

«Наука и образование: фундамент. основы, технологии, инновации», посвящ. 60-летию ОГУ. 2015 г. Часть 4. – С. 167-173.

4. Кучеренко М. Г., Степанов В. Н., Кручинин Н. Ю. Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии в кластерах с плазмонными наночастицами // Оптика и спектроскопия. 2015. – Т. 118. -№ 1. – С. 107–114.

М.Г. Кучеренко, А.П. Русинов, Н.Х. Ибраев *, Е.В. Селиверстова *
*Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия. *Карагандинский
государственный университет им. Е.А.Букетова, Караганда, Казахстан*

Радиационные и безызлучательные процессы в молекулярных системах над квазидвумерной решеткой плазмонных наночастиц

В недавних экспериментах [1] был исследован плазмон-ускоренный ферстеровский резонансный перенос энергии (FRET) в слоистых структурах молекул органических красителей на поверхности островковых пленок серебра. Наблюдалось влияние плазмонной подсистемы на интенсивность флуоресценции красителей, зависящее от толщины изолирующей прослойки между пленками флуорофора и металла. В данной работе мы представляем результаты расчетов характеристик ближних полей, формирующихся в подобных наноструктурах и определяющих эффективность безызлучательных процессов в них, а также спектры результирующей флуоресценции многослойного композита для различной его геометрии. Расчеты выполнены на основе специальной модели, прототипом которой служила ранее разработанная теория [2-3]. В качестве модели островковой пленки металла рассмотрим бесконечную плоскую нанорешетку гексагональной симметрии из проводящих наночастиц. Фрагмент такой решетки в приближении двух первых координационных сфер представлен на рис. 1. Влияние частиц, находящихся в других координационных сферах не учитывается, потому что их вклад в поляризуемость рассматриваемой частицы (в центре фрагмента) будем считать пренебрежимо малым. Поскольку рассматриваемая бесконечная система симметрична, наведенная поляризуемость любой наночастицы одинакова для всех частиц решетки. Тогда учет шести ближайших соседей первой координационной сферы и двенадцати диполей второй координационной сферы в решетке дает для вектора дипольного момента выделенной в центре фрагмента наночастицы следующее выражение

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_2(\omega) = & \alpha_0 \left[\mathbf{E}_0 + \vec{\mathbf{G}}_1(a)\mathbf{P}_2(\omega) + \vec{\mathbf{G}}_2(a)\mathbf{P}_2(\omega) + \dots + \vec{\mathbf{G}}_6(a)\mathbf{P}_2(\omega) \right] + \\ & + \alpha_0 \left[\vec{\mathbf{G}}_7(2a)\mathbf{P}_2(\omega) + \vec{\mathbf{G}}_9(2a)\mathbf{P}_2(\omega) + \dots + \vec{\mathbf{G}}_{17}(2a)\mathbf{P}_2(\omega) \right] + \\ & + \alpha_0 \left[\vec{\mathbf{G}}_8(2h)\mathbf{P}_2(\omega) + \vec{\mathbf{G}}_{10}(2h)\mathbf{P}_2(\omega) + \dots + \vec{\mathbf{G}}_{18}(2h)\mathbf{P}_2(\omega) \right], \end{aligned} \quad (1)$$

где α_0 - поляризуемость отдельной наночастицы; $h = a\sqrt{3}/2$, a - расстояние между соседними частицами; $\vec{\mathbf{G}}_j(\mathbf{r})$ - тензор Грина ближнего поля дипольного источника, определяемый соотношением

$$\vec{\mathbf{G}}_j(\mathbf{r}) = r^{-3} (3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \mathbf{I}). \quad (2)$$

Тогда из (1) следует

$$\left[\mathbf{I} - \alpha_0 \left(\sum_{j=1}^6 \vec{\mathbf{G}}_j(a) + \sum_{j=3}^8 \vec{\mathbf{G}}_{2j+1}(2a) + \sum_{j=4}^9 \vec{\mathbf{G}}_{2j}(2h) \right) \right] \mathbf{P}_2(\omega) = \alpha_0 \mathbf{E}_0, \quad (3)$$

и для эффективного тензора поляризуемости сферического нанокompозита в этом приближении можем записать

$$\tilde{\alpha}_{eff}(\omega) = \left[\mathbf{I} - \alpha_0(\omega) \left(\sum_{j=1}^6 \vec{\mathbf{G}}_j(a) + \sum_{j=3}^8 \vec{\mathbf{G}}_{2j+1}(2a) + \sum_{j=4}^9 \vec{\mathbf{G}}_{2j}(2h) \right) \right]^{-1} \alpha_0(\omega). \quad (4)$$

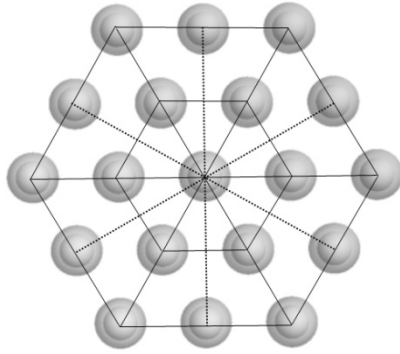


Рисунок 1. Первые две координационные сферы плоской решетки из сферических плазмонных наночастиц PNP

Потенциал квазистатического поля от дипольного источника с моментом \mathbf{p} в пространстве над такой решеткой определяется выражением

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{r^3} + \sum_j \tilde{\alpha}_{eff}(\omega) \frac{3(\mathbf{p}\mathbf{r}_j)\mathbf{r}_j - \mathbf{p}r_j^2}{r_j^5} \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^3}, \quad (5)$$

а напряженность поля в этой точке

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{p}\mathbf{r})\mathbf{r} - \mathbf{p}r^2}{r^5} + \sum_j \frac{[3(\mathbf{p}_{eff}^{(j)}(\omega)(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j))(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) - \mathbf{p}_{eff}^{(j)}(\omega)(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)^2]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^5}, \quad (6)$$

где

$$\mathbf{p}_{eff}^{(j)}(\omega) = \tilde{\alpha}_{eff}(\omega) \frac{3(\mathbf{p}\mathbf{r}_j)\mathbf{r}_j - \mathbf{p}r_j^2}{r_j^5}$$

наведенный дипольный момент в (j) -м элементе решетки.

Плазмонная инициация люминесценции осуществляется посредством увеличения скорости $w_{sp}(z_D | \omega)$ радиационного спонтанного перехода в наноструктуре

$$w_{sp}(z_D | \omega) = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} |\mathbf{p}_{eff}|^2 \quad (7)$$

за счет формирования эффективного дипольного момента перехода:

$$\mathbf{p}_{eff} = \mathbf{p} + \sum_j \mathbf{p}_{eff}^{(j)} = \mathbf{p} + \sum_j \tilde{\alpha}_{eff}(\omega) \frac{3(\mathbf{p}\mathbf{r}_j)\mathbf{r}_j - \mathbf{p}r_j^2}{r_j^5}, \quad (8)$$

и изменения квантового выхода свечения на частотах, близких к частоте радиационного перехода в молекуле донора.

Если наряду с донорными молекулярными центрами в системе присутствуют и молекулы-акцепторы (как в эксперименте [1]), то на основе (6) может быть определена и скорость межмолекулярного безызлучательного D-A-переноса энергии. Т.е. теперь в произвольной точке \mathbf{r}_A расположения молекулы-акцептора над решеткой можем записать

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_A) = \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_{DA})\mathbf{p}_D + \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A)\tilde{\alpha}(\omega)\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_D)\mathbf{p}_D.$$

Тогда энергия взаимодействия акцепторного диполя с моментом \mathbf{p}_A с полем (6) принимает вид

$$\mathbf{p}_A \mathbf{E}(\mathbf{r}_A) = \frac{3(\mathbf{p}_D \mathbf{r}_{DA})(\mathbf{p}_A \mathbf{r}_{DA}) - (\mathbf{p}_D \mathbf{p}_A)r_{DA}^2}{r_{DA}^5} + \sum_j \frac{[3(\mathbf{p}_{eff}^{(j)}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_j))\mathbf{p}_A(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_j) - \mathbf{p}_{eff}^{(j)}\mathbf{p}_A(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_j)^2]}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_j|^5}, \quad (9)$$

а скорость межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения при квантовом описании элементарного акта (теория Ферстера) будет определяться квадратом скалярного произведения (9): $U_{DA} \sim (\mathbf{p}_A \mathbf{E}(\mathbf{r}_A))^2$.

Картина распределения напряженности ближнего поля на различных околорезонансных частотах в пространстве вне решетки представлена на рисунках 2 и 3 в различных плоскостях. Так, на рис. посредством цветовой градации показана структура результирующего поля в плоскости X0Z на частоте 0.9, 1.02 и 1.15 от частоты ω_{res} плазмонного резонанса сферической частицы. В случае частоты 1.02 ω_{res} , наиболее близкой к частоте ω_{res} плазмонного резонанса, наблюдается максимальная локализация наведенного в решетке поля на ближайшей к инициирующему диполю плазмонной наночастице.

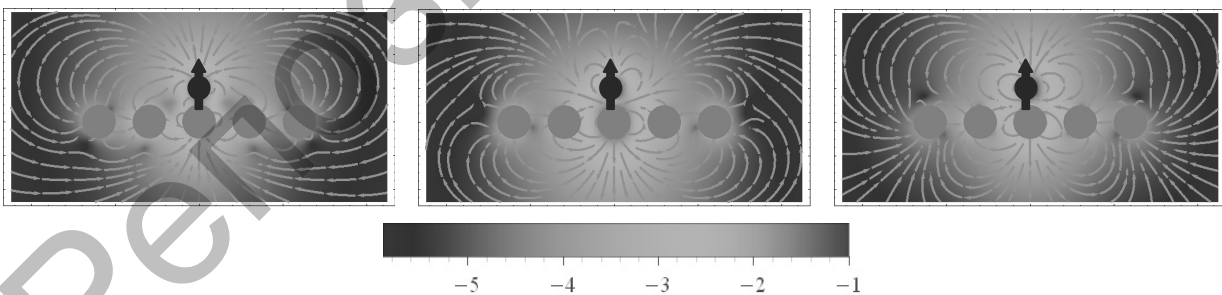


Рисунок 2. Распределение напряженности электрического поля в ближней зоне над решеткой нано-частиц в плоскости X0Z на различных частотах 0.9, 1.02 и 1.15 от частоты ω_{res} плазмонного резонанса в шаре

Расчеты показывают, что в случае ориентации молекулярного диполя в плоскости решетки XY структура силовых линий поля вблизи частоты плазмонного резонанса практически не изменяется, однако локализация поля около центральной наночастицы уже не столь явно выражена как при вертикальной ориентации диполя.

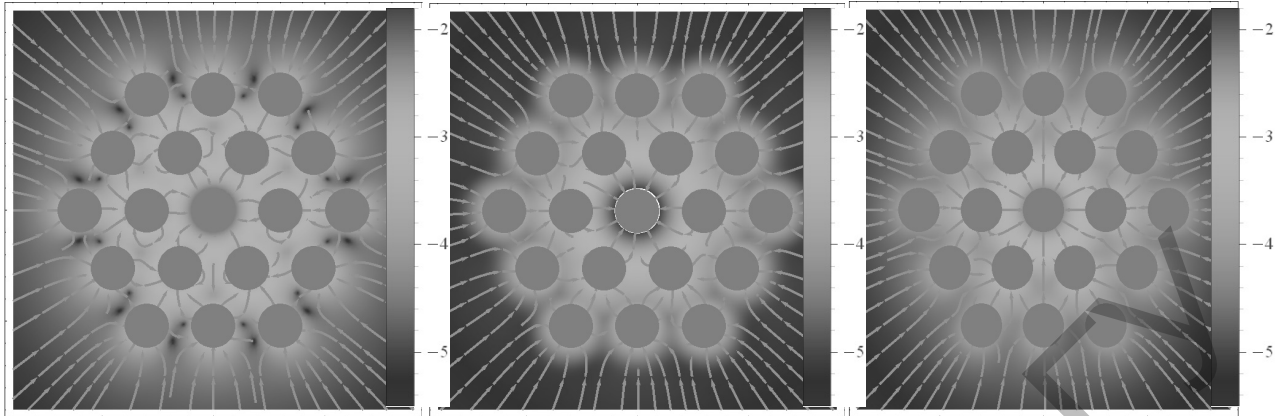


Рисунок 3. Распределение напряженности электрического поля в ближней зоне над решеткой наночастиц в плоскости XOY при $Z=0$ на различных частотах 0.9, 1.02 и 1.15 от частоты плазмонного резонанса ω_{res} в шаре

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от молекулы донора на плазмонные моды наночастицы с последующим затуханием этих мод характеризуется скоростью U такого процесса в виде

$$U(\omega | \mathbf{r}) = (2\hbar)^{-1} V \operatorname{Im} [\mathbf{E}^*(\omega) \tilde{\alpha}_{eff}(\omega) \mathbf{E}(\omega)] = (2\hbar)^{-1} V \operatorname{Im} [\mathbf{p}_D \tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \tilde{\alpha}_{eff}(\omega) \tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \mathbf{p}_D]. \quad (10)$$

В случае отдельной шаровой изотропной наночастицы PNP эта скорость пропорциональна мнимой части эффективной скалярной поляризуемости $\alpha_{eff}(\omega)$ – скалярному аналогу (4)

$$U(\omega, r, \theta) = \frac{1}{2\hbar} \frac{p^2}{\varepsilon_m^2 r^6} (1 + 3 \cos^2 \theta) \operatorname{Im} \alpha_{eff}(\omega), \quad (11)$$

где ε_m – диэлектрическая проницаемость среды на частоте перехода $i \rightarrow f$, а $\operatorname{Im} \alpha(\omega) > 0$. Как и прежде, радиус-вектор \mathbf{r} берет свое начало в центре наночастицы. Угол θ в (11) – угол между векторами \mathbf{r} и \mathbf{p} . Тогда при $\theta = 0$ $U(\omega, r, 0) = \hbar^{-1} \operatorname{Im} \alpha(\omega) 2p^2 (\varepsilon_m r^3)^{-2}$. Тогда скорость переноса на фрагмент решетки из близлежащих к дипольному источнику наночастиц слоя

$$U(\mathbf{z}_D, \omega) = \frac{p_D^2 \operatorname{Im} \alpha_{eff}(\omega)}{2\hbar \varepsilon_m^2} \sum_{j=1}^{19} \frac{(1 + 3 \cos^2 \theta_j)}{r_j^6}$$

Спектральная плотность N_ω числа фотонов, испущенных объединенной системой «DA-PNP» на частоте ω , определяется как произведение вероятности w_{sp} спонтанного перехода (7) на функцию формы линии, которую будем считать лоренцевой, с шириной, определяемой общей скоростью диссипации $U_{tot}(\omega | \mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A) = U_{DA}(\omega | \mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A) + U(\omega | \mathbf{r}_D)$ и скоростью плазмон-активированного радиационного распада $w_{sp}(\omega | \mathbf{r}_D)$ (7) ($\mathbf{r}_D(r_D, \theta)$, θ – угол между векторами \mathbf{p} и \mathbf{r}_D)

$$N_{\omega}(\omega | \mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{w_{sp}^2(\omega | \mathbf{r}_D) \Gamma(\omega | \mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A)}{(\omega - \omega_{if}^{(D)})^2 + \Gamma^2(\omega | \mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A)}. \tag{12}$$

Здесь, в (12), $\omega_{if}^{(D)}$ - резонансная частота лоренцева контура спектральной полосы люминесценции донора; $\Gamma(\omega | \mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A) = w_{sp}(\omega | \mathbf{r}_D) + U_{tot}(\omega | \mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A) + K$ - полная ширина линии возбужденного состояния донора; K - скорость одномолекулярной безызлучательной релаксации донора.

На рис. 4 представлена частотная зависимость относительной скорости спонтанных радиационных переходов $w_{sp}(z_D | \omega) / w_{sp0}(\omega) = |p_{eff}|^2 / |p_D|^2$ в молекуле донора над решеткой на различном расстоянии z_D от нее: 1 - $2.5R$, 2 - $3R$, где $R=10$ нм - радиус наночастиц. Ориентация диполя вдоль оси OZ . $\omega_{pp} = \omega_{res}$ - плазмонная частота для одного элемента решетки. При удалении молекулы от плоскости решетки амплитуда скорости перехода ожидаемо уменьшается, выходя на асимптоту $w_{sp}(z_D | \omega) / w_{sp0}(\omega) = 1$ при $z_D \gg R$. Следует отметить, что в спектре рис. 4 на пострезонансных частотах наблюдается уменьшение скорости спонтанных радиационных переходов.

На рис. 5 показаны дистанционные зависимости относительной скорости радиационных спонтанных переходов в молекуле донора, расположенной над плазмонной решеткой, для различных частот ω_D вблизи частоты плазмонного резонанса ω_{res} отдельного элемента решетки. Если для предрезонансных частот ω_D эти зависимости монотонно затухающие с ростом расстояния z_D от молекулы до решетки, то для пострезонансной частоты наблюдается рост величины $w_{sp}(z_D | \omega) / w_{sp0}(\omega) = |p_{eff}|^2 / |p_D|^2$ после практически полного прекращения свечения при $z_D = 15$ нм, с последующим выходом на единичную асимптоту при $z_D \gg R$.

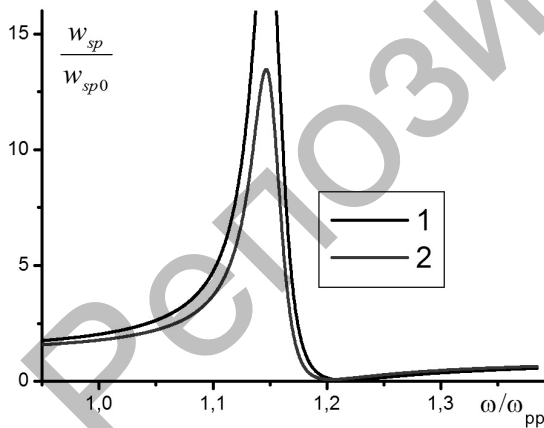


Рисунок 4. Частотные зависимости относительной скорости спонтанных радиационных переходов в молекуле донора на расстоянии z_D : 25 (1) и 30 (2) нм от плоскости решетки.

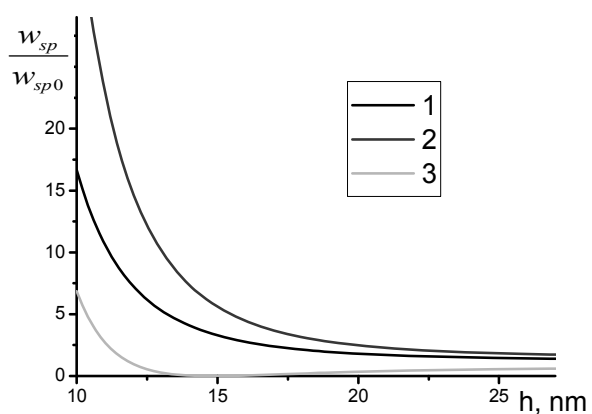


Рисунок 5. Дистанционные зависимости относительной скорости спонтанных радиационных переходов в молекуле донора от плоскости решетки на различных частотах ω_D : 1 - 6, 2 - 7 и 3 - $10 \cdot 10^{15}$ Гц.

На рисунках 6 и 7 показаны частотные и дистанционные зависимости скорости безызлучательного донор-акцепторного переноса энергии над плазмонной решеткой по отношению к скорости переноса в уединенной донор-акцепторной паре $\left| \mathbf{p}_A \mathbf{E}_{eff}(\mathbf{r}_A) \right|^2 / \left| \mathbf{p}_A \mathbf{E}_D(\mathbf{r}_A) \right|^2$

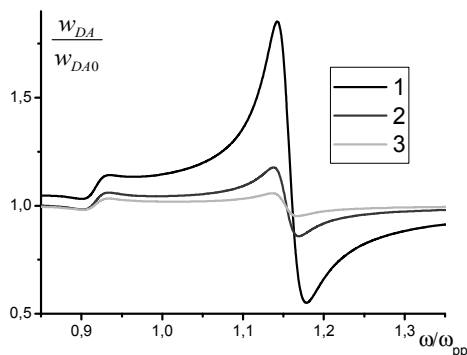


Рисунок 6. Частотные зависимости относительной скорости безызлучательного донор-акцепторного переноса энергии при различном удалении z_D от плоскости плазмонной решетки. 1 – $1.5R$, 2 – $2R$ и 3 – $2.5R$. $R=10$ нм – радиус наночастиц.

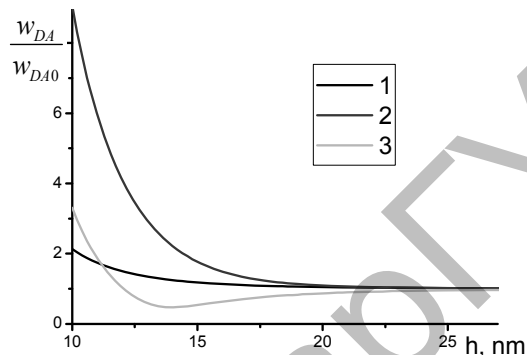


Рисунок 7. Дистанционные зависимости относительной скорости безызлучательного донор-акцепторного переноса энергии над плазмонной решеткой на различных частотах 1 – 7.5 , 2 – 8.3 и 3 – 8.5×10^{15} Гц.

Авторы (МГК и АПП) выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку научного проекта № 0743-2017-0001 (3.7758.2017/8.9). Часть работы выполнена в рамках научного проекта № BR05236691 при финансовой поддержке Министерства науки и образования Республики Казахстан.

Литературы

1. Ibrayev N., Seliverstova E., Zhumabay N., Temirbayeva D. Plasmon effect in the donor-acceptor pairs of dyes with various efficiency of FRET // Journal of Luminescence, V. 214 (2019). P. 116594.
2. Кучеренко М.Г., Русинов А.П. Влияние металлической наночастицы на процессы дезактивации электронно-возбужденного состояния молекулы // Матер. всеросс. научно-метод. конфер. ОГУ (с международным участием). Оренбург, 2015 г. С. 1091-1096.
3. Кучеренко М.Г., Русинов А. П., Налбандян В.М. Люминесценция молекул вблизи слоистых сферических нанокмпозитов с экситон-плазмонной связью // Матер. междунаод. научной конф. «Наука и образование: фундамент. основы, технологии, инновации», посвящ. 60-летию ОГУ. Часть 4. Оренбург, 2015 г.– С. 167-173.

М.Г. Кучеренко, Н.Ю. Кручинин

Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия, clibph@yandex.ru

Форма импульса замедленной флуоресценции, сопровождающей молекулярную реакцию в петлевом полимерном слое на поверхности поляризованной глобулы

Произведено обобщение ранее предложенной авторами математической модели кинетики кросс-аннигиляции электронных возбуждений молекул кислорода и триплетных (Т) возбуждений органических молекул, учитывающая неоднородный и неизотропный характер распределения звеньев полимерной цепи вблизи поверхности сферической наночастицы. Предполагалось, что локальная концентрация синглетных электронных