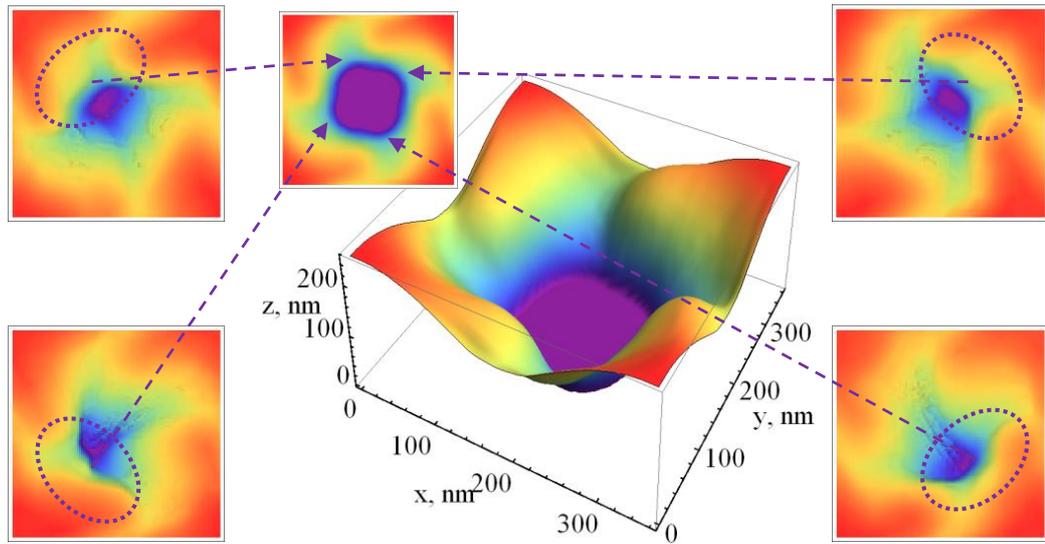


Рисунок 5.7 — Процедура усреднения данных АСМ, полученных с помощью наклонного зонда. Окончательное изображение собирается из наилучшим образом разрешённых участков нескольких изображений.

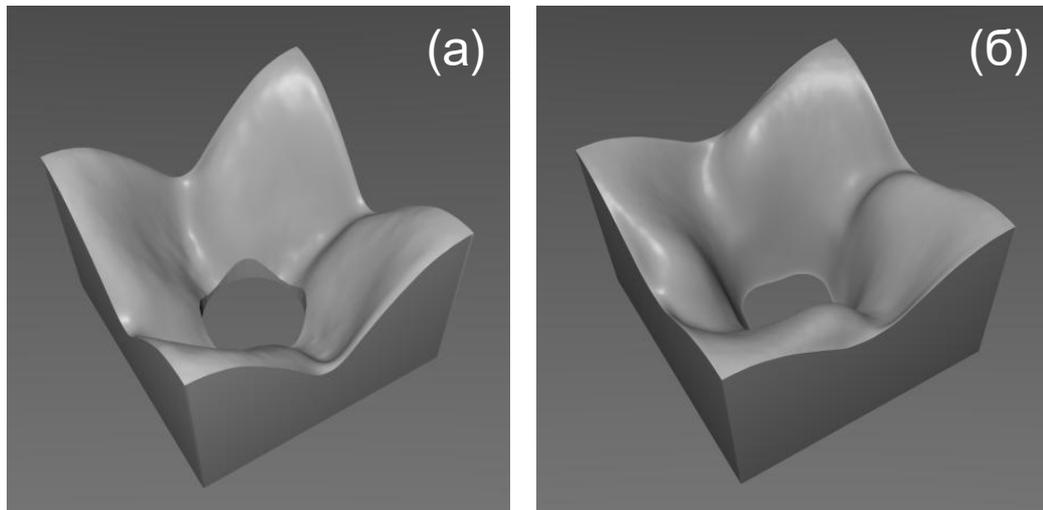


Рисунок 5.8 — Трёхмерные модели элементарных ячеек, построенные по усреднённым изображениям АСМ, полученным прямым (а) и наклонным (б) зондами. Обе модели имеют одинаковые размеры $360 \times 360 \times 270$ нм.

Таким образом, усреднённая элементарная ячейка получается комбинированием лучших участков четырёх разных изображений (Рис. 5.7). Окончательное усреднение до соответствия оси симметрии четвёртого порядка и выравнивание границ элементарной ячейки были выполнены так же, как и для данных, полученных прямым зондом, в разделе 5.1. Усреднённая элементарная ячейка имеет выраженное центральное круговое отверстие с практически отвесными стенками и имеет больше общего с изображением РЭМ (см. Рис. 5.1б и Рис. 5.7).

Трёхмерные модели элементарных ячеек (Рис. 5.8) были получены при использовании результатов пост-обработки данных АСМ (Рис. 5.5 и Рис. 5.7) как топографических карт высоты и пакета трёхмерного моделирования с открытым исходным кодом Blender. Эти гладкие и строго периодические модели элементарных ячеек могут быть использованы при полномасштабном FDTD моделировании и гарантировать достоверные результаты с хорошей сходимостью.

Заключение

В главе 2 было показано, что хотя существует бесконечное число возможностей описать процесс обмена импульсом между макроскопической средой и электромагнитным излучением, можно сформулировать подход, который обеспечивает универсальную, простую и интуитивно ясную картину этого процесса. Этот подход согласуется с импульсом «фотона в среде» $\hbar\mathbf{k}$ и компактной формой (2.17) плотности импульса электромагнитной волны. Данный подход также позволяет представить световое давление в сложных реальных ситуациях как совокупность нескольких вкладов, например от поверхностных и объёмных сил.

Логичным развитием построенной макроскопической теории давления света было бы добавление к рассмотрению пространственной дисперсии, так как она имеет большое значение для метаматериалов с отрицательным показателем преломления [105]. К сожалению, это приведёт к нелокальной связи векторов поля и трудностям в определении поверхностных сил, поэтому даже в недавних работах, учитывающих пространственную дисперсию (см., например [106]), последняя исключается из рассмотрения при вычислении светового давления. Таким образом, построение макроскопической теории давления света с учётом пространственной дисперсии является интересной и сложной задачей для будущих исследований.

Выполнение аккуратного полномасштабного FDTD моделирования, детали которого изложены в главе 3, позволило воспроизвести все основные характеристики экстремально хирального пропускания света массивами хиральных нанотверстий в тонких серебряных плёнках, экспериментально исследованного в работе [10]. С другой стороны, было показано, что все полученные с помощью численного моделирования сложные спектральные зависимости могут быть адекватно объяснены в терминах хиральной теории связанных мод, основанной на нескольких понятных предположениях и малом числе подгоночных параметров с прозрачным физическим смыслом. Аналитическая модель CM совпадает с данными численного FDTD моделирования в широком диапазоне длин волн от 370 до 600 нм, это свидетельствует о том, что хиральная теория CM не просто является хорошим инструментом для традиционной аналитической аппроксимации, а отражает физические процессы, лежащие в основе экстремальной оптической хиральности.

Согласно модели СМ, существенная хиральность формы отверстий приводит к небольшому хиральному плазмонным свойствам (связи плазмонов с падающими и исходящими плоскими волнами) для LCP и RCP волн. Такое расщепление само по себе не обеспечивает существенной хиральности пропускания, если не учитывать интерференцию между резонансным хиральным и слабым фоновым ахиральным каналами пропускания. Интерференция приводит к появлению хирального резонанса пропускания типа Фано с выраженным расщеплением коэффициентов пропускания LCP и RCP волн в области минимума. Это хиральное расщепление является причиной возникновения ярко выраженного пика КД и соответствующего скачкообразного изменения ОА, которые принимают фактически все возможные значения в небольшой области спектра вблизи резонанса.

Представленный механизм возникновения экстремальной оптической хиральности объясняет, в частности, почему для массивов хиральных отверстий характерна намного более сильная хиральность пропускания в сравнении с разнообразными массивами металлических частиц, активно изучавшихся последние годы [9; 44–47]. В соответствии с полученными результатами, возникновение экстремальной оптической хиральности требует наличия слабого фонового канала пропускания. На самом деле, этот канал, слабый в массивах субволновых хиральных отверстий, становится существенно сильнее в массивах металлических частиц на прозрачных подложках.

Таким образом, можно ожидать похожей величины оптической хиральности от массивов хиральных отверстий различной формы или, говоря шире, от других типов структур, где резонансное пропускание сопровождается слабым фоновым, которые вместе приводят к возникновению резонанса пропускания типа Фано. Результаты недавних расчётов сильно хирального пропускания и дифракции света планарными массивами 2D-хиральных отверстий в металлических плёнках, помещённых между диэлектрическими слоями с разным показателем преломления [107], становятся новым доказательством справедливости изложенной теории.

Анализ оптических свойств массивов хиральных отверстий позволяет сформулировать также несколько более общих правил, основанных исключительно на принципах симметрии и взаимности и справедливых для очень

широкого диапазона различных хиральных метаматериалов. Следующие утверждения справедливы для произвольных хиральных метаматериалов, обладающих вращательной симметрией, при нормальном падении электромагнитной волны:

1. Преобразование поляризации при отражении отсутствует и, соответственно, отражённый свет полностью ахирален;
2. Хиральная селективность пропускания напрямую связана с хиральной селективностью диссипации энергии, поэтому наличие КД в среде без поглощения невозможно;
3. Не существует простых ограничений на ОА.

Исторически, теоретический анализ таких хиральных метаматериалов был ограничен в основном их характеристиками пропускания (см., например, [108; 109]), при этом практически не уделялось внимание простому факту 1, который относится к отражённому свету. Однако, он следует напрямую из взаимности Лоренца (см. 3.2.1) и в совокупности с законом сохранения энергии приводит к утверждению 2. Последнее утверждение уже было доказано схожим образом через исследование пропускания структур без потерь [108] и анализ свойств их S -матриц [10].

Вывод под номером 2. по всей видимости сужает диапазон функциональных свойств хиральных метаматериалов с вращательной симметрией, так как они могут функционировать как круговые поляризаторы только схожим образом с традиционными дихроичными линейными поляризаторами, то есть пропускать одну поляризацию и поглощать другую. Возможности преодолеть эти ограничения могут быть найдены в дифрагирующих и рассеивающих свет структурах. Приведённые ранее выводы не накладывают никаких конкретных ограничений на природу диссипации, которая может происходить и вследствие рассеяния, сохраняя таким образом часть энергии света в виде электромагнитного излучения. Резонанс пропускания типа Фано может возникнуть и в таком случае [110].

Утверждение 3. гарантирует, что возможно разработать материал практически без потерь, который будет поворачивать падающую линейную поляризацию на произвольно большой угол. Хотя примеры подобных структур, функционирующих в микроволновом диапазоне, уже были исследованы [111], изготовление такого же материала для видимого диапазона остаётся нерешённой задачей.

Исследование чувствительности плазмонных наноструктур к диэлектрическому окружению в главе 4 показало, что отличие даже в 1% в коэффициенте преломления между сторонами массива планарных 2D-хиральных отверстий приводит к наблюдаемым значениям оптической хиральности ($OA \sim 1^\circ$). Полученный результат позволяет предсказать механизм нарушения симметрии за счёт нелинейности в случае погружения 2D-хиральной структуры в нелинейную среду с эффектом Керра.

Важным результатом моделирования и исследования восприимчивости плазмонных наноструктур к хиральному окружению стало отсутствие каких-либо преимуществ у хиральных структур сложной формы. Этот результат не противоречит недавним исследованиям хиральной чувствительности структур с очень высокой хиральностью ближних полей (см., например, работу [79]). Концепция хиральности полей, которая привела к активному исследованию плазмонных суперхиральных полей, была изначально нацелена на усиление молекулярного КД. Стоит отметить при этом, что отсутствие молекулярного КД в видимом диапазоне является распространённой особенностью большинства органических молекул и биологических объектов. Вместо КД, однако, можно оптимизировать методы и с целью усиления эффектов молекулярной ОА. Как было показано, массив простейших цилиндрических отверстий не имеет каких-либо недостатков при такой постановке задачи. Наоборот, в случае ахиральной геометрии добавление хирального окружения приводит к резонансной оптической хиральности на фоне ахирального пропускания самой структуры, в то время как для массива хиральных отверстий это приводит лишь к незначительному изменению изначально практически экстремальных значений КД и ОА.

Таким образом, найдено значительное улучшение эффективности детектирования молекулярной хиральности при наблюдении естественной ОА в видимом диапазоне длин волн благодаря плазмонному резонансу отверстий. Для экспериментальной реализации можно предположить, что в случае полимеров, жидких кристаллов, биологических материалов они могут быть растворены в подходящем растворителе и нанесены на подложку с отверстиями в виде тонких плёнок, например, методом центрифугирования, а неорганические плёнки — с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии.

Основные результаты данной работы заключаются в следующем:

1. Показано, что хотя существует множество способов описать обмен импульсом между электромагнитной волной и макроскопической средой,

- можно сформулировать универсальный подход, обеспечивающий универсальное и физически непротиворечивое описание взаимодействия света и среды;
2. Сила давления света на границе обычной среды и среды с отрицательным показателем преломления всегда направлена в сторону последней. Для слоя отрицательно преломляющей среды в отсутствии затухания силы, действующие на входе и выходе из слоя, частично компенсируются, обеспечивая выполнение закона сохранения суммарного импульса. В поглощающей отрицательно преломляющей среде сила направлена в обратную сторону относительно вектора Пойнтинга;
 3. Обработка данных, полученных с помощью наклонного зонда при АСМ исследовании в нескольких разных направлениях, усовершенствованным алгоритмом, сохраняющим только хорошо разрешённые на каждом изображении элементы структуры, позволяет получить качественную 3D-модель элементарной ячейки;
 4. Результаты FDTD моделирования с использованием 3D-модели элементарной ячейки реальной наноструктуры воспроизводят наблюдаемые особенности экстремальной оптической хиральности. Небольшое количественное расхождение объясняется различием между частотной дисперсией диэлектрической проницаемости модельного серебра и реального образца, характеристики которого также меняются со временем;
 5. Теория связанных мод воспроизводит данные численного моделирования и указывает на механизм возникновения экстремальной оптической хиральности как следствия возбуждения двух плазмонных резонансов и соответствующего резонансного пропускания типа Фано. Резонансное поведение пропускания является следствием интерференции двух каналов: слабого ахирального фонового пропускания и резонансного хирального;
 6. Массив 2D-хиральных отверстий в симметричном окружении не обладает собственной оптической хиральностью в силу присутствия плоскости симметрии, но высокая чувствительность к асимметрии диэлектрического окружения позволяет получить наблюдаемые значения ОА и КД при относительной разнице в диэлектрической проницаемости с разных сторон структуры всего в несколько процентов. Данный

результат позволяет предложить механизм нарушения зеркальной симметрии за счёт нелинейности при погружении 2D-хиральной структуры в среду с, например, выраженным эффектом Керра;

7. Массивы круговых нанотверстий в серебре позволяют усилить естественную ОА тонкого слоя гиротропной среды в 10 раз за счёт возбуждения плазмонного резонанса структуры.

Список сокращений и условных обозначений

2D	2-dimensional, двумерный
3D	3-dimensional, трёхмерный
FDTD	finite difference time domain, метод конечных разностей во временной области
FEM	finite element method, метод конечных элементов
SFS	shape-from-shading, форма-из-затенения
АСМ	атомно-силовая микроскопия
РЭМ	растровая электронная микроскопия
CPU	central processing unit, центральный процессор
GPU	graphics processing unit, графический процессор
GPGPU	General-purpose computing for graphics processing units, неспециализированные вычисления на графических процессорах
LCP	left circular polarized, левая круговая поляризация
RCP	right circular polarized, правая круговая поляризация
ЭМ	электромагнитный
КД	круговой дихроизм
ОА	оптическая активность
ПО	программное обеспечение

Список литературы

1. *Cai, W.* Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications / W. Cai, V. Shalaev. — New York : Springer, 2010. — С. 59—136.
2. *Boltasseva, A.* Fabrication of optical negative-index metamaterials: Recent advances and outlook / A. Boltasseva, V. M. Shalaev // *Metamaterials*. — 2008. — Т. 2, № 1. — С. 1—17.
3. *Kauranen, M.* Nonlinear plasmonics / M. Kauranen, A. V. Zayats // *Nature Photonics*. — 2012. — № 6. — С. 737—748.
4. Emerging chirality in nanoscience / Y. Wang, J. Xu, Y. Wang, H. Chen // *Chem. Soc. Rev.* — 2013. — Т. 42, № 7. — С. 2930—2962.
5. Miniature chiral beamsplitter based on gyroid photonic crystals / M. D. Turner, M. Saba, Q. Zhang, B. P. Cumming, G. E. Schröder-Turk, M. Gu // *Nature Photonics*. — 2013. — Т. 7, № 10. — С. 801—805.
6. *Brolo, A. G.* Plasmonics for future biosensors / A. G. Brolo // *Nature Photonics*. — 2012. — № 6. — С. 709—713.
7. *Tang, Y.* Optical Chirality and Its Interaction with Matter / Y. Tang, A. E. Cohen // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Т. 104, № 16.
8. *Maslovski, S. I.* Symmetry and reciprocity constraints on diffraction by gratings of quasi-planar particles / S. I. Maslovski, D. K. Morits, S. A. Tretyakov // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* — 2009. — Т. 11. — С. 074004.
9. Elevating optical activity: Efficient on-edge lithography of three-dimensional starfish metamaterial / K. Dietrich, C. Menzel, D. Lehr, O. Puffky, U. Hubner, T. Pertsch, A. Tunnermann, E.-B. Kley // *Appl. Phys. Lett.* — 2014. — Т. 104. — С. 193107.
10. Extreme optical activity and circular dichroism of chiral metal hole arrays / M. V. Gorkunov, A. A. Ezhov, V. V. Artemov, O. Y. Rogov, S. G. Yudin // *Appl. Phys. Lett.* — 2014. — Т. 104, № 22. — С. 221102.
11. Implications of the causality principle for ultra chiral metamaterials / M. V. Gorkunov, V. E. Dmitrienko, A. A. Ezhov, V. V. Artemov, O. Y. Rogov // *Sci. Rep.* — 2015. — Т. 5, № 9273. — С. 9273.

12. *Lebedew, P.* Untersuchungen über die Druckkräfte des Lichtes / P. Lebedew // Ann. Phys. — 1901. — Т. 311, № 11. — С. 433—458.
13. *Ginzburg, V. L.* The laws of conservation of energy and momentum in emission of electromagnetic waves (photons) in a medium and the energy-momentum tensor in macroscopic electrodynamics / V. L. Ginzburg // Soviet Physics Uspekhi. — 1973. — Т. 16, № 3. — С. 434—439.
14. *Веселаго, В. Г.* Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями ϵ и μ / В. Г. Веселаго // УФН. — 1967. — Т. 92. — С. 517—526.
15. *Мандельштам, Л. И.* Лекции по оптике, теории относительности и квантовой механике / Л. И. Мандельштам ; под ред. С. М. Рытова. — Издательство «Наука», 1972.
16. Optical Negative Refraction in Bulk Metamaterials of Nanowires / J. Yao, Z. Liu, Y. Liu, Y. Wang, C. Sun, G. Bartal, A. M. Stacy, X. Zhang // Science. — 2008. — Т. 321, № 5891. — С. 930—930.
17. *Kemp, B. A.* Resolution of the Abraham-Minkowski debate: Implications for the electromagnetic wave theory of light in matter / B. A. Kemp // Journal of Applied Physics. — 2011. — Т. 109, № 11. — С. 111101.
18. Colloquium: Momentum of an electromagnetic wave in dielectric media / R. N. C. Pfeifer, T. A. Nieminen, N. R. Heckenberg, H. Rubinsztein-Dunlop // Reviews of Modern Physics. — 2007. — Т. 79, № 4. — С. 1197—1216.
19. Plasmon-assisted optical trapping and anti-trapping / A. Ivinskaya, M. I. Petrov, A. A. Bogdanov, I. Shishkin, P. Ginzburg, A. S. Shalin // Light: Science & Applications. — 2017. — Т. 6, № 5. — e16258.
20. *Tsu, T. C.* Interplanetary Travel by Solar Sail / T. C. Tsu // ARS Journal. — 1959. — Т. 29, № 6. — С. 422—427.
21. *Clarke, A. C.* The Wind from the Sun: Stories of the Space Age / A. C. Clarke. — New York : Harcourt Brace Jovanovich, 1972.
22. *Ashkin, A.* Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure / A. Ashkin // Phys. Rev. Lett. — 1970. — Т. 24, № 4. — С. 156—159.
23. *Marquardt, F.* Optomechanics / F. Marquardt, S. Girvin // Physics. — 2009. — Т. 2.

24. *Abraham, M.* Zur Elektrodynamik bewegter Körper / M. Abraham // Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo. — 1909. — Т. 28, № 1. — С. 1—28.
25. *Minkowski, H.* Die Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern / H. Minkowski // Mathematische Annalen. — 1910. — Т. 68, № 4. — С. 472—525.
26. *Рытов, С. М.* Некоторые теоремы о групповой скорости электромагнитных волн / С. М. РЫТОВ // ЖЭТФ. — 1947. — Т. 17, № 10. — С. 930.
27. *Kemp, B. A.* Reversal of wave momentum in isotropic left-handed media / B. A. Kemp, J. A. Kong, T. M. Grzegorzczuk // Phys. Rev. A. — 2007. — Т. 75, № 5.
28. *Mansuripur, M.* Radiation pressure and the linear momentum of the electromagnetic field / M. Mansuripur // Opt. Express. — 2004. — Т. 12, № 22. — С. 5375.
29. *Barnett, S. M.* Resolution of the Abraham-Minkowski Dilemma / S. M. Barnett // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Т. 104, № 7.
30. *Mansuripur, M.* Radiation pressure and the linear momentum of the electromagnetic field in magnetic media / M. Mansuripur // Opt. Express. — 2007. — Т. 15, № 21. — С. 13502.
31. *Shevchenko, A.* Electromagnetic force density and energy-momentum tensor in an arbitrary continuous medium / A. Shevchenko, M. Kaivola // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2011. — Т. 44, № 17. — С. 175401.
32. *Veselago, V. G.* The Electrodynamics of Substances with Simultaneously Negative Values of ϵ and μ / V. G. Veselago // Soviet Physics Uspekhi. — 1968. — Т. 10, № 4. — С. 509—514.
33. *Novotny, L.* Principles of Nano-Optics / L. Novotny, B. Hecht. — Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2006.
34. Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric / J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan // Phys. Rev. — 1962. — Т. 127, № 6. — С. 1918—1939.
35. *Landau, L.* Electrodynamics of Continuous Media / L. Landau, E. Lifshitz. — New York : Pergamon, 1960.

36. *Bahabad, A.* Quasi-phase-matching of momentum and energy in nonlinear optical processes / A. Bahabad, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn // *Nature Photonics*. — 2010. — T. 4, № 8. — C. 571—575.
37. *Pendry, J. B.* Negative Refraction Makes a Perfect Lens / J. B. Pendry // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — T. 85, № 18. — C. 3966—3969.
38. *Yannopapas, V.* Electromagnetic forces in negative-refractive-index metamaterials: A first-principles study / V. Yannopapas, P. G. Galiatsatos // *Phys. Rev. A*. — 2008. — T. 77, № 4.
39. *Veselago, V. G.* Energy, linear momentum and mass transfer by an electromagnetic wave in a negative-refraction medium / V. G. Veselago // *Physics-Uspekhi*. — 2009. — T. 52, № 6. — C. 649—654.
40. *Shelby, R. A.* Experimental Verification of a Negative Index of Refraction / R. A. Shelby // *Science*. — 2001. — T. 292, № 5514. — C. 77—79.
41. Low-loss negative-index metamaterial at telecommunication wavelengths / G. Dolling, C. Enkrich, M. Wegener, C. M. Soukoulis, S. Linden // *Optics Letters*. — 2006. — T. 31, № 12. — C. 1800.
42. *Wegener, M.* Giving light yet another new twist / M. Wegener, S. Linden // *Physics*. — 2009. — T. 2. — C. 3.
43. Giant Optical Activity in Quasi-Two-Dimensional Planar Nanostructures / M. Kuwata-Gonokami, N. Saito, Y. Ino, M. Kauranen, K. Jefimovs, T. Vallius, J. Turunen, Y. Svirko // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — T. 95. — C. 227401.
44. Twisted split-ring-resonator photonic metamaterial with huge optical activity / M. Decker, R. Zhao, C. M. Soukoulis, S. Linden, M. Wegener // *Opt. Lett.* — 2010. — T. 35. — C. 1593.
45. *Zhao, Y.* Twisted optical metamaterials for planarized ultrathin broadband circular polarizers / Y. Zhao, M. A. Belkin, A. Alu // *Nature Commun.* — 2012. — T. 3. — C. 870.
46. Wafer scale fabrication of porous three-dimensional plasmonic metamaterials for the visible region: chiral and beyond / J. H. Singh, G. Nair, A. Ghosh, A. Ghosh // *Nanoscale*. — 2013. — T. 5. — C. 7224.

47. Plasmonic nanohelix metamaterials with tailorable giant circular dichroism / J. G. Gibbs, A. G. Mark, S. Eslami, P. Fischer // Appl. Phys. Lett. — 2013. — T. 103. — C. 213101.
48. *Barnes, W. L.* Comparing experiment and theory in plasmonics / W. L. Barnes // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. — 2009. — T. 11, № 11. — C. 114002.
49. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment / K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz // J. Phys. Chem. B. — 2003. — T. 107, № 3. — C. 668—677.
50. *Gorkunov, M. V.* Plasmonic resonances of nanowires with periodically corrugated cross sections / M. V. Gorkunov, B. I. Sturman, E. V. Podivilov // J. Opt. Soc. Am. B. — 2012. — T. 29, № 12. — C. 3248—3253.
51. *Podivilov, E. V.* Selective excitation of plasmons superlocalized at sharp perturbations of metal nanoparticles / E. V. Podivilov, B. I. Sturman, M. V. Gorkunov // JOSA B. — 2012. — T. 29. — C. 3248.
52. *Hüser, D.* Geometry distortions of nanostructure edges scanned with amplitude-modulated atomic force microscopes / D. Hüser, W. Häbeler-Grohne, J. Hüser // Nanotechnology. — 2013. — T. 24, № 11. — C. 115008.
53. Shape-from-shading: a survey / R. Zhang, P.-S. Tsai, J. Cryer, M. Shah // IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. — 1999. — T. 21, № 8. — C. 690—706.
54. 3D nanostructure reconstruction based on the SEM imaging principle, and applications / F.-Y. Zhu, Q.-Q. Wang, X.-S. Zhang, W. Hu, X. Zhao, H.-X. Zhang // Nanotechnology. — 2014. — T. 25, № 18. — C. 185705.
55. *Oho, E.* Digital Image Processing Technology for Scanning Electron Microscopy / E. Oho // Advances in Imaging and Electron Physics. T. 105 / под ред. P. W. Hawkes. — San Diego, California : Academic press, 1998. — C. 91.
56. *Tersoff, J.* Theory of the scanning tunneling microscope / J. Tersoff, D. R. Hamann // Phys. Rev. B. — 1985. — T. 31, № 2. — C. 805.

57. *Keller, D. J.* Envelope reconstruction of probe microscope images / D. J. Keller, F. S. Franke // *Surface Science*. — 1993. — T. 294, № 3. — C. 409–419.
58. Correction of the tip convolution effects in the imaging of nanostructures studied through scanning force microscopy / J. Canet-Ferrer, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, E. Pinilla-Cienfuegos // *Nanotechnology*. — 2014. — T. 25, № 39. — C. 395703.
59. Towards easy and reliable AFM tip shape determination using blind tip reconstruction / E. E. Flater, G. E. Zacharakis-Jutz, B. G. Dumba, I. A. White, C. A. Clifford // *Ultramicroscopy*. — 2014. — T. 146, № 130. — C. 130–143.
60. Effective AFM cantilever tip size: methods for in-situ determination / C. Maragliano, A. Gliá, M. Stefancich, M. Chiesa // *Meas. Sci. Technol.* — 2015. — T. 26, № 1. — C. 015002.
61. *Markiewicz, P.* Atomic force microscopy probe tip visualization and improvement of images using a simple deconvolution procedure / P. Markiewicz, M. C. Goh // *Langmuir*. — 1994. — T. 10, № 1. — C. 5–7.
62. *Villarrubia, J. S.* Algorithms for Scanned Probe Microscope Image Simulation, Surface Reconstruction, and Tip Estimation / J. S. Villarrubia // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* — 1997. — T. 102, № 4. — C. 425.
63. *Keller, D.* Reconstruction of STM and AFM images distorted by finite-size tips / D. Keller // *Surface Science*. — 1991. — T. 253, № 1–3. — C. 353–364.
64. *Miller, M. M.* Sensitivity of Metal Nanoparticle Surface Plasmon Resonance to the Dielectric Environment / M. M. Miller, A. A. Lazarides // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2005. — T. 109, № 46. — C. 21556–21565.
65. Versatile Solution Phase Triangular Silver Nanoplates for Highly Sensitive Plasmon Resonance Sensing / D. E. Charles, D. Aherne, M. Gara, D. M. Ledwith, Y. K. Gun'ko, J. M. Kelly, W. J. Blau, M. E. Brennan-Fournet // *ACS Nano*. — 2010. — T. 4, № 1. — C. 55–64.
66. A plasmonic ‘antenna-in-box’ platform for enhanced single-molecule analysis at micromolar concentrations / D. Punj, M. Mivelle, S. B. Moparthi, T. S. van Zanten, H. Rigneault, N. F. van Hulst, M. F. Garcia-Parajo, J. Wenger // *Nature Nanotechnology*. — 2013. — T. 8, № 7. — C. 512–516.

67. *Haes, A. J.* A Nanoscale Optical Biosensor: Sensitivity and Selectivity of an Approach Based on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Silver Nanoparticles / A. J. Haes, R. P. V. Duyne // Journal of the American Chemical Society. — 2002. — T. 124, № 35. — C. 10596—10604.
68. Localized surface plasmon resonance biosensors / J. Zhao, X. Zhang, C. R. Yonzon, A. J. Haes, R. P. V. Duyne // Nanomedicine. — 2006. — T. 1, № 2. — C. 219—228.
69. Optofluidic Concentration: Plasmonic Nanostructure as Concentrator and Sensor / C. Escobedo, A. G. Brolo, R. Gordon, D. Sinton // Nano Letters. — 2012. — T. 12, № 3. — C. 1592—1596.
70. Ultrasensitive detection and characterization of biomolecules using superchiral fields / E. Hendry [и др.] // Nature Nanotechnology. — 2010. — T. 5, № 11. — C. 783—787.
71. Theory of Circular Dichroism of Nanomaterials Comprising Chiral Molecules and Nanocrystals: Plasmon Enhancement, Dipole Interactions, and Dielectric Effects / A. O. Govorov, Z. Fan, P. Hernandez, J. M. Slocik, R. R. Naik // Nano Letters. — 2010. — T. 10, № 4. — C. 1374—1382.
72. *Slocik, J. M.* Plasmonic Circular Dichroism of Peptide-Functionalized Gold Nanoparticles / J. M. Slocik, A. O. Govorov, R. R. Naik // Nano Letters. — 2011. — T. 11, № 2. — C. 701—705.
73. Discrete Nanocubes as Plasmonic Reporters of Molecular Chirality / F. Lu, Y. Tian, M. Liu, D. Su, H. Zhang, A. O. Govorov, O. Gang // Nano Letters. — 2013. — T. 13, № 7. — C. 3145—3151.
74. *Zhang, H.* Giant circular dichroism of a molecule in a region of strong plasmon resonances between two neighboring gold nanocrystals / H. Zhang, A. O. Govorov // Physical Review B. — 2013. — T. 87, № 7.
75. Amplification of Chiroptical Activity of Chiral Biomolecules by Surface Plasmons / B. M. Maoz, Y. Chaikin, A. B. Tesler, O. B. Elli, Z. Fan, A. O. Govorov, G. Markovich // Nano Letters. — 2013. — T. 13, № 3. — C. 1203—1209.

76. Gold Core-DNA-Silver Shell Nanoparticles with Intense Plasmonic Chiroptical Activities / X. Wu, L. Xu, W. Ma, L. Liu, H. Kuang, W. Yan, L. Wang, C. Xu // *Advanced Functional Materials*. — 2014. — T. 25, № 6. — C. 850—854.
77. *Tang, Y.* Enhanced Enantioselectivity in Excitation of Chiral Molecules by Superchiral Light / Y. Tang, A. E. Cohen // *Science*. — 2011. — T. 332, № 6027. — C. 333—336.
78. Tailoring Enhanced Optical Chirality: Design Principles for Chiral Plasmonic Nanostructures / M. Schäferling, D. Dregely, M. Hentschel, H. Giessen // *Physical Review X*. — 2012. — T. 2, № 3.
79. Helical Plasmonic Nanostructures as Prototypical Chiral Near-Field Sources / M. Schäferling, X. Yin, N. Engheta, H. Giessen // *ACS Photonics*. — 2014. — T. 1, № 6. — C. 530—537.
80. Circular Dichroism and the Conformational Analysis of Biomolecules / под ред. G. D. Fasman. — Springer US, 1996.
81. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays / T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff // *Nature*. — 1998. — T. 391, № 6668. — C. 667—669.
82. *Liu, H.* Microscopic theory of the extraordinary optical transmission / H. Liu, P. Lalanne // *Nature*. — 2008. — T. 452, № 7188. — C. 728—731.
83. *Abajo, F. J. G. de.* Colloquium: Light scattering by particle and hole arrays / F. J. G. de Abajo // *Reviews of Modern Physics*. — 2007. — T. 79, № 4. — C. 1267—1290.
84. *Genet, C.* Light in tiny holes / C. Genet, T. W. Ebbesen // *Nanoscience and Technology*. — Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009. — C. 205—212.
85. *Jackson, J. D.* Classical Electrodynamics / J. D. Jackson. — New York : Wiley, 1999.
86. *Landau, L.* The Classical Theory of Fields / L. Landau, E. Lifshitz. — Oxford, UK : Butterworth-Heinemann, 2003.

87. *Shevchenko, A.* Microscopic derivation of electromagnetic force density in magnetic dielectric media / A. Shevchenko, B. J. Hoenders // *New Journal of Physics*. — 2010. — Т. 12, № 5. — С. 053020.
88. *Loudon, R.* Theory of the radiation pressure on dielectric slabs, prisms and single surfaces / R. Loudon, S. M. Barnett // *Opt. Express*. — 2006. — Т. 14, № 24. — С. 11855.
89. *Gordon, J. P.* Radiation Forces and Momenta in Dielectric Media / J. P. Gordon // *Phys. Rev. A*. — 1973. — Т. 8, № 1. — С. 14–21.
90. *Barnett, S. M.* The enigma of optical momentum in a medium / S. M. Barnett, R. Loudon // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. — 2010. — Т. 368, № 1914. — С. 927–939.
91. *В., П.* Теория относительности / П. В. ; под ред. Г. В. и Фролов В.П. — Издательство «Наука», 1991.
92. *Kemp, B. A.* Optical Momentum Transfer to Absorbing Mie Particles / B. A. Kemp, T. M. Grzegorzczuk, J. A. Kong // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Т. 97, № 13.
93. *Philbin, T. G.* Optical angular momentum in dispersive media / T. G. Philbin, O. Allanson // *Phys. Rev. A*. — 2012. — Т. 86, № 5.
94. On the convergence and accuracy of the FDTD method for nanoplasmonics / A. C. Lesina, A. Vaccari, P. Berini, L. Ramunno // *Opt. Expr.* — 2015. — Т. 23. — С. 8.
95. Low-temperature enhancement of plasmonic performance in silver films / S. V. Jayanti, J. H. Park, A. Dejneka, D. Chvostova, K. M. McPeak, X. Chen, S.-H. Oh, D. J. Norris // *Optical Materials Express*. — 2015. — Т. 5, № 5. — С. 1147.
96. The Ag dielectric function in plasmonic metamaterials / V. P. Drachev, U. K. Chettiar, A. V. Kildishev, H.-K. Yuan, W. Cai, V. M. Shalaev // *Optics Express*. — 2008. — Т. 16, № 2. — С. 1186.
97. *Schmid & Partner Engineering AG.* SEMCAD X Reference Manual / Schmid & Partner Engineering AG. — November 2013, <http://www.speag.com/>.

98. *Lynch, D. W.* Handbook of Optical Constants of Solids, edited by E.D. Palik / D. W. Lynch, W. R. Hunter. — New York : Academic, 1985.
99. *Haus, H. A.* Waves and Fields in Optoelectronics / H. A. Haus. — N.J. : Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1984.
100. *Fan, S.* Temporal coupled-mode theory for the Fano resonance in optical resonators / S. Fan, W. Suh, J. D. Joannopoulos // J. Opt. Soc. Am. A. — 2003. — T. 20. — С. 569.
101. Analytic theory of the resonance properties of metallic nanoslit arrays / J. W. Yoon, M. J. Jung, S. H. Song, R. Magnusson // IEEE J. Quant. El. — 2012. — T. 48. — С. 852.
102. *Leuthold, J.* Nonlinear silicon photonics / J. Leuthold, C. Koos, W. Freude // Nature Photonics. — 2010. — T. 4, № 8. — С. 535.
103. *Федоров, Ф. И.* Теория гиротропии / Ф. И. Федоров. — «Наука и техника», 1976.
104. *Gorkunov, M. V.* Enhanced sensing of molecular optical activity with plasmonic nanohole arrays / M. V. Gorkunov, A. N. Darinskii, A. V. Kondratov // Journal of the Optical Society of America B. — 2017. — T. 34, № 2. — С. 315.
105. Spatial dispersion in metamaterials with negative dielectric permittivity and its effect on surface waves / M. A. Shapiro, G. Shvets, J. R. Sirigiri, R. J. Temkin // Optics Letters. — 2006. — T. 31, № 13. — С. 2051.
106. *Toptygin, I.* Energy—momentum tensor of the electromagnetic field in dispersive media / I. Toptygin, K. Levina // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. — 2016. — T. 186, № 2. — С. 146—158.
107. Manipulation of polarization and spatial properties of light beams with chiral metafilms / V. V. Klimov, I. V. Zabkov, A. A. Pavlov, R. C. Shiu, H. C. Chan, G. Y. Guo // Optics Express. — 2016. — T. 24, № 6. — С. 6172.
108. *Kaschke, J.* On metamaterial circular polarizers based on metal N-helices / J. Kaschke, J. K. Gansel, M. Wegener // Optics Express. — 2012. — T. 20, № 23. — С. 26012.

109. *Menzel, C.* Advanced Jones calculus for the classification of periodic metamaterials / C. Menzel, C. Rockstuhl, F. Lederer // *Physical Review A*. — 2010. — T. 82, № 5.
110. Circular dichroism induced by Fano resonances in planar chiral oligomers / B. Hopkins, A. N. Poddubny, A. E. Miroshnichenko, Y. S. Kivshar // *Laser & Photonics Reviews*. — 2015. — T. 10, № 1. — C. 137–146.
111. Broadband chiral metamaterials with large optical activity / K. Hannam, D. A. Powell, I. V. Shadrivov, Y. S. Kivshar // *Physical Review B*. — 2014. — T. 89, № 12.

Список рисунков

- 2.1 Схематичное изображение задачи вычисления полной силы (2.6) давления света \mathbf{F}_{tot} на тело произвольной формы V_0 , ограниченного поверхностью S в вакууме. 19
- 2.2 Схематичное изображение задачи вычисления силы (2.21) давления света на поверхность S_{12} границы раздела сред 1 и 2 с $\epsilon_{1,2}$ и $\mu_{1,2}$. . . 23
- 2.3 Особенности распространения плоских волн в обычной диэлектрической среде ($\epsilon_1, \mu_1 > 0$) и среде с отрицательным показателем преломления ($\epsilon_2, \mu_2 < 0$): в первой вектора \mathbf{E} , \mathbf{H} и \mathbf{k} образуют правую тройку векторов, во второй — левую. Сила давления света (2.21), действующая на границу раздела S_{12} , всегда направлена в сторону последней. 26
- 3.1 (а) РЭМ изображение массива хиральных отверстий, протравленных ионным лучом в тонкой серебряной плёнке толщиной 270 нм и соответствующий фрагмент данных АСМ; (б) 3D-модель усреднённой элементарной ячейки структуры, использованная при FDTD моделировании. 28
- 3.2 Сравнение оптических свойств массивов хиральных отверстий, полученных экспериментально с помощью спектроскопического эллипсометра и представленных в работе [10], с соответствующими, полученными при моделировании методом FDTD: экспериментальный (а) и численный (б) спектр пропускания линейно поляризованного света; параметры оптической хиральности, полученные по экспериментальным данным (в) и численно (г). 30
- 3.3 Экспериментальные данные [98] для диэлектрической проницаемости серебра и их аппроксимация с помощью аналитической модели (3.1). 31

- 3.4 Спектры поглощения волн с левой и правой круговой поляризацией, падающих с протравленной (а) и плоской (б) стороны массива хиральных отверстий. Сплошными линиями изображены результаты численного FDTD моделирования, тогда как пунктиром — их аналитическая аппроксимация парой лоренцианов, определённая выражением 3.40. 33
- 3.5 Пространственная структура плазмонных резонансов на длине волны 373 нм (а и б) и 480 нм (в и г), возбуждённых LCP (а и б) и RCP (в и г) падающей волной с плоской стороны структуры. Среднеквадратичные значения абсолютной величины электрического поля на поверхности структуры нормированы на амплитуду падающей волны. 34
- 3.6 Характеристики пропускания LCP и RCP падающих волн: (а) пропускание LCP и RCP волн, (б) и (в) - фазы пропускания для LCP и RCP волн соответственно. Результаты полномасштабного численного FDTD моделирования показаны как сплошная линия, а аналитическая аппроксимация по теории связанных мод (3.41) — как пунктирная. 35
- 3.7 Схема одной из двух возможных постановок задачи на отражение и пропускание света массивом хиральных отверстий с осью симметрии четвёртого порядка для волн одного знака вращения поля. 37
- 3.8 Спектры оптической активности (а) и кругового дихроизма (б), полученные из численного FDTD моделирования (сплошные линии), и их аналитическая аппроксимация с использованием модели связанных мод (3.41) (пунктирная линия). 47
- 4.1 2D-хиральные отверстия в металлической плёнке. (а) 3D-модель отверстия в виде закрученного креста с радиусом закругления углов 10 нм. (б) Сечение распределения среднеквадратичного значения абсолютной величины электрического поля, полученное из FDTD моделирования и нормированное на амплитуду падающей LCP волны. (в) Схематичное изображение приповерхностного слоя толщиной 40 нм с изменённым на Δn показателем преломления. 48

- 4.2 Зависимость коэффициента пропускания линейно поляризованного света от малых отклонений показателя преломления в 40 нм приповерхностном слое (см. Рис. 4.1в) с указанием соответствующих значений Δn 49
- 4.3 Влияние малых отклонений показателя преломления в 40 нм приповерхностном слое (см. Рис. 4.1в) на наблюдаемую оптическую хиральность массива нанотверстий: круговой дихроизм (а) и оптическая активность (б) с указанием соответствующих значений отклонения показателя преломления Δn 50
- 4.4 Диапазон оптической хиральности массива 2D-хиральных отверстий (см. Рис. 4.1), вызванной нарушением симметрии вследствие слабого отклонения показателя преломления 40 нм приповерхностного слоя. Заштрихованные области соответствуют диапазонам принимаемых значений кругового дихроизма (а) и оптической активности (б). 51
- 4.5 Элементарные ячейки массивов отверстий в серебре с тонким оптически активным слоем: (а) элементарная ячейка массива цилиндрических отверстий; (б) сечение цилиндрического отверстия с различными положениями слоя справа; (в) элементарная ячейка массива отверстий хиральной формы; (г) сечение хирального отверстия с различными положениями слоя справа. 53
- 4.6 Спектры пропускания (Т), отражения (R) и поглощения (А) массива цилиндрических отверстий. 55
- 4.7 Спектры КД (а) и ОА (б) массива цилиндрических отверстий с оптически активным слоем толщиной 20 нм. Положения слоя указаны (в нм) относительно центральной плоскости массива ($z = 0$). Точечная серая линия в (б) обозначает естественную ОА слоя. Все значения перенормированы для соответствия величине ОА слоя кварца, $\alpha = \alpha_Q$ 57
- 4.8 Оптические свойства массива хиральных отверстий: спектры (а) пропускания (Т), отражения (R) и поглощения (А); (б) круговой дихроизм (CD) и оптическая активность (ОА). 58

- 4.9 Изменение спектров КД (а) и ОА (б) массива хиральных отверстий, вызванные присутствием слоя оптически активной среды толщиной 20 нм. Положения слоя указаны в нанометрах относительно центральной плоскости массива ($z = 0$). Точечная серая линия на (б) изображает естественную ОА слоя. Все значения перенормированы для соответствия величине ОА слоя кварца, $\alpha = \alpha_Q$ 59
- 4.10 Среднеквадратичное значение абсолютной величины электрического поля на срезе $y = 0$ элементарной ячейки массива, нормированное на амплитуду падающей волны. Падающая сверху плоская монохроматическая волна линейно поляризована вдоль оси x , а её длина волны соответствует плазмонным резонансам массивов: для массива цилиндрических отверстий длина волны равна 486 нм (а), а для массива хиральных отверстий — 487 нм (б). 60
- 5.1 Цифровой шаблон (из работы [10]), использованный для последующего травления ионным лучом, (а) и РЭМ изображение (б) массива хиральных отверстий, протравленного в серебряной плёнке толщиной 270 нм на стеклянной подложке. 62
- 5.2 Схема получения изображения АСМ массива нанотверстий (а-б) и сдвиг полученного рельефа (в) вследствие конечного радиуса кривизны острия зонда. «Слепые» зоны возникают в случае отверстий с большим аспектным отношением (а), которые могут быть разрешены при использовании наклонного зонда (б). 63
- 5.3 Исходные данные АСМ, полученные прямым (а) и наклонным (б) зондами. 64
- 5.4 Произвольно взятая элементарная ячейка из исходных данных АСМ, полученных с помощью прямого зонда, (а) и соответствующий трёхмерный рельеф (б). 65
- 5.5 Результат усреднения данных, полученных с помощью прямого зонда, (а) и соответствующий трёхмерный рельеф (б). 66
- 5.6 Пример элементарной ячейки исходных данных АСМ, полученных с помощью наклонного зонда, (а) и соответствующий одномерный профиль вдоль диагонали (б). 67

- 5.7 Процедура усреднения данных АСМ, полученных с помощью наклонного зонда. Окончательное изображение собирается из наилучшим образом разрешённых участков нескольких изображений. 68
- 5.8 Трёхмерные модели элементарных ячеек, построенные по усреднённым изображениям АСМ, полученным прямым (а) и наклонным (б) зондами. Обе модели имеют одинаковые размеры $360 \times 360 \times 270$ нм. 68