

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ НА ПРОЦЕССЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ

Кучеренко М.Г., Русинов А.П.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В работах многих авторов показано, что добавление проводящих наночастиц в молекулярные системы различного рода влияет на вероятности процессов поглощения, испускания и безызлучательного переноса энергии с участием фотоактивных молекул [1-5]. В то же время существует потребность в разработке наглядной теоретической модели, позволяющей произвести описание механизмов этого влияния на микроуровне и сопоставить теоретические результаты и эксперимент. В данной работе рассмотрено действие металлической наночастицы на процессы спонтанного испускания квантов электромагнитного поля возбужденной молекулой и ее безызлучательной дезактивации.

Вероятность (скорость) спонтанной дезактивации возбужденного состояния молекулы определяется вектором $\mathbf{p} = \langle i | \hat{\mathbf{p}} | f \rangle$ электронного дипольного момента перехода между начальным i и конечным f состояниями в молекуле

$$w_{sp}(\omega) = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} |\mathbf{p}|^2. \quad (1)$$

Внесение металлической наночастицы в рассматриваемую систему изменяет локальное электромагнитное поле вблизи молекулы, что можно учесть введением общего дипольного момента системы «наночастица-молекула»

$$\mathbf{p}' = [\tilde{\mathbf{I}} + \tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\tilde{\alpha}(\omega)]\mathbf{p}, \quad (2)$$

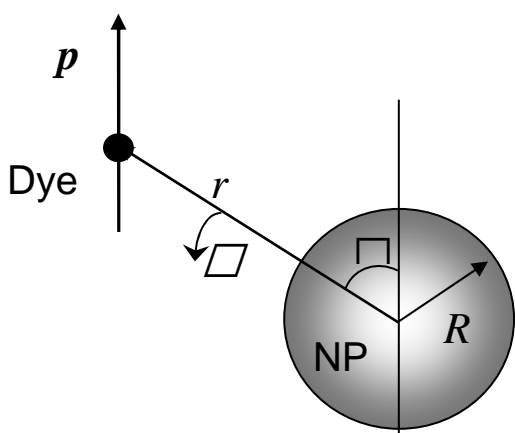


Рисунок 1. Геометрия системы «наночастица-молекула» в сферических координатах

где $\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ – квазистатическая диадическая функция Грина точечного дипольного источника, $\tilde{\alpha}(\omega)$ – тензор поляризуемости наночастицы. Тогда в (1) необходимо провести замену $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'$.

Для описания геометрии рассматриваемой системы введем сферические координаты с осью, параллельной направлению вектора дипольного момента \mathbf{p} , и полюсом в центре сферической наночастицы. Тогда, в общем случае, положение молекулы будет определяться модулем радиус-вектора r , полярным θ и азимутальным φ углами.

Общий вид диадической функции Грина в данных координатах

$$\vec{\mathbf{G}}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r^3} \begin{pmatrix} 3 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi - 1 & \frac{3}{2} \sin^2 \theta \sin 2\varphi & \frac{3}{2} \sin 2\theta \cos \varphi \\ \frac{3}{2} \sin^2 \theta \sin 2\varphi & 3 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi - 1 & \frac{3}{2} \sin 2\theta \sin \varphi \\ \frac{3}{2} \sin 2\theta \cos \varphi & \frac{3}{2} \sin 2\theta \sin \varphi & 3 \cos^2 \theta - 1 \end{pmatrix},$$

и выражение для вероятности спонтанного перехода в единицу времени принимает вид

$$w_{sp}(\omega, r, \theta) = \frac{4 \omega^3 p^2}{3 \hbar c^3} \left(1 + \frac{(1 + 3 \cos 2\theta) \operatorname{Re} \alpha(\omega)}{r^3} + \frac{(5 + 3 \cos 2\theta) |\alpha(\omega)|^2}{2r^6} \right), \quad (2)$$

где зависимость от азимутального угла φ отсутствует.

Далее определим спектральную плотность числа фотонов испущенных молекулой на частоте ω как произведение вероятности спонтанного перехода и его форм-фактора $g(\omega)$ [6]

$$\frac{d}{d\omega} N_{sp}(r, \theta, \omega) = \frac{1}{2\pi} w_{sp}(\omega, r, \theta) g(\omega).$$

Обычно данный форм-фактор выбирают в лоренцевом виде

$$g(\omega) = \frac{\gamma}{(\omega - \omega_f)^2 + \gamma^2},$$

где γ есть ширина линии.

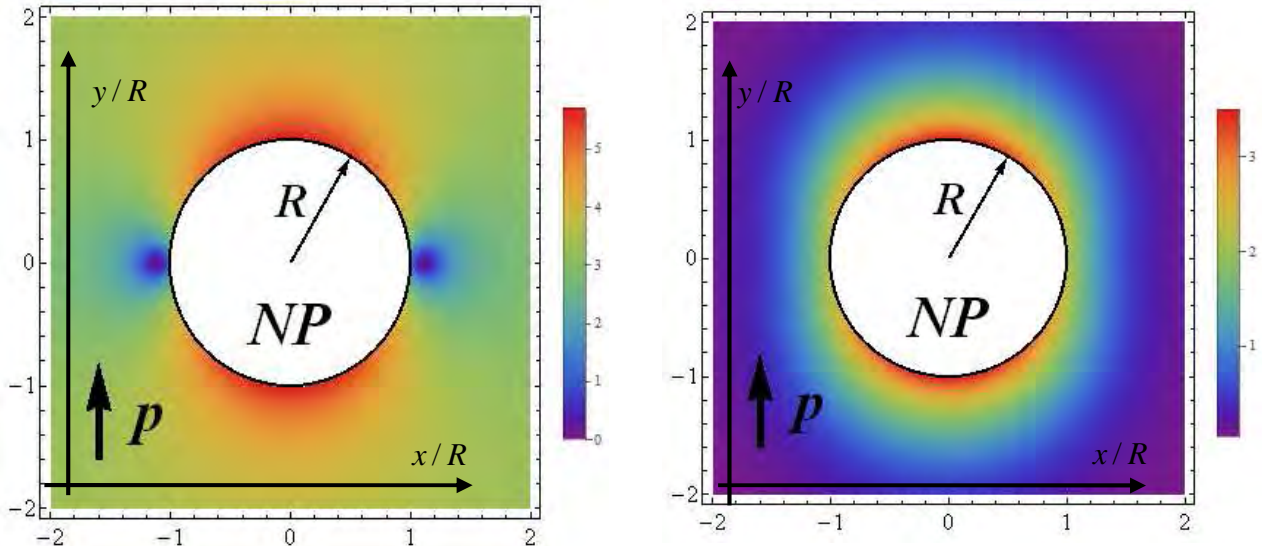


Рис. 2. Пространственная зависимость логарифма вероятности спонтанного перехода на резонансной частоте перехода ω_f (слева) и на частоте плазмонного резонанса наночастицы ω_p (справа)

Расчеты вероятности спонтанного перехода в молекуле для различных

геометрий системы «наночастица-молекула» (рисунок 2) показывают, что вблизи наночастицы вероятность перехода немонотонна: она максимальна, когда наночастица расположена на продолжении вектора дипольного момента и минимальна когда радиус-вектор \mathbf{r} нормален вектору \mathbf{p} .

Отметим, что влияние металлической наночастицы, в данной системе, не ограничивается усилением спонтанных переходов в молекуле. Необходимо, также, учитывать безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения молекулы на плазмонные моды наночастицы (с их последующим затуханием). Этот процесс пропорционален мнимой части поляризуемости наночастицы. Так, для скорости безызлучательного переноса энергии от молекулы к наночастице можно записать [7]

$$\gamma_{rl}(\omega, r, \theta) = \frac{1}{2\hbar} \text{Im} \alpha(\omega) \frac{p^2}{\epsilon_m^2 r^6} (1 + 3 \cos^2 \theta), \quad (3)$$

где ϵ_m – диэлектрическая проницаемость среды на частоте перехода $i \rightarrow f$, а $\text{Im} \alpha(\omega) > 0$.

На рисунке 3 показана зависимость скорости переноса энергии от пространственного расположения молекулы относительно наночастицы. Так, вероятность переноса с увеличением r при любых θ монотонно спадает до 0, а для случая спонтанного испускания $w_{sp}(\omega, r \rightarrow \infty, \theta) \rightarrow w_{0sp}(\omega)$.

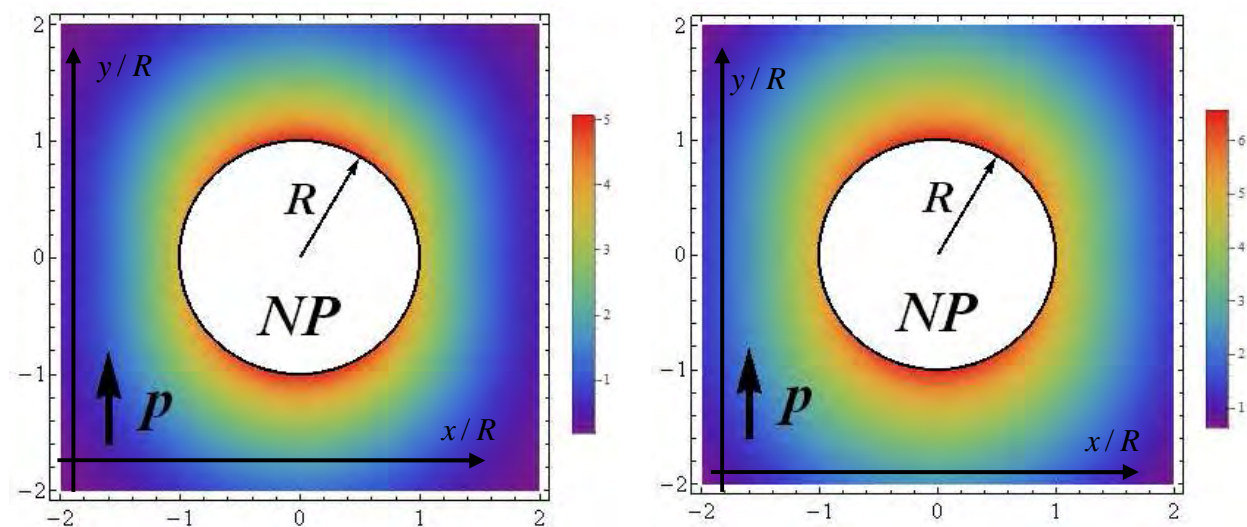


Рисунок 3. Пространственная зависимость логарифма вероятности $\gamma_{rl}(\omega, r, \theta)$ переноса энергии электронного возбуждения молекулы на наночастицу на резонансной частоте перехода ω_f (слева) и на частоте плазмонного резонанса наночастицы ω_p (справа)

Спонтанное испускание и безызлучательный перенос энергии на наночастицу являются конкурирующими процессами распада возбужденного состояния молекулы, и для их совместного учета необходимо определить долю молекул, распавшихся радиационным способом (квантовый выход люминесценции)

$$\eta(\omega, r, \theta) = \frac{w_{sp}(\omega, r, \theta)}{w_{sp}(\omega, r, \theta) + \gamma(\omega, r, \theta) + K}, \quad (4)$$

где K – скорость безызлучательного распада молекул красителя без наночастицы. Тогда результирующая (выходная) спектральная плотность числа фотонов испущенных молекулой на частоте ω с учетом (4) запишется как

$$\left(\frac{d}{d\omega} N_{sp}(r, \theta, \omega) \right)_{out} = \frac{d}{d\omega} N_{sp}(r, \theta, \omega) \eta(\omega, r, \theta).$$

На рисунке 4, показана данная зависимость в различных точках пространства относительно наночастицы. Откуда видно (рис.4, левый), что на резонансной частоте перехода ω_{if} вблизи наночастицы результирующая вероятность снижается на порядок по сравнению с рисунком 2, а на частоте плазмонного резонанса наночастицы данная величина немонотонна (рис. 4, правый), однако, с учетом амплитуды эффекта правильнее говорить о практически полной взаимной компенсации спонтанных и безызлучательных процессов.

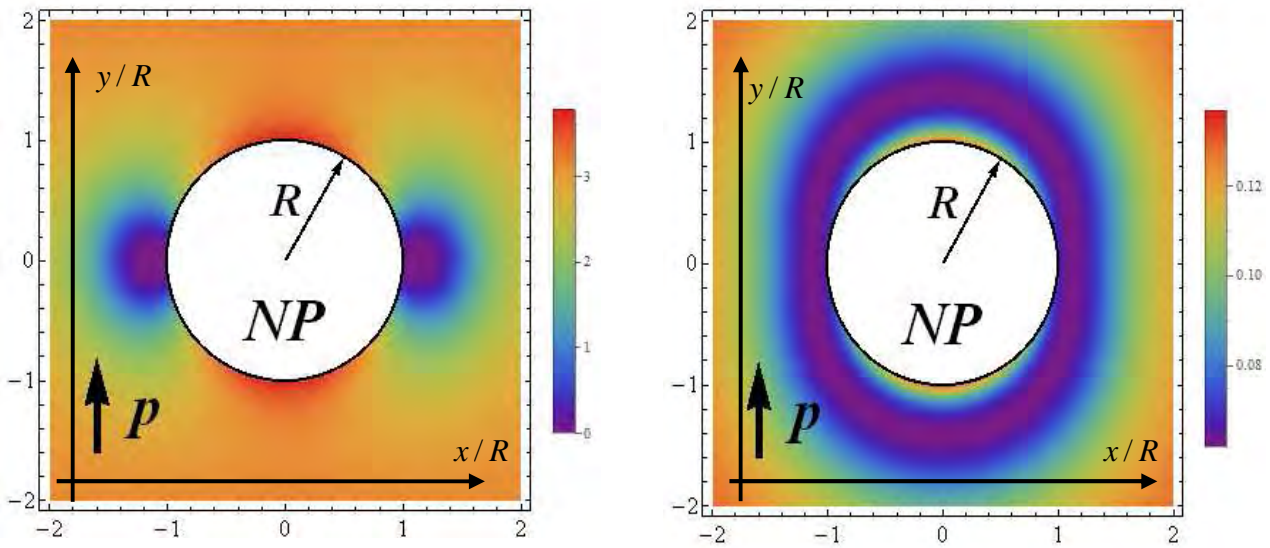


Рисунок 4. Пространственная зависимость логарифма результирующей вероятности излучательного спонтанного перехода на резонансной частоте ω_{if} (слева) и на частоте плазмонного резонанса наночастицы ω_p (справа)

Таким образом, эффект конкуренции спонтанных и безызлучательных процессов в макроскопических системах зависит от взаимного пространственного распределения молекул и наночастиц. В простейшем случае изотропного углового распределения ориентаций дипольного момента молекул можно провести усреднение вероятностей переходов по всевозможным угловым конфигурациям. Далее, считая радиальное распределение молекул фотохрома и наночастиц в образце однородным, можно ввести параметр $R_{Max} \sim 1/\sqrt[3]{n_{NP}}$, пропорциональный среднему расстоянию между наночастицами

и считать, что расстояние между молекулой фотохрома и наночастицей $r \leq R_{Max}$. Усредняя выражения (2) и (3) в пределах от R (радиуса наночастицы) до R_{Max} можно записать

$$W_{sp}(\omega) = \frac{4 \omega^3 p^2}{3 \hbar c^3} \left(1 + \frac{3 \operatorname{Re} \alpha(\omega) \ln(R_{Max}/R)}{R_{Max}^3 - R^3} + \frac{5 |\alpha(\omega)|^2}{2 R_{Max}^3 R^3} \right), \quad (4)$$

$$\Gamma(\omega) = \frac{5}{4 \hbar} \operatorname{Im} \alpha(\omega) \frac{p^2}{\epsilon_m^2 R_{Max}^3 R^3}.$$

Тогда доля молекул η распавшихся по излучательному каналу (квантовый выход люминесценции) запишется как

$$\eta = \frac{W_{sp}(\omega_{if})}{W_{sp}(\omega_{if}) + \Gamma(\omega_{if}) + K}.$$

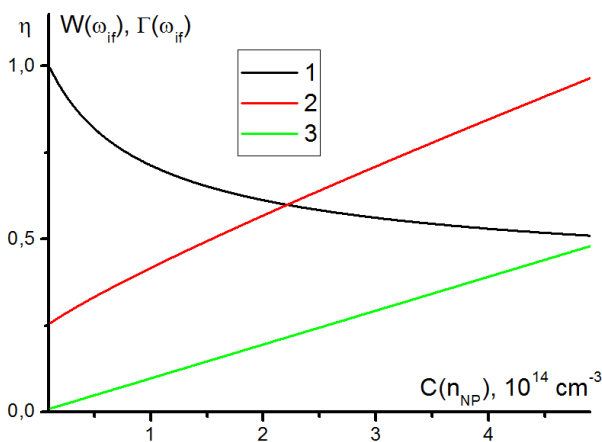


Рисунок 5. Зависимость доли молекул распавшихся по радиационному каналу (1) и нормированных вероятностей спонтанного перехода (2) и безызлучательного переноса (3) в молекуле от концентрации наночастиц

Данный параметр можно легко связать с экспериментально измеряемыми величинами, например, интенсивностью в максимуме спектра флуоресценции или со светосуммой полосы флуоресценции фотохрома. Согласно теоретическим расчетам (рисунок 5) с увеличением концентрации наночастиц вероятность безызлучательной дезактивации и вероятности спонтанных переходов растут, а квантовый выход люминесценции η – уменьшается.

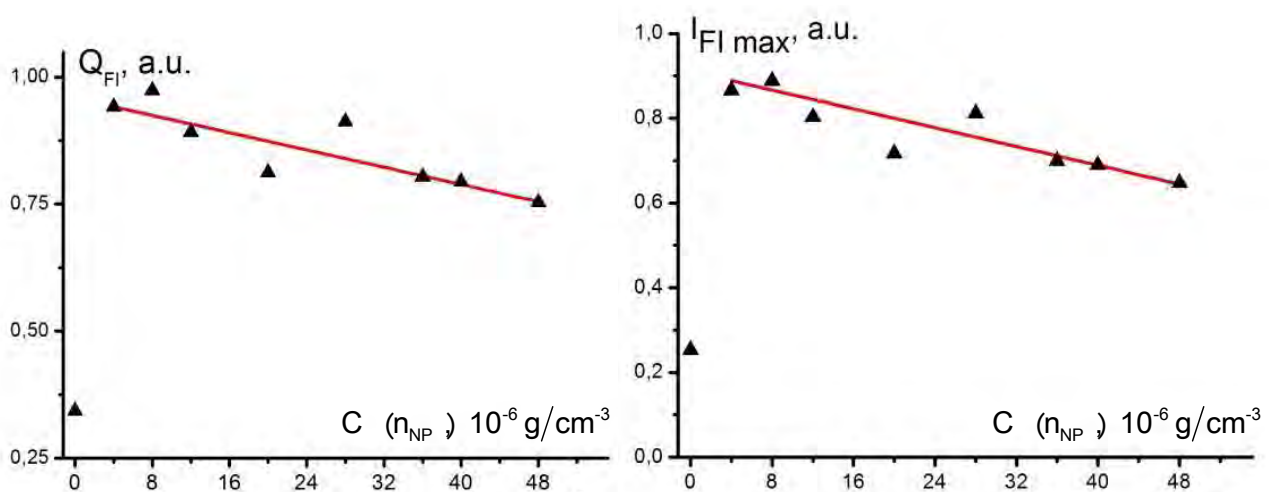


Рисунок 6 – Зависимость светосуммы флуоресценции (слева) и максимума спектра флуоресценции фотохрома (справа) от концентрации наночастиц серебра

Сравнивая теоретическую зависимость $\eta(C(n_{NP}))$ с экспериментальными результатами (рисунок б) можно отметить их качественное согласие в области больших концентраций наночастиц, и расхождение теории и эксперимента при малых концентрациях, что свидетельствует об ограниченности модели и связано с грубостью предположения об однородном распределении реагентов в образце. Поэтому более точное согласие теории и эксперимента можно получить, задавая радиальное распределение молекулы с максимумом вблизи наночастицы, что и планируется выполнить в дальнейшем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Оренбургской области (проект № 14-02-97000), а также Министерства образования и науки РФ (Госзадание № 233).

Список литературы

1. Sun G., Khurgin J.B., Soref R.A. Practical enhancement of photoluminescence by metal nanoparticles. // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94, – P. 101103-1–101103-3.
2. Т.И. Суворова, А.Н. Балбекова, В.Г. Ключев и др. Усиление люминесценции молекул красителей в присутствии серебряных наночастиц // *Оптический журнал.* – 2012 – № 1. – Т.79, С. 79-82.
3. K. Ray, M.H. Chowdhury, J. Zhang, Y. Fu, H. Szmazinski, K. Nowaczyk, and J.R. Lakowicz Plasmon-Controlled Fluorescence Towards High-Sensitivity Optical Sensing. // *Adv. Biochem Engin. Biotechnol.* – 2009. – V.116, – P. 29–72.
4. Кислов Д.А., Кучеренко М.Г. Безызлучательный триплет-синглетный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами красителей вблизи поверхности серебряной пленки. // *Оптика и спектроскопия.* – 2014. – № 5. – Т.117, – С. 809–816.
5. Зейниденов А.К., Ибраев Н.Х., Кучеренко М.Г. Влияние наночастиц серебра на электронные переходы в молекулах красителей и генерационные характеристики жидкостных лазеров на их основе. // *Вестник ОГУ.* – 2014. – № 9. Т.170, – С. 96-102.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. IV. Квантовая электродинамика. – М.: Наука. 1989. – 720 с.
7. Кучеренко М.Г. Динамическая поляризуемость наносфера в случае вырожденного электронного газа и ее роль в плазмонном механизме передачи энергии. // *Вестник ОГУ.* – 2012. – №1. – Т.137, – С. 141-149.