

PACS numbers: 32.50.+d, 73.20.Mf, 78.45.+h, 78.67.Bf

Особенности кооперативной эмиссии света группой диполей, расположенных вблизи металлической наночастицы

В. Пустовит

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17,
03164 Киев, Украина*

В работе рассматривается процесс радиационного и нерадиационного затухания колебаний слоя молекул-диполей, расположенных вблизи маленькой наночастицы золота. Предложено новое определение механизма эффекта Дике для кооперативного излучения ансамбля молекул вблизи наночастицы. Показано, что энергия, излученная системой N молекул, всего лишь в три раза больше чем энергия, излученная одной молекулой, находящейся возле наночастицы.

У роботі розглядається процес радіаційного й нерадіаційного згасання коливань шару молекул-диполів, розташованих поблизу маленької наночастиці золота. Запропоновано нове визначення механізму ефекту Діке для кооперативного випромінювання ансамблю молекул поблизу наночастиці. Показано, що енергія, випромінена системою N молекул, усього лише в три рази більша ніж енергія, випромінена однією молекулою, що перебуває біля наночастиці.

The process of radiating and non-radiating damping of the layer of molecules-dipoles located near a small gold nanoparticle is considered. A new mechanism of the Dicke effect for cooperative emission of molecular layer near nanoparticle is proposed. As shown, the total radiated energy for the system of N molecules is only three times higher than that of a single molecule located near nanoparticle.

Ключевые слова: наночастица, флуоресценция, кооперативное излучение, радиационное и нерадиационное затухание, эффект Дике.

(Получено 24 апреля 2009 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время вновь привлек внимание процесс излучения молекулярных диполей находящихся вблизи металлических наночастиц, видимо, из-за возможных биологических аспектов применения. Эмиссия фотона молекулой, находящейся вблизи наночастицы, включает в себя два конкурирующих процесса: резонансная бесфотонная передача энергии от молекулы к наночастице и затухание оптически неактивных возбуждений в металле (омические потери). Эти каналы характеризуются радиационным, Γ^r , и нерадиационными, Γ^{nr} , степенями затухания соответственно, а также квантовым выходом системы $Q = \Gamma^r / (\Gamma^r + \Gamma^{nr})$. Их баланс определяется расстоянием, на котором находится молекула от поверхности наночастицы. Эмиссия получается максимальной на определенном оптимальном расстоянии и гасится, когда диполь приближается к поверхности наночастицы. Оба процесса усиления и гашения хорошо наблюдаются в экспериментах по флуоресценции молекул, находящихся вблизи частиц золота или серебра [1–5]. Как оказалось, результаты экспериментов хорошо согласуются с теоретическими моделями [6], когда в системе взаимодействуют только одна молекула с наночастицей. Более интересной, однако, с экспериментальной точки зрения является модель с ансамблем молекул, расположенных вокруг наночастицы. В этом случае мы будем обязаны учесть эффект кооперативного взаимодействия между молекулами и наночастицей, а также между молекулами через наночастицу.

2. ТЕОРИЯ И ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Рассмотрим систему N излучателей, например, флуоресцирующих молекул с дипольным моментом $d_j = d_j e_j$, где d_i и e_i являются амплитудой и ориентацией молекулы соответственно. Положение излучателей определяют вектора r_i вокруг сферической поверхности наночастицы радиуса R . Предполагаем, что изначально слой молекул был возбужден внешним лазерным импульсом, и каждая молекула, перед тем как излучить фотон, релаксирует посредством внутренних переходов. Для описания взаимодействия молекул мы используем модель классических Лорентцовских осцилляторов с разными (случайными) начальными фазами, колеблющихся в электрическом поле, созданном всеми диполями в присутствии наночастицы. Частотно-зависимое электрическое поле $E(r, \omega)$ удовлетворяет уравнению Максвелла [7]

$$\frac{\varepsilon(r, \omega) \omega^2}{c^2} E(r, \omega) - \nabla \nabla E(r, \omega) = -\frac{4\pi\omega}{c^2} j(r, \omega), \quad (1)$$

где диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(r, \omega)$ определяется как для металла внутри частицы $r < R$, и как для диэлектрика снаружи, $r > R$. Функция $j(r, \omega) = -i \int_0^{\infty} e^{i\omega t} j(t) dt$ является преобразованием Лапласа от дипольного тока $j(t) = q \sum_j d_j(t) \delta(r - r_j)$. Решение уравнения (1) можно представить в виде

$$E(r, \omega) = -\frac{4\pi d_0 q \omega_0^2}{c^2} \sum_j G(r, r_j, \omega) e_j v_j, \quad (2)$$

где дипольное смещение $d_j(t)$ происходит под воздействием электрического поля согласно уравнению осциллятора

$$\ddot{d}_j + \omega_0^2 d_j = \frac{q}{m} E(r_j, t) e_j \quad (3)$$

с начальными условиями $d_j = d_0 e_j \sin \phi_j$, $\dot{d}_j = \omega_0 d_0 e_j \cos \phi_j$ и $E = 0$ при $t = 0$ (точка обозначает производную по времени), и где мы вводим нормализованные смещения $v_j(\omega) = d_j(\omega)/d_0 - i(\omega_j/\omega^2) \cos \phi_j - \omega^{-1} \sin \phi_j$ и $v_{0j} = -i(\omega_j^3/\omega^2) \cos \phi_j - (\omega_j^2/\omega) \sin \phi_j$. Параметры ω_0 , q , m определяют начальную частоту, заряд и массу осциллятора соответственно. Функция $G(r, r_j, \omega)$ является диадной функцией электрического поля в присутствии наночастицы и удовлетворяющей соотношению $\nabla \nabla \bar{G} - [\varepsilon(r, \omega) \omega^2 / c^2] \bar{G} = \bar{I}$. Для частоты фотона близкой к частоте колебаний диполей мы приходим к следующей системе связанных уравнений

$$\sum_k [(\omega_0 - \omega) \delta_{jk} + \Sigma_{jk}] v_k = -\frac{i}{2} e^{-i\phi_j}, \quad (4)$$

где комплексная матрица собственной энергии, Σ_{jk} , задана как

$$\Sigma_{jk}(\omega) = -\frac{2\pi q^2 \omega_0}{m c^2} e_j G(r_j, r_k, \omega) e_k. \quad (5)$$

Данная система определяет собственные состояния системы N излучателей, связанных между собой через поле излучения и электронные возбуждения в наночастице. Диагональные элементы матрицы, Σ_{jj} , определяют сдвиг энергии и степень затухания изолированного диполя в присутствии наночастицы. В частности их мнимая часть определяет полную степень затухания диполя, $\Gamma = \Gamma^r + \Gamma^{nr}$, где радиационный член, Γ^r , описывает эмиссию дипо-

лем фотона, усиленную поверхностным плазмоном наночастицы. В свою очередь нерадиационный член, Γ^{nr} , описывает диссипацию энергии за счет ее бесфотонной передачи в наночастицу в оптически неактивные возбуждения.

Рассмотрим наиболее экспериментально подходящий вариант, когда характеристические размеры системы намного меньше, чем длина волны падающего излучения, т.е. $|r_{jk}| \ll \lambda$. Необходимо заметить, что это именно тот случай когда происходит эффект кооперативной эмиссии ансамбля свободных диполей в отсутствие наночастицы (эффект Дике [8]). В этом случае для вычисления матричных элементов Σ_{jk} мы можем использовать приближение ближнего поля для функции Грина $G(r, r_i, \omega)$ в присутствии наночастицы, полученное из теории Ми [9]. Результат будет представлять собой сумму вкладов в функцию Грина свободного пространства и наночастицы, $\Sigma_{jk} = \Sigma_{jk}^0 + \Sigma_{jk}^{np}$, где

$$\begin{aligned} \Sigma_{jk}^0 &= \Sigma_{jk}^{d-d} - i\Gamma_0^r e_j e_k - i\delta_{jk} \Gamma_0^{nr}, \\ \Sigma_{jk}^{np} &= -\frac{3\Gamma_0^r}{2k^3} \sum_l \alpha_l T_{jk}^{(l)} + i\Gamma_0^r \left[\alpha_1 \left[K_{jk}^{(l)} + h.c. \right] - |\alpha_1|^2 T_{jk}^{(1)} \right], \end{aligned} \quad (6)$$

где Σ_{jk}^{d-d} — член диполь-дипольного взаимодействия; $\Gamma_0^r = \frac{kq^2 \omega_0}{3mc^2}$ — степень радиационного затухания свободного диполя в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_0 , Γ_0^{nr} нерадиационные потери диполя и α_l — мультипольная поляризуемость частицы. Матрицы $K_{jk}^{(l)}$ и $T_{jk}^{(l)}$ представлены как

$$T_{jk}^{(l)} = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l e_j \psi_{lm}(r_j) e_k \psi_{lm}^*(r_k), \quad K_{jk}^{(l)} = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l e_j \psi_{lm}(r_j) e_k \chi_{lm}^*(r_k), \quad (7)$$

где $\psi_{lm}(r) = \nabla \left[r^{-l-1} Y_{lm}(n) \right]$, $\chi_{lm}(r) = \nabla \left[r^l Y_{lm}(n) \right]$, и $Y_{lm}(n)$ — сферические гармоники (n — это единичный вектор, направленный вдоль вектора r). Полная матрица затухания системы получается, если взять мнимую часть от матрицы собственной энергии, $\Gamma_{jk} = -\text{Im} \Sigma_{jk}$ и затем разделить на радиационную и нерадиационные части $\Gamma_{jk} = \Gamma_{jk}^r + \Gamma_{jk}^{nr} + \delta_{jk} \Gamma_0^{nr}$ в виде

$$\Gamma_{jk}^r = \Gamma_0^r \left[(e_j e_k) - \alpha_1 \left(K_{jk}^{(1)} + h.c. \right) + |\alpha_1|^2 T_{jk}^{(1)} \right], \quad \Gamma_{jk}^{nr} = \frac{3\Gamma_0^r}{2k^3} \sum_l \alpha_l T_{jk}^{(l)}, \quad (8)$$

Далее найдем энергию излучения на единицу частотного интер-

вала, полученную за счет интегрирования спектральной интенсивности по телесному углу, $dW/d\omega = (c\varepsilon_0/4\pi^2) \int |E(r, \omega)|^2 r^2 d\Omega$, усреднив результат по случайным начальным фазам ϕ_i . Упуская детали аналитических вычислений, конечное выражение принимает вид

$$\frac{dW}{d\omega} = \frac{1}{4\pi} \text{Tr} \left[\frac{\varepsilon_0 \hbar \omega_0}{(\omega - \omega_0 - \bar{\Sigma})(\omega - \omega_0 - \bar{\Sigma}^+)} \bar{\Gamma}^{(r)} \right], \quad (9)$$

где взят след по индексам матриц Σ_{jk} и Γ_{jk} .

В случае отсутствия междипольного взаимодействия между молекулами, т.е. когда эти матрицы становятся чисто диагональными, интегрирование по частоте выражения (9) дает полную энергию излучения N изолированных диполей в присутствии наночастицы в виде $W = NW_0$. Это происходит, если предположить отсутствие взаимодействия между диполями. На самом деле ситуация гораздо сложнее и интереснее, особенно когда молекулы находятся вблизи наночастицы. В присутствии взаимодействия между диполями через наночастицу матрица Σ_{jk} перестает быть диагональной, ее ненулевые недиагональные элементы определяют взаимодействие в системе и вблизи наночастицы их значение становится большим. Образуются коллективные состояния системы, определяемые собственными векторами оператора $\bar{\Sigma}$.

Данные коллективные состояния можно разделить на радиационные состояния, которые можно будет наблюдать экспериментально на каком-то расстоянии от системы и нерадиационные состояния, которые не дают излучения от системы, а только потери, связанные с нерадиационным обменом энергией между молекулами и наночастицей. Интересен тот факт, что в соответствии с аналитическими вычислениями, данные радиационные состояния можно разделить на три суперрадиационных состояния, определяющие излучение фотона (каждый с радиационным затуханием $\gamma_\mu^r \approx N\Gamma^r/3$) и все оставшиеся $(N - 3)$ субрадиационные состояния, что не дают вклад в излучение, но определяют потери в системе. Математически данный эффект связан с тем, что на больших расстояниях от наночастицы мы можем пренебречь высокими мультиполями взаимодействия, оставив только $(L = 1)$, что существенно облегчит взятие следа в выражении (9) (детали вывода оставлены за рамками этой статьи). После проделанных упрощений и интегрирования по частоте мы приходим к окончательному выражению для полной излученной энергии системы

$$W = \frac{\sqrt{\varepsilon_0} \hbar \omega_0}{4} \sum_{\mu=1}^3 Q_\mu \approx 3W_0 \quad (10)$$

где Q_μ определяет квантовый выход системы одна молекула — нано-

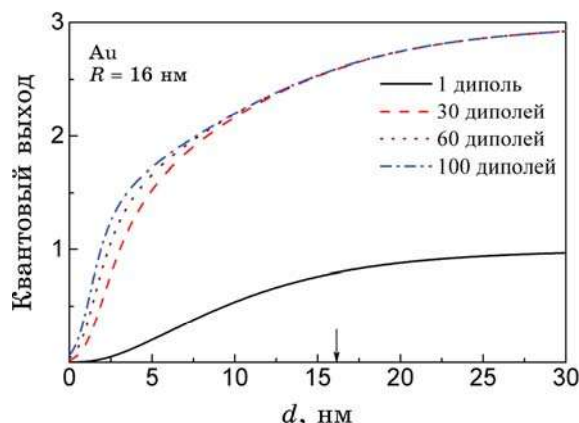


Рис. Квантовый выход флуоресценции ансамблей из 1, 30, 60 и 100 молекул расположенных вокруг наночастицы в зависимости от расстояния до этой наночастицы.

частица. Таким образом, полная энергия, излученная системой всего лишь в три раза больше, чем энергия, излученная одной молекулой вблизи наночастицы, независимо от числа молекул в системе.

На рисунке для сравнения показана зависимость квантового выхода для ансамблей из 1, 30, 60 и 100 молекул, случайно распределенных вокруг наночастицы золота радиуса $R = 16$ нм. Для средних расстояний $d \geq R/2$ (8 нм) все кривые зависимостей сводятся в одну кривую с амплитудой в три раза большей ($2Q$) чем для кривой с одной молекулой (Q). Это означает, что эмиссия в основном происходит за счет суперрадиационных мод. Даже на близких к наночастице расстояниях ($d \leq 5$ нм) эмиссия в основном остается кооперативной, хотя и присутствуют некоторые отклонения от $3Q$ поведения. Для малых расстояний собственные состояния матрицы Σ_{jk} больше не расщепляются на супер- и субрадиационные моды, поскольку кооперативная эмиссия разрушается нерадиационными процессами.

3. ВЫВОДЫ

В результате эффекта кооперативной эмиссии излучения ансамбля диполей, находящихся вблизи поверхности наночастицы, образуются три плазмонные суперрадиационные моды, чье радиационное затухание скелерируется как $N\Gamma_0^r$, тогда как полная излученная системой энергия увеличивается всего в три раза по сравнению с одномолекулярной системой. В этом состоит новый механизм эффекта Дике в присутствии металлической наночастицы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dulkeith, A. C. Morteani, T. Niedereichholz, T. A. Klar, J. Feldmann, S. A. Levi, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, M. Moller, and D. I. Gittins, *Phys. Rev. Lett.*, **89**: 203002 (2002).
2. Z. Gueroui and A. Libchaber, *Phys. Rev. Lett.*, **93**: 166108 (2004).
3. E. Dulkeith, M. Ringler, T. A. Klar, J. Feldmann, A. M. Javier, and W. J. Parak, *Nano Lett.*, **5**: 585 (2005).
4. P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.*, **96**: 113002 (2006).
5. S. Kuhn, U. Hakanson, L. Rogobete, and V. Sandoghdar, *Phys. Rev. Lett.*, **97**: 017402 (2006).
6. J. Gersten and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.*, **75**: 1139 (1981).
7. J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory* (New York: McCraw-Hill: 1941).
8. R. H. Dicke, *Phys. Rev.*, **93**: 99 (1954).
9. К. Борен, Д. Хафмен, *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (Москва: Мир: 1986).