

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ПЁРСЕЛЛА В СТАЦИОНАРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ ВБЛИЗИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

© 2015 Е. А. Егорушина, А. А. Жданкина, А. Ф. Клиньских, А. Н. Латышев, О. В. Овчинников

*Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: latyshev@phys.vsu.ru*

Поступила в редакцию 15.05.2015 г.

Аннотация: Рассмотрено влияние резонаторов ближнего поля (металлических наночастиц) на вероятность спонтанного перехода квантовых систем. Показано, что помимо поляризационных эффектов на вероятность спонтанного перехода молекул влияет изменение спектральной плотности осцилляторов поля (эффект Пёрселла). Проведены оценки изменения вероятности спонтанных переходов молекул, находящихся вблизи металлических наночастиц, в условиях значительной отстройки от резонанса. Показано, что для стационарной люминесценции, возбуждаемой сравнительно слабыми световыми потоками, эффект Пёрселла проявляется в зависимости от величины квантового выхода. В соответствии с приведёнными оценками экспериментально показано, что для молекул метиленового голубого, находящихся вблизи наночастиц серебра с диаметром 20 нм, интенсивность стационарной люминесценции возрастает в два раза.

Ключевые слова: Вероятность спонтанного перехода молекул, эффект Пёрселла, наночастицы серебра, метиленовый голубой, стационарная люминесценция, увеличение интенсивности, квантовый выход.

ВВЕДЕНИЕ

Современные требования к элементам оптоэлектроники связаны, прежде всего, с оптическими характеристиками распределённых и гибридных систем, нанокompозитов и метаматериалов [1]. Их особенность заключается в наличии неоднородностей и множественности границ, приводящих к сложным взаимодействиям поля со структурными элементами и путям распространения световых потоков [2, 3]. Поэтому актуальным является формирование структур, позволяющих эффективно передавать оптические сигналы и управлять ими [4]. Такие структуры часто формируются из металлических наночастиц, полупроводниковых квантовых точек, люминесцирующих органических молекул и гибридных кластеров [5, 6]. Во всех этих случаях взаимодействие диспергированных частиц с квантовыми системами (атомы, молекулы) приводит к изменению вероятности спонтанных и вынужденных переходов, смещению частоты переходов, безызлучательной передаче энергии возбуждения и уменьшению квантового выхода люминесценции [2, 3, 7]. В определённых условиях вероятность

спонтанного перехода за счёт, например, эффекта Пёрселла [8] увеличивается, что приводит к возрастанию интенсивности люминесценции молекул или квантовых точек [9—16]. Это обстоятельство является определяющим при разработке оптоэлектронных систем. Наибольший эффект усиления должен наблюдаться при совпадении частоты переходов с частотами мод резонаторов [17—19]. Однако для молекул, обладающих широкими спектральными полосами, это условие не может быть удовлетворено одновременно для всех переходов. Молекулы с большими стоксовыми потерями имеют разные положения спектральных полос поглощения и люминесценции. Это приводит к отличию влияния окружения на вероятность излучения и поглощения, так как поляризационные эффекты и межчастичное взаимодействие для этих процессы разные. Ещё сложнее обстоит дело для рекомбинационной люминесценции микрокристаллов при стоксовом и антистоксовом возбуждении. Поэтому необходимо в ряде случаев выявлять условия, при которых происходит увеличение или может быть уменьшение вероятностей соответствующих переходов.

Целью данной работы являлось изучение влияния наночастиц серебра на интенсивность люминесценции метиленового голубого.

ВЕРОЯТНОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ МОЛЕКУЛ, НАХОДЯЩИХСЯ ВБЛИЗИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОТЕЛ

Рассмотрим вероятности электронно-колебательных переходов в молекуле, расположенной вблизи металлической наночастицы и имеющей частоты переходов не совпадающие с резонансной частотой. При этом будем интересоваться вероятностью переходов между двумя какими-либо колебательными состояниями (l, f) возбуждённого (i) и невозбуждённого (k) электронных состояний. Другими словами, задачу будем решать в двухуровневом приближении. Вероятность спонтанного перехода в единицу времени в свободном пространстве между двумя такими состояниями будет [20]:

$$\begin{aligned} \omega_{\alpha\beta}^{cn,cs} \equiv A_{\alpha\beta} &= \frac{8\pi\nu_{\alpha\beta}^2}{c^3} h\nu_{\alpha\beta} B_{\alpha\beta}^{ind} = \\ &= \rho_0 h\nu_{\alpha\beta} \frac{|\mu_{\alpha\beta}|^2}{h^2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\nu_{\alpha\beta}$ — частота перехода $il \rightarrow kf$ ($\alpha \sim il$; $\beta \sim kf$),

$A_{\alpha\beta}, B_{\alpha\beta}^{ind}$ — коэффициенты Эйнштейна для спонтанного и индуцированного переходов $il \rightarrow kf$, h — постоянная Планка, c — скорость света,

$\mu_{\alpha\beta}$ — дипольный матричный элемент рассматриваемого перехода; $\rho_0 = \frac{8\pi\nu_{\alpha\beta}^2}{c^3}$ представляет собой

число осцилляторов поля в единичном объёме и в единичном интервале частот для свободного пространства. Для простоты будем считать, что состояния, между которыми осуществляется переход, не вырождены, и поэтому между коэффициентами Эйнштейна для вынужденных переходов имеется простое соотношение: $B_{\beta\alpha}^{ind} = B_{\alpha\beta}^{ind}$.

Взаимодействие молекул со структурными элементами неоднородного окружения меняет вероятности переходов [2, 3]. При этом окружающие материальные тела воздействуют на вероятности спонтанного и вынужденного перехода по-разному. Обычно для спонтанного перехода используется правило Ферми [3]:

$$\omega_{\alpha\beta}^{cn} = \rho(\nu)\nu_{\alpha\beta} \frac{|\mu_{\alpha\beta}|^2}{h}. \quad (2)$$

В некоторых работах (например, [19, 21]) считается, что плотность осцилляторов электромагнитного поля при наличии окружения не меняется по сравнению со свободным пространством, а дипольный момент перехода изменяется за счёт поляризационных эффектов. В других работах [3, 13] учитывается влияние поляризационных эффектов и на плотность осцилляторов поля. Влияние поляризации описывается поляризуемостью элементов неоднородностей. В дипольном приближении поляризуемость обратно пропорциональна величине $|\epsilon + 2|$ [2]. Для металлов диэлектрическая проницаемость ϵ в широкой области частот отрицательна. Если $\epsilon \sim -2$, то наступает так называемый оптический резонанс [1]. Поскольку такое значение диэлектрической проницаемости в оптическом диапазоне имеет крайне малое количество материалов, резонансные эффекты практически не рассматриваются [19]. Следует отметить, что влияние окружающих тел на вероятность спонтанных переходов молекул поляризационными эффектами не должно ограничиваться, так как при этом не учитывается изменение спектрального распределения плотности состояния, особенно усиливаемое в условиях резонанса [8, 17]. Резонатор, по сути, накладывает определённые условия на существование частот, выделяя некоторые из них [20]. В то же время, известно [9—15], что металлические нанотела играют роль резонаторов ближнего поля на частоте локализованных плазмон-поляритонов, попадающей в оптический диапазон. В работе [17] впервые учтено свойство резонатора влиять на спектральное изменение плотности состояний осцилляторов поля. Плотность состояний представлена в виде лоренцовского множителя:

$$\rho_{рез} = \frac{8\pi^2}{VQ} \cdot \frac{\nu_{рез}}{(\nu_{\alpha\beta} - \nu_{рез})^2 + (\nu_{рез}/Q)^2}, \quad (3)$$

где $\nu_{рез}$ — частота максимума резонансной кривой, V — объём резонатора, $Q = \nu_{рез}/\Delta\nu$ — его добротность, $\Delta\nu$ — ширина резонансной кривой. Следуя этой работе и работе [18], вероятность спонтанного перехода вблизи такой частицы можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \omega_{\alpha\beta}^{cn,рез} &= \frac{8\pi^2}{VQ} \times \\ &\times \frac{\nu_{рез}}{(\nu_{\alpha\beta} - \nu_{рез})^2 + (\nu_{рез}/Q)^2} \cdot h\nu_{\alpha\beta} \frac{|\mu_{\alpha\beta}^{рез}|^2}{h^2} \end{aligned} \quad (4)$$

Как уже отмечалось, матричный элемент перехода зависит от окружения квантовой системы [2, 3]. Поэтому в выражении (4) его величина отличается от значения $\mu_{\alpha\beta}$, стоящего в формуле (1). В дальнейшем этот вопрос будет рассмотрен подробнее. Выражение (4) можно переписать подобно правой части выражения (1):

$$\omega_{\alpha\beta}^{cn,pez} = \rho_{pez} h\nu_{\alpha\beta} \frac{|\mu_{\alpha\beta}^{pez}|^2}{h^2}. \quad (5)$$

Отношение плотностей состояний осцилляторов поля внутри резонатора и в свободном пространстве будет:

$$\frac{\rho_{pez}}{\rho_0} = \frac{\pi c^3 \nu_{pez}}{VQ\nu_{\alpha\beta}^2 \left[(\nu_{\alpha\beta} - \nu_{pez})^2 + (\nu_{pez}/Q)^2 \right]} \times \frac{|\mu_{\alpha\beta}^{pez}|^2}{|\mu_{\alpha\beta}|^2}. \quad (6)$$

Если $\rho_{pez} > \rho_0$, то и $\omega_{\alpha\beta}^{cn,pez}$ будет превышать $\omega_{\alpha\beta}^{cn,cb}$. В этом заключается эффект Пёрселла [8].

В частном случае, когда $\nu_{\alpha\beta} = \nu_{pez} = \nu$

$$\text{и } \left| \mu_{\alpha\beta}^{pez} \right| \approx \left| \mu_{\alpha\beta} \right|, \quad \frac{\rho_{pez}}{\rho_0} = f = \frac{\pi c^3 Q}{V\nu^3} = \frac{\pi Q \lambda^3}{V}. \quad (7)$$

Из (7) видно, что так называемый фактор Пёрселла f пропорционален добротности резонатора и отношению куба длины волны перехода к объёму резонатора. Если $\lambda^3 \gg V$ и $Q > 1$, то фактор Пёрселла значителен. Если же $\nu_{\alpha\beta} \gg \nu_{pez}$ или, наоборот, $\nu_{\alpha\beta} \ll \nu_{pez}$, то он будет достигать меньшую величину и даже может стать меньше единицы, что означает подавление спонтанных переходов.

В работе [21] подробно рассмотрен случай молекулы, находящейся вблизи металлической наночастицы. Показано, что поляризационное взаимодействие приводит к изменению вероятности вынужденного и спонтанного переходов. При этом выражения состоят из суммы, первый член которой соответствует отсутствию наночастицы, второй — связан с поляризуемостью наночастицы, а третий имеет интерференционный характер и может иметь положительный и отрицательный знаки. При суммировании по всем конфигурациям молекул, на-

ходящихся вблизи наночастицы, среднее значение этого члена в значительной мере нивелируется. С учётом результатов этой работы квадрат модуля матричного элемента

$$\left| \mu_{\alpha\beta}^{pez} \right|^2 = \left| \mu_{\alpha\beta} \right|^2 \left[1 + |\alpha(\nu)|^2 \frac{(1 + 3 \cos^2 \theta)}{\varepsilon_m^2 r^6} + \text{интерф. чл.} \right] \quad (8)$$

Поэтому выражение (5) можно записать в виде:

$$\omega_{\alpha\beta}^{cn,pez} = \rho_{pez} h\nu_{\alpha\beta} \frac{|\mu_{\alpha\beta}|^2}{h^2} \left[1 + |\alpha(\nu)|^2 \frac{(1 + 3 \cos^2 \theta)}{\varepsilon_m^2 r^6} + \text{интерф. чл.} \right]. \quad (9)$$

Здесь ε_m — диэлектрическая проницаемость среды, r — расстояние между центром сферической наночастицы и местом расположения молекулы, R — радиус сферы, θ — угол между осью, соединяющей молекулу с центром сферы, и направлением диполя. Поляризуемость сферической металлической частицы

$$\alpha(\nu) = \frac{\varepsilon(\nu) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\nu) + 2\varepsilon_m} R^3, \quad (10)$$

$\varepsilon(\nu)$ — диэлектрическая проницаемость металлической частицы. Из (9) и (10) видно, что для малых r и ε_m при малом значении интерференционного члена вероятность спонтанного перехода молекулы вблизи металлической наночастицы возрастает за счёт поляризационного взаимодействия.

Второй член в выражении (9) спадает обратно пропорционально шестой степени расстояния r . Это согласуется с результатами работ [13, 14], в которых показано, что с расстоянием вероятность спонтанной люминесценции одиночной молекулы органического красителя нильского голубого спадает до фоновых значений в интервале расстояний между молекулой и сферической частицей золота или серебра от 5 нм до 50 нм. В то же время первый член выражения (9) на первый взгляд не зависит от расстояния между молекулой и наночастицей и должен обеспечивать повышенное значение вероятности спонтанного перехода по сравнению со случаем молекулы в свободном пространстве (см. выражение (6)) на любых расстояниях, что противоречит здравому смыслу. Объяснение кажущегося парадокса кроится в том, что влияние наноча-

стицы как резонатора осуществляется в ограниченном пространстве, определяемом его объёмом V . Однако выражение (4) и вместе с ним выражения (5) — (9) записаны для открытых резонаторов [20], для которых объём не является строго определённым. Можно предположить, что для металлической наночастицы, в которой возбуждаются локализованные плазмон-поляритоны, область влияния совпадает с областью ближнего электромагнитного поля. Известно [22], что электромагнитная волна плазмон-поляритонов, распространяясь вдоль поверхности металлического тела, проникает в окружающее пространство, экспоненциально затухая в пределах половины длины волны. Поэтому будем считать, что резонаторный объём наночастицы представляет собой шаровой слой вокруг неё с толщиной порядка половины длины волны, соответствующей резонансной частоте.

Важно отметить, что для расстояний меньших 5 нм экспериментально обнаружено быстрое падение интенсивности люминесценции молекулы вплоть до нуля. Это обстоятельство хорошо согласуется с теорией [3], указывающей на то, что в непосредственной близости поляризационное взаимодействие должно приводить к эффекту передачи энергии возбуждения молекулы наночастице, в которой она в значительной степени, особенно для малых металлических частиц, переходит в тепло. Область, в которой осуществляется передача энергии, определяется радиусом Фёрстера, который обычно лежит в пределах от 2 нм до 9 нм [3].

Из выражений (1), (6) и (9) при пренебрежении интерференционным членом отношение вероятностей спонтанного перехода молекулы вблизи наночастицы по сравнению со свободным пространством будет:

$$F \approx \frac{\pi c^3 \nu_{рез}}{V Q \nu_{\alpha\beta}^2 \left[(\nu_{\alpha\beta} - \nu_{рез})^2 + (\nu_{рез}/Q)^2 \right]} \times \left[1 + |\alpha(\nu)|^2 \frac{(1 + 3 \cos^2 \theta)}{\epsilon_m^2 r^6} \right]. \quad (11)$$

Проведём оценку этого отношения для некоторого конкретного случая. При этом вместо $\cos^2 \theta$ возьмём его среднее значение для всех направлений, равное 1/3, а объём V будем рассчитывать с учётом области влияния наночастицы на вероятность спонтанного перехода молекулы. Из работы [16] известно, что максимум полосы ослабления серебряных частиц такого размера расположен при 450 нм, следовательно, $\nu_{рез} = 6.66 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, а полоса

поглощения молекул (метиленовый голубой) — при 680 нм и $\nu_{\alpha\beta} = 4.41 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Пусть радиус сферической серебряной частицы будет равен $R=20$ нм. Учитывая положение максимума полосы плазмон-поляритона, будем считать радиус влияния наночастицы равным 225 нм. В работе [16] в качестве связующей среды использовался желатин, поэтому $\epsilon_m = n^2 = 1.5^2 = 2.25$. Для $\epsilon(\nu)$ возьмём среднее значение для видимой области спектра, равное $(0.065 - i \cdot 3)^2$ [23]. Спектр ослабления серебряных наночастиц, приведенный в работе [16], представляет собой широкую полосу. Отношение частоты в максимуме этой полосы к её ширине $Q = 1.5$. Другими словами, добротность резонатора в этом случае невелика. Следует отметить, что экспериментально трудно создать образцы с монодисперсными наночастицами. Следовательно, измеряемая полоса ослабления может быть уширена за счёт их дисперсии по размеру [16]. Поэтому для монодисперсной совокупности наночастиц серебра можно использовать теоретические расчёты спектра ослабления [24], которые дают значение Q , равное 3. Это значение также невелико. Подстановка указанных значений в выражение (11) для первого сомножителя даёт величину, равную 16 для значения добротности, равного 1.5. Для монодисперсного набора наночастиц эта величина вдвое больше. Исходя из данных работ [13, 14], будем считать, что область, где поляризационные эффекты значительны, определяется радиусом, равным 55 нм. Тогда величина второго сомножителя — 1.00626 на расстоянии $r=55$ нм и 1.71 на расстоянии $r=25$ нм. Таким образом, величина фактора F зависит от расстояния между молекулой и наночастицей и меняется от 16 до 27. Полученная оценка этого фактора достаточно хорошо согласуется с данными работы [14], в которой наблюдалось увеличение скорости излучательного распада возбуждённого состояния молекулы нильского голубого вблизи серебряной наночастицы на порядок величины. Из сказанного можно сделать следующие выводы. Во-первых, фактор F имеет значительную величину, несмотря на малую добротность и значительную отстройку от резонанса (большое значение разности частот $\nu_{\alpha\beta} - \nu_{рез}$). Во-вторых, второй сомножитель выражения (11) меньше по сравнению с первым. Причём, второй член в квадратной скобке меньше единицы. Это указывает на то, что поляризационные эффекты для рассмотренного случая малы, и вероятность спонтанного перехода молекул метиленового голубого, находящихся вблизи серебряных наночастиц, может значитель-

но увеличиваться в основном за счёт эффекта Пёрселла. Следует отметить, что отстройка от резонанса, которая имеется для максимума полосы поглощения молекулы метиленового голубого, приводит к уменьшению фактора Пёрселла на 25 %. Однако эта величина для крыльев полосы меняется от 5 % (~550 нм) до 30 % (~800 нм). Поскольку полоса люминесценции молекул формируется благодаря отдельным переходам с нижнего колебательного уровня возбуждённого электронного состояния на все уровни невозбуждённого электронного состояния, фактор Пёрселла f будет разным для разных переходов. Следовательно, вблизи серебряной наночастицы форма полосы люминесценции молекулы должна значительно искажаться. Может заметно сместиться и положение максимума полосы.

В отношении вынужденных переходов следует сказать следующее. Как известно, они индуцируются внешним полем источников излучения. Из работы [21] следует, что они определяются поляризационным взаимодействием, возникающим за счёт поляризации наночастицы как возбуждённой молекулой, так и внешним полем. В сравнительно слабых световых потоках эти взаимодействия аналогично случаю спонтанных переходов, рассмотренному выше, малы.

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ПЁРСЕЛЛА В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ

Эффект Пёрселла приводит к увеличению вероятности спонтанных переходов и уменьшению времени жизни молекул в возбуждённом состоянии. При достаточно высоких потоках возбуждающего излучения это обстоятельство должно увеличивать интенсивность люминесценции, возникающей при переходах в основное состояние за счёт того, что число молекул в невозбуждённом состоянии в каждый момент времени будет при этом увеличиваться. Действительно, если возбуждающие фотоны приходят к молекуле с промежутками времени меньшим времени жизни, то каждая молекула способна значительно чаще возбуждаться и, следовательно, больше излучать квантов люминесценции. Однако для этого нужны очень мощные возбуждающие потоки [25]. Обычно в люминесцентных исследованиях для возбуждения используются значительно меньшие потоки, не превосходящие 10^{13} – 10^{20} квант/см²·с. Это значит, что через эффективное сечение одной молекулы будет проходить в одну секунду не более 10^4 квантов. При времени жизни 10^{-8} – 10^{-10} с акт возбуждения

будет определяться лишь частотой прихода к молекуле фотонов и совершенно не зависеть от изменения вероятности спонтанного перехода за счёт влияния наночастицы. Поэтому эффект Пёрселла непосредственно проявляться не должен.

Если же кроме излучательной релаксации возбуждённого состояния молекулы существует безызлучательный канал, причём его скорость того же порядка, что для излучательного перехода, то при заметном ускорении последнего, безызлучательная потеря энергии будет снижена. Тогда интенсивность люминесценции, возникающей за счёт спонтанного перехода, будет, наоборот, увеличена. Таким образом, косвенно, эффект Пёрселла всё же может проявиться.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Пусть N_0 — число молекул на пути возбуждающего луча, N — число возбуждённых из них, N_{ϕ} — число фотонов в возбуждающем луче, σ — эффективное сечение поглощения, ω^{cn} — вероятность спонтанного перехода излучением (люминесценция), $\omega^{\delta/изл}$ — вероятность безызлучательного перехода. Тогда кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dN}{dt} = (N_0 - N)\sigma N_{\phi} - (\omega^{cn} + \omega^{\delta/изл})N. \quad (12)$$

Его решение:

$$N = \frac{\sigma N_{\phi} N_0}{\sigma N_{\phi} + \omega^{cn} + \omega^{\delta/изл}} \left[1 - e^{-(\sigma N_{\phi} + \omega^{cn} + \omega^{\delta/изл})t} \right] \quad (13)$$

Для стационарной люминесценции $t = \infty$ и

$$N_{\infty} = \frac{\sigma N_{\phi} N_0}{\sigma N_{\phi} + \omega^{cn} + \omega^{\delta/изл}}.$$

Интенсивность стационарной люминесценции

$$J_{\text{люм}} \sim \omega^{cn} N_{\infty} = \omega^{cn} \frac{N_0}{1 + \frac{\omega^{cn} + \omega^{\delta/изл}}{\sigma N_{\phi}}} \quad (14)$$

При больших потоках возбуждающего света $\frac{\omega^{cn} + \omega^{\delta/изл}}{\sigma N_{\phi}} \ll 1$ и $J_{\text{люм}} \sim \omega^{cn} N_0$. Следовательно, интенсивность люминесценции будет увеличиваться, если вероятность спонтанного перехода под влиянием резонатора возрастёт. Но как уже отмечалось это возможно лишь при очень больших интенсивностях световых потоков возбуждения. Более реалистичным будет случай, когда $\frac{\omega^{cn} + \omega^{\delta/изл}}{\sigma N_{\phi}} \gg 1$.

Правда, при $\omega^{cn} \gg \omega^{\delta/изл}$ и, следовательно, при высоком квантовом выходе, приближающемся к единице, $J_{\text{люм}} \sim \sigma N_{\phi} N_0$. Интенсивность стационарной люминесценции определяется только числом поглощённых фотонов и не зависит от вероятности спонтанного перехода. Эффект Пёрселла не проявляется. И только в случае низкого значения квантового выхода, когда канал безызлучательного перехода является основным ($\omega^{cn} \ll \omega^{\delta/изл}$) при релаксации возбуждённого состояния $J_{\text{люм}} \sim \frac{\omega^{cn}}{\omega^{\delta/изл}} \sigma N_{\phi} N_0$. В это выражение входит отношение вероятностей спонтанного и безызлучательного переходов. Если под влиянием резонатора вероятность спонтанного перехода растёт, то увеличивается и интенсивность люминесценции. Это единственный случай, когда при сравнительно слабых потоках возбуждающего света возможно проявление эффекта Пёрселла в люминесценции молекул. Следует заметить, что поскольку безызлучательные переходы определяются внутримолекулярными взаимодействиями, которые спонтанными не являются (ангармонизм, неадиабатичность) [26] и на которые окружение может влиять только благодаря поляризационным эффектам [3, 21], влияние на них резонатора не распространяется. В противном случае изменения вероятностей спонтанных и безызлучательных переходов были бы синхронны, и эффект Пёрселла не проявлялся бы. Однако на практике наблюдается усиление интенсивности люминесценции, что подтверждает предположение о разном влиянии металлических наночастиц на эти процессы.

Определим зависимость усиления интенсивности люминесценции вблизи наночастицы от величины квантового выхода. Будем считать, что под влиянием наночастицы меняется только вероятность спонтанного перехода. При слабом возбуждении в свободном пространстве из (14) следует:

$$J_{\text{люм}} \sim \omega^{cn} \frac{\sigma N_{\phi} N_0}{\omega^{cn} + \omega^{\delta/изл}}. \quad (15)$$

Вблизи наночастицы вероятность спонтанного перехода возрастает в F раз. Тогда

$$J_{\text{люм}}^{рез} \sim F \omega^{cn} \frac{\sigma N_{\phi} N_0}{F \omega^{cn} + \omega^{\delta/изл}}. \quad (16)$$

Усиление интенсивности люминесценции определится отношением:

$$Y = \frac{J_{\text{люм}}^{рез}}{J_{\text{люм}}} = \frac{F(\omega^{cn} + \omega^{\delta/изл})}{F\omega^{cn} + \omega^{\delta/изл}}. \quad (17)$$

Для квантового выхода φ существует выражение [26]:

$$\varphi = \frac{\omega^{cn}}{\omega^{cn} + \omega^{\delta/изл}}. \quad (18)$$

Использование (18) даёт возможность переписать (17) следующим образом:

$$Y = \frac{F}{\varphi(F - 1) + 1}. \quad (19)$$

Из (19) видно, что при $\varphi = 1$ усиления не будет. При любом значении F величина $Y = 1$. Для того чтобы $Y > 1$, φ должно быть меньше единицы. Так для полученного выше значения $F = 16$ при $\varphi = 0,5$ усиление будет $Y = 1,88 \approx 2$, а при $\varphi = 0,1$ значение $Y = 6,4$. Другими словами, усиление интенсивности определяется практически величиной квантового выхода и слабо зависит от значения F . При $F \gg 1$ и малом φ величина $Y \sim 1/\varphi$. Это открывает возможность оценивать величину квантового выхода люминесценции по усилению интенсивности вблизи наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное рассмотрение даёт возможность определить условия, при которых возможно проявление эффекта Пёрселла в люминесценции молекул и других квантовых систем, находящихся вблизи металлических наночастиц, и даже планировать эксперимент. Осуществим это для молекул метиленового голубого (МГ), находящихся вблизи наночастиц серебра (НЧ). На рис. 1а схематически показаны две сферические наночастицы (с радиусами, равными R_1), окружённые молекулами. На врезке (рис. 1б) представлена зависимость скорости флуоресценции одиночной молекулы нильского голубого от расстояния до наночастицы серебра, взятая из работы [14], на которой хорошо видно, что пространство вблизи НЧ можно разбить на три области. В непосредственной близости (2—5 нм) интенсивность флуоресценции имеет сначала малое значение, затем резко достигает максимума. В области от 5 нм до 40 нм она медленно падает, достигая некоторого значения, которое потом не меняется. Поэтому будем считать, что область влияния НЧ на молекулы как резонатора ограничивается радиусом R_3 . Все молекулы, попадающие в эту область, за исключением внутренней области радиуса между R_1 и R_2 , должны увеличивать вероятность спонтанного перехода в соответствии с выражением (11). Все остальные, которые не

попадают в области влияния НЧ, будут иметь не изменённые вероятности спонтанного перехода. Пусть наночастицы находятся на среднем расстоянии $2L$ друг от друга, тогда каждой частице принадлежит область L^3 . Отношение объёма сферы с радиусом R_2 , объёма сферического слоя между радиусами R_2 и R_3 , а также всю остальную область,

принадлежащую каждой частице, обозначим o , p и q , соответственно. При равномерном распределении молекул в пространстве их доля в каждой области также будет определяться этими отношениями. При этом

$$o + p + q = 1. \quad (20)$$

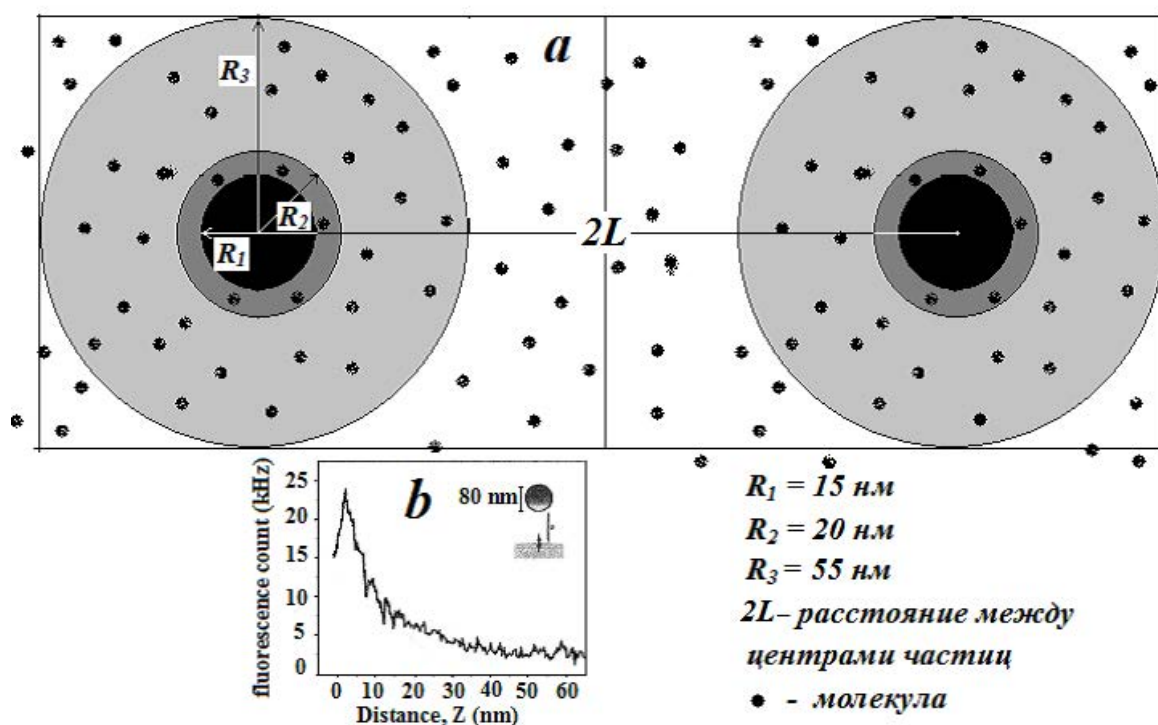


Рис. 1. Схема областей влияния металлических наночастиц в образце с молекулами (a). На врезке (b) приведена зависимость интенсивности флуоресценции молекулы нильского голубого от расстояния от наночастицы серебра [14]

Очевидно, что молекулы из разных областей вносят разный вклад в изменение усреднённую величину вероятности спонтанного перехода. Этот вклад при равномерном распределении определяется долями этих областей. Будем считать, что увеличение вероятности перехода в согласии с выражением (11) происходит лишь в сферическом слое между радиусами R_2 и R_3 . Тогда для эффективного значения отношения вероятностей спонтанных переходов молекул при наличии НЧ по сравнению со свободным пространством будет:

$$F_{\text{эфф}} = Fp + q. \quad (21)$$

Здесь учтено, что в сферической области с радиусом R_2 , включающей саму наночастицу (относительный объём o), нет излучающих молекул. Молекулы слоя между радиусами R_1 и R_2 осуществ-

ляют передачу энергии возбуждения наночастице, где она переходит в джоулево тепло [3, 13]. Таким образом, для получения в эксперименте достаточно больших значений $F_{\text{эфф}}$ необходимо уменьшить долю молекул, вероятность спонтанных переходов которых не меняется, то есть уменьшить значение q . Это можно сделать лишь одним способом — сблизить наночастицы, уменьшив величину L . Однако это приводит к увеличению оптической плотности образца и, следовательно, к уменьшению интенсивности люминесценции за счёт эффекта экранировки [27]. Минимизировать влияние этого эффекта можно уменьшением толщины образцов. Но при этом общая интенсивность их люминесценции будет достаточно мала.

Для приготовления образцов синтезировалась мелкозернистая хлориодосеребряная фотографи-

ческая эмульсия, желатина которой составляла пять весовых процентов по отношению к воде. 3 мл этой эмульсии поливались на стеклянную пластину размером $6 \times 9 \text{ см}^2$ и высушивались в темноте при комнатной температуре. Все эти слои подвергались облучению при комнатных температурах ртутной лампы ДРШ-250 на расстоянии 30 см в течение 20 мин, что приводило к образованию в микрокристаллах наночастиц серебра. Засвеченный слой обрабатывался гипосульфитом натрия для удаления остаточных микрокристаллов галоидного серебра и тщательно промывался в дистиллированной воде. Одна часть слоёв использовалась для контроля размера и формы наночастиц. Другая часть слоёв использовалась для приготовления композитов, содержащих серебряные частицы и адсорбирован-

ные молекулы красителя. Для этого слой с наночастицами снимался с подложки, и полученная масса разбавлялась всегда одним и тем же количеством пятипроцентного раствора чистой желатины либо этого раствора с добавлением красителей в различных концентрациях. 3 мл таких растворов с диспергированными наночастицами вновь поливались на стеклянную пластину $6 \times 9 \text{ см}^2$ и сушились при комнатной температуре. Толщина слоёв получалась во всех случаях равной $28 \pm 2 \text{ мкм}$. Электронные фотографии представлены на рис. 2*a*. Распределение НЧ по размерам показано на рис. 2*b*. Их средний размер составил 15—20 нм. Половина среднего расстояния между наночастицами равно 160 нм. Это соответствует концентрации серебряных частиц 10^{13} см^{-3} .

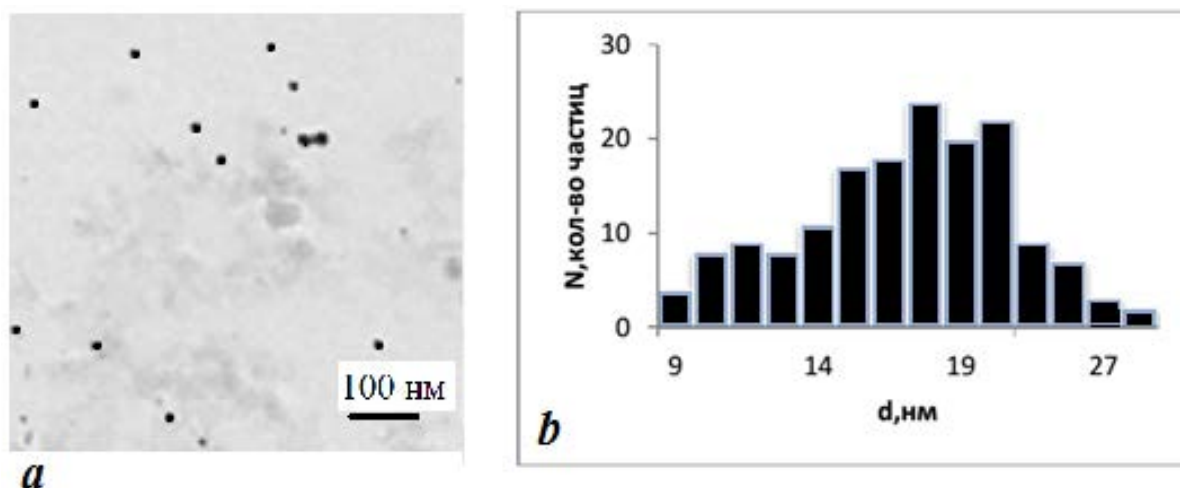


Рис. 2. Электронная фотография желатинового слоя, содержащего наночастицы серебра (а) и распределение их по размерам (b)

Для получения раствора красителя МГ сначала растворяли 3.2 мг этого вещества в 10 мл дистиллированной воды и получали его раствор в концентрации 10^{-3} моль/литр. Путем последовательного разбавления доводили концентрацию до 10^{-5} моль/литр, что соответствовало $6.022 \cdot 10^{15}$ шт/см³.

Спектры поглощения измерялись на волоконно-оптическом спектрофотометре USB2000+. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением лазера (длина волны 635 нм). Спектры люминесценции измерялись с помощью монохроматора МДР-4 методом счёта фотонов. Для удаления рассеянного излучения перед щелью монохроматора помещался светофильтр FEL-650, отсекающий излучение короче 650 нм.

На рис. 3 представлены спектры поглощения и люминесценции образцов, содержащих молекулы

МГ в отсутствие (кривые 1 и 3) и при наличии наночастиц серебра (кривые 2 и 4). Кривая 5 представляет собой разность кривых 2 и 1, являясь, по сути, спектром ослабления наночастиц серебра. Максимум кривой 5 расположен в области 450—475 нм, что хорошо согласуется с теоретическими данными для серебряных сферических частиц диаметром 20 нм в желатине [23, 28]. Спектр поглощения и полосы стационарной люминесценции соответствуют мономерам метиленового голубого. Максимум кривой 4 (678 нм) превышает максимум кривой 3 (684 нм) в два раза и заметно смещён в коротковолновую область (на 6 нм). Увеличение интенсивности стационарной люминесценции указывает на проявление эффекта Пёрселла. Наблюдаемое при этом смещение положения максимума хорошо согласуется со сделанным выше

выводом. Наблюдаемое значение величины усиления интенсивности люминесценции достаточно хорошо согласуется и с оценкой этой величины по

формулам (19) и (21). Действительно, при $F=27$, $L=160$ нм, $R_1=10$ нм, $R_2=15$ нм, $R_3=55$ нм и $\varphi=0,01$ [29] величины $F_{эфф} = 2$ и $Y \approx 2$.

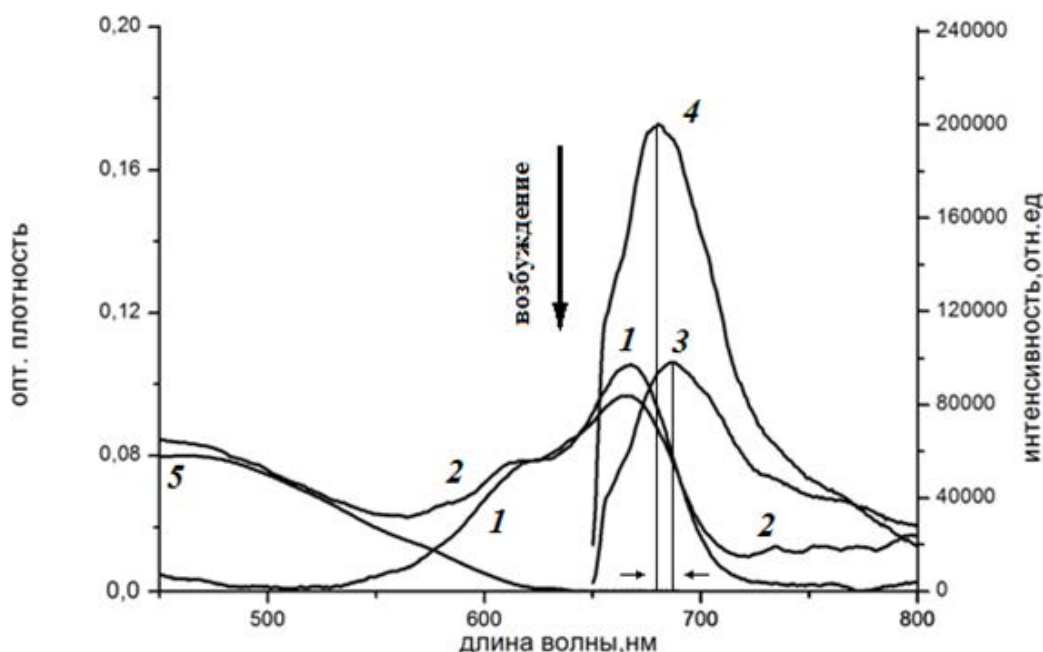


Рис. 3. Спектры поглощения образцов, содержащих молекулы метиленового голубого в отсутствии и присутствии наночастиц серебра (кривые 1, 2). Спектры люминесценции тех же образцов (кривые 3, 4). Кривая 5 — спектр ослабления наночастиц серебра

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате следует утверждать, что эффект Пёрселла, заключающийся в усилении интенсивности излучения квантовых систем благодаря увеличению вероятности спонтанного перехода вблизи резонаторов, распространяется и на молекулы, имеющие значительную отстройку от резонанса. Интенсивность полосы люминесценции возрастает, а положение максимума смещается в сторону основной частоты полосы пропускания резонатора. Эффект усиления может наблюдаться лишь для молекул с малым квантовым выходом. Для получения оптимального усиления необходимо контролировать дистанцию между молекулами и наночастицами с тем, чтобы эффективное значение увеличения вероятности спонтанного перехода $F_{эфф}$ было больше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гапоненко С. В., Розанов Н. Н., Ивченко Е. Л., Федоров А. В., Бонч-Бруевич А. М., Вартамян Т. А., Пржибельский С. Г. *Оптика наноструктур*. Под редакцией А. В. Федорова. СПб.: Недра, 2005, 326 с.
2. Быков В. П., Шепелев Г. В. *Излучение атомов вблизи материальных тел. Некоторые вопросы кван-*

- товой теории*. Под ред. Ф. В. Бункина. М.: Наука, 1986, 161 с.
3. Новотный Л., Хехт Б. *Основы нанооптики*. Пер. с англ. / Под ред. В. В. Самарцева. М.: Физматлит, 2009, 484 с.
4. Краснюк А. Е., Максимов И. С., Денисюк А. И., Белов П. А., Мирошниченко А. Е., Симовский К. Р., Кившарь Ю. С. // *УФН*, 2013, т. 183, № 6, с. 561—589.
5. Демиховский В. Я., Вугальтер Г. А. *Физика квантовых низкоразмерных структур*. М.: Логос, 2000, 248 с.
6. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. *Наноструктурные материалы*. Учеб. пособие для студ. высш. учебн. заведений. М.: Издательский центр «Академия», 2005, 192 с.
7. Esteban R., Laroche V., Greffet J.-J. // *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 105, pp. 033107 (1—10).
8. Purcell E. M. // *Phys. Rev.*, 1946, vol. 69, p. 681.
9. Glass A., Wokaun A., Heritage J. P. // *Phys. Rev. B*, 1981, vol. 24, pp. 4906—4909.
10. Ritchie G., E. Burstein E. // *Phys. Rev. B*, 1981, vol. 24, pp. 4843—4846.
11. Kleppner D. // *Phys. Rev. Lett.*, 1981, vol. 47, pp. 233—236.
12. Noginov M. A., Zhu G., Bahoura M., Smoll C. E., Davison C., Adegoke J. // *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 74, pp. 184203-1 — 184203-8.

13. Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. // *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 96, № 11, pp. 113002 (1—4).
14. Bharadwaj P., Anger P., Novotny L. // *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, pp. 044017 (5pp).
15. Fu Y., Lakowicz J. R. // *Laser & Photon. Rev.*, 2009, vol. 3, № 1, pp. 221—232.
16. Суворова Т. И., Балбекова А. Н., Клюев В. Г., Латышев А. Н., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Рыбалко А. М. // *Оптический журнал*, 2012, т. 79, № 1, с. 79—82.
17. Бункин Ф. В., Ораевский А. Н. // *Изв. высших учебн. заведений. Радиофизика*, 1959, т. 11, № 2, с. 181—186.
18. Ораевский А. Н. // *УФН*, 1994, т. 164, № 4, с. 415—427.
19. Климов В. В., Дюклуа М., Летохов В. С. // *Квантовая электроника*, 2001, т. 31, № 7, с. 569—586.
20. Карлов Н. В. *Лекции по квантовой электронике*. М.: Наука, 1984, 322 с.
21. Зейниденов А. К., Ибраев Н. Х., Кучеренко М. Г. // *Вестник ОГУ*, 2014, т. 170, с. 96—102.
21. Агранович В. М., Миллс Д. Л. (Ред.) *Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела*. М.: Наука, 1985, 525 с.
22. Розенберг Г. В. *Оптика тонкослойных покрытий*. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1953, 570 с.
23. Evanoff D. D., Chumanov G. // *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, pp. 13957—13962.
24. Лёвшин В. Л. *Фотолюминесценция жидких и твёрдых веществ*. М.—Л.: Гос. техн.-теор. лит., 1951, 456 с.
25. Медведев Э. С., Ошеров В. И. *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах*. М.: Наука, 1983, 280 с.
26. Владимиров Ю. А., Потапенко А. Я. *Физико-химические основы фотобиологических процессов*. М.: Высшая Школа, 1989, 200 с.
27. Латышева С. Н., Латышев А. Н., Орехова Л. Л. // *Оптика и спектроскопия*, 1971, т. 30, № 3, с. 524—527.
28. Теренин А. Н. *Фотоника молекул красителей*. Л.: Наука, 1967, 616 с.

PURSELL EFFECT OF STATIONARY LUMINESCENCE OF MOLECULES NEAR TO METAL NANOPARTICLES

©2015 E. A. Egorushina, A. A. Zhdankina, A. F. Klinskikh, A. N. Latyshev, O. V. Ovchinnikov

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: latyshev@phys.vsu.ru

Received 15.05.2015

Abstract. The influence of metal nanoparticles on probability of spontaneous transition of quantum systems is considered. Metal nanoparticles are resonators of a near field on frequency localized of plasmon-polariton. It is shown, that besides polarizing effects in this case it is necessary to consider change of spectral density of field oscillators (the effect Pursell). Estimations of change of probability of spontaneous transitions of the molecules which are being near to metal nanoparticles, in conditions of significant untuning from a resonance are lead. It is shown, that in these conditions the influence of change of spectral density of field oscillators exceeds polarizing effects. It is shown, that in the stationary luminescence stimulated by light streams up to 10^{20} quant/s.sm². Pursell effect is shown depending on size of a quantum yield. According to the resulted estimations it is experimentally shown that the intensity of a stationary luminescence for methylene blue molecules being near at silver nanoparticles by a diameter 20 nm increase twice.

Keywords: probability of spontaneous transition of molecules, Pursell effect, silver nanoparticles, methylene blue, stationary luminescence, enhancement of intensity, quantum yield.

REFERENCES

1. Gaponenko S. V., Rozanov N. N., Ivchenko E. L., Fedorov A. V., Bonch-Bruevich A. M., Vartanjan T. A., Przhibel'skij S. G. *Optika nanostruktur* [Optics nanostructures.]. Russ. ed.: A. V. Fedorova. St. Petersburg, Nedra Publ., 2005, 326 p.
2. Быков В. П., Шепелев Г. В. *Izluchenie atomov vblizi material'nyh tel. Nekotorye voprosy kvantovoj teorii* [Radiation of atoms near material bodies. Some questions in the quantum theory.]. Ed.: F. V. Bunkina. Moscow, Nauka Publ., 1986, 161 p.
3. Novotny, L., Hecht, B. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006, 525 p. (Russ. ed.: V. V. Samarceva. *Osnovy nanooptiki*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009, 484 p.).
4. Krasnjuk A. E., Maksimov I. S., Denisjuk A. I., Belov P. A., Miroshnichenko A. E., Simovskij K. R., Kivshar' Ju. S. *Physics-USpekhi* [Advances in Physical

- Sciences], 2013, vol. 183, no. 6, pp. 561—589. DOI: 10.3367/UFNr.0183.201306a.0561.
5. Demihovskij V. Ja., Vugal'ter G. A. *Fizika kvantovyh nizkorazmernyh struktur* [Quantum physics of low-dimensional structures]. Moscow, Logos Publ., 2000, 248 p.
 6. Andrievskij R. A., Ragulja A. V. *Nanostrukturnye materialy* [Nanostructured materials]. Moscow, Akademiya Publ., 2005, 192 p.
 7. Esteban R., Laroche V., Greffet J.-J. *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 105, pp. 033107 (1—10). DOI: 10.1063/1.3075848.
 8. Purcell E. M. *Phys. Rev.*, 1946, vol. 69, p. 681. DOI: 10.1103/PhysRev.69.674.2
 9. Glass A., Wokaun A., Heritage J. P. *Phys. Rev. B*, 1981, vol. 24, pp. 4906—4909. DOI: 10.1103/PhysRevB.24.4906
 10. Ritchie G., E. Burstein E. *Phys. Rev. B*, 1981, vol. 24, pp. 4843—4846. DOI: 10.1103/PhysRevB.24.4843
 11. Kleppner D. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, vol. 47, pp. 233—236. DOI: 10.1103/PhysRevLett.47.233
 12. Noginov M. A., Zhu G., Bahoura M., Smoll C. E., Davison C., Adegoke J. *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 74, pp. 184203—1—184203—8. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.184203
 13. Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 96, no. 11, pp. 113002 (1—4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.113002
 14. Bharadwaj P., Anger P., Novotny L. *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, pp. 044017 (5pp). DOI: 10.1088/0957—4484/18/4/044017
 15. Fu Y., Lakowicz J. R. *Laser & Photon. Rev.*, 2009, vol. 3, no. 1, pp. 221—232. DOI: 10.1002/lpor.2008/0035
 16. Suvorova T. I., Balbekova A. N., Kljuev V. G., Latyshev A. N., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Rybalko A. M. *Opticheskij zhurnal* [Journal of Optical Technology], 2012, vol. 79, no. 1, pp. 79—82.
 17. Bunkin F. V., Oraevskij A. N. *Izv. vysshih uchebn. zavedenij. Radiofizika*, 1959, vol. 11, no. 2, pp. 181—186.
 18. Oraevskij A. N. *Physics-Uspekhi* [Advances in Physical Sciences], 1994, vol. 164, no. 4, pp. 415—427. DOI: 10.3367/UFNr.0164.199404j.0415
 19. Klimov V. V., Djuklua M., Letohov V. S. *Kvantovaja elektronika* [Quantum Electronics], 2001, vol. 31, no. 7, pp. 569—586. DOI: 10.1070/QE2001V031n07ABEH002007
 20. Karlov N. V. *Lekcii po kvantovoj elektronike* [Lectures on Quantum Electronics]. Moscow, Nauka Publ., 1984, 322 p.
 21. Zejnidenov A. K., Ibraev N. H., Kucherenko M. G. *Vestnik OGU*, 2014, vol. 170, pp. 96—102.
 22. Agranovich V. M., Mills D. L. (Red.) *Poverhnostnye poljaritony. Jeletromagnitnye volny na poverhnostjah i granicah razdela* [Surface polaritons. Electromagnetic waves at surfaces and interfaces]. Moscow, Nauka Publ., 1985, 525 p.
 23. Rozenberg G. V. *Optika tonkoslojnyh pokrytij* [Optics of thin-film coatings.]. Moscow, Fiz.-mat. lit. Publ., 1953, 570 p.
 24. Evanoff D. D., Chumanov G. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, pp. 13957—13962. DOI: 10.1021/jp0475640
 25. Ljovshin V. L. *Fotoluminescencija zhidkih i tvjordyh veshhestv* [The photoluminescence of liquid and solid substances]. M.—L., Gos. tehn.-teor. lit. Publ., 1951, 456 p.
 26. Medvedev Je. S., Oshero V. I. *Teorija bezyzluchatel'nyh perehodov v mnogoatomnyh molekulah* [The theory of radiationless transitions in polyatomic molecules.]. Moscow, Nauka Publ., 1983, 280 p.
 27. Vladimirov Ju. A., Potapenko A. Ja. *Fiziko-himicheskie osnovy fotobiologicheskikh processov* [Physico-chemical basis of photobiological processes]. Moscow, Vysshaja Shkola Publ., 1989, 200 p.
 28. Latysheva S. N., Latyshev A. N., Orehova L. L. *Optika i spektroskopija* [Optics and Spectroscopy], 1971, vol. 30, no. 3, pp. 524—527.
 29. Terenin A. N. *Fotonika molekul krasitelej* [Photonics dye molecules]. Leningrad, Nauka Publ., 1967, 616 p.

Егорушина Елена Александровна — инженер кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; +7(473) 2208780, e-mail: eelena29@mail.ru

Зданкина Александра Александровна — студент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208780, e-mail: zhdankina1992@mail.ru

Клинских Александр Федотович — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой общей физики, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208281, e-mail: 2000afk@gmail.com

Egorushina Elena A. — Engineer of Optics and Spectroscopy Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208780, e-mail: eelena29@mail.ru

Zhdankina Alexandra A. — Student of Optics and Spectroscopy Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208780, e-mail: zhdankina1992@mail.ru

Klinskikh Alexander F. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of the General Physics Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208281, e-mail: 2000afk@gmail.com

Латышев Анатолий Николаевич — д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208780, e-mail: latyshev@phys.vsu.ru

Latyshev Anatoly N. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor of Optics and Spectroscopy Department, Voronezh State University, ph.: +7(473) 2208780, e-mail: latyshev@phys.vsu.ru

Овчинников Олег Владимирович — д. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Ovchinnikov Oleg V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Head of Optics and Spectroscopy Department, Voronezh State University, ph.: +7(473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru