

УВЕЛИЧЕНИЕ СКОРОСТИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ВБЛИЗИ ПЛОСКОЙ ГРАНИЦЫ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Исследован безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами, размещенными вблизи плоской поверхности проводника. Предложена математическая модель, в которой наличие границы конденсированной фазы учитывается введением эффективного диполя-изображения и диэлектрической проницаемости среды на частоте электронного перехода в молекуле донора. Установлен вид дистанционной зависимости и характеристики анизотропии скорости переноса энергии в донор-акцепторной паре адсорбатов. В чисто квантовой модели на основе формализма вторичного квантования плазменных колебаний электронной плотности в металле показано, что эффективным механизмом энергопередачи в рассматриваемой системе может быть механизм с участием поверхностных плазмонов. Произведены сравнительные оценки эффективностей прямого диполь-дипольного и плазмонного каналов переноса энергии. Предсказан доминирующий вклад плазмонного механизма в общую скорость энергопередачи (превышающий на 1-2 порядка скорость переноса в системе без проводящих тел) при близком расположении молекул относительно поверхности металла и слабо выраженном затухании плазмонов.

Ключевые слова: безызлучательный перенос энергии, поверхностный плазмон, диполь-дипольное взаимодействие, донор, акцептор.

1. Введение

Изучение процессов трансформации энергии электронного возбуждения, протекающих в молекулярных комплексах на поверхности твердого тела, получило особую актуальность в последнее время в связи с развитием физики супрамолекулярных систем [1], молекулярной электроники [2-3] и наноплазмоники [4-6]. Вблизи поверхности раздела фаз межмолекулярная передача энергии может осуществляться иначе, нежели в случае изолированной донор-акцепторной пары, поскольку появляется дополнительный канал транспорта возбуждений (экситонов, плазмонов и др. квазичастиц твердофазной системы [7]). Другими словами, наличие дополнительной подсистемы в виде полуограниченной сплошной среды возмущает взаимодействие между исходными молекулами, участвующими в переносе энергии, и приводит к изменению его скорости. В работе [7] нами была рассмотрена экситонная передача энергии между адсорбатами на поверхности молекулярного кристалла. В [8] и [9] было проведено предварительное изучение эффективности плазмонного механизма. Данная статья посвящена детальному исследованию плазмонного механизма переноса энергии между молекулами, расположенными вблизи поверхности металла или полупроводника, на основе обобщений теории Ферстера [10-11], опирающихся на электродинамическую плазменную модель, а также квантовую трактовку генерации элементарных возбуждений в электронной подсистеме проводника [12].

Согласно Ферстеру [10], волновые функции начального Ψ_{in} и конечного Ψ_{fin} электронно-колебательных состояний молекулярной донор-акцепторной пары могут быть записаны в факторизованном виде:

$$\Psi_{in} = \phi_D^1 \phi_A^0 \Phi_D^1(E_D^1) \Phi_A^0(E_A^0), \quad (1)$$

$$\Psi_{fin} = \phi_D^0 \phi_A^1 \Phi_D^0(E_D^0) \Phi_A^1(E_A^1). \quad (2)$$

Индекс 1 означает возбужденное, а индекс 0 – невозбужденное состояние молекулы D или A (рис. 1). Через $\phi_D^{1(0)}$, $\phi_A^{0(1)}$ обозначены электронные волновые функции изолированных молекул D и A (нулевое приближение по межмолекулярному взаимодействию), а через $\Phi_D^{1(0)}(E_D^{1(0)})$, $\Phi_A^{0(1)}(E_A^{0(1)})$ – колебательные волновые функции этих молекул.

Скорость перехода между состояниями непрерывного спектра определяется «золотым правилом» Ферми:

$$dU = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle|^2 \delta(E_D^1 - E_D^0 - (E_A^1 - E_A^0)). \quad (3)$$

Матричный элемент $\langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle$ в теории Ферстера записывается через электронные дипольные моменты перехода в виде:

$$\langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle = \frac{\chi(\Omega)}{R^3} \langle \phi_D^1 | \mathbf{p}_D | \phi_D^0 \rangle \langle \phi_A^0 | \mathbf{p}_A | \phi_A^1 \rangle S_D(E_D^1, E_D^0) S_A(E_A^0, E_A^1), \quad (4)$$

где \mathbf{p}_D и \mathbf{p}_A – векторные операторы электронных дипольных моментов

$\chi(\Omega) = \sin \vartheta_D \sin \vartheta_A \cos(\phi_D - \phi_A) - 2 \cos \vartheta_D \cos \vartheta_A$ – ориентационный фактор для \mathbf{p}_D и \mathbf{p}_A , а $S_D(E_D^1, E_D^0)$ и $S_A(E_A^0, E_A^1)$ – интегралы перекрытия колебательных волновых функций донора и акцептора:

$$S_D(E_D^1, E_D^0) = \langle \Phi_D^1(E_D^1) | \Phi_D^0(E_D^0) \rangle, \quad S_A(E_A^0, E_A^1) = \langle \Phi_A^0(E_A^0) | \Phi_A^1(E_A^1) \rangle.$$

Дельта-функция в (3) может быть заменена интегралом

$$\delta(E_D^1 - E_D^0 - E_A^1 + E_A^0) = \int \delta(E_D^1 - E_D^0 - E) \delta(E_A^0 - E_A^1 + E) dE.$$

Вводя функции распределения $g^1(E_D^1)$, $g^0(E_A^0)$ по колебательным подуровням молекул донора и акцептора, можем определить полную вероятность (скорость) $U(r)$ донор – акцепторного переноса через тройной интеграл по энергиям E_D^1 , E_A^0 и E от (3)

$$U(r) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\chi^2(\Omega)}{r^6} \int \left[\langle p_D \rangle^2 \int g^1(E_D^1) S_D^2(E_D^1, E_D^1 - E) dE_D^1 \right] \times \left[\langle p_A \rangle^2 \int g^0(E_A^0) S_A^2(E_A^0, E_A^0 + E) dE_A^0 \right] dE. \quad (5)$$

Внутренние интегралы в (5) по энергиям E_D^1 и E_A^0 приводят к следующим частотным $\omega = E/\hbar$ зависимостям:

$$\hbar \int g_D^1(E_D^1) S_D^2(E_D^1, E_D^1 - E) dE_D^1 = G_D(\omega), \quad \hbar \int g_A^0(E_A^0) S_A^2(E_A^0, E_A^0 + E) dE_A^0 = G_A(\omega),$$

нормированным на 1:

$$\int G_D(\omega) d\omega = \int G_A(\omega) d\omega = 1.$$

Тогда вместо (5) для скорости переноса можем записать:

$$U(r) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\chi^2(\Omega)}{r^6} \int \langle p_D \rangle^2 \langle p_A \rangle^2 G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega. \quad (6)$$

В свою очередь, экспериментально регистрируемый спектральный контур $F_D(\omega)$ люминесценции донора может быть представлен через функцию $G_D(\omega)$ соотношением

$$F_D(\omega) = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\langle p_D \rangle|^2 \tau_D G_D(\omega),$$

а показатель поглощения акцептора –

$$\mu_A(\omega) = \frac{4\pi^2 \omega}{3\hbar c} |\langle p_A \rangle|^2 \tau_D n_A G_A(\omega).$$

В данных выражениях c, τ_D, n_A – скорость света в вакууме, время жизни возбужденного состояния донора и концентрация акцептора соответственно. Тогда для скорости переноса вместо (6) можем записать итоговую формулу в виде, не содержащем микроскопических параметров системы:

$$U(r) = \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega)}{r^6} \int F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}. \quad (7)$$

Выражение (7) представляет собой широко известный результат Ферстера [10], подтвержденный впоследствии М.Д. Галаниным уже на основе модели классического осциллятора.

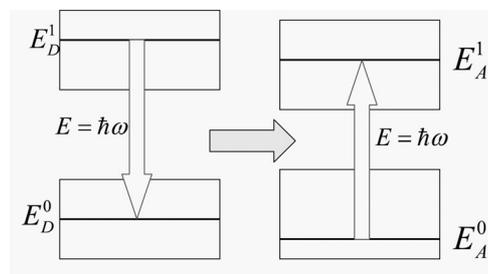


Рисунок 1. Относительное расположение энергетических уровней в донор-акцепторной паре молекул, включенных в акт переноса энергии

2. Электродинамическая модель влияния граничной поверхности проводника на межмолекулярный перенос энергии

Для того чтобы третье тело (проводник) (рис. 2) оказывало влияние на донор-акцепторный перенос энергии, необходимо, чтобы имело место изменение подынтегральных факторов в (5). Однако все они являются функциями внутримолекулярных переменных. Можно рассматривать про-

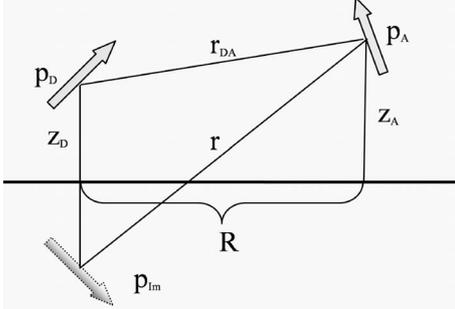


Рисунок 2. Пространственная конфигурация молекулярных диполей донора \mathbf{p}_D , акцептора \mathbf{p}_A и диполя-изображения \mathbf{p}_{Im} вблизи граничной поверхности проводника

межуточные квантовые состояния, вводя плазмонные возбуждения в металле [8-9, 12], которые будут анализироваться детально в следующем разделе. В то же время несомненный интерес представляет собой электродинамический анализ проблемы – без квантования колебаний электронной плотности в проводнике. При этом можно предположить, что влияние поля полуограниченной среды на процесс происходит либо за счет изменения переходных электронных дипольных моментов $\langle p_D \rangle$ и $\langle p_A \rangle$ в молекулах, либо за счет дополнительного, опосредованного через проводник, диполь-дипольного взаимодействия молекул.

Проведенный нами анализ показал, что в большинстве случаев более важным является второй механизм. При размещении донор-акцепторной пары вблизи плоской поверхности металла необходимо учитывать индуцированные молекулярными диполями плазменные колебания электронной плотности на поверхности проводника.

В квазиэлектростатическом приближении, справедливом в ближней зоне диполей, наведенные колебания зарядовой плотности могут быть учтены построением диполя-изображения в зеркально-симметричной точке объема проводника.

Матричный элемент $\langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle$ при наличии поверхности раздела, возмущающей поле донорного диполя, записывается в виде:

$$\langle \psi_{in} | V_{DA} + V_{DIA} | \psi_{fin} \rangle = S_D(E_D^1, E_D^0) S_A(E_A^0, E_A^1) \times \left[\frac{\chi(\Omega)}{r_{DA}^3} \langle \phi_D^1 | \mathbf{p}_D | \phi_D^0 \rangle \langle \phi_A^0 | \mathbf{p}_A | \phi_A^1 \rangle + \frac{1}{r^3} \langle \phi_D^1 | \mathbf{p}_D \left[(\mathbf{p}_{Im} \mathbf{p}_A) - 3 \frac{(\mathbf{p}_{Im} \mathbf{r})(\mathbf{p}_A \mathbf{r})}{r^2} \right] | \phi_D^0 \phi_A^1 \rangle \right]. \quad (8)$$

Здесь $r_{DA} = \sqrt{(z_D - z_A)^2 + R^2}$, $r = \sqrt{(z_D + z_A)^2 + R^2}$ – расстояния между точечными диполями, включая и диполь-изображение \mathbf{p}_{Im} (рис. 2).

Дипольные моменты \mathbf{p}_D , \mathbf{p}_{Im} донора и его изображения связаны друг с другом следующим соотношением:

$$\mathbf{p}_{Im} = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1 + \epsilon_2(\omega)} (\mathbf{n}_x p_{Dx} - \mathbf{n}_z p_{Dz}) = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1 + \epsilon_2(\omega)} (\mathbf{p}_D - 2\mathbf{n}_z p_{Dz}). \quad (9)$$

где $\mathbf{p}_D = \mathbf{n}_x p_{Dx} + \mathbf{n}_z p_{Dz}$, ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость среды над проводником, а диэлектрическая проницаемость $\epsilon_2(\omega)$ металла вычисляется на частоте ω электронного перехода в молекуле донора. Подставляя (9) в (8), получаем

$$\langle \psi_{in} | V_{DA} + V_{DImA} | \psi_{fin} \rangle = S_D(E_D^1, E_D^0) S_A(E_A^0, E_A^1) \times \left[\frac{\chi(\Omega_{DA})}{r_{DA}^3} \langle \phi_D^1 | \mathbf{p}_D | \phi_D^0 \rangle \langle \phi_A^0 | \mathbf{p}_A | \phi_A^1 \rangle + \frac{\chi(\Omega_{ImA})}{r^3} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1 + \epsilon_2(\omega)} \langle \phi_D^1 | \mathbf{p}_D - 2\mathbf{n}_z p_{Dz} | \phi_D^0 \rangle \langle \phi_A^0 | \mathbf{p}_A | \phi_A^1 \rangle \right].$$

Для элементарной скорости переноса тогда можно записать:

$$dU = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle \right|^2 \delta(\Delta E_D - \Delta E_A) = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{r_{DA}^6} \left| \langle \phi_D^1 | \mathbf{p}_D | \phi_D^0 \rangle \right|^2 \left| \langle \phi_A^0 | \mathbf{p}_A | \phi_A^1 \rangle \right|^2 + \right.$$

$$\frac{\chi^2(\Omega_{\text{Im}A})}{r^6} \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right)^2 \left| \langle \phi_D^1 | P_{\text{Im}} | \phi_D^0 \rangle \right|^2 \left| \langle \phi_A^0 | P_A | \phi_A^1 \rangle \right|^2 + \frac{\chi(\Omega_{DA})}{r_{DA}^3} \frac{\chi(\Omega_{\text{Im}A})}{r^3} \times$$

$$2 \text{Re} \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \langle \phi_D^1 | P_{\text{Im}} | \phi_D^0 \rangle \langle \phi_A^0 | P_A | \phi_A^1 \rangle \right] \left\{ S_D^2(E_D^1, E_D^0) S_A^2(E_A^0, E_A^1) \delta(\Delta E_D - \Delta E_A) \right\}$$

После интегрирования последнего выражения в соответствующих спектральных полосах эмиссии и поглощения молекул получаем следующее выражение для полной скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии вблизи поверхности проводника:

$$U(z_D, z_A, R, \Omega_{DA}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \chi^2(\Omega_{DA}) \frac{\left| \langle \phi_D^1 | P_D | \phi_D^0 \rangle \right|^2 \left| \langle \phi_A^0 | P_A | \phi_A^1 \rangle \right|^2}{\left[(z_D - z_A)^2 + R^2 \right]^3} J(\omega_{0D} - \omega_{0A}) +$$

$$+ \frac{2\pi}{\hbar^2} \chi^2(\Omega_{\text{Im}A}) \frac{\left| \langle \phi_A^0 | P_A | \phi_A^1 \rangle \right|^2 \left| \langle \phi_D^1 | P_D | \phi_D^0 \rangle \right|^2}{\left[(z_D + z_A)^2 + R^2 \right]^3} \times$$

$$\times \int \left[\left| \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right|^2 + 2 \text{Re} \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right] \frac{\chi(\Omega_{DA})}{\chi(\Omega_{\text{Im}A})} \left(\frac{(z_D + z_A)^2 + R^2}{(z_D - z_A)^2 + R^2} \right)^{3/2} \right] G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega.$$

Интеграл перекрытия молекулярных спектров $J(\omega_{0D} - \omega_{0A})$ может представлять собой либо лоренцев, либо гауссов спектральный контур

$$J(\omega_{0D} - \omega_{0A}) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_D + \gamma_A}{\left[(\omega_{0D} - \omega_{0A})^2 + (\gamma_D + \gamma_A)^2 \right]} \\ \frac{1}{\sqrt{\pi(\alpha_D^{-1} + \alpha_A^{-1})}} \exp \left[-\frac{(\omega_{0D} - \omega_{0A})^2}{(\alpha_D^{-1} + \alpha_A^{-1})} \right] \end{cases} \text{ – в зависимости от формы исходных перекрыва-$$

ющихся спектральных контуров люминесценции и поглощения, с характерными полуширинами γ_D, γ_A (Лоренц) или $\alpha_D^{-1/2}, \alpha_A^{-1/2}$ (Гаусс).

Первое слагаемое в правой части (10) представляет собой стандартное выражение для скорости переноса в теории Ферстера. Влияние проводника на процесс определяет второе – интегральное слагаемое. Частотно-зависящими функциями в нем являются не только усредненные франк–кондоновские распределения $G_D(\omega)G_A(\omega)$ молекул, но и факторы, содержащие диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_2(\omega)$ проводника, с учетом ее частотной дисперсии в модели Друде –Лоренца:

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 + \frac{\omega_{pl}^2}{\omega_r^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}. \tag{11}$$

Здесь $\omega_{pl} = \sqrt{4\pi Ne^2/m}$ – объемная плазменная частота (m, e – масса и заряд электрона, N – концентрация свободных электронов); $\omega_r \neq 0$ – характерная частота колебаний связанных электронов, если рассматривается плохо проводящая среда (полупроводник). Для типичных металлов $\omega_r = 0$.

Важно отметить также наличие в подынтегральной функции (10) последнего – интерференционного слагаемого, вклад которого в общую скорость переноса не мал. Его появление связано с когерентностью колебаний прямого и переотраженного электромагнитных полей, создаваемых колеблющимся донорным диполем.

Как и в случае (7), выражение для скорости переноса (10) может быть приведено к виду, содержащему лишь экспериментально измеряемые спектральные характеристики:

$$U(z_D, z_A, R, \Omega_{DA}) = \frac{9c^4}{8\pi I_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{\left[(z_D - z_A)^2 + R^2 \right]^3} \int F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} + \frac{9c^4}{8\pi I_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{\text{Im}A})}{\left[(z_D + z_A)^2 + R^2 \right]^3} \times$$

$$\times \int \left[\frac{|\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)|^2}{|\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)|} + 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right] \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{\chi^2(\Omega_{ImA})} \left(\frac{(z_D + z_A)^2 + R^2}{(z_D - z_A)^2 + R^2} \right)^{3/2} \right] F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}. \quad (12)$$

Примем для простоты, что в результате эффективного вращательного движения диполей угловые факторы в (12) выходят на свои средние значения $\chi^2(\Omega_{DA}) = \chi^2(\Omega_{ImA}) = 2/3$. Второй интеграл в (12) содержит плазмонно-резонансный фактор $\alpha(\omega) = y_1(\varepsilon_1, \varepsilon_2(\omega); z_D, z_A)$, который при фиксированной конфигурации молекул у поверхности принимает свое максимальное значение на частоте ω , обеспечивающей $\min|\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)|$

$$y_1(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right|^2 + 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right] \left(\frac{(z_D + z_A)^2 + R_F^2}{(z_D - z_A)^2 + R_F^2} \right)^{3/2},$$

$$y_2(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right|^2, \quad y_3(\omega) = 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right].$$

Заметим, что одного плазмонного резонанса недостаточно для максимизации скорости $U(z_D, z_A, R, \Omega_{DA})$ переноса. Помимо условия $\min|\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)|$ важна его согласованность по частоте с максимумом перекрытия спектров $F_D(\omega) \mu_A(\omega)$. Другими словами, наибольшее увеличение скорости $U(z_D, z_A, R, \Omega_{DA})$ будет наблюдаться в условиях *двойного резонанса*: эмиссионно-абсорбционного и плазмонного. Выбор компонентов донор– акцепторной пары, равно как и металла в качестве среды для плазмонной интенсификации энергопереноса, должен принимать во внимание это обстоятельство. В чисто квантовой интерпретации условие *двойного резонанса* вполне очевидно и сводится к равенству квантов энергий молекулярных возбуждений и энергии плазмона. Для модельных расчетов, иллюстрирующих эффект плазмонного увеличения (подавления) скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения использовались следующие значения параметров: концентрация акцептора $n_A = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($n_A = 5 \cdot 10^{-5}$ в моль/л); время жизни донора $\tau_D = 10^{-8}$ с; радиус Фёрстера $R_F = 5,74 \cdot 10^{-7}$ см; ε_1 , – диэлектрическая проницаемость среды; плазменная частота $\omega_{pl}, \text{ c}^{-1}$ ($\omega_{pl}^{Ag} = \omega_{pl}^{Au} = 9,19B = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$; $\omega_{pl}^{Cu} = 8,89B = 13,33 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$; $\omega_{pl}^K = 3,969B = 6 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$) $\gamma = 10^{15}, \text{ c}^{-1}$ – время затухания плазмона ($\gamma^{Ag} = 2,5 \cdot 10^{13}$, $\gamma^{Au} = 1 \cdot 10^{14}$ – по данным работы [11], $\gamma = 7,5 \cdot 10^{12}$ – по данным работы [12]).

На рис. 3а, 3б и 4а, 4б показано как замена проводящей среды и связанное с ней изменение плазменной частоты ω_{pl} от большего значения к меньшему $13,87 \cdot 10^{15} \rightarrow 5,37 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ приводит к реализации условия двойного резонанса при безызлучательном переносе энергии в бинарной молекулярной системе «акридиновый желтый (донор) – родамин 6G (акцептор)». В результате площадь под итоговой спектральной кривой возрастает, что означает увеличение скорости безызлучательного переноса энергии, инициированное поверхностными плазмонными колебаниями в металле.

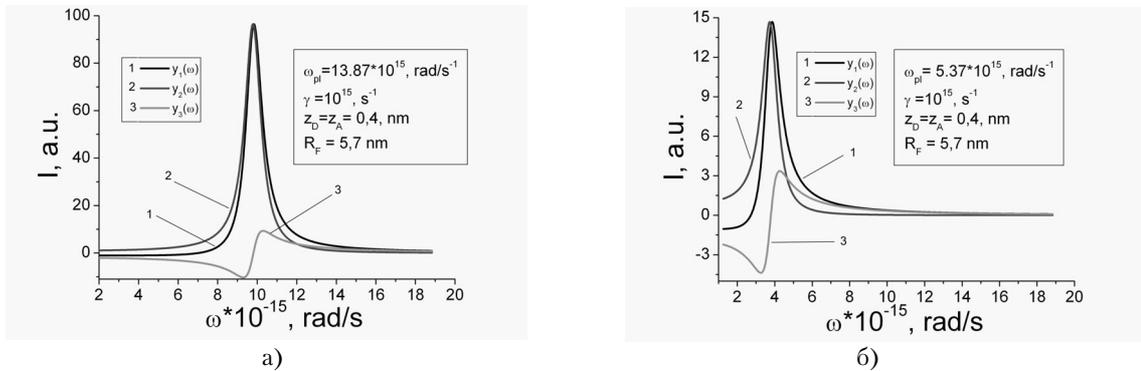


Рисунок 3. Спектральная зависимость плазмонно-резонансного фактора и его составляющих в модели Друде-Лоренца: а) при плазменной частоте $13,87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$; б) при плазменной частоте $5,37 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$

На рис. 5а, 5б показано как изменяется дистанционная зависимость скорости межмолекулярного переноса энергии при увеличении расстояния от молекул донора и акцептора до поверхности проводника. При нарушении условий двойного резонанса, имеющих место в системе «акридиновый желтый– родамин 6Г» для металла с плазменной частотой $\omega_{pl} = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ (Au, Ag) внесение проводника в «ближнюю зону» приводит к снижению скорости энергопереноса. Особенно заметным этот эффект становится при взаимном дистанцировании молекул-реагентов, но их близком расположении от поверхности проводника.

Деформация спектрального контура плазмонного резонанса, возникающая при перемещении поверхности проводника по отношению к молекулам донор-акцепторной пары, показанная на ри-

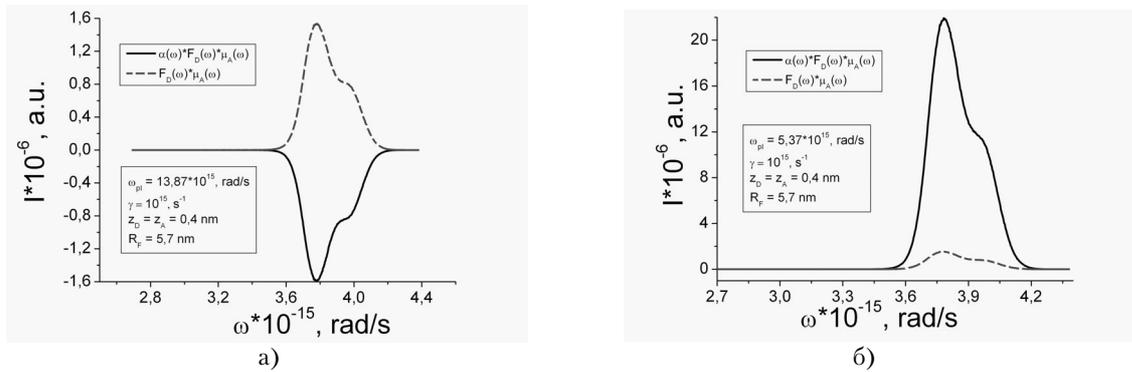


Рисунок 4. Двойное перекрытие спектральных полос плазмонного резонанса, эмиссии донора и абсорбции акцептора (сплошная линия); перекрытие спектральных полос эмиссии донора и абсорбции акцептора (пунктирная линия): а) при плазменной частоте $13,87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$; б) при плазменной частоте $5,37 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$.

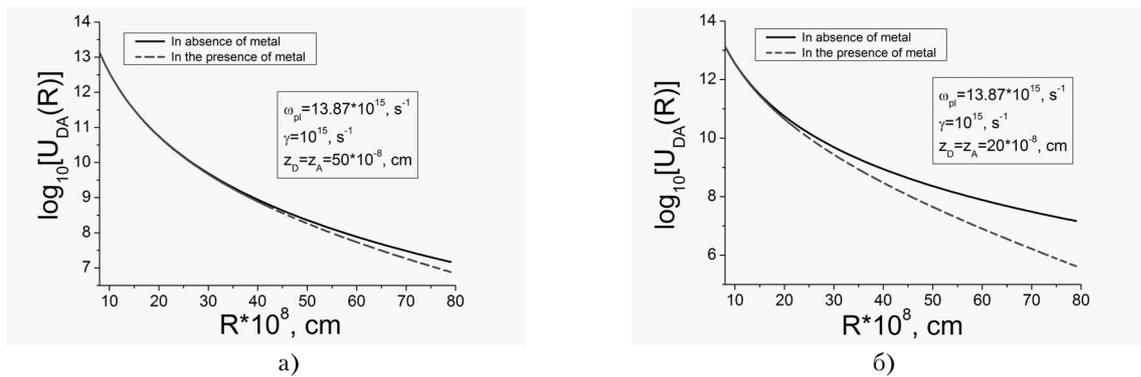


Рисунок 5. Плазмонное подавление скорости переноса. Дистанционные зависимости скорости безиллучательного переноса энергии при удалении молекул от поверхности проводника: а) на расстояние $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$; б) на расстояние $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$.

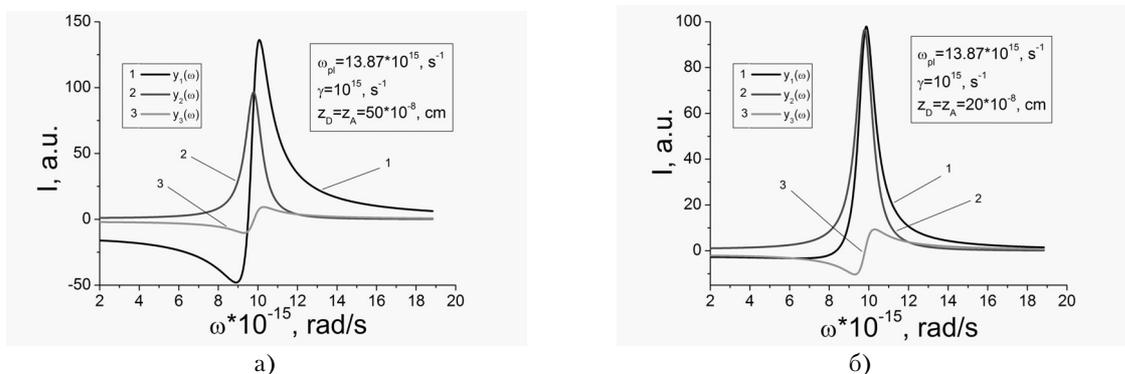


Рисунок 6. Деформация спектрального контура плазмонного резонанса и его составляющих в модели Друде-Лоренца при удалении молекул от поверхности проводника: а) на расстоянии $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. $\omega_{pl} = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$; б) на расстоянии $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. $\omega_{pl} = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$

сунках 6а и 6б, позволяет связать наблюдаемые на рис. 5 изменения дистанционной зависимости скорости переноса с изменением плазмонно-резонансного фактора $\alpha(\omega) = y_1(\epsilon_1, \epsilon_2(\omega); z_D, z_A)$.

На рис. 7а, 7б наблюдается эффект плазмонного увеличения скорости безызлучательного межмолекулярного переноса энергии. Он имеет место при любых межмолекулярных расстояниях и более ярко выражен в приповерхностной области у граничной плоскости. Сравнение рисунков 5-6 и 7-8 показывает, что инверсия дистанционных зависимостей скоростей переноса, отраженная на рис. 7, связана со сдвигом спектрального контура плазмонного резонанса и его составляющих в низкочастотную область (при $\omega_{pl} = 3,87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$), а также деформациями этих контуров при различном удалении молекул от $0,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ до $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ от поверхности проводника (рис. 8а, 8б). На межмолекулярных расстояниях от 40 до 80 Å увеличение скорости переноса достигает одного порядка величины по сравнению со случаем однородной диэлектрической среды. Таким образом, перемещение молекул-реагентов относительно поверхности проводника позволяет произвольно изменять скорость процесса.

3. Расчет вероятности передачи энергии в модели квантованных плазменных колебаний

В чисто квантовой модели дезактивация возбужденной молекулы донора, находящейся вблизи металлической поверхности, может привести к рождению поверхностного плазмона, который, затем, поглощается молекулой акцептора. Как известно [12], частота поверхностных плазмонов равна $\omega_s = \omega_p / \sqrt{2}$, где $\omega_p = \sqrt{4\pi N e^2 / m}$ – объемная плазменная частота (m – масса электрона, N – концентрация свободных электронов). Для реализации такого механизма необходимо, чтобы энергия кванта $\hbar\omega_s$ была близка к энергиям $E_{D,A}$ возбуждения молекул донора и акцептора (рис. 9), которые предполагаются равными. На время $\tau \sim \hbar/\Delta$ возбужденное состояние донора может порождать поверхностные плазмоны ($\Delta = E_D - \hbar\omega_s$ – разница между уровнем донора и энергией плазмона).

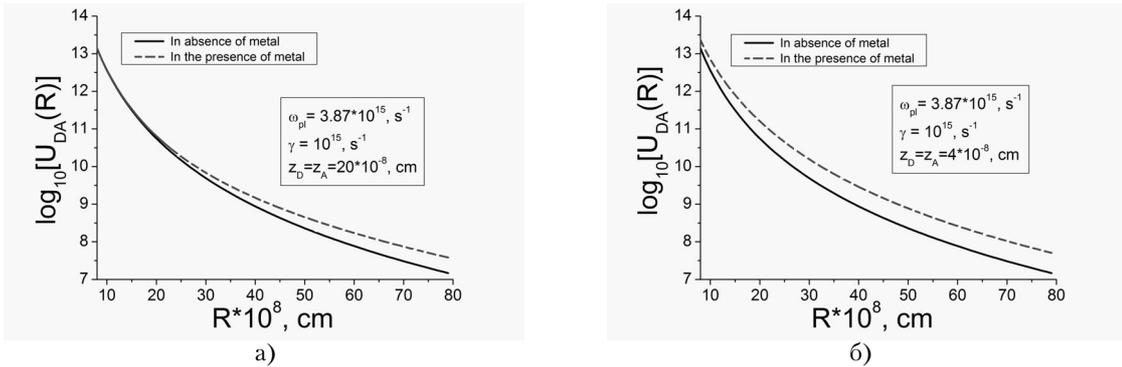


Рисунок 7. Плазмонное увеличение скорости переноса. Дистанционные зависимости скорости безызлучательного переноса энергии при удалении молекул от поверхности проводника: а) на расстояние $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$; б) на расстояние $0,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}$.

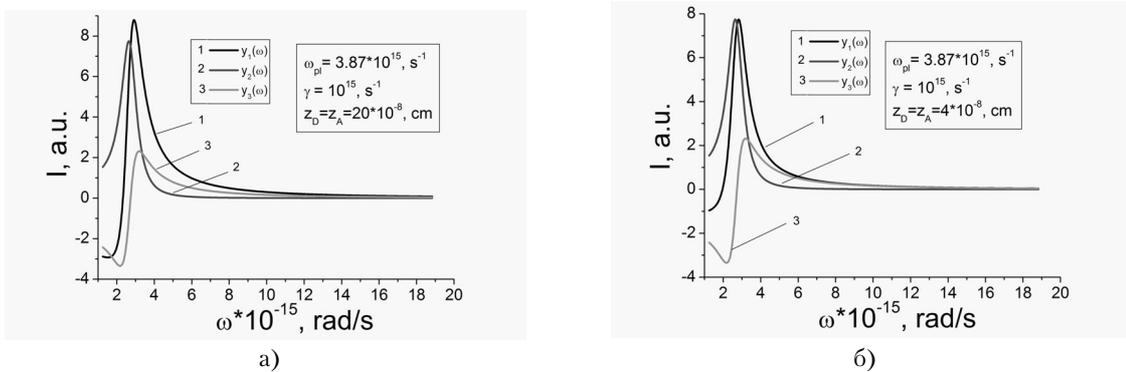


Рисунок 8. Деформация и сдвиг в низкочастотную область при $\omega_{pl} = 3,87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ спектрального контура плазмонного резонанса и его составляющих в модели Друде-Лоренца при удалении молекул от поверхности проводника: а) на расстояние $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$; б) на расстояние $0,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}$

Передача энергии произойдет, если за это время плазмон успеет дойти до акцептора. Возникающие в такой ситуации плазмоны можно считать виртуальными, из-за отсутствия равенства энергии возбуждения молекулы и энергии плазмона. Очевидно, что эффективность плазмонного механизма будет высокой лишь в случае достаточно малой величины Δ отстройки от резонанса.

Вероятность передачи энергии в единицу времени с донора на акцептор через поверхностные возбуждения (в данном случае – плазмоны) дается формулой [12]

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{\Delta_{\min}}^{\Delta_{\max}} \frac{|V_{DA}|^2}{\delta E_D^{em} \delta E_A^{abs}} d\Delta, \tag{13}$$

где

$$V_{DA} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle n_{\mathbf{k}} | \psi_{A1} | \hat{V}_{A-s} | \psi_{A0} | n_{\mathbf{k}} + 1 \rangle \langle n_{\mathbf{k}} + 1 | \psi_{D0} | \hat{V}_{D-s} | \psi_{D1} | n_{\mathbf{k}} \rangle}{E_D - \hbar\omega_s} \tag{14}$$

составной матричный элемент. Здесь \hat{V}_{A-s} и \hat{V}_{D-s} – операторы энергии взаимодействия акцептора и донора с плазмонами соответственно; ψ_{A0}, ψ_{D0} – волновые функции невозбужденных состояний молекул акцептора и донора, ψ_{A1}, ψ_{D1} – то же для возбужденных состояний; $|n_{\mathbf{k}}\rangle, |n_{\mathbf{k}} + 1\rangle$ – волновые функции состояний с n и $n + 1$ плазмонами с волновым вектором \mathbf{k} . Суммирование производится по всем возможным волновым векторам плазмона. В формуле (13) $\delta E_D^{em}, \delta E_A^{abs}$ – энергетические ширины полос испускания донора и поглощения акцептора, $\Delta_{\min}, \Delta_{\max}$ – наименьшее и наибольшее энергетические отклонения энергии поверхностного плазмона от границ перекрытия полосы испускания донора с полосой поглощения акцептора (рис. 9).

Операторы \hat{V}_{A-s} и \hat{V}_{D-s} представляют собой энергии взаимодействия диполей с моментами \mathbf{p}_A и \mathbf{p}_D с электрическим полем поверхностного плазмона. Согласно [14], потенциал электрического поля поверхностного плазмона во вторичном квантовании имеет вид:

$$\varphi(\mathbf{r}, z) = 2\pi e \sqrt{\frac{\hbar N}{2\omega_s m S}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{k}} (a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^+) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(-k|z|), \tag{15}$$

где $a_{\mathbf{k}}$ и $a_{-\mathbf{k}}^+$ – операторы уничтожения и рождения плазмонов с волновыми векторами \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$, параллельными плоскости поверхности, соответственно, S – площадь поверхности.

Так как энергия взаимодействия диполя с электрическим полем напряженности \mathbf{E} равна $-(\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}) = -(\mathbf{p} \cdot \nabla \varphi)$, то при расположении диполей, как на рис. 10, для операторов \hat{V}_{D-s} и \hat{V}_{A-s} , используя (15), получим:

$$\hat{V}_{D-s} = -2\pi e |\hat{\mathbf{p}}_D| \sqrt{\frac{\hbar N}{2\omega_s m S}} \sum_{\mathbf{k}} (\cos \theta_1 + i \sin \theta_1 \cos \beta_1) \sqrt{k} a_{\mathbf{k}}^+ \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_D) \exp(-kz_D),$$

где θ_1 – угол между вектором \mathbf{p}_D и нормалью к поверхности, β_1 – угол между векторами \mathbf{k} и \mathbf{p}_D ;

$$\hat{V}_{A-s} = -2\pi e |\hat{\mathbf{p}}_A| \sqrt{\frac{\hbar N}{2\omega_s m S}} \sum_{\mathbf{k}} (\cos \theta_2 - i \sin \theta_2 \cos \beta_2) \sqrt{k} a_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_A) \exp(-kz_A)$$

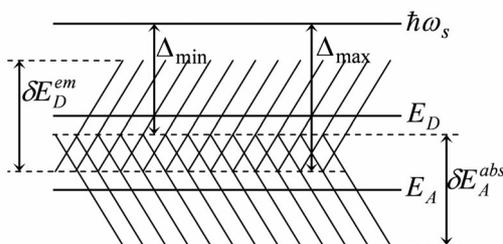


Рисунок 9. Схема энергетических уровней DA-пары

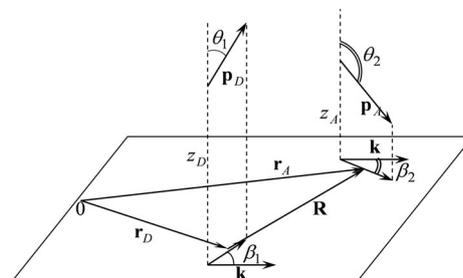


Рисунок 10. Пространственная конфигурация векторов дипольных моментов донора и акцептора относительно друг друга и нормали к плоской поверхности интерфейса

где θ_2 – угол между вектором \mathbf{p}_A и нормалью к поверхности, β_2 – угол между векторами \mathbf{k} и \mathbf{P}_A . В операторе взаимодействия донора с плазмонами оставлен оператор рождения, так как донор, переходя в основное состояние, рождает плазмон. В операторе взаимодействия акцептора с плазмонами сохранен оператор уничтожения, так как акцептор поглощает энергию плазмона и переходит в возбужденное состояние.

Вычислив матричные элементы, входящие в составной матричный элемент (14), и заменив суммирование по \mathbf{k} интегрированием, для V_{DA} получим:

$$V_{DA} = \frac{|\hat{p}_D|_{01}|\hat{p}_A|_{10}\hbar N(n+1)e^2}{2\omega_s m} \times \int \frac{k \exp(ikR) \exp(-k(z_D + z_A)) (\cos\theta_1 + i \sin\theta_1 \cos\beta_1) (\cos\theta_2 - i \sin\theta_2 \cos\beta_2) dk}{E_D - \hbar\omega_s + i\hbar/\tau},$$

где $\mathbf{R} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_D$ – расстояние между донором и акцептором, $|\hat{p}_D|_{01}$ и $|\hat{p}_A|_{10}$ – матричные элементы дипольных моментов переходов донора и акцептора.

Если не учитывать частотную дисперсию плазмонов, то $\hbar\omega_s$ не зависит от \mathbf{k} , тогда интеграл, входящий в полученную формулу для V_{DA} , вычисляется аналитически. Окончательно для вероятности (13) получаем:

$$w = \frac{\pi |\hat{p}_D|_{01}^2 |\hat{p}_A|_{10}^2 \tau \omega_s^2 (\arctan(\tau \Delta_{\max}/\hbar) - \arctan(\tau \Delta_{\min}/\hbar))}{2\delta E_D^{em} \delta E_A^{abs} ((z_D + z_A)^2 + R^2)^5} \times \left[\cos\theta_1 \cos\theta_2 (2(z_D + z_A)^2 - R^2) + \frac{1}{2} \sin\theta_1 \sin\theta_2 \times \right. \\ \left. \times ((2(z_D + z_A)^2 - R^2) \cos(\alpha_1 - \alpha_2) - 3R^2 \cos(\alpha_1 + \alpha_2)) + 3R(z_D + z_A) (\cos\theta_1 \sin\theta_2 \cos\alpha_2 - \cos\theta_2 \sin\theta_1 \cos\alpha_1) \right]^2. \quad (16)$$

где α_1 – угол между векторами \mathbf{R} и проекцией \mathbf{p}_D на плоскость раздела и α_2 – угол между векторами \mathbf{R} и проекцией \mathbf{p}_A .

Данное выражение для вероятности передачи энергии можно усреднить по углам:

$$\langle w \rangle = \frac{1}{(4\pi)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} w \sin\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\alpha_1 d\alpha_2 = \frac{\pi |\hat{p}_D|_{01}^2 |\hat{p}_A|_{10}^2 \tau \omega_s^2 (\arctan(\tau \Delta_{\max}/\hbar) - \arctan(\tau \Delta_{\min}/\hbar))}{3\delta E_D^{em} \delta E_A^{abs} ((z_D + z_A)^2 + R^2)^3}. \quad (17)$$

Из полученных формул (16) и (17) видно, что и в чисто квантовой (плазмонной) модели скорости безызлучательного переноса формируется та же зависимость w от R (рис. 11), z_D и z_A , что и для «полуклассической» скорости $U(z_D, z_A, R)$, полученной в первой части данной статьи. Итоговая дистанционная зависимость скорости переноса по плазмонному механизму принимает, таким образом, привычную для индуктивно-резонансного переноса форму $U \equiv w \sim R^{-6}$, независимо от того, производится ли квантование колебаний электронной плотности проводника или используется их классическая электродинамическая трактовка. Таким образом, перенос энергии между молекулами, адсорбированными поверхностью металла, осуществляющийся посредством поверхностных плазмонов, можно рассматривать и как перенос энергии вследствие взаимодействия диполей и их изображений.

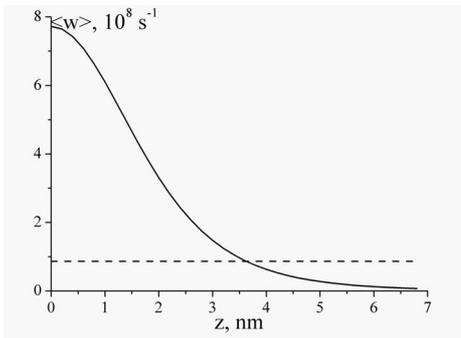


Рисунок 11. График зависимости вероятности переноса энергии (17) от расстояния донора и акцептора до подложки – сплошная кривая. Штриховая прямая – вероятность дистанционного переноса энергии. Расстояние между молекулами $R = 7 \text{ nm}$

4. Обсуждение результатов

Как известно [15], энергия объемных плазмонов лежит в пределах от 4 до 30 эВ, в зависимости от материала проводника. Тогда энергия поверхностных плазмонов будет изменяться соответственно от 2,8 до 21 эВ. В связи с этим системы, в которых вклад плазмонного механизма в общую скорость переноса энергии будет наиболее заметным, должны иметь электронные термы, наиболее близкие к условию резонанса. Это могут быть,

например, молекулы эозина в качестве донора и эритрозина в качестве акцептора, высаженные на калиевую подложку, или, в другом сочетании компонентов, натриевой подложкой могут быть адсорбированы молекулы 1,2-бензантрацена и антрацена. Для первой системы $\hbar\omega_s(K) \approx 2,80$ эВ, $E_D \approx 2,36$ эВ и $E_A \approx 2,30$ эВ. Для второй системы $\hbar\omega_s(Na) \approx 3,50$ эВ, $E_D \approx 3,30$ эВ, $E_A \approx 3,24$ эВ. Ширины полос испускания донора и поглощения акцептора можно оценить как $\delta E_D^{em} \approx \delta E_A^{abs} \approx 0,12$ эВ. В таком случае $\Delta_{min} = 0,44$ эВ, $\Delta_{max} = 0,50$ эВ для калиевой подложки и $\Delta_{min} = 0,20$ эВ, $\Delta_{max} = 0,26$ эВ для натриевой. Величины матричных элементов дипольных моментов перехода донора и акцептора оценим по формуле:

$$|\mathbf{p}_{01}^2| = \frac{\hbar e^2}{2m\omega} f \sim e^2 a_B^2,$$

где f – сила осциллятора перехода $0 \rightarrow 1$, ω – частота внутримолекулярного электронного перехода, a_B – борковский радиус. При $f \approx 1$ получаем $|\mathbf{p}_D|_{01}^2 \approx |\mathbf{p}_A|_{01}^2 \approx (2 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м})^2$ – в единицах СИ, или $|\mathbf{p}_{01}^2| \sim 10^{-35}$ (ед. заряда СГСЭ см)².

Подставляя указанные величины в формулу (16), находим, что множитель, стоящий перед R^{-6} , имеет порядок $10^{13} \text{ нм}^6/\text{с}$. Согласно формуле Ферстера, вероятность переноса энергии с донора на акцептор при диполь-дипольном взаимодействии $w = U_0 (R_F / r_{DA})^6$, где R_F – ферстеровский радиус переноса, характерные значения величины которого составляют 4-5 нм, $U_0 \sim 10^8 - 10^9 \text{ с}^{-1}$ – число переносов в единицу времени. Тогда множитель перед R^{-6} лежит в пределах $10^{11} - 10^{12} \text{ нм}^6/\text{с}$. Следовательно, процессы переноса энергии при прямом индуктивно-резонансном механизме и опосредованном – через поверхностные плазмоны – можно считать, по крайней мере, сопоставимыми по эффективности. Покажем, теперь, что плазмонный механизм, более того, приводит к существенному увеличению скорости безызлучательного переноса энергии.

Скорость дистанционного переноса энергии при диполь-дипольном взаимодействии зависит и от взаимной ориентации диполей:

$$w_{Forster} = \frac{2\pi}{\hbar} \chi^2(\Omega_1, \Omega_2) \frac{|\mathbf{p}_D|_{01}^2 |\mathbf{p}_A|_{10}^2}{R_{DA}^6} \rho(\Delta E), \quad (18)$$

где $\rho(\Delta E) = 1/\delta E$ – плотность конечных состояний, которую можно отождествить с $(\Delta_{max} - \Delta_{min})/(\delta E_D^{em} \delta E_A^{abs})$, $\chi^2(\Omega_1, \Omega_2)$ – по-прежнему, как и в электродинамической модели, квадрат углового фактора

$$\chi(\Omega_1, \Omega_2) = \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) - 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2,$$

ϑ_1 и ϑ_2 – углы между диполями и прямой, соединяющей донор с акцептором, которая принята за полярную ось, φ_1 и φ_2 – азимутальные углы. Если дипольный момент перехода донора ориентирован перпендикулярно поверхности $\vartheta_1 = \pi/2$, а дипольный момент перехода акцептора параллелен поверхности $\vartheta_2 = \pi/2$ и $\varphi_1 - \varphi_2 = \pi/2$, то согласно (18) $w_{Forster} = 0$. Для такой же ориентации диполей формула (16) также дает нулевую вероятность. Обе формулы дают максимальную вероятность, если диполи ориентированы параллельно поверхности и перпендикулярно соединяющей их прямой. Сходная угловая зависимость еще раз свидетельствует об аналогии между диполь-дипольным взаимодействием моментов и их изображений – с одной стороны, и плазмонным механизмом передачи энергии – с другой.

Полная скорость переноса w_{tot} получается суммированием скоростей переноса (16) и (18) только в том случае, когда процессы прямой дистанционной передачи энергии и передачи ее посредством поверхностных плазмонов происходят независимо друг от друга по параллельным каналам. Однако в общем случае оснований для игнорирования интерференционных эффектов между амплитудами соответствующих переходов нет. По этой причине и для чисто квантовой модели, как и в разделе 2, следует учитывать «перекрестные члены» в скорости переноса по «прямому» и плазмонному каналам.

Полная скорость переноса w_{tot} получается взамен (13) в результате интегрирования по энергии отстройки Δ квадрата модуля суммы составного матричного элемента и матричного элемента прямого диполь-дипольного взаимодействия:

$$w_{tot} \approx \frac{2\pi}{\hbar \delta E_D^{em} \delta E_A^{abs}} \int_{\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} \left| \frac{|P_D|_{01} |P_A|_{10}}{r_{DA}^3} \chi(\Omega_1, \Omega_2) + V_{DA}(\Delta) \right|^2 d\Delta.$$

При z_D и $z_A \rightarrow 0$ и $n = 0$ (невысокие температуры) для общей скорости w_{tot} можем записать:

$$w_{tot} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\hat{P}_D|_{01}^2 |\hat{P}_A|_{10}^2}{R^6 \delta E} \left[\chi^2(\Omega_1, \Omega_2) + \hbar \tau \omega_s^2 \psi^2(\alpha_{1(2)}, \theta_{1(2)}) \frac{(\arctan(\tau \Delta_{max}/\hbar) - \arctan(\tau \Delta_{min}/\hbar))}{4(\Delta_{max} - \Delta_{min})} + \frac{\hbar \omega_s \chi(\Omega_1, \Omega_2) \psi(\alpha_{1(2)}, \theta_{1(2)})}{2(\Delta_{max} - \Delta_{min})} \ln \frac{\Delta_{max}^2 + \hbar^2/\tau^2}{\Delta_{min}^2 + \hbar^2/\tau^2} \right], \quad (19)$$

где $\psi^2(\alpha_{1(2)}, \theta_{1(2)})$ – квадрат безразмерного углового фактора плазмонной скорости переноса, представляющий собой, как и фактор $\chi^2(\Omega_1, \Omega_2)$, величину порядка единицы $\psi^2(\alpha_{1(2)}, \theta_{1(2)}) \sim \chi^2(\Omega_1, \Omega_2) \sim 1$. Тогда множитель перед фактором $\psi^2(\alpha_{1(2)}, \theta_{1(2)})$ в (19) определяет вклад от плазмонного механизма в суммарную скорость w_{tot} передачи энергии. Интерференционное слагаемое может быть и отрицательным, и при определенных условиях его наличие может приводить как к усилению, так и к подавлению эффективности переноса. Величины энергий, входящих в него, были оценены выше. Для множителя при $\psi^2(\alpha_{1(2)}, \theta_{1(2)})$ получаем значение порядка 10^2 для ксантовых красителей на калиевой подложке и 10^3 – для ароматических молекул, адсорбированных поверхностью кристалла натрия.

Проведенный анализ позволяет утверждать, что при контактном высаживании молекул на поверхность z_D и $z_A \rightarrow 0$ скорость передачи энергии по плазмонному механизму в адсорбированной донор-акцепторной паре превышает скорость дистанционной передачи почти на два порядка. Однако уже при z_D и $z_A \approx R$ эффективности дистанционного и плазмонного механизмов передачи энергии становятся сравнимыми по величине. При дальнейшем удалении молекул от поверхности проводника z_D и $z_A \gg R$ дистанционный механизм становится преобладающим, а влияние поверхности невелико.

Таким образом, в представленной работе построены две версии математической модели переноса энергии через поверхностные плазмоны между донором и акцептором, адсорбированными плоской металлической поверхностью. Оба варианта модели – электродинамический и квантовый – указывают на то, что вероятность межмолекулярной передачи энергии вблизи поверхности проводника может существенно превышать вероятность прямого индуктивно-резонансного переноса при некоторых геометрических и спектральных условиях.

10.11.2010 г.

Список литературы:

1. Алфимов М.В. Люминесценция органических наноструктур типа «гость-хозяин» // УФН. 2001. – Т. 171. – С. 1072–1074.
2. Плотииков Г.С., Зайцев В.Б. Физические основы молекулярной электроники. М.: Физический факультет МГУ. 2000. – 164 с.
3. Heath J.R., Ratner M.A. Molecular Electronics // Physics Today. 2003. May. – P. 43–49.
4. Van Duyne R. P. Molecular Plasmonics // Science. 2004. Vol. 306. -No. 5698. – P. 985–986.
5. Andrew P., Barnes W. L. Energy Transfer Across a Metal Film Mediated by Surface Plasmon Polaritons // Science. 2004. – Vol. 306. – No. 5698. – P. 1002–1005.
6. Климов В.В. Нанолазмоника. М.: Физматлит. 2009. – 480 с.
7. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Экситонная передача энергии между адсорбатами // Физика твердого тела. 2008. – Т. 50. – №3. – С. 512–518.
8. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А. Перенос энергии в молекулярных системах вблизи поверхностей металлических тел и наночастиц // Сборник трудов. Международная конференция «Органическая фотоника» (ICON-RUSSIA 2009). Симпозиум «Фундаментальные основы нанофотоники». 21–28 июня 2009 г. Санкт-Петербург. С. 94–102.
9. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Кислов Д.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи металлических тел и наночастиц // Матер. междунар. конфер. «Фотоника молекулярных наноструктур». Оренбург: ОГУ. 2009. С. 57–59.
10. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.:Наука, 1978. – 383 с.
11. Klimov V. V., Letokhov V. S. Resonance interaction between two atomic dipoles separated by the surface of a dielectric nanosphere // Phys. Rev. A. 1998. – V. 58. N 4.
12. Govorov I. A., Lee J., Kotov N.A. Theory of plasmon-enhanced Forster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles // Phys. Rev. B. 2007. – V. 76. – P. 125308
13. Зенгуил Э. Физика поверхности. М.:Мир, 1990, 536 с.
14. Кожушнер М.А. Теория резонансной передачи энергии возбуждения между примесями в твердом теле. ЖЭТФ Т. 56, вып. 6, 1969, С.1940–1951.

15. Evans E., Mills D.L. Interaction of slow electrons with surface of model dielectric: theory of surface polarons. Phys. Rev. 1973. – V. 8. – №8. – P. 4004–4018.
16. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965. – 382с.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 10-02-96021-р_урал_а) и Министерства образования и науки России (АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы на 2009-2010 годы», мероприятие 1, проект № 1.3.06 тематического плана)

Сведения об авторах:

Кучеренко Михаил Геннадьевич, директор Центра лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета, заведующий кафедрой радиофизики и электроники, доктор физ.-мат. наук, профессор 460018, пр-т Победы, 13, тел.: (3532) 56-05-29, 36-46-53, 37-24-57, e-mail: rphys@mail.osu.ru

Чмерева Татьяна Михайловна, доцент кафедры радиофизики и электроники Оренбургского государственного университета, канд. физ.-мат. наук, доцент, 460018 Оренбург, пр-т Победы, 13, к. 16508, тел. (3532)364653, 372457, e-mail: clibf@mail.osu.ru

Кислов Денис Алексеевич, аспирант кафедры радиофизики и электроники Оренбургского государственного университета 460018, пр-т. Победы, 13, тел.: 37-24-57, e-mail: R-Fizik@yandex.ru

UDC 535.372; 535.341; 535.354

Kucherenko M.G., Chmereva T.M., Kislov D.A.

INCREASE OF RADIATIONLESS ELECTRONIC EXCITATION ENERGY TRANSFER RATE BETWEEN MOLECULES PLACED NEAR A SOLID FLATE SURFACE

A radiationless electronic excitation energy transfer between molecules placed near a conductor flat surface is investigated. A mathematical model is proposed where the condensed phase boundary taken into account by introduce of an effective dipole-image and the medium dielectric permeability on the electronic transfer frequency in the donor molecule. A distance dependence and anisotropy characteristics of the energy transfer rate are determined in the donor-acceptor pare of adsorbates. In a purely quantum model based on the secondary quantization formalism it is showed that a mechanism of surface plasmons can be effective for the energy transfer in such systems. Comparative estimates of direct and plasmonic energy transfer channels efficiencies are made. The dominant contribution of the plasmonic mechanism to total energy transfer rate (over 1-2 power) is predicted by placed molecules near the metal surface and a weak plasmon decay.

Key words: radiationless energy transfer, surface plasmon, dipole-dipole interaction, donor, acceptor.