

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ЛЮМИНОФОРА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОПРОВОЛОКОЙ

Чмерева Т.М., Дмитриев А.Д.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Оптические свойства металлических наноструктур служат в последние годы объектом повышенного внимания исследователей, так как на этих свойствах может базироваться работа устройств нано- и молекулярной электроники. Особую актуальность имеют разработки наносенсоров и наноизлучателей, основанных на гашении флуоресценции органических молекул или квантовых точек проводящими нанообъектами [1]. Кроме того, одной из важных проблем является совершенствование флуоресцентных микроскопов за счет введения наноантенн, влияющих на скорость безызлучательной передачи энергии между молекулой на острие иглы и молекулой люминофора на образце [2]. В работах [3, 4] предложен новый подход к детектированию флуоресценции, базирующийся на взаимодействии электронно-возбужденных молекул люминофора с полем поверхностных плазмонов тонких проводящих пленок. В результате этого взаимодействия возникает поверхностное плазмонно-связанное излучение (surface plasmon-coupled emission (SPCE)), которое представляет собой процесс, обратный поверхностному плазмонному резонансу. По мнению автора [3] SPCE может использоваться в различных биологических и медицинских сенсорах. В работах [5, 6] экспериментально показано, что близко расположенная от серебряной нанопроволоки квантовая точка может передать энергию возбуждения поверхностным плазмонам. В результате этого возникает свечение концов проволоки. Поэтому система «квантовая точка – нанопроволока» может служить наноизлучателем, размер которого меньше длины волны генерации.

В данной работе в рамках квазистатического приближения проведено теоретическое исследование скорости передачи энергии от молекулы люминофора к проводящей нанопроволоке, получена зависимость скорости переноса от параметров системы, показано сокращение на один - два порядка времени жизни синглет-возбужденного состояния молекулы люминофора при близком ее расположении от поверхности нанопроволоки.

В квантовомеханическом подходе для расчета скорости передачи энергии от возбужденной молекулы люминофора или квантовой точки к проводящему объекту необходимо представить потенциал электрического поля, возникающего вследствие коллективных электронных возбуждений проводника и окружающей его среды, во вторичном квантовании.

Рассмотрим систему, состоящую из металлической нанопроволоки, размещенной в полупроводниковой матрице, как наиболее общий случай. Предположим, что невозмущенное состояние электронного газа в металле характеризуется однородной концентрацией n . Дипольный момент единицы объема проводника, возникающий при смещении электронов на величину u

под действием электрического поля напряженности $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ равен $\mathbf{P}_e = -ne\mathbf{u}$ и удовлетворяет следующей системе уравнений

$$\begin{cases} \ddot{\mathbf{P}}_e = -\frac{\omega_{pl}^2}{4\pi} \nabla\varphi, \\ \Delta\varphi = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon_\infty^{(1)}}, \end{cases} \quad (1)$$

где ω_{pl} - плазменная частота, $\varepsilon_\infty^{(1)}$ - не зависящая от частоты часть диэлектрической проницаемости металла, описывающая вклад ионного остова, $\rho = -\text{div}\mathbf{P}_e$ - плотность заряда.

В случае монохроматического поля $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ решение первого уравнения системы (1) записывается в виде

$$\mathbf{P}_e = \frac{\omega_{pl}^2}{4\pi\omega^2} \nabla\varphi. \quad (2)$$

В полупроводнике вектор поляризации \mathbf{P}_e удовлетворяет системе уравнений

$$\begin{cases} \frac{\ddot{\mathbf{P}}_e}{\gamma} = -\frac{\omega_T^2}{\gamma} \mathbf{P}_e - \nabla\varphi, \\ \Delta\varphi = \frac{4\pi \text{div}\mathbf{P}_e}{\varepsilon_\infty^{(2)}}, \end{cases} \quad (3)$$

где $\omega_T^2 = \kappa/m^*$ - собственная частота колебаний слабосвязанных электронов, m^* - эффективная масса электрона, κ - коэффициент квазиупругой силы, $\gamma = n_0 e^2 / m^*$ - величина, аналогичная квадрату плазменной частоты, n_0 - концентрация квазисвободных электронов в полупроводнике, $\varepsilon_\infty^{(2)}$ - не зависящая от частоты часть диэлектрической проницаемости полупроводника.

Решение первого уравнения системы (3) для монохроматического поля имеет вид

$$\mathbf{P}_e = \frac{\gamma}{\omega^2 - \omega_T^2} \nabla\varphi. \quad (4)$$

Системам уравнений (1) и (3) соответствует следующий гамильтониан [7]

$$\begin{aligned} H = & \int_{r < R} \left(\frac{4\pi}{\omega_{pl}^2} \frac{\dot{\mathbf{P}}_e^2}{2} + (\mathbf{P}_e \cdot \nabla\varphi) - \frac{\varepsilon_\infty^{(1)}}{8\pi} (\nabla\varphi)^2 \right) d^3r + \\ & + \int_{r > R} \left(\frac{\dot{\mathbf{P}}_e^2}{2\gamma} + \frac{\omega_T^2}{2\gamma} \mathbf{P}_e^2 + (\mathbf{P}_e \cdot \nabla\varphi) - \frac{\varepsilon_\infty^{(2)}}{8\pi} (\nabla\varphi)^2 \right) d^3r. \end{aligned} \quad (5)$$

Если металлическая нанопроволока находится в диэлектрической матрице с проницаемостью ε_d , выражение для гамильтониана упрощается

$$H = \int_{r < R} \left(\frac{4p}{\omega_{pl}^2} \frac{\dot{\mathbf{P}}_e^2}{2} + (\mathbf{P}_e \cdot \nabla \varphi) - \frac{\varepsilon_\infty^{(1)}}{8p} (\nabla \varphi)^2 \right) d^3r + \int_{r > R} \left(-\frac{\varepsilon_d}{8p} (\nabla \varphi)^2 \right) d^3r. \quad (6)$$

Системы уравнений (1), (3) описывают коллективные возбуждения электронной подсистемы металла или полупроводника: как объемные, так и поверхностные плазмонные колебания. В случае поверхностных плазмонных колебаний не возникает объемной плотности заряда, и потенциал электрического поля удовлетворяет уравнению Лапласа $\Delta \varphi = 0$, решение которого в цилиндрической геометрии записывается в виде

$$\varphi(r, \alpha, z) = \sum_{k_z, n} e^{i(k_z z + n\alpha)} \begin{cases} A_{k_z, n}(t) I_n(kr), & r < R, \\ B_{k_z, n}(t) K_n(kr), & r > R. \end{cases} \quad (7)$$

где k_z - z -проекция волнового вектора, $k = |k_z|$ - продольное волновое число, R - радиус цилиндра, $I_n(x)$ и $K_n(x)$ - функции Бесселя мнимого аргумента порядка n . Для коэффициентов $A_{k_z, n}(t)$ и $B_{k_z, n}(t)$ предполагается гармоническая зависимость от времени.

На поверхности цилиндра потенциал должен удовлетворять следующим граничным условиям

$$\varphi(r)|_{r \rightarrow R-0} = \varphi(r)|_{r \rightarrow R+0} \quad \text{и} \quad \varepsilon_m(\omega) \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R-0} = \varepsilon_s(\omega) \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R+0}, \quad (8)$$

где $\varepsilon_{m(s)}(\omega)$ - диэлектрическая проницаемость металла (полупроводника).

Функцию $\varepsilon_m(\omega)$ можно записать, используя уточненную модель Друде-Лоренца [8]

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_\infty^{(1)} - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}. \quad (9)$$

Как известно, диэлектрическая проницаемость полупроводника может быть записана в виде

$$\varepsilon_s(\omega) = \varepsilon_\infty^{(2)} + \frac{4\pi\gamma}{\omega_T^2 - \omega^2}, \quad (10)$$

где ω_{LT} - частота продольно-поперечного расщепления экситона, а величина γ выражается через ω_T и ω_{LT} следующим образом $\gamma = \varepsilon_\infty^{(2)} \omega_T \omega_{LT} / (2\pi)$ [7].

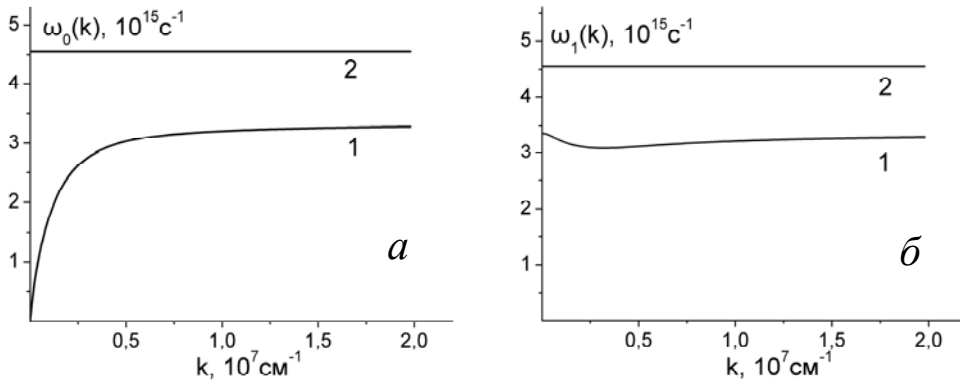
Подстановка потенциала (7) в граничные условия (8) с диэлектрическими проницаемостями (9) и (10) приводит к следующему уравнению

$$\left(\varepsilon_{\infty}^{(1)} - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \right) (I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR)) = - \left(\varepsilon_{\infty}^{(2)} + \frac{4\pi\gamma}{\omega_T^2 - \omega^2} \right) (K_{n-1}(kR) + K_{n+1}(kR)), \quad (11)$$

решив которое, можно получить закон дисперсии плазмонных мод $\omega_n(k)$. Если средой, окружающей нанопроволоку, служит диэлектрик с проницаемостью ε_d , закон дисперсии имеет вид [9]

$$\omega_n^2(k) = \omega_{pl}^2 \left(\varepsilon_{\infty}^{(1)} + \varepsilon_d \frac{I_n(kR) K_{n-1}(kR) + K_{n+1}(kR)}{K_n(kR) I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR)} \right)^{-1}. \quad (12)$$

На рисунке 1 представлены законы дисперсии $\omega_n(k)$ плазмонных мод, полученные из уравнения (11). В расчетах были использованы следующие параметры модели: $\varepsilon_{\infty}^{(1)} = 9.8$, $\hbar\omega_{pl} = 9.1$ эВ [8], $\varepsilon_{\infty}^{(2)} = 6.8$, $\hbar\omega_T = 3$ эВ, $\hbar\omega_{LT} = 1.5$ мэВ [7], $R = 5$ нм. Как видно из рисунка, каждая плазмонная мода имеет две ветви. Зависимость частоты от волнового числа в одной ветви $\omega^{(1)}(k)$ (кривая 1) качественно подобна случаю «металл-диэлектрик» [8], а для другой ветви $\omega^{(2)}(k)$ (кривая 2) эта зависимость чрезвычайно слабая, причем отсутствует зависимость и от номера моды n .



ис. 1. Закон дисперсии поверхностных плазмонов в металлической проволоке, находящейся в полупроводнике: $a - n = 0$, $b - n = 1$

Подставляя выражения для векторов поляризации в металле (2) и полупроводнике (4) в гамильтониан (5) и вычисляя интегралы, получаем

$$H = LR \sum_{k_z, n} k I_n(kR) \times \left[\dot{A}_{k_z, n} \dot{A}_{-k_z, -n} \left(\frac{\omega_{pl}^2}{8\omega_n^4(k)} (I_{n+1}(kR) + I_{n-1}(kR)) + \frac{\pi\gamma}{2(\omega_T^2 - \omega_n^2(k))^2} \frac{I_n(kR)}{K_n(kR)} (K_{n+1}(kR) + K_{n-1}(kR)) \right) + A_{k_z, n} A_{-k_z, -n} \left(\frac{\omega_{pl}^2}{8\omega_n^2(k)} (I_{n+1}(kR) + I_{n-1}(kR)) + \frac{\gamma\omega_n^2(k)}{2(\omega_T^2 - \omega_n^2(k))^2} \frac{I_n(kR)}{K_n(kR)} (K_{n+1}(kR) + K_{n-1}(kR)) \right) \right].$$

Выразим коэффициенты $A_{k_z, n}$ через операторы рождения $a_{-k_z, -n}^+$ и уничтожения $a_{k_z, n}$ поверхностного плазмона

$$A_{k_z, n} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{B\omega_n(k)}} (a_{k_z, n} + a_{-k_z, -n}^+),$$

где введено следующее обозначение

$$B = LRk I_n(kR) \left(\frac{\omega_{pl}^2}{8\omega_n^4(k)} (I_{n+1}(kR) + I_{n-1}(kR)) + \frac{\pi\gamma}{2(\omega_T^2 - \omega_n^2(k))^2} \frac{I_n(kR)}{K_n(kR)} (K_{n+1}(kR) + K_{n-1}(kR)) \right).$$

Тогда гамильтониан принимает вид

$$\hat{H} = \sum_{k_z, n} \hbar\omega_n(k) (a_{k_z, n}^+ a_{k_z, n} + 1/2).$$

Теперь можно записать потенциал поля поверхностных плазмонов во вторичном квантовании

$$\varphi(r, \alpha, z) = \sum_{k_z, n} \frac{\sqrt{\hbar} e^{i(k_z z + n\alpha)} (a_{k_z, n} + a_{-k_z, -n}^+)}{2\sqrt{B\omega_n(k)}} \begin{cases} I_n(kr), & r < R, \\ \frac{I_n(kR)}{K_n(kR)} K_n(kr), & r > R. \end{cases}$$

В случае системы «металл-диэлектрик» для потенциала получается следующее выражение [9]

$$\varphi(r, \alpha, z) = \sum_{k_z, n} \frac{\sqrt{2\hbar\omega_n^3(k)} e^{i(k_z z + n\alpha)} (a_{k_z, n} + a_{-k_z, -n}^+)}{\sqrt{Lk R\omega_{pl}^2 I_n(kR) (I_{n+1}(kR) + I_{n-1}(kR))}} \begin{cases} I_n(kr), & r < R, \\ \frac{I_n(kR)}{K_n(kR)} K_n(kr), & r \geq R. \end{cases} \quad (13)$$

Рассмотрим электронно-возбужденную молекулу органического люминофора, размещенную в непосредственной близости от проводящей нити. Скорость передачи энергии от молекулы к нити с рождением плазмона моды n и волновым числом k_z определяется золотым правилом Ферми

$$dU = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_D^0 | n_{k_z, n} + 1 | (-\mathbf{P}_D \cdot \mathbf{E}) | n_{k_z, n} | \Psi_D^1 \rangle \right|^2 \delta(E_D^1 - E_D^0 - \hbar\omega_n(k)), \quad (14)$$

где \mathbf{P}_D - оператор дипольного момента молекулы донора энергии, \mathbf{E} - напряженность поля поверхностных плазмонов, $\Psi_D^{0(1)}$ и $E_D^{0(1)}$ - волновая функция и энергия основного (возбужденного) состояния молекулы, $|n_{k_z, n}\rangle$ и $|n_{k_z, n} + 1\rangle$ - волновые функции состояний с n и $n + 1$ плазмонами с проекцией волнового вектора k_z .

Чтобы определить полную скорость переноса энергии необходимо выражение (14) просуммировать по конечным состояниям и усреднить по начальным состояниям системы. Конечные состояния характеризуются квантовыми числами n и k_z для поверхностного плазмона и энергиями колебательных состояний основного термина молекулы донора. Усреднение по начальным состояниям необходимо проводить с функцией $g(E_D^1)$ распределения населенностей колебательных состояний возбужденного электронного термина донора. Таким образом, выражение для скорости переноса принимает вид

$$U = \frac{2\pi}{\hbar} \int \sum_{k_z, n} \left| \langle \Psi_D^0 | n_{k_z, n} + 1 | (-\mathbf{P}_D \cdot \mathbf{E}) | n_{k_z, n} | \Psi_D^1 \rangle \right|^2 \delta(E_D^1 - E_D^0 - \hbar\omega_n(k)) \times \quad (15)$$

$$\times S^2(E_D^1, E_D^0) dE_D^0 g(E_D^1) dE_D^1,$$

где $S(E_D^1, E_D^0)$ - интеграл перекрытия колебательных волновых функций молекулы, $\Psi_D^{0(1)}$ - электронная волновая функция основного (возбужденного) состояния молекулы.

Проведя интегрирование в (15), получим

$$U = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{k_z, n} \left| \langle \Psi_D^0 | n_{k_z, n} + 1 | (-\mathbf{P}_D \cdot \mathbf{E}) | n_{k_z, n} | \Psi_D^1 \rangle \right|^2 G_D(\omega_n(k)), \quad (16)$$

где $G_D(\omega) = \hbar \int S^2(E_D^1, E_D^1 - \hbar\omega) g(E_D^1) dE_D^1$ - функция распределения по частотам переходов молекуле люминофора.

Вычислив напряженность поля, как градиент потенциала (13), для матричного элемента, входящего в (16), получим следующее выражение

$$\langle \varphi_D^0 | n_{k_z, n} + 1 | (-\mathbf{P}_D \cdot \mathbf{E}) | n_{k_z, n} | \varphi_D^1 \rangle = -\frac{|P_D|_{01}}{2\omega_{pl}} \frac{\sqrt{2\hbar\omega_n^3(k)I_n(kR)} k e^{-i(k_z z + n\alpha)}}{\sqrt{LRK_n^2(kR)(I_{n+1}(kR) + I_{n-1}(kR))}} \times$$

$$\times [(K_{n+1}(kr_D) + K_{n-1}(kr_D)) \sin \theta_D \cos \alpha_D + i(K_{n+1}(kr_D) - K_{n-1}(kr_D)) \sin \theta_D \sin \alpha_D +$$

$$+ 2i \operatorname{sgn}(k_z) K_n(kr_D) \cos \theta_D],$$

где $|P_D|_{01} = \langle \varphi_D^0 | P_D | \varphi_D^1 \rangle$ - матричный элемент дипольного момента перехода в молекуле, r_D - расстояние от молекулы до оси цилиндра, θ_D - угол между дипольным моментом \mathbf{P}_D и осью цилиндра z , α_D - угол между проекцией \mathbf{P}_D на плоскость перпендикулярную z и осью r , проходящей через молекулу, как показано на рисунке 2.

Заменяя суммирование по k_z в (16)

интегрированием $\sum_{k_z} \rightarrow L/(2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dk_z$ и

усредняя по всем ориентациям дипольного момента \mathbf{P}_D , окончательно для скорости передачи энергии с молекулы люминофора на проводящую нить получим

$$U = \frac{2|P_D|_{01}^2}{3\hbar R u_{pl}^2} \int_0^{\infty} \left\{ \frac{\omega_0^3(k) I_0(kR) G_D(\omega_0(k))}{K_0^2(kR) I_1(kR)} [K_1^2(kr_D) + K_0^2(kr_D)] + \right.$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_n^3(k) I_n(kR) G_D(\omega_n(k))}{K_n^2(kR) (I_{n+1}(kR) + I_{n-1}(kR))} [(K_{n+1}(kr_D) + K_{n-1}(kr_D))^2 +$$

$$\left. + (K_{n+1}(kr_D) - K_{n-1}(kr_D))^2 + 4K_n^2(kr_D)] \right\} k dk \quad (17)$$

На рисунке 3 представлены результаты расчетов скорости переноса энергии по формуле (17) с различным количеством членов в сумме. Функция распределения по частотам переходов молекуле люминофора $G_D(\omega)$ выбиралась лоренцевой с параметрами $\omega_D = 5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ и $\gamma_D = 0.5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, отвечающими за положение максимума и полуширину линии. Величины,

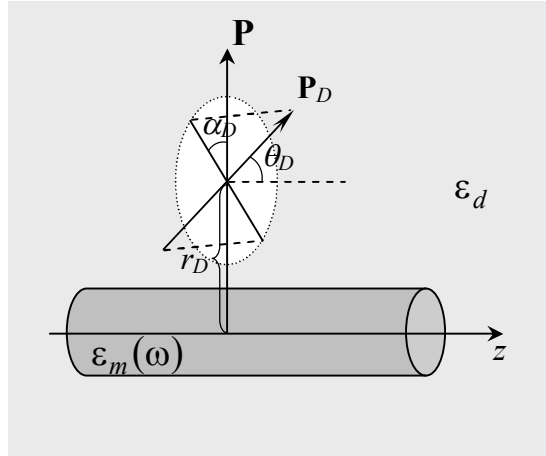


Рис. 2. Геометрия задачи

характеризующие металл и окружающую среду, принимались равными $\varepsilon_{\infty}^{(1)} = 9.8$, $\hbar\omega_{pl} = 9.1$ эВ, $\varepsilon_d = 1.5$. Из рисунка видно, что увеличение числа членов в сумме формулы (17) приводит к заметному возрастанию скорости переноса вплоть до $n = 10$, дальнейшее увеличение числа слагаемых в сумме несущественно влияет на результат. Зависимость скорости переноса энергии от радиуса цилиндра изображена на рисунке 4. Снижение скорости с ростом радиуса объясняется падением напряженности поля плазмонов с уменьшением кривизны поверхности.

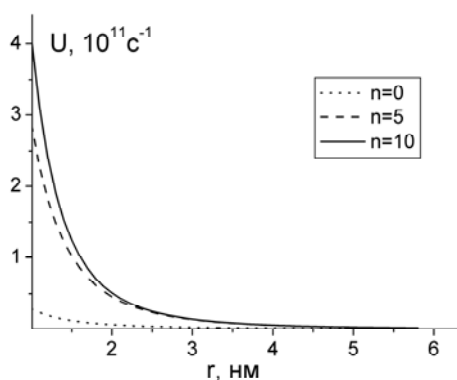


Рис. 3. Зависимость скорости переноса энергии от расстояния между молекулой и поверхностью цилиндра. Радиус цилиндра $R = 5$ нм

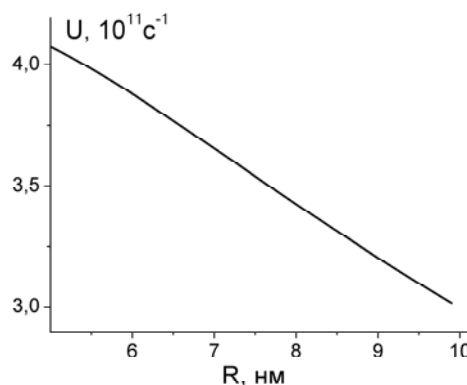


Рис. 4. Зависимость скорости переноса энергии от радиуса цилиндра при постоянном расстоянии между молекулой и поверхностью цилиндра $r = 1$ нм

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что при близком (несколько нанометров) расположении молекулы люминофора от поверхности металлической нанопроволоки скорость передачи энергии электронного возбуждения от молекулы к проволоке составляет около 10^{11} с⁻¹. Это соответствует времени жизни возбужденного состояния люминофора 0.01 нс, что примерно на два порядка меньше времени жизни изолированной молекулы.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России (Госзадание Министерства, проект № 1.3.11).

Список источников литературы

1. **Achermann, M.** *Exciton-Plasmon Interactions in Metall-Semiconductor Nanostructures* / M. Achermann // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. - V.1. - P. 2837-2843.
2. **Kucherenko, M.G.** *Possibilities of Improving the Characteristics of the Scanning Near-Field Optical Microscope due to the Plasmon Resonance Increase of the*

Nonradiative Energy Transfer Rate / M.G. Kucherenko, D.A.Kislov, T.M.Chmereva // *Nanotechnologies in Russia*. – 2012. - V. 7. - Nos. 3–4. - P. 196–204.

3. **Lakowich, J.R.** *Radiative decay engineering 3. Surface Plasmon-coupled directional emission* / J.R. Lakowich // *Analytical Biochemistry*. – 2004. - V. 324. - P. 153-169.

4. **Gryczynski, I.** *Surface-Plasmon-Coupled Emission of Quantum Dots* / I. Gryczynski, J. Malicka, W Jiang, H. Fischer, W. C. W. Chan, Z. Gryczynski, W. Grudzinski, and J. R. Lakowicz // *J.Phys.Chem. B*. - 2005. -V. 109. - P. 1088-1093.

5. **Akimov, A. V.** *Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots* / A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park, M. D. Lukin // *Nature Letters*. - 2007. -V. 450. - P. 402-406.

6. **Fedutik, Y.** *Exciton-Plasmon-Photon Conversion in Plasmonic Nanostructures* / Y. Fedutik, V.V. Temnov, O. Schops, and U. Woggon // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. - V. 99. - P. 136802.

7. **Sugakov, V. I.** *Localized exciton states with giant oscillator strength in quantum well in vicinity of metallic nanoparticle* / V. I. Sugakov and G. V. Vertsimakha // *Phys. Rev. B*. – 2010. –V. 81. - P. 235308.

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

9. **Chmereva, T.M.** *Influence of Conducting Nanocylinder on Resonance Energy Transfer in Donor–Acceptor Pair of Molecules* / Chmereva T.M., Kucherenko M.G. // *Optics and Spectroscopy*. – 2011. - V. 110. - No. 5. - P. 767–774.