

Х. Ф. Арнолдус, П. Т. Леунг, Т. Ф. Джордж

ПРИПОВЕРХНОСТНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ *

На примере флуоресценции атомов, находящихся вблизи металлической поверхности, изучена связь поля поверхностного плазмона диэлектрической подложки с молекулярным электронным переходом. Выведены явные выражения для атомных и молекулярных времен жизни. Показано, что «классический» фазовый сдвиг плоской волны, возникающий при отражении от поверхности, ответствен за изменение атомных времен жизни. Кроме того, продемонстрировано, что направление диполя атома можно устанавливать, воздействуя на систему поляризованным излучением. Для молекулярных переходов определен вклад в постоянную радиационного распада поверхностных плазмонов и шероховатости. Сравнение теории подобия с теорией переноса энергии показало, что первая из них может оказаться весьма неточной для описания молекул, расположенных далеко от поверхности, либо в случае высокопроводящей подложки.

Введение

Атом в пустоте спонтанно излучает фотон флуоресценции, причем его время жизни по отношению к радиационному распаду (радиационное время жизни — РВЖ) определяется взаимодействием атомного дипольного момента перехода с модами бегущих плоских электромагнитных волн в вакууме. В [1, 2] впервые было показано, что на практике можно изменять атомные РВЖ по отношению к оптическим переходам, ограничивая движение атома в пространстве. Ранее этого добивались пропусканием пучка атомов через набор параллельных зеркал или конфокальный резонатор. Другой метод изменения РВЖ по отношению к электронным переходам состоит в нанесении мономолекулярного слоя на диэлектрическую подложку. Если расстояние между оптически активным соединением и пассивной подложкой сделать предельно малым, то РВЖ будет определяться главным образом взаимодействием атомов с короткодействующими бесконечно малыми полями плазмонов. Поскольку излучающая система расположена очень близко к поверхности, становится необходимым учет деталей поверхностной структуры (шероховатости).

1. Радиационный распад атомов

Пусть плоскость $z=0$ отделяет вакуум ($z>0$) от подложки ($z<0$), довольно хорошо описываемой диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\omega)$. Предположим, что атом расположен на оси Z так, что его координата $z=d>0$. Поскольку каждое поле излучения в области над поверхностью можно разложить на плоские волны, то любой наблюдаемый поверхностный эффект удастся выразить через коэффициенты Френеля для отражения плоских волн. Для поверхностных (индекс s) и плоских (индекс p) поляризованных волн соответствующие выражения имеют вид

$$R_s(\omega, u) = (\sqrt{\epsilon(\omega) - 1 + u^2} - u) / (\sqrt{\epsilon(\omega) - 1 + u^2} + u); \quad (1)$$

$$R_p(\omega, u) = [u\epsilon(\omega) - \sqrt{\epsilon(\omega) - 1 + u^2}] / [u\epsilon(\omega) + \sqrt{\epsilon(\omega) - 1 + u^2}], \quad (2)$$

где u — косинус угла падения. Для облегчения интерпретации ограничим рассмотрение случаем «идеального» металла, для которого $\epsilon(\omega) < 0$. Из (1) и (2) следует, что $|R_\sigma(\omega, u)| = 1$, и, следовательно, металл является полностью отражающим. Тогда можно записать

$$R_\sigma(\omega, u) = e^{2i\Phi_\sigma(\omega, u)}, \quad (3)$$

и действительный фазовый сдвиг Φ_σ для s - и p -волн следует непосредственно из (1), (2). Для идеально отражающего металла $\Phi_\sigma \equiv 0$.

* Перевел с англ. А. К. Запольский

Обозначая через $|j_e m_e\rangle$ магнитный подуровень возбужденного состояния, мы выбираем определенное направление в конфигурационном пространстве — ось квантования. В нашей геометрии удобнее всего выбирать это направление совпадающим с нормалью к поверхности. При выполнении этого условия атомные волновые функции определяются однозначно. Тогда коэффициенты Эйнштейна A_{m_e} для распада подуровня $|j_e m_e\rangle$ находятся обычным способом [3—5]:

$$A_{m_e} = A_0 \sum_{m_g \tau} b_\tau(d) (j_e m_g \tau | j_e m_e)^2, \quad (4)$$

где $\tau = -1, 0$ и 1 в соответствии с тремя возможными ориентациями спина фотона флуоресценции, а A_0 — коэффициент Эйнштейна для испускания в пустоте. Параметрические функции $b_\tau(d)$ содержат поверхностные модификации констант релаксации; в явной форме они имеют вид

$$b_{\parallel}(d) = b_{\pm 1}(d) = 1 - \frac{3}{4} \int_0^1 du \cos \{2[\omega du/c + \Phi_s(\omega, u)]\} - \\ - \frac{3}{4} \int_0^1 du u^2 \cos \{2[\omega du/c + \Phi_p(\omega, u)]\}, \quad (5)$$

$$b_{\perp}(d) = b_0(d) = 1 + \frac{3}{2} \int_0^1 du (1-u^2) \cos \{2[\omega du/c + \Phi_p(\omega, u)]\}. \quad (6)$$

Эти выражения идентичны полученным Филпоттом [6] иным способом.

В пределе при $d \rightarrow \infty$ находим $b_{\parallel} = b_{\perp} = 1$ и $A_{m_e} = A_0$; это означает, что атом ведет себя так, будто он находится в свободном пространстве (поверхность отсутствует), и время жизни состояния $|j_e m_e\rangle$ не зависит от m_e . При наличии поверхности каждое возбужденное состояние имеет свою, отличную от других, постоянную релаксации A_{m_e} . Равенство $A_{m_e} = A_0$ для атома в пустоте отражает изотропию спонтанного излучения, т. е. сферическую симметрию системы. Вблизи границы эта симметрия нарушается, что дает различные РВЖ для разных состояний $|j_e m_e\rangle$. Из уравнения (4) следует, что

$$A_{m_e} = A_{-m_e}. \quad (7)$$

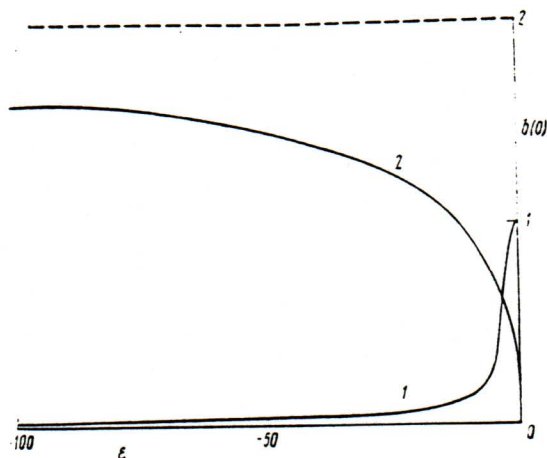
т. е. сохраняется цилиндрическая симметрия для вращений вокруг оси Z [7]. Суммируя уравнение (4) по магнитным квантовым числам m_e , получаем следующее правило сложения:

$$\frac{1}{2j_e + 1} \sum_{m_e} A_{m_e} = \frac{1}{3} A_{\perp} + \frac{2}{3} A_{\parallel}, \quad (8)$$

где $A_{\perp} = A_0 b_{\perp}$ и $A_{\parallel} = A_0 b_{\parallel}$. Левая часть равенства (8) есть среднее значение A_{m_e} по разным подуровням, поскольку для данного j_e имеются $2j_e + 1$ возбужденных состояний $|j_e m_e\rangle$. Если населенность возбужденного состояния случайно распределена по разным подуровням и между этими состояниями отсутствует когерентность, то атом излучает со средней вероятностью A_{m_e} . В этом смысле формула (8) служит квантовомеханическим обоснованием разупорядочения направлений диполя, которое широко используется в полуклассических теориях релаксации вблизи границы раздела. Как будет показано ниже, для возбуждения источником поляризованного света эта процедура некорректна.

Представляет интерес также зависимость РВЖ от расстояния d между атомом и поверхностью. Из (5) и (6) видно, что $b_{\parallel}(d)$ и $b_{\perp}(d)$ определяются суперпозицией волн с различными значениями косинуса угла падения u . Свойства отражающей среды учитываются с помощью фазовых сдвигов

Рис. 1. Зависимости «параллельного» (1) и «перпендикулярного» (2) обратных РВЖ от относительной диэлектрической проницаемости ϵ в пределе нулевого расстояния от атома до поверхности



$\varphi_\sigma(\omega, u)$. Из такой интерпретации следует, что зависимость $A_{m\sigma}$ от d определяется простой интерференцией плоских волн, а это — чисто классический эффект. Наличие фазового сдвига наиболее легко продемонстрировать, рассматривая предельный случай $d \rightarrow 0$. Тогда для идеального проводника находим

$$b_{\parallel}(0)=0; \quad b_{\perp}(0)=2, \quad (9)$$

в то время как в пределе $\epsilon \rightarrow 0$

$$b_{\parallel}(0)=1; \quad b_{\perp}(0)=0. \quad (10)$$

Для идеального проводника величина, обратная времени жизни «параллельного» диполя, равна нулю; если же проводимость уменьшается, то пропадает уже аналогичная величина для «перпендикулярного» диполя. Эта разница в поведении параллельных и перпендикулярных диполей иллюстрирует влияние, которое оказывает изменение фазы при отражении плоской волны на оптические свойства атома, испытывающего на себе воздействие ее поля. На рис. 1 зависимости $b_{\parallel}(0)$ и $b_{\perp}(0)$ продемонстрированы более подробно. Видно, что при $\epsilon \rightarrow -\infty$ кривые приближаются к значениям $b_{\parallel}(0)=0$ и $b_{\perp}(0)=2$, соответствующим идеальному проводнику. Отметим, что $b_{\parallel}(0)$ слабо зависит от ϵ и примерно равно нулю почти во всем диапазоне ϵ . Только вблизи $\epsilon \approx 0$ $b_{\parallel}(0)$ приобретает отличные от нуля значения. Из кривой 2 видно, что $b_{\perp}(0)$ постоянно изменяется как функция ϵ и не достигает предельных значений для идеального проводника ни при каких ϵ .

Недавно [8], наблюдая за влиянием поверхности на оптические свойства атомов, нам удалось установить, что наличие подложки изменяет и поляризацию флуоресценции. В этом случае селективное возбуждение интенсивным поляризованным лазерным пучком, распространяющимся в выбранном направлении, позволяет образовать такую геометрическую конфигурацию, при которой статистические свойства флуоресценции зависят лишь от определенной комбинации коэффициентов $A_{\perp}$ и $A_{\parallel}$. Для пояснения этой идеи рассмотрим переход $j_e=1 \rightarrow j_g=0$. Если падающее непрерывное лазерное излучение линейно поляризовано и распространяется параллельно поверхности, то по правилам отбора для диполя будет населено только состояние $|1,0\rangle$. Если предположить, что нормально к поверхности падает пучок с круговой поляризацией, то в этом случае будет населено одно из состояний $|1, \pm 1\rangle$. Поскольку состояния $|1,0\rangle$ и $|1, \pm 1\rangle$ распадаются с обратными временами жизни, равными $A_{\perp}$ и $A_{\parallel}$ соответственно, то удастся зафиксировать направление диполя с помощью внешнего поля.

2. Радиационный распад молекул на шероховатой поверхности

Выше предполагалось, что поверхность идеально гладкая. Однако во многих экспериментах с большими молекулами (например, пиразина) шероховатости поверхности избежать не удастся [9]. В этом разделе мы суммируем результаты наших последних работ по радиационному распаду

молекул на шероховатых металлических поверхностях, где, как было обнаружено, возбуждение поверхностных плазмонов играет доминирующую роль.

В классическом феноменологическом приближении вероятность индуцированного излучения можно записать в виде [10—12]

$$A_F = A_0 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{q}{k^3} \operatorname{Im} G^F \right); \quad (11)$$

$$A_R = A_0 \left[1 + \frac{3}{2} \frac{q}{k^3} \operatorname{Im} (G^F + G^R) \right], \quad (12)$$

где q — квантовый выход излучающего состояния; $k = \omega/c$ — волновое число излучаемой волны; индексы R , F и 0 относятся к случаям шероховатой и гладкой поверхностей и к свободным молекулам соответственно. Функции G в уравнениях (11), (12) представляют собой действующие на молекулу поверхностные поля в расчете на единичный дипольный момент и являются функциями частоты излучения:

$$G(\omega) = E(\omega)/\mu. \quad (13)$$

В теории подобия (ТП) считается, что поверхностное поле $E(\omega)$ определяется подобным полем, создаваемым молекулярным диполем, которое получается из решения электростатического уравнения Пуассона. Например, в случае плоской поверхности, если диполь μ расположен в точке $(0, 0, d)$ и ориентирован перпендикулярно поверхности, получаем [12]

$$G_{\text{ТП}}^F(\omega) = k^3 (\varepsilon - 1)/4\bar{d}^3 (\varepsilon + 1), \quad (14)$$

где $\bar{d} = kd$ — приведенное расстояние; $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость материала подложки.

Другой подход — так называемая теория переноса энергии (ТПЭ) — дает более точное электродинамическое представление, для которого требуется решать полную систему уравнений Максвелла, рассматривая дипольное излучение в качестве источника падающего поля и задавая граничные условия на поверхности. Тогда $E(\omega)$ будет представлять собой поле, отраженное от поверхности и оцениваемое в точке расположения молекулы. Для плоской поверхности эта задача была решена Чансом. Проком и Силбеем (ЧПС); для вышеприведенного примера теория ЧПС дает [10]

$$G_{\text{ТПЭ}}^F(\omega) = -k^3 \int_0^\infty du R_p(\omega, il_1) e^{-2l_1 \bar{d}} \frac{u^3}{l_1}, \quad (15)$$

где $l_1 = -i(1 - u^2)^{1/2}$.

Из приведенных примеров очевидно, что ТП является хотя и приближенной, но более простой теорией, чем ТПЭ. Существовало мнение [13], что на малых расстояниях или в длинноволновом пределе ($\bar{d} \ll 1$), которому удовлетворяет большинство экспериментальных условий ($d \lesssim 10$ нм и $\lambda \sim 100$ нм [9, 14]), ТП достаточно точно описывает явление. Более того, хотя как ТП, так и ТПЭ построены для гладких поверхностей, только ТП, по литературным данным, оказывается состоятельной при описании шероховатых поверхностей [11, 12].

Недавний анализ пределов применимости ТП, однако, показал, что выполнение условия $d \ll \lambda$ не гарантирует правильности ее выводов. В частности, для высокопроводящей подложки, такой как серебро, и вышеприведенных примеров ТП теряет силу уже при $d \gtrsim 0,01 \lambda$. Грубо говоря, физическая причина этого явления следует из того факта, что волновое уравнение Гельмгольца в проводящей среде не сводится к стационарному уравнению Пуассона в пределе $\lambda \rightarrow \infty$, если проводимость среды становится бесконечно большой.

Таким образом, для удовлетворительного описания радиационного распада крупных молекул на шероховатых поверхностях необходимо построить

динамическую теорию, т. е. ТПЭ. Недавно была сделана попытка [16] скомбинировать с этой целью теории ЧПС и механизм интегрирования уравнений Максвелла на шероховатых границах, разработанный Марадуниным, Миллсом (ММ) [17] и Агарвалом [18]. Пусть профиль шероховатости описывается функцией $\zeta(x, y)$. Тогда $E(\omega)$ запишется в виде суммы вкладов от гладкой границы и шероховатости:

$$E = E^F + E^R. \quad (16)$$

Для нахождения вклада от ζ запишем μ -ю компоненту E^R в виде [17]

$$E_\mu^R(r; \omega) = -\frac{k^2}{16\pi^2} [\varepsilon(\omega) - 1] \int d^2k_\parallel e^{ik_\parallel \cdot r_\parallel} \hat{\zeta}(k_\parallel - k_\parallel^{(0)}) \times \\ \times \int dz' d_{\mu\nu}(k_\parallel \omega | zz') \delta(z') E_\nu^{(0)}(k_\parallel^{(0)} \omega | z'), \quad (17)$$

где $E^{(0)}$ — суммарное поле для идеально гладкой границы; $\hat{\zeta}$ и $d_{\mu\nu}$ — фурье-преобразования функции профиля и тензоров Грина соответственно [17]. Оценить разрывные на границе поля с помощью δ -функций помогает теория ММ и Агарвала [17, 18].

Для иллюстрации этой динамической теории рассмотрим простой случай перпендикулярного диполя, расположенного в точке $(0, 0, d)$ над мелкой синусоидальной решеткой. Рассчитывая $E^{(0)}$ по теории ЧПС, в низшем порядке по ζ получаем

$$E_z^R(d; \omega) = -i\mu k^3 \frac{\varepsilon - 1}{4\pi^2} \int d^2k_\parallel \hat{\zeta}(k_\parallel) \frac{k_\parallel^2 e^{ik_1 d}}{k_1 - \varepsilon k_2} \int_0^\infty du (1 - R_p) \frac{u^3}{l_1} e^{-l_1 d}, \quad (18)$$

где k_1 и k_2 определены в [16].

Для $\zeta(x, y) = \zeta_0 e^{iQx}$ получаем

$$\hat{\zeta}(k_\parallel) = (2\pi)^2 \zeta_0 \delta(Q - k_\parallel), \quad (19)$$

где

$$Q = Q \hat{e}_x. \quad (20)$$

Уравнение (18) приводит к выражению [16]

$$G_{\text{ТПЭ}}^R = \frac{E_z^R}{\mu} = -ik^3 \zeta_0 (\varepsilon - 1) \frac{Q^2 e^{ik_1 d}}{k_1 - \varepsilon k_2} \int_0^\infty du (1 - R_p) \frac{u^3}{l_1} e^{-l_1 d}. \quad (21)$$

Выше мы уже решили ту же задачу методом подобия с помощью ТП для шероховатой границы, разработанной Раманом и Марадуниным [19]. Полученный при этом результат можно записать в виде [12]

$$G_{\text{ТП}}^R = \frac{4\zeta_0}{\pi} \frac{\varepsilon - 1}{(\varepsilon + 1)^2} \int_0^\infty du \int_0^\infty dv (\varepsilon f g + h) \exp[-(f + g)d], \quad (22)$$

где f , g и h — функции u и v , даваемые следующими выражениями:

$$f(u, v) = [(u + Q/2)^2 + v^2]^{1/2}; \quad g(u, v) = [(u - Q/2)^2 + v^2]^{1/2}; \\ h(u, v) = u^2 + v^2 - Q^2/4. \quad (23)$$

В соответствии с (16) уравнения (14), (22) дают полное описание A по ТП, в то время как динамическая теория для A представлена уравнениями (15), (21). Мы провели детальное численное исследование результатов, полученных с помощью этих теорий для различных металлических подложек, изготовленных из Ag, Au, Cu и Ni; при этом мы изменяли как ω , так и d . Некоторые данные приведены на рис. 2. Суммируя проделанную работу, приходим к следующим выводам [12, 15, 16]: а) ТП может оказаться весьма неточной как для гладкой, так и для шероховатой поверхностей в случае высокопроводящей подложки либо при больших удалениях молекул от по-

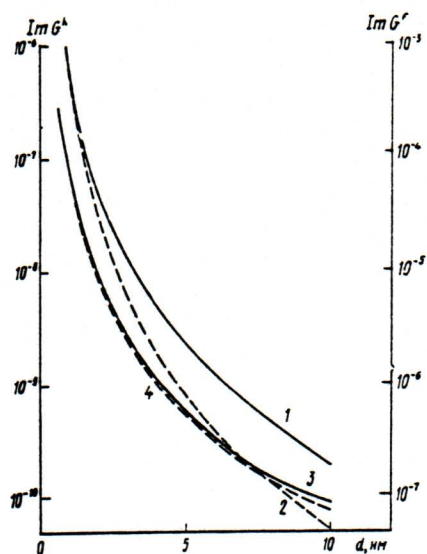


Рис. 2. Сравнение результатов ТПЭ (сплошные кривые) и ТП (пунктир) для скоростей радиационного распада молекул.

Кривые 1 и 2 дают $\text{Im} G^R$ для Аг-решетки на подложке ($\zeta=0.07$ нм, $Q=10^{-3}$ нм) при $\omega=2.5$ эВ, кривые 3 и 4 — $\text{Im} G^F$ для гладкой Ni-поверхности при $\omega=3.3$ эВ, где G измеряется в $\text{А}^2/\text{с}$. Из графиков очевидна роль проводимости подложки

верхности; б) влияние поверхностных плазмонов может проявиться в существенном затухании поля при приближении ω к резонансной частоте; в) шероховатость поверхности способна как увеличивать, так и уменьшать вероятность индуцированного распада по сравнению с гладкой поверхностью в зависимости от значений ω , d и ориентации излучающей молекулы.

Заключение

Выше мы суммировали наши последние результаты по исследованию спектроскопических свойств атомов и молекул, находящихся в окрестности диэлектрической поверхности. Для атомов вблизи гладкой поверхности проведено полное квантово-электродинамическое рассмотрение. Для молекулярного диполя, находящегося вблизи шероховатой металлической поверхности, с помощью упрощенного классического феноменологического подхода определены вероятности излучения, инициируемого поверхностью. Показано, что имеющаяся в настоящее время ТП может применяться в очень ограниченной области изменения параметров. Дальнейшие исследования должны будут включать в себя более точное квантово-электродинамическое рассмотрение случая шероховатой поверхности (подобно тому, как это делалось для гладких поверхностей), а также, возможно, нелинейную спектроскопию поверхности, связанную с интенсивным лазерным полем или специфическими свойствами поверхности. В связи с этим недавно мы рассмотрели возможность исследования с помощью методики оптического ОВФ [20] новых спектроскопических явлений в системах молекул, находящихся в окрестности диэлектрических поверхностей.

Это исследование было субсидировано Научно-исследовательским отделом ВВС США, Отделом военно-морских исследований и Национальной Академией наук США.

1. W. Jhe, A. Anderson, E. A. Hinds, D. Meschede, L. Moi, S. Haroche. *Phys. Rev. Letts*, 58, 666 (1987).
2. D. J. Heinzen, J. J. Chids, J. E. Thomas, M. S. Feld. *Phys. Rev. Letts*, 58, 1320 (1987).
3. P. W. Milonni. *Phys. Rev. A*, 25, 1315 (1982).
4. W. H. Louisell. *Quantum Statistical Properties of Radiation*. — N. Y. Wiley, 1973.
5. H. F. Arnoldus, T. F. George. *J. Chem. Phys.* (to be published).
6. M. R. Philpott. *J. Chem. Phys.*, 62, 1812 (1975).
7. H. F. Arnoldus, T. F. George. *Phys. Rev. A* (to be published).
8. H. F. Arnoldus, T. F. George. *J. Phys. B* (to be published).
9. R. Rossetti, L. E. Brus. *J. Chem. Phys.*, 73, 572 (1980); 76, 1146 (1982).
10. R. R. Chance, A. Prock, R. Silbey. *Adv. Chem. Phys.*, 37, 1 (1978).
11. J. Arias, P. K. Aravind, J. Metiu. *Chem. Phys. Letts*, 85, 404 (1982).
12. P. T. Leung, Z. C. Wu, D. A. Jelski, T. F. George. *Phys. Rev. B*, 36, 1475 (1987).
13. H. Metiu. *Prog. Surf. Sci.*, 17, 153 (1984).
14. A. Campion, A. R. Gallo, C. B. Harris, H. J. Robota, P. M. Whitmore. *Chem. Phys. Letts*, 73, 447 (1980).

15. P. T. Leung, T. F. George, Y. C. Lee. *J. Chem. Phys.*, 86, 7227 (1987).
16. P. T. Leung, T. F. George. *Phys. Rev. B* (to be published).
17. A. A. Maradudin, D. L. Mills. *Phys. Rev. B*, 11, 1392 (1975).
18. G. S. Agarwal. *Phys. Rev. B*, 14, 846 (1976).
19. T. Rahman, A. A. Maradudin. *Phys. Rev. B*, 21, 504 (1980).
20. J. T. Lin, X. Y. Huang, T. F. George. *J. Opt. Soc. Amer. B*, 4, 219 (1987).

Университет штата Нью-Йорк,
Буффало, США

H. F. Arnoldus, P. T. Leung, T. F. George. **Fluorescence at a Surface.**

Fluorescence emitted by an atom near a metal surface and the coupling of the surface plasmon field of a dielectric substrate to a molecular electronic transition are studied. Explicit expressions for the atomic and molecular lifetimes are derived. It is shown how the «classical» phase shift of a plane wave upon reflection at the surface is responsible for the alteration of atomic lifetimes. Subsequently, it is demonstrated that the dipole direction of an atom can be fixed by illumination of the system with a polarized light source. For molecular transitions, the surface-plasmon and the surface-roughness contribution to the decay constants are included. In a comparison between the image theory and the energy-transfer theory, it appears that the former can be rather inaccurate for large molecule-surface separations or a highly conducting substrate.