

УСКОРЕННЫЙ РЕЖИМ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ВБЛИЗИ ПРОВОДЯЩИХ ТЕЛ

Исследован безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами, размещенными вблизи проводящих тел. Показано, что эффективным механизмом энергопередачи в рассматриваемой системе может быть механизм с участием локализованных поверхностных плазмонов. Произведены сравнительные оценки эффективностей прямого диполь-дипольного и плазмонного каналов переноса энергии. Предсказан доминирующий вклад плазмонного механизма в общую скорость энергопередачи при близком расположении молекул от поверхности металла и соответствующем выборе диэлектрических свойств окружающей среды.

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

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, молекулярной электроники, наноплазмоники и микроскопии сверхвысокого разрешения [1]. Вблизи поверхности раздела фаз межмолекулярная передача энергии может осуществляться иначе, нежели в случае изолированной донор-акцепторной (D-A) пары, поскольку появляется дополнительный канал транспорта возбуждений (экситонов, плазмонов и др. квазичастиц твердофазной системы [2]). Кроме того, наличие дополнительной подсистемы, в виде полуограниченной сплошной среды или сферической наночастицы, возмущает взаимодействие между исходными молекулами, участвующими в энергопередаче. В работе [3] нами была рассмотрена экситонная передача энергии между адсорбатами на поверхности молекулярного кристалла. В [4] было проведено предварительное изучение эффективности плазмонного механизма на основе квантовой модели. Данная статья посвящена детальному исследованию плазмонного механизма переноса энергии между молекулами, расположенными вблизи плоской поверхности металла и сферической металлической наночастицы, на основе обобщений теории Фёрстера [5], опирающихся на электродинамическую плазменную модель.

В качестве донор-акцепторной пары взяты молекулы акридинового желтого (донор) и родамина 6G (акцептор), которые располагаются над поверхностью протяженного тела или наночастиц из золота или серебра.

Плоская металлическая поверхность

При размещении донор-акцепторной пары вблизи плоской поверхности металла (рис. 1) 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.

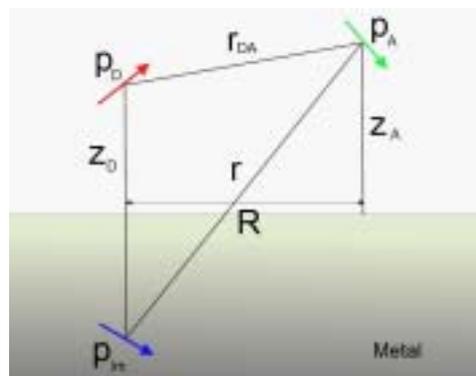


Рисунок 1. Пространственная конфигурация молекулярных диполей донора p_D , акцептора p_A и диполя-изображения p_{im} вблизи граничной поверхности проводника.

Чтобы учесть влияние поверхности проводника на безызлучательную передачу энергии, нужно обобщить теорию Фёрстера [5]. Согласно этой теории элементарная скорость перехода между состояниями непрерывного спектра определяется «золотым правилом» Ферми. Однако в матричном элементе гамильтониана нужно записывать не только оператор V_{DA} взаимодействия «донор-акцептор», но еще и оператор V_{ImA} взаимодействия «изображение-акцептор».

$$dU_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_{in} | V_{DA} + V_{ImA} | \psi_{fin} \rangle \right|^2 \times \delta(E_D^1 - E_D^0 - (E_A^1 - E_A^0)) \quad (1)$$

где

$$U_{DA}(R, z_D, z_A, \Omega_{DA}) = \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{ImA})}{[(z_D + z_A)^2 + R^2]^3} \int \alpha(\omega) F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} + U_F(R, z_D, z_A). \quad (2)$$

Введены следующие обозначения:

$$\alpha(\omega) = y_1(\omega) + y_2(\omega) \left(\frac{(z_D + z_A)^2 + R^2}{(z_D - z_A)^2 + R^2} \right)^{3/2};$$

$$y_1(\omega) = \frac{|\epsilon_1 - \epsilon_2(\omega)|^2}{|\epsilon_1 + \epsilon_2(\omega)|^2},$$

$$y_2(\omega) = 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1 + \epsilon_2(\omega)} \right]; \quad (3)$$

$$U_F(R, z_D, z_A) = \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{[(z_D - z_A)^2 + R^2]^3} \int F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}.$$

Здесь

$$r_{DA} = \sqrt{(z_D - z_A)^2 + R^2}, \quad r = \sqrt{(z_D + z_A)^2 + R^2}$$

(см. рис. 1); $F_D(\omega)$, $\mu_A(\omega)$ – спектры испускания и поглощения молекул; $\chi^2(\Omega_{DA})$ – ориентационный множитель порядка единицы; ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость среды над поверхностью металла; $\epsilon_2(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость про водника.

Таким образом, второе слагаемое в правой части (2) представляет собой стандартное вы-

$$V_{DA} = \frac{1}{R_{DA}^3} \left((p_D p_A) - 3 \frac{(p_D R_{DA})(p_A R_{DA})}{R_{DA}^2} \right);$$

$$V_{ImA} = \frac{1}{R^3} \left((p_{Im} p_A) - 3 \frac{(p_{Im} R)(p_A R)}{R^2} \right) -$$

энергия диполь-дипольного взаимодействия.

Здесь ψ_{in} и ψ_{fin} волновые функции начального и конечного электронно-колебательных состояний молекулярной донор-акцепторной пары.

После интегрирования в соответствующих спектральных полосах получаем выражение для полной скорости переноса с учетом влияния металлической поверхности, содержащее исключительно экспериментально измеряемые характеристики:

ражение для скорости переноса в теории Фёрстера [5]. Влияние проводника на процесс определяет интегральное слагаемое, содержащие диэлектрическую проницаемость $\epsilon_2(\omega)$ проводника, с учетом ее частотной дисперсии. Важно отметить, также, наличие в подинтегральной функции последнего – интерференционного слагаемого, вклад которого в общую скорость переноса не мал. Его появление связано с когерентностью колебаний прямого и переотраженного полей, создаваемых колеблющимся донорным диполем.

Очень часто функцию $\epsilon_2(\omega)$ записывают, используя модель свободных электронов Друде-Лоренца:

$$\epsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (4)$$

Здесь $\omega_p = \sqrt{4\pi N e^2 / m}$ – объемная плазменная частота (m – масса электрона, N – концентрация свободных электронов). Однако для благородных металлов, таких как золото и серебро эта модель не учитывает межзонные электронные переходы в области высоких частот ($> 2\text{эВ}$ для золота и $> 4\text{эВ}$ для серебра), в связи с чем она плохо описывает свойства реальных металлов в этом частотном диапазоне. Поэтому в

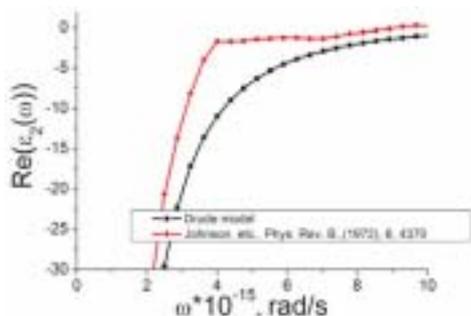


Рисунок 2. Реальная часть диэлектрической проницаемости золота как функция частоты. Сравнение эксперимента с моделью Друде-Лоренца

$$(\omega_{pl}^{Au} = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ рад/с; } \gamma = 2,2 \cdot 10^{14} \text{ , рад/с})$$

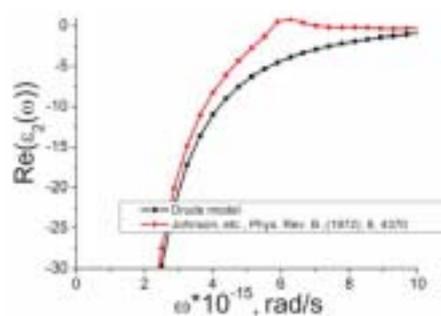


Рисунок 4. Реальная часть диэлектрической проницаемости серебра как функция частоты. Сравнение эксперимента с моделью Друде-Лоренца

$$(\omega_{pl}^{Ag} = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ рад/с; } \gamma = 1,57 \cdot 10^{14} \text{ , рад/с})$$

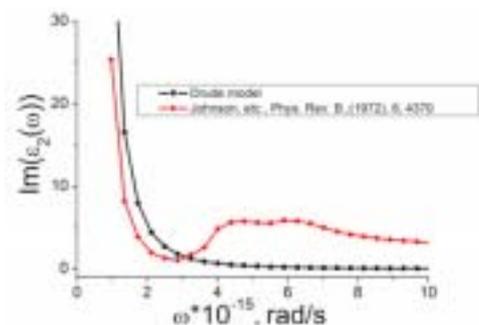


Рисунок 3. Мнимая часть диэлектрической проницаемости золота как функция частоты. Сравнение эксперимента с моделью Друде-Лоренца

$$(\omega_{pl}^{Au} = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ рад/с; } \gamma = 2,2 \cdot 10^{14} \text{ , рад/с})$$

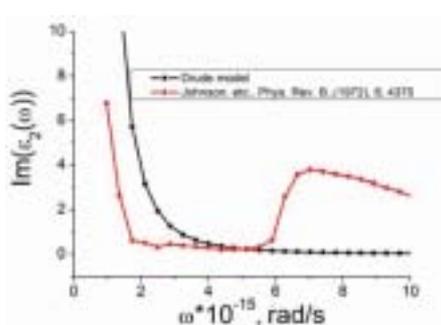


Рисунок 5. Мнимая часть диэлектрической проницаемости серебра как функция частоты. Сравнение эксперимента с моделью Друде-Лоренца

$$(\omega_{pl}^{Ag} = 13,7 \cdot 10^{15} \text{ рад/с; } \gamma = 1,57 \cdot 10^{14} \text{ , рад/с})$$

данной работе была использована экспериментально измеренная частотная зависимость диэлектрической проницаемости металла $\epsilon_2(\omega)$ [6]. На рисунках 2-5 представлены экспериментальные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости для золота и серебра от частоты падающего излучения.

Из (2) видно, что влияние плоской металлической поверхности на передачу энергии между молекулами зависит от перекрытия трех функций: $\alpha(\omega), F_D(\omega), \mu_A(\omega)$. Функция $\alpha(\omega)$ зависит от диэлектрических свойств металла и окружающей среды. Таким образом, изменяя материал из которого изготовлено металлическое тело или вещество окружающей среды (варьируя ϵ_1) мы можем добиваться разной степени перекрытия функций в первом слагаемом в (2), тем самым, добиваясь различной величины эффекта увеличения или замедления скорости передачи энергии.

На рисунке 6 приведена пространственная конфигурация для численного расчета. Ниже

приведены графики (рис. 8-19) для скоростей передачи энергии между молекулами акридинового желтого (донор) и родамина 6G (акцептор) над подложками из золота (рис. 8-13) и серебра (рис. 14-19) при различных диэлектрических проницаемостях внешней среды. Спектры поглощения акцептора и люминесценции донора измерены экспериментально (рис. 7).

Сферическая металлическая наночастица

В случае, когда перенос энергии электронного возбуждения осуществляется между молекулами в присутствии металлических наночастиц (рис. 20), прямое диполь-дипольное «донор-акцепторное» взаимодействие V_{DA} дополняется взаимодействием «донор-наночастица-акцептор» $V_{D-MNP-A}$:

$$V_{D-MNP-A} = \frac{1}{r_A^3} \left(P_{NPPA} - 3 \frac{(P_{NP} r_A)(P_A r_A)}{r_A^2} \right),$$

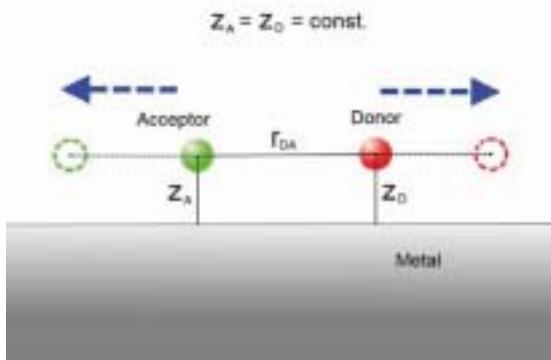


Рисунок 6. Пространственная конфигурация для численного расчета

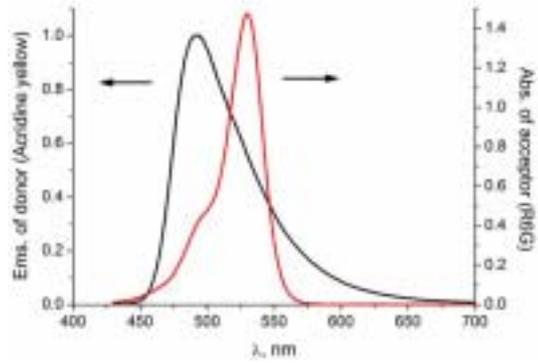


Рисунок 7. Спектр поглощения родамина 6G (акцептор) и спектр люминесценции акридинового желтого (донор)

Золото

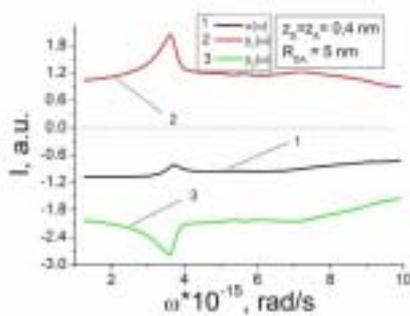


Рисунок 8 Спектральная зависимость функций $\alpha(\omega), y_1(\omega), y_2(\omega)$ для золота при $\epsilon_1 = 1$

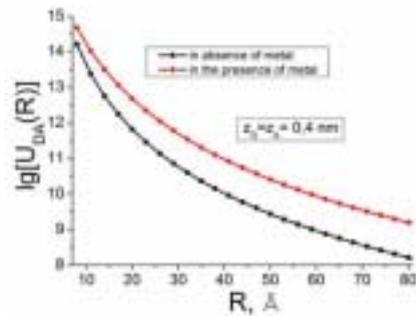


Рисунок 11 Дистанционная зависимость скорости передачи энергии в присутствии металла и без него для золота при $\epsilon_1 = 10$

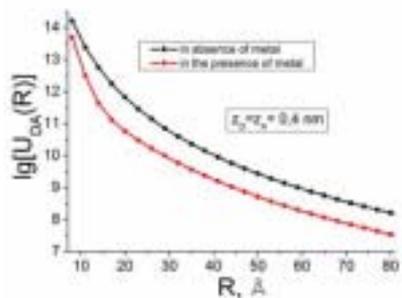


Рисунок 9 Дистанционная зависимость скорости передачи энергии в присутствии металла и без него для золота при $\epsilon_1 = 1$

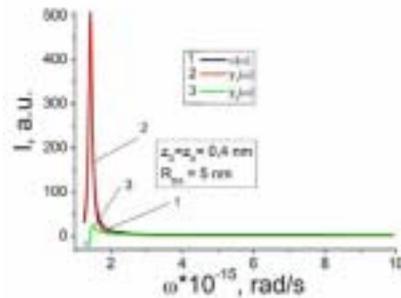


Рисунок 12 Спектральная зависимость функций $\alpha(\omega), y_1(\omega), y_2(\omega)$ для золота при $\epsilon_1 = 81$

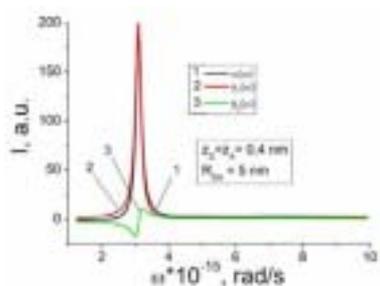


Рисунок 10 Спектральная зависимость функций $\alpha(\omega), y_1(\omega), y_2(\omega)$ для золота при $\epsilon_1 = 10$

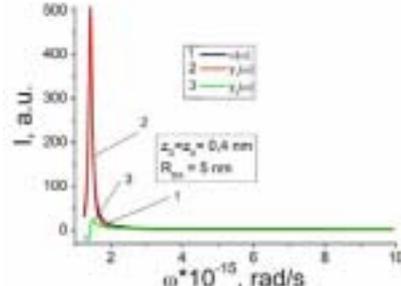


Рисунок 13 Дистанционная зависимость скорости передачи энергии в присутствии металла и без него для золота при $\epsilon_1 = 81$

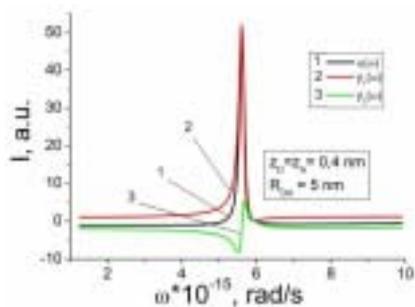


Рисунок 14 Спектральная зависимость функций $\alpha(\omega), y_1(\omega), y_2(\omega)$ для серебра при $\epsilon_1 = 1$

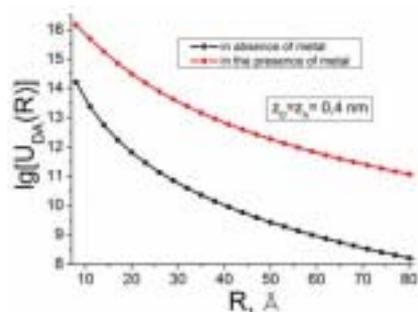


Рисунок 17 Дистанционная зависимость скорости передачи энергии в присутствии металла и без для серебра при $\epsilon_1 = 10$

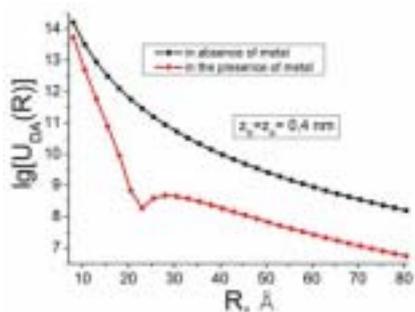


Рисунок 15 Дистанционная зависимость скорости передачи энергии в присутствии металла и без него для серебра при $\epsilon_1 = 1$

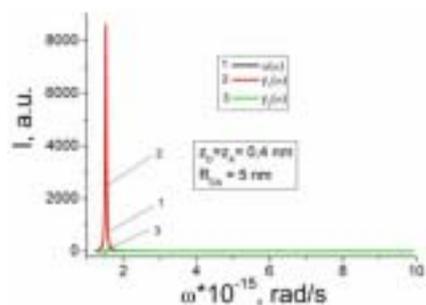


Рисунок 18 Спектральная зависимость функций $\alpha(\omega), y_1(\omega), y_2(\omega)$ для серебра при $\epsilon_1 = 81$

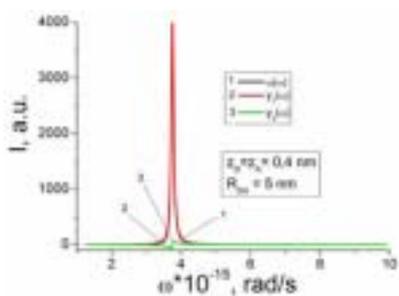


Рисунок 16 Спектральная зависимость функций $\alpha(\omega), y_1(\omega), y_2(\omega)$ для серебра при $\epsilon_1 = 10$

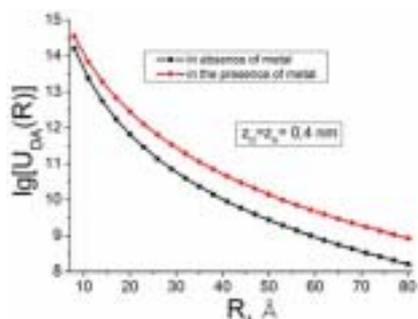


Рисунок 19 Дистанционная зависимость скорости передачи энергии в присутствии металла и без него для серебра при $\epsilon_1 = 81$

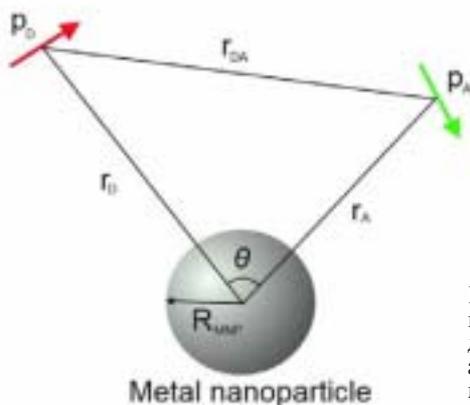


Рисунок 20. Пространственная конфигурация молекулярных диполей донора p_D и акцептора p_A вблизи металлической наночастицы

где наведенный диполь P_{NP} наночастицы определяется следующим выражением

$$P_{NP} = \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2} \left(\frac{R}{r_D} \right)^3 \left(3 \frac{(P_D r_D) r_D}{r_D^2} - P_D \right).$$

$$U_{DA}(r_{DA}, r_D, r_A, \Omega_{DA}, \theta) = \frac{9c^4}{8\pi A^2 r_D} \frac{\chi^2(\Omega_{ImA})}{r_{DA}^6} \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \int \alpha(\omega) F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} + U_F(r_{DA}, \Omega_{DA}), \quad (5)$$

где введены обозначения:

$$\alpha(\omega) = y_1(\omega) \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \frac{16 \cos^2 \theta}{\chi^2(\Omega_{DA})} + y_2(\omega) \frac{\cos \theta}{\chi(\Omega_{DA})};$$

$$y_1(\omega) = \left| \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2} \right|^2,$$

$$y_2(\omega) = 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2} \right]; \quad (6)$$

$$U_F(R, \Omega_{DA}) = \frac{9c^4}{8\pi A^2 r_D} \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{r_{DA}^6} \int F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}.$$

Выполняя интегрирование в соответствующих спектральных полосах получаем выражение для полной скорости переноса энергии в присутствии металлической наночастицы:

Здесь, как и в случае плоской поверхности, может быть использована диэлектрическая проницаемость металлической наночастицы $\epsilon_1(\omega)$ измеренная экспериментально [6], а не представленная моделью Друде-Лоренца (4).

Ниже приведены графики (рис. 21-28) для скоростей передачи энергии между молекулами акридинового желтого (донор) и родамина 6G (акцептор) в присутствии сферических наночастиц из золота (рис. 21-24) и серебра (рис. 25-28) при различных диэлектрических проницаемостях внешней среды.

Золото

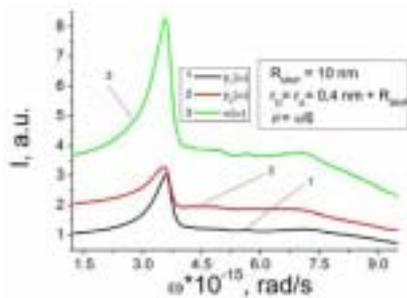


Рисунок 21. Спектральная зависимость функций $\alpha(\omega), y_1(\omega), y_2(\omega)$ для золотой наночастицы при $\epsilon_2 = 1$

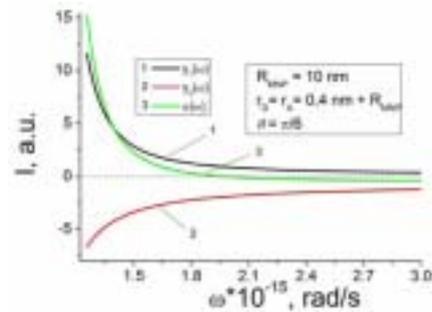


Рисунок 23. Спектральная зависимость функций $\alpha(\omega), y_1(\omega), y_2(\omega)$ для золотой наночастицы при $\epsilon_2 = 81$

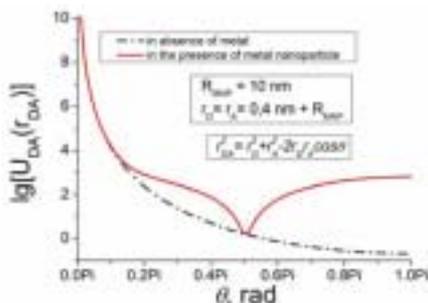


Рисунок 22. Дистанционная зависимость скорости передачи энергии в присутствии золотой наночастицы и без нее при $\epsilon_2 = 1$

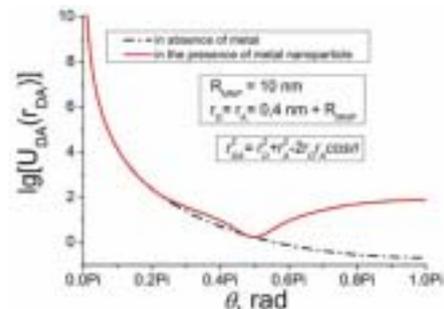


Рисунок 24. Дистанционная зависимость скорости передачи энергии в присутствии золотой наночастицы и без нее при $\epsilon_2 = 81$

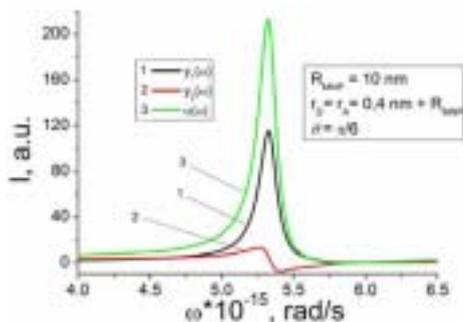


Рисунок 25. Спектральная зависимость функций $\alpha(\omega), y_1(\omega), y_2(\omega)$ для серебряной наночастицы при $\epsilon_2 = 1$

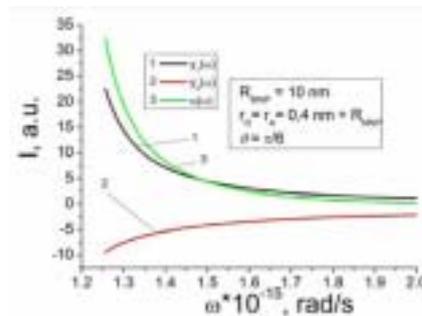


Рисунок 27. Спектральная зависимость функций $\alpha(\omega), y_1(\omega), y_2(\omega)$ для серебряной наночастицы при $\epsilon_2 = 10$

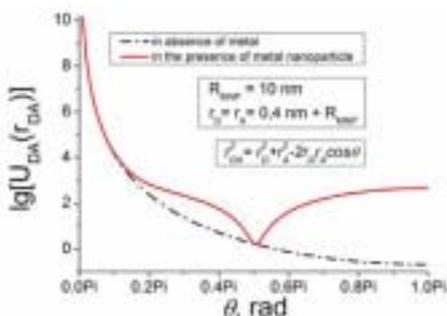


Рисунок 26. Дистанционная зависимость скорости передачи энергии в присутствии серебряной наночастицы и без нее при $\epsilon_2 = 1$

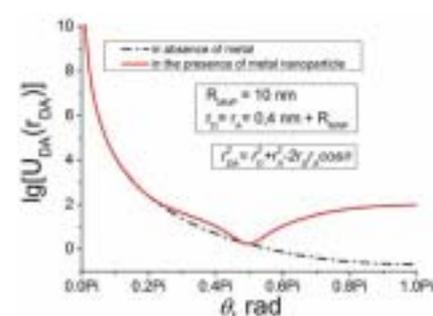


Рисунок 28. Дистанционная зависимость скорости передачи энергии в присутствии серебряной наночастицы и без нее при $\epsilon_2 = 10$

Обсуждение результатов

Следует особо подчеркнуть, что полученные конечные выражения (2), (5) для скоростей переноса энергии как в случае с плоской поверхностью так и в случае сферической наночастицы не содержат ни одного подгоночного параметра. Все величины измеряемы экспериментально.

В результате расчетов установлено, что в случае, когда перенос энергии осуществляется над плоской поверхностью в зависимости от выбора металла подложки и подбора диэлектрических свойств окружающей среды можно добиться как замедления скорости переноса энергии на 1-2 порядка (рис. 9, 15), так и увеличения скорости на 1-3 порядка (рис. 11, 13, 17, 19).

В случае, когда безызлучательный перенос энергии происходит в присутствии металлической наночастицы также получено увеличение скорости передачи энергии на 2-3 порядка (рис. 22, 24, 26, 28). Причем максимальный коэффициент усиления получается при такой пространственной конфигурации, когда молекулы

донора и акцептора находятся в диаметрально противоположных точках на поверхности частицы. И наоборот, коэффициент усиления равен нулю, когда угол θ между молекулами равен 90° .

Данные эффекты имеют экспериментальное подтверждение. В работе [7] исследован перенос энергии в паре молекул родамин 110 – иодид диэтилтиацианида на серебряной подложке с участием поверхностных плазмонов. Авторы сообщают об усилении скорости передачи энергии.

В работе [8] проведен эксперимент по переносу энергии между молекулами красителя в присутствии металлических наночастиц. Здесь, как и в [7], также обнаружено ускорение реакции передачи энергии.

Таким образом, в представленной работе построена математическая модель переноса энергии через поверхностные плазмоны между донором и акцептором, расположенными вблизи плоской проводящей поверхности или металлической сферической наночастицы. Расчеты

показывают, что вероятность межмолекулярной передачи энергии вблизи проводящих тел может существенно превышать вероятность прямого индуктивно-резонансного переноса

при некоторых геометрических и спектральных условиях. Данная теоретическая модель подтверждается экспериментальными данными.

10.11.2010

Список литературы:

1. Секацкий С.К., Летохов В.С. Сканирующая оптическая микроскопия нанометрового разрешения с резонансным возбуждением флуоресценции образцов от одноатомного возбужденного центра // Письма в ЖЭТФ, 63, 311, (1996)
2. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М.:Мир, (1965)
3. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Экситонная передача энергии между адсорбатами // ФТТ, 50, 512, (2008)
4. Kucherenko M. G., Chmereva T. M., Kislov D. A. Energy Transfer in Molecular Systems at the Surface of Metal Solids and Nanoparticles // High Energy Chemistry, 43, 587, (2009)
5. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.:Наука, (1978)
6. Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev. B., 6, 4370, (1972)
7. Jankowski D., Bojarski P., Kwiek P., Rangelowa-Jankowska S. Donor-acceptor nonradiative energy transfer mediated by surface plasmons on ultrathin metallic films // Chemical Physics, 373, 238, (2010)
8. Reil F., Hohenester U., Krenn J.R., Leitner A. Forster-Type Resonant Energy Transfer Influenced by Metal Nanoparticles // Nano letters, 8, 4128, (2008)

Сведения об авторах:

Кислов Денис Алексеевич, аспирант кафедры радиофизики и электроники
Оренбургского государственного университета

Оренбург, 460018, пр-т. Победы, 13, тел. (3532) 372457, e-mail: R-Fizik@yandex.ru

Кучеренко Михаил Геннадьевич, директор Центра лазерной и информационной биофизики
Оренбургского государственного университета, заведующий кафедрой радиофизики и электроники,
доктор физ. мат. наук, профессор

Оренбург, 460018, пр-т Победы, 13, тел.: (3532) 364653, 372457, e-mail: rphys@mail.osu.ru

Чмерева Татьяна Михайловна, доцент кафедры радиофизики и электроники Оренбургского
государственного университета, канд. физ.-мат. наук, доцент,

Оренбург, 460018, пр-т Победы, 13, к. 16508, тел. (3532) 364653, 372457, e-mail: clibf@mail.osu.ru

UDC 535.372; 535.341; 535.354

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

ENHANCEMENT OF NONRADIATIVE ELECTRONIC EXCITATION ENERGY TRANSFER BETWEEN MOLECULES PLACED NEAR A CONDUCTING BODIES

In this work radiationless electronic excitation energy transfer between molecules placed near conductive bodies is investigated. A mechanism involving localized surface plasmons may be an effective mechanism for energy transfer in this system is shown. A comparative evaluation of the efficiency of direct dipole-dipole and plasmon channels of energy transfer is carried out. A dominant contribution of the plasmon mechanism in the overall rate of energy transfer in the close proximity of molecules on the metal surface and the appropriate choice of the environment dielectric properties is predicted.

Key word: nonradiative energy transfer, surface plasmon, dipole-dipole interaction, the donor, the acceptor.

Bibliography:

1. Sekackii S.K., Letokhov V.S. Scanning Optical Microscopy nanometer permission from the resonant excitation of the samples fluorescence from the single-atom excited center // JETP Letters, 63, 311, (1996)
2. Pines D. Elementary excitations in solids. // Moscow: Mir, (1965)
3. Kucherenko M. G., Chmereva T. M. Exciton energy transfer between adsorbates // FTT, 50, 512, (2008)
4. Kucherenko M. G., Chmereva T. M., Kislov D. A. Energy Transfer in Molecular Systems at the Surface of Metal Solids and Nanoparticles // High Energy Chemistry, 43, 587, (2009)
5. Агранович В.М., Галанин М.Д. Электронное возбуждение энергии переноса в конденсированном веществе. Москва : Наука, (1978)
6. Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev. B., 6, 4370, (1972)
7. Jankowski D., Bojarski P., Kwiek P., Rangelowa-Jankowska S. Donor-acceptor nonradiative energy transfer mediated by surface plasmons on ultrathin metallic films // Chemical Physics, 373, 238, (2010)
8. Reil F., Hohenester U., Krenn J.R., Leitner A. Forster-Type Resonant Energy Transfer Influenced by Metal Nanoparticles // Nano letters, 8, 4128, (2008)