

УДК 535.371

ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОЛЕКУЛ ЧЕРЕЗ УСИЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОСРЕДСТВОМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОСТРИЯ

С.Х. НЕРКАРАЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

e-mail: sonanerk@gmail.com

(Поступила в редакцию 25 ноября 2015 г.)

Теоретически исследуется явление усиления флуоресценции в результате резкого возрастания скорости затухания квантового дипольного излучателя (КДИ) в окрестности металлического конического острия. Процесс релаксации КДИ рассматривается как самостимулирующий переход из возбужденного состояния в основное в результате формирования обратной связи от металлического острия. Динамика релаксации системы проявляет ступенчатое поведение, чем существенно отличается от общепринятого экспоненциального затухания. Это явление можно наблюдать в небольшой области резонансной частоты, которая определяется углом конического острия. Усиление флуоресценции при сближении молекулы с металлическим острием на поверхности позволяет определить ее расположение.

1. Введение

Два важнейших достижения нанооптики заметно расширили возможности идентификации и определения места отдельных атомов или молекул на поверхности. Во-первых, установлено, что связь между квантовыми дипольными излучателями (КДИ), такими как молекулы или квантовые точки, и металлическими наночастицами (МНЧ) в оптической области спектра позволяет управлять энергией электромагнитного излучения [1,2]. Наиболее часто обсуждаемый эффект, возникающий в результате взаимодействия между КДИ и МНЧ, это – усиление или подавление флуоресценции, которые определяются соотношением излучательной и безызлучательной скоростей распада, и усиливаются вблизи МНЧ [3–7]. Во-вторых, эксперименты с одиночными молекулами, взаимодействующими с определенными металлическими наноструктурами [3,4,8], часто называемыми наноантеннами, служат мощным импульсом для дальнейшего развития этого направления [9,10].

Многие исследователи рассматривали изменение спонтанного излучения при различных конфигурациях КДИ–МНЧ, сосредоточив внимание на явлении

необычного возрастания скорости распада КДИ (излучательного и безызлучательного) в окрестности МНЧ [3–7,11,12], при этом всегда неявно предполагая, что динамика релаксации имеет экспоненциальный характер, по аналогии с моделью Вайскопфа–Вигнера для индивидуального двухуровневого атома. В работах [13,14] было показано, что в присутствии МНЧ вблизи КДИ, когда в результате резонансной связи с КДИ возбуждается локализованный поверхностный плазмон, резко меняется динамика релаксации: экспоненциальное поведение затухания превращается в ступенчатое. Основным физическим следствием этого быстрого процесса релаксации является то, что излучение выходит со значительным опозданием. Тем не менее существенное сокращение времени жизни возбужденного состояния КДИ в условиях эффективной накачки обеспечивает усиление флуоресценции [3,14]. Согласно проведенному в [14] анализу, сокращение времени жизни возбужденного состояния – результат самостимулирующего перехода КДИ из возбужденного состояния в основное, что имеет место, когда сдвиг фазы резонансного отклика МНЧ составляет $\pi/2$. Однако, наряду с МНЧ таким свойством могут обладать и другие структуры, в частности, металлические острия (МО). В работе [15] показано, что отклик на внешнее поле МО конической формы в области ближнего поля при определенных условиях сдвинут по фазе на $\pi/2$. Это очень важно, так как именно МО является наиболее эффективным зондом для изучения поверхности с нанометрическим разрешением.

Целью настоящей работы является исследование возможности идентификации молекулы и определения ее местоположения на поверхности, используя процесс усиления флуоресценции, обусловленный наличием МО.

2. Теория явления

Рассматриваемая система КДИ–МО схематически представлена на рис.1 и состоит из трехуровневого КДИ [3,4] и конической МО. Предполагается, что лазер внешней накачки переводит КДИ из основного состояния 0 в возбужденное состояние 2, откуда безызлучательно переходит в оптически активное состояние 1, и на частоте ω_{10} излучательного (дипольно разрешенного) перехода $1 \rightarrow 0$ возбуждает плазменные колебания. Это позволяет отделить динамику возбуждения состояния 1, которое не зависит от присутствия МО, от динамики релаксации состояния 1, что из-за реализации КДИ–МО связи является предметом настоящего исследования. Физически похожая ситуация может быть реализована в двухуровневом КДИ в результате одно- или двухфотонного (импульсного) возбуждения.

В рамках сделанных предположений волновую функцию КДИ в процессе перехода можно представить как когерентную суперпозицию основного и возбужденного состояний и записать в виде

$$\psi = a(t)\phi_1(\mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} + a_0(t)\phi_0(\mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_0t}, \quad (1)$$

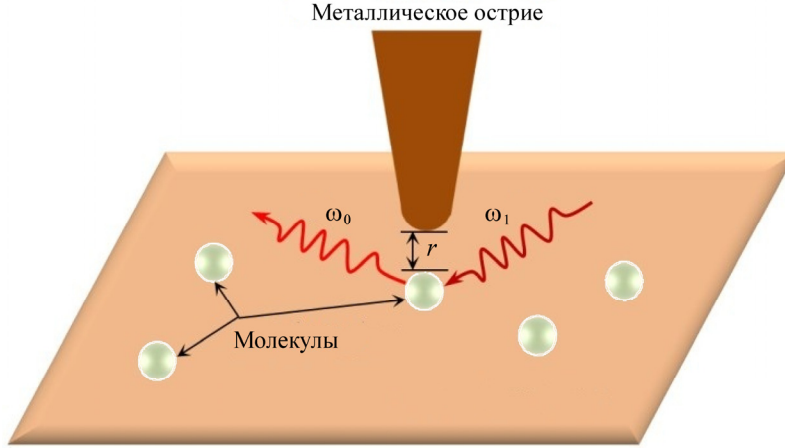


Рис.1. Схематическое представление КДИ-МО.

где ϕ_1 и ϕ_0 – волновые функции КДИ в состояниях 1 и 0, характеризующиеся энергиями E_1 и E_0 , соответственно, $a_0(t)$ и $a_1(t)$ – соответствующие амплитуды вероятностей, описывающие переход $1 \rightarrow 0$. Таким образом, дипольный момент перехода определяется соотношением

$$\mathbf{D} = a_1 a_0^* \mathbf{d}_{10} \exp(-i\omega_{10}t) + a_0 a_1^* \mathbf{d}_{10}^* \exp(i\omega_{10}t). \quad (2)$$

Звездочкой обозначается комплексное сопряжение d_{10} и $\hbar\omega_{10} = E_1 - E_0$ определяют дипольный момент и энергию перехода $1 \rightarrow 0$, соответственно.

В рассматриваемых условиях поле диполя КДИ создает перераспределение зарядов на МО, поле которых на КДИ формирует обратную связь. Пусть КДИ расположен в окрестности конического МО, которое описывается полууглом раствора ϑ_0 , а также зависящей от частоты проницаемостью ϵ_1 и окружен диэлектрической средой с проницаемостью $\epsilon_2 = 1$ (рис.1). Мы полагаем, что КДИ находится на оси z и его дипольный момент перехода также направлен вдоль оси z . Индуцированное дипольным моментом КДИ перераспределение зарядов создает поле, действующее обратно на КДИ, которое также направлено вдоль оси z и имеет вид

$$\mathbf{E} = \frac{A \mathbf{d}_{10} a_1 a_0^*}{4\pi\epsilon_0 r^3} \exp(-i\omega_{10}t) + \text{с. с.} \quad (3)$$

Здесь $r \ll \lambda$, r – расстояние КДИ от МО, λ – длина волны излучения на частоте ω_{10} , A – константа обратной связи, значение которой играет принципиальную роль в процессе релаксации КДИ. Самоиндуцированный переход в основное состояние происходит в условиях, когда A – положительная мнимая величина ($A = iA_0$, $A_0 > 0$). Тогда для амплитуд вероятностей получится следующая система связанных уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{da_0}{dt} &= \eta a_1^* a_0, \\ \frac{da_1}{dt} &= -\eta a_0^* a_1,\end{aligned}\tag{4}$$

где

$$\eta = \frac{A_0 |\mathbf{d}_{10}|^2}{\hbar 4\pi\epsilon_0 r^3}.\tag{5}$$

Решение уравнений (4) можно представить в виде

$$a_0(t) = \frac{a_{00}}{\sqrt{a_{00}^2 + a_{10}^2 \exp(-2\eta t)}}, \quad a_1(t) = \frac{a_{10}}{\sqrt{a_{10}^2 + a_{00}^2 \exp(2\eta t)}}.\tag{6}$$

Здесь a_{00}^2 и a_{10}^2 определяют вероятности нахождения КДИ соответственно в основном и возбужденном состояниях. Отсюда видно, что переход в основное состояние реализуется по неэкспоненциальному закону и кривая зависимости больше напоминает степенную функцию [13], при этом скорость переноса определяется параметром η . Из [15] следует, что для золотого конуса с углом раствора $\vartheta = 18^\circ$ и радиуса кривизны вершины $a = 2$ нм поле отклика при длине волны 580 нм по фазе отличается на $-3\pi/2$ (или $\pi/2$) и на расстоянии 15 нм мы имеем $A_0 \approx 50$. Одно из самых важных предположений, лежащих в основе нашего теоретического описания, относится к сильному связыванию между КДИ и МО, что должно обеспечить значительно большие скорости релаксации η , чем γ для изолированного КДИ. Их соотношение может быть оценено с помощью уравнения (5) и формулы Вайскопфа–Вигнера следующим образом:

$$\beta = \frac{\eta}{\gamma} = 3 \times 10^{-3} \frac{\lambda^3}{r^3}.\tag{7}$$

В приведенных условиях $\beta \approx 173$, так что в течение перехода будет доминировать исследуемый здесь процесс.

Выявленный механизм быстрого перехода из возбужденного состояния в основное существенно меняет характер флуоресценции. Пользуясь обозначениями рис.2, можно написать систему дифференциальных уравнений для изменения населенностей p_i , $i = \{0, 1, 2\}$ каждого уровня в виде:

$$\begin{aligned}\frac{dp_0}{dt} &= W_{02}(p_2 - p_0) + \gamma_{10}p_1, & \frac{dp_1}{dt} &= \gamma_{21}p_2 - \gamma_{10}p_1, \\ \frac{dp_2}{dt} &= -W_{02}(p_2 - p_0) - \gamma_{21}p_2, & p_0 + p_1 + p_2 &= 1.\end{aligned}\tag{8}$$

Здесь W_{02} – скорость вынужденного перехода между состояниями 0 и 2, γ_{21} и γ_{10} – скорости релаксации из состояний 2 в 1 и из 1 в 0, соответственно. Тогда в стационарном режиме при $\gamma_{10} \ll \gamma_{21}$ получим

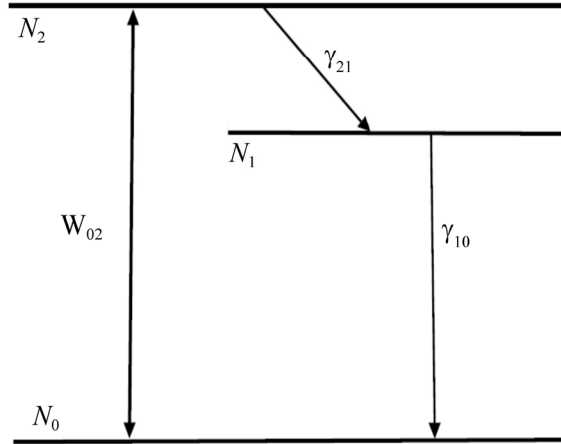


Рис.2. Схема трехуровневого КДИ.

$$p_2 = \frac{W_{02}}{W_{02} + \gamma_{10}}. \quad (9)$$

Скорость релаксации γ_{10} состоит из скоростей излучательного γ_r и безызлучательного γ_{nr} переходов, так что $\gamma_{10} = \gamma_r + \gamma_{nr}$. Нас интересует скорость R , с которой система излучает фотон. Эта скорость определяется соотношением

$$R = \frac{\gamma_r W_{02}}{W_{02} + \gamma_{10}}. \quad (10)$$

Согласно оценкам [14], $\gamma_r \approx 0.75\gamma_{10}$. Отсюда следует, что в условиях достаточно сильной накачки ($W_{02} \gg \gamma_{10}$) скорость флуоресценции возрастает с увеличением γ_{10} . Так как $\eta \sim \gamma_{10}$, можно заключить, что в окрестности МО скорость флуоресценции КДИ существенно возрастает. Из-за резонансности процесса усиление флуоресценции можно наблюдать лишь в случае КДИ с определенным спектром, что позволит идентифицировать их.

3. Заключение

Описанный процесс релаксации КДИ можно рассматривать как самостимулированный переход из возбужденного состояния в основное в результате формирования обратной связи от МО. На самом деле это поле представляет собой π -импульс, который обеспечивает переход КДИ в основное состояние. Динамика релаксации в системе проявляет ступенчатое поведение и, тем самым, значительно отличается от общепринятого экспоненциального распада. Эффект может наблюдаться в некоторой малой области резонансной частоты при заданном угле МО. Обнаружение КДИ происходит в результате увеличения флуоресценции при сближении МО к адсорбированному на поверхности КДИ. Таким

образом, из-за частотной избирательности процесса можно наблюдать увеличение флуоресценции КДИ с определенным спектром, что позволяет идентифицировать и определять их местонахождение.

ЛИТЕРАТУРА

1. **D.E. Chang, A.S. Sorensen, P.R. Hemmer, M.D. Lukin.** Phys. Rev. Lett., **97**, 053002 (2006).
2. **A.V. Akimov, A. Mukherjee, C.L. Yu, D.E. Chang, A.S. Zibrov, P.R. Hemmer, H. Park, M.D. Lukin.** Nature (London), **450**, 402 (2007).
3. **P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny.** Phys. Rev. Lett., **96**, 113002 (2006).
4. **S. Kuhn, U. Hakanson, L. Rogobete, V. Sandoghdar.** Phys. Rev. Lett., **97**, 017402 (2006).
5. **X.W. Chen, M. Agio, V. Sandoghdar.** Phys. Rev. Lett., **108**, 233001 (2012).
6. **G.P. Acuna, M. Bucher, I.H. Stein, C. Steinhauer, A. Kuzyk, P. Holzmeister, R. Schreiber, A. Moroz, F.D. Stefani, T. Liedl, F.C. Simmel, P. Tinnefeld.** ACS Nano, **6**, 3189 (2012).
7. **K.E. Dorfman, P.K. Jha, D.V. Voronine, P. Genevet, F. Capasso, M.O. Scully.** Phys. Rev. Lett., **111**, 043601 (2013).
8. **J.N. Farahani, D.W. Pohl, H.J. Eisler, B. Hecht.** Phys. Rev. Lett., **95**, 017402 (2005).
9. **P. Mülschlegel, H.J. Eisler, B. Hecht, D.W. Pohl.** Science, **308**, 1607 (2005).
10. **M. Agio.** Nanoscale, **4**, 692 (2012).
11. **C. Sauvan, J.P. Hugonin, I.S. Maksymov, P. Lalanne.** Phys. Rev. Lett., **110**, 237401. (2013).
12. **S. D'Agostino, F.D. Sala, L.C. Andreani.** Phys. Rev. B, **87**, 205413 (2013).
13. **Kh.V. Nerkararyan, S.I. Bozhevolnyi.** Opt. Lett., **36**, 1617 (2014).
14. **Kh.V. Nerkararyan, S.I. Bozhevolnyi.** The Royal Society of Chemistry, 2015 Faraday Discuss., **178**, 295 (2015).
15. **A. Pors, Kh.V. Nerkararyan, S.I. Bozhevolnyi.** Opt. Lett., **39**, 3308 (2014).

IDENTIFICATION OF MOLECULES THROUGH THE FLUORESCENCE ENHANCEMENT BY A METAL TIP

S.Kh. NERKARARYAN

The fluorescence enhancement phenomenon which is realized as a result of the dramatic increasing in decay rate of the quantum dipole emitter (QDE) in the vicinity of the metal conical tip is theoretically investigated. The QDE relaxation process is considered as the self-stimulated transition from the excited state into the ground state because due to the feedback field from the tip. The relaxation dynamics in the system exhibits step-like behavior thereby deviating significantly from the generally accepted exponential decay. The effect can be observed in a certain small region of the resonance frequency for a given apex angle of the conical tip. Increasing fluorescence at the convergence of the molecule with the tip on the surface allows detect it.