بررسی تاثیر مکان و جهت‌گیری مولکول در کنار نانوآنتن بر نرخ گسیل و الگوی تابشی مولکول

فیروزی، آیدا ؛ محمدی، احمد

گروه فیزیک، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر

چکیده

با به‌کارگیری روش المان مرزی به بررسی افزایش نرخ گسیل خودبه‌خود به کمک نانوآنتن‌های بیضی‌گون و تاثیر مکان و جهت‌گیری مولکول بر روی میزان افزایش و الگوی تابشی می‌پردازیم. نانوآنتن مورد نظر از دو نانوذره از جنس طلا تشکیل شده است که در امتداد یک خط در دو طرف مولکول واقع شده‌اند. این نوع از نانوذرات پلاسمونیکی می‌توانند نرخ گسیل را به میزان قابل توجهی افزایش دهند. نرخ گسیل خودبه‌خودی به راستای قرار گرفتن گسیل‌کننده و مکان آن نسبت به نانوآنتن بستگی دارد. قرار دادن مولکول در یک مکان خاص با جهت‌گیری مشخص در عمل به‌طور دقیق امکان‌پذیر نیست و با خطا همراه است. با محاسبه تغییرات ایجاد شده در طیف گسیل مولکول و الگوی تابشی ناشی از جابه‌جایی مولکول نسبت به نانوآنتن، می‌توان هم‌خوانی بهتری میان داده‌های آزمایشگاهی و محاسبات تئوری به دست آورد. علاوه بر این، امکان پیش‌بینی پیکربندی آزمایشگاهی مناسب برای دستیابی به نرخ موردنظر فراهم می‌گردد.

Investigating the effect of single molecule position and orientation close to nanoantennas on molecular emission rate and radiation pattern

Firoozi, Aida; Mohammadi, Ahmad

Department of Physics, Persian Gulf University, Bushehr

Abstract

Utilizing boundary element method (BEM), we investigate spontaneous emission rate enhancement by spheroidal nanoantennas and the impact of position and orientation of molecules on the rate enhancement and radiation pattern. The nanoantennas consist of two gold nanoparticles located along a line on both sides of the molecule. Molecular decay rate can be considerably enhanced by nanoantennas. The spontaneous emission rate depends on the orientation and position of molecule with respect to nanoantennas. In practice, it is not easy to fix a precise position and orientation for a molecule in the vicinity of a nanoantenna. By allowing for the effect of molecule position and orientation on the emission spectra, one can achieve a better agreement between experimental results and theoretical calculations. Moreover, it provides important information to design the experimental configuration.

PACS No. 81, 33

مقدمه

در سال‌های اخیر پژوهش‌های بیشماری بر روی به کارگیری نانوساختارها و نانوآنتن‌ها جهت افزایش نرخ گسیل خودبه‌خود صورت گرفته است [۱، ۲]. به کمک نانوآنتن‌ها می‌توان نرخ واپاشی تابشی گسیل‌کننده‌هایی که در میدان نزدیک نانوآنتن‌ها قرار گرفته‌اند را کنترل کرد [۳، ۴]. نانوآنتن‌ها عموما از یک یا دو نانوذره‌ی فلزی که در فاصله چند نانومتری از مولکول قرار گرفته‌اند، تشکیل می‌شوند. برای ساخت نانوآنتن از نانوذرات پلاسمونیکی مانند طلا و نقره استفاده می‌شود. عملکرد نانوآنتن‌ها، به عوامل گوناگونی از قبیل هندسه، جنس، اندازه و ضریب شکست محیط اطراف آن بستگی دارد. نانوآنتن‌ها در برهم‌کنش با نور فرودی، یک میدان الکترومغناطیسی قوی در ناحیه میدان

نزدیک اطراف خود ایجاد می‌کنند که اساس این فرآیند تشکیل پلاسمون سطحی جایگزیده درون نانوذره فلزی است [۵].

روش‌های محاسباتی گوناگونی به منظور بررسی برهم‌کنش نور با ماده وجود دارد که از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های تفاضل متناهی دامنه زمان (FDTD[۱]) [۶] و المان متناهی (FEM[۲]) [۷] اشاره کرد. روش FDTD توانایی حل معادلات ماکسول در دامنه زمان برای ساختارهای پیچیده با ابعاد و هندسه دلخواه را دارد. اما محاسبه نرخ گسیل خودبه‌خود در کنار نانوذرات در فضای سه‌بعدی توسط این روش نیازمند حافظه بالا و زمان محاسبه طولانی است. یکی از روش‌های پیشنهادی برای حل این مشکل استفاده از روش BOR[۳]-FDTD [۴] می‌باشد. این روش محدود به مسائلی است که از تقارن دورانی برخوردار هستند. از آنجایی‌که در این مقاله به بررسی تاثیر مکان وجهت‌گیری‌های متفاوت مولکول می‌پردازیم، در مواردی این تقارن از بین می‌رود.

محاسبه افزایش نرخ گسیل خودبه‌خودی مولکول با استفاده از روش المان مرزی (BEM[٤]) [۸] که روشی نیمه‌تحلیلی و دقیق در بازه فرکانس است، امکان‌پذیر است. از مزایای این روش می‌توان به سرعت و دقت آن در انجام محاسبات اشاره کرد.

در این مقاله با استفاده از روش المان مرزی به بررسی افزایش نرخ گسیل خودبه‌خود به کمک نانوآنتن‌های بیضی‌گون و تاثیر مکان و جهت‌گیری مولکول بر روی میزان افزایش نرخ گسیل خودبه‌خودی و الگوی تابشی می‌پردازیم.

محاسبه نرخ واپاشی با روش المان مرزی

روش المان مرزی روشی نیمه‌تحلیلی است که در فضای فرکانس عمل می‌کند و به منظور برهم‌کنش نور با مواد همسانگرد و خطی به کار می‌رود. در این روش ابتدا سطح جسم را مطابق شکل (۱) به المان‌های کوچک گسسته‌سازی می‌کنیم. براساس معادلات ماکسول می‌توان میدان الکتریکی و مغناطیسی را به صورت رابطه (۱) به دست آورد.

$$E = ikA - \nabla\varphi \,, H = \nabla \times A \qquad (۱)$$

با حل معادله موج (روابط (۲) و (۳))، می‌توان پتانسیل برداری A و پتانسیل اسکالر φ را به صورت معادلات (۴) و (۵) به دست آورد [۹].

$$\nabla^2\varphi + k^2\varphi = -4\pi\rho \qquad (۲)$$

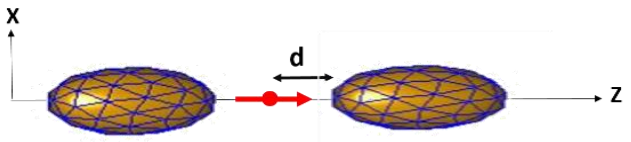
$$\nabla^2 A + k^2 \varepsilon A = -\frac{4\pi}{j} \qquad (۳)$$

$$\varphi_j(r) = \varphi_j^e(r) + \oint_{\partial v_j} G_j(r,s)\,\sigma_j(s)da \qquad (۴)$$

$$A_j(r) = A_j^e(r) + \oint_{\partial v_j} G_j(r,s)h_j(s)da \qquad (۵)$$

در روابط (۴) و (۵)، σ_j و h_j به ترتیب، توزیع بار سطحی و توزیع جریان سطحی می‌باشند که براساس شرایط مرزی به دست می‌آیند و G_j تابع گرین ($G_j(r,s) = \frac{\exp(ik_j|r-s|)}{|r-s|}$) می‌باشد. با داشتن A و φ می‌توان براساس رابطه (۱) میدان الکتریکی و مغناطیسی را در کل فضا به دست آورد. با داشتن میدان الکتریکی و مغناطیسی در کل فضا می‌توان توان تابش مولکول را محاسبه نمود.

فضای محاسباتی مورد بررسی در این مقاله در شکل ۱ نشان داده شده است. نانوآنتن از دو نانوذره بیضی‌گون از جنس طلا با شعاع بزرگ ۵۰ نانومتر و شعاع کوچک ۲۵ نانومتر که در فاصله ۲۰ نانومتری از یکدیگر در محیطی به ضریب شکست ۱/۵ قرار گرفته‌اند، تشکیل شده است.



شکل۱: نمایش یک گسیل‌کننده در نزدیکی نانوآنتن.

برای محاسبه نرخ واپاشی، میزان تابش یک دوقطبی (معادل کلاسیکی تابش مولکول) در نزدیکی نانوآنتن را در نظر می‌گیریم. نرخ گسیل خود به‌خود با نسبت توان تابشی میدان دور به توان تابشی گسیل‌کننده متناسب است [۴].

$$\frac{\Gamma_r}{\Gamma_r^0} = \frac{P_r}{P_0} \qquad (۶)$$

---

۱ Finite Difference Time Domain
۲ Finite Element Method
۳ Body of Revolution
٤ Boundary Element Method

در رابطه (۶)، P_r توان تابشی در حضور نانوآنتن است و P_0 توان تابشی گسیل‌کننده زمانی‌که نانوآنتن حضور ندارد.

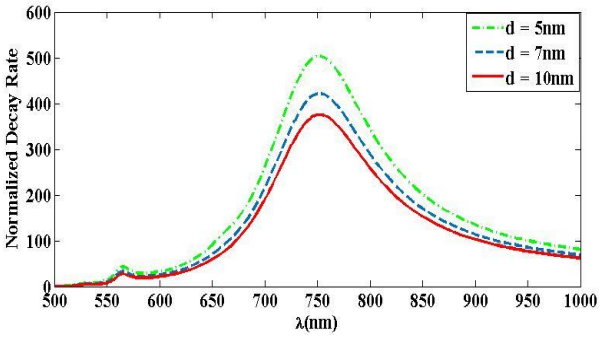
بهره آنتن به صورت نسبت توان تابشی به توان تابشی کل تعریف می‌شود [۴].

$$\eta_a = \frac{P_r}{P_t} = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} \qquad (۷)$$

در رابطه (۷) توان تابشی کل P_t به صورت مجموع توان تابشی و توان غیرتابشی بیان می‌شود.

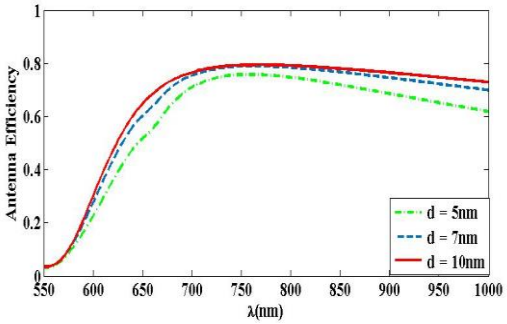
نتایج

ابتدا به بررسی تاثیر جابه‌جایی مولکول در امتداد خط واصل دو نانوذره می‌پردازیم. برای این منظور، گسیل‌کننده را در فواصل مختلف از یکی از نانوذرات قرار می‌دهیم. نتایج محاسبات در شکل (۲) نشان داده شده است.



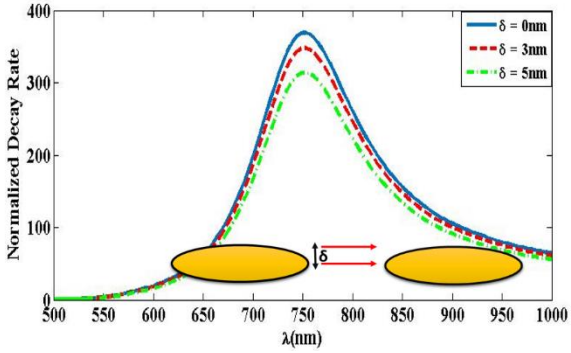
شکل۲: نرخ واپاشی برای مکان‌های مختلف گسیل‌کننده.

همانطور که مشاهده می‌شود هر چه فاصله گسیل‌کننده از نانوذره کمتر شود نرخ واپاشی افزایش می‌یابد. باید به این نکته توجه داشت که در فواصل بسیار نزدیک احتمال گسیل غیر تابشی که منجر به اتلاف انرژی درون نانوذره می‌گردد، افزایش می‌یابد. البته از لحاظ عملی محدودیت‌هایی وجود دارد که نمی‌توان مولکول را تا حد دلخواه به نانوآنتن نزدیک کرد. به منظور بررسی بیشتر این موضوع، بهره آنتن را محاسبه می‌کنیم. همانطور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، با افزایش فاصله گسیل‌کننده از نانوآنتن بهره‌ی آنتن افزایش می‌یابد. به دلیل اینکه در فواصل دورتر نسبت به نانوآنتن نرخ واپاشی غیرتابشی کاهش می‌یابد و در نتیجه بر طبق رابطه (۷) با افزایش فاصله گسیل‌کننده از نانوآنتن بهره آنتن به مقدار ۱ نزدیک‌تر می‌شود.



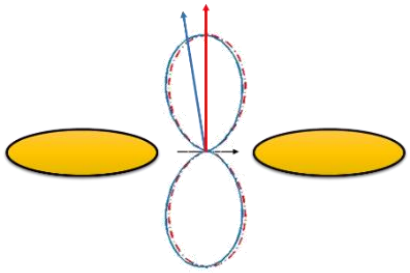
شکل۳: بهره آنتن به‌ازای فواصل مختلف گسیل‌کننده از نانوآنتن.

به منظور بررسی تاثیر جابه‌جایی گسیل‌کننده در راستای عمود بر خط واصل، گسیل‌کننده را در امتداد خط قائم واقع در مرکز نانوآنتن در فاصله‌های گوناگون δ قرار می‌دهیم. نتایج محاسبات در شکل (۴) نشان داده شده است. با افزایش فاصله گسیل‌کننده از محور اصلی، نرخ واپاشی کاهش می‌یابد. دور شدن مولکول از هر دو نانوذره باعث کاهش تاثیر نانوآنتن بر روی نرخ واپاشی می‌شود. علاوه بر این، این جابه‌جایی در الگوی تابشی مولکول نیز تغییراتی ایجاد می‌کند. بررسی عوامل موثر بر روی الگوی تابشی هم از نظر تئوری [۱] و هم آزمایشگاهی [۱۰] حائز اهمیت است.



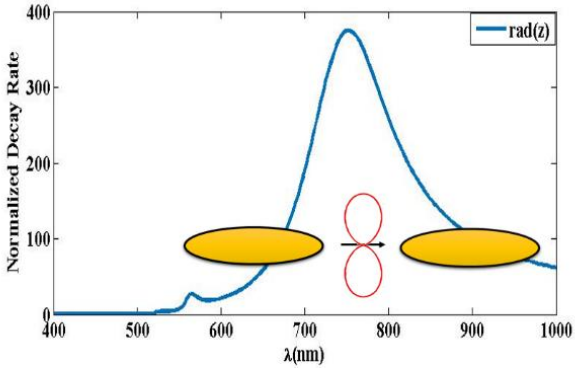
شکل۴: نرخ واپاشی به‌ازای مکان‌های مختلف گسیل‌کننده از نانوآنتن.

به منظور بررسی تاثیر فاصله گسیل‌کننده از نانوآنتن بر روی الگوی تابشی، دو نانوذره که به فاصله ۳۰ نانومتر و گسیل‌کننده در فاصله ۱۰ و ۱۵ نانومتر از نانوآنتن قرار گرفته است را در نظر می‌گیریم. نتایج محاسبات در شکل (۵) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌کنید الگوی تابشی زمانی که گسیل‌کننده در فاصله ۱۰ نانومتر قرار می‌گیرد نسبت به زمانی که در فاصله ۱۵ نانومتری قرار گرفته است مقدار کمی جابه‌جا می‌شود.

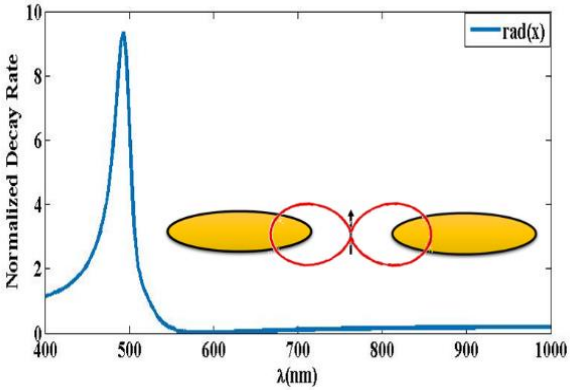


شکل۵: الگوی تابشی به ازای فواصل مختلف گسیل‌کننده از نانوآنتن.

پارامتر تاثیرگذار دیگری که در این مقاله مورد بررسی قرار می‌گیرد، جهت‌گیری مولکول نسبت به نانوآنتن است. به کمک روش تصویر، می‌توان نقش نانوآنتن در تابش مولکول را برای دو حالت متعامد توضیح داد. زمانی که گسیل‌کننده در امتداد محور نانوآنتن قرار گرفته است، گسیل‌کننده و تصویر آن تاثیر یکدیگر را تقویت می‌کنند که باعث افزایش نرخ واپاشی می‌شود (شکل ۶). هنگامی که گسیل‌کننده عمود بر محور نانوآنتن باشد (شکل ۷)، تابش ناشی از تصویر و گسیل‌کننده یکدیگر را تضعیف می‌کنند و همین موضوع باعث کاهش نرخ واپاشی می‌شود.



شکل۶: نرخ واپاشی برای یک گسیل‌کننده در امتداد محور نانوآنتن.



شکل۷: نرخ واپاشی برای یک گسیل‌کننده عمود بر محور نانوآنتن.

نتیجه‌گیری

در این مقاله با استفاده از روش المان مرزی به بررسی پارامترهای گوناگون از جمله مکان و جهت‌گیری مولکول بر روی افزایش نرخ گسیل خودبه‌خود و الگوی تابشی پرداخته شد. مدل مورد بررسی یک مولکول در مرکز نانوآنتن‌های بیضی‌گون از جنس طلا در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که نرخ واپاشی مولکول به مکان و جهت‌گیری مولکول بستگی دارد. زمانی که مولکول در راستای محور نانوآنتن قرار می‌گیرد نرخ واپاشی به چند صد برابر افزایش یافت. علاوه بر این، نشان داده شد که با تغییر موقعیت مولکول نسبت به نانوآنتن الگوی تابشی مقدار کمی جابه‌جا شد. با در نظر گرفتن این تاثیرات در محاسبات تئوری، می‌توان به هم-خوانی بهتری میان نتایج آزمایشگاهی و محاسبات نظری دست یافت. همچنین، با بهره‌گیری از این نتایج امکان پیش‌بینی پیکربندی آزمایشگاهی مناسب برای دستیابی به نرخ واپاشی مورد نظر فراهم می‌گردد.

مرجع‌ها

[۱] T. V. Raziman and Olivier J. F. Martin, “Orientation Dependence of Plasmonically Enhanced Spontaneous Emission”, *J. Phys. Chem. C*, **120**, (2016), 21037-21046.

[۲] A. Centeno, F. Xie, N. Alford, “Predicting the fluorescent enhancement rate by gold and silver nanospheres using finite-difference time-domain analysis”, *IET Nanobiotechnol*. **7**, (2013), 50- 58.

[۳] Y. Cheng, G. Lu, H. shen, Y. Wang, Y. He, R. Y. Chou and Q. Gong, “Highly enhanced spontaneous emission with nanoshell-based metallodielectric hybrid antennas” *Opt. Commun*., **350**, (2015), 40-46.

[۴] A. Mohammadi, V. Sandoghdar and M. Agio, “Gold nanorods and nanospheroids for enhancing spontaneous emission”, *New Journal of Physics*, **10**, (2008), 1-14.

[۵] L. Novotny and B. Hecht, “*Principles of Nano-Optics*”, Cambridge University Press, Cambridge, England, (2006).

[۶] A. Taflove, S.C. Hagness, “Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method”, Artech House, Norwood, (2005).

[۷] A.K, Aziz and I.M. BabuSka, “Mathematical Foundations of the Finite Element Method with Applications to Partial Differential Equations”, Academic Press, New York, (1972).

[۸] A. Firoozi, A. Mohammadi, “Investigating Molecular Spontaneous Emission Rate Enhancement Close to Elliptical Nanoparticles by Boundary Integral Method”, *Journal of Optoelectronical Nanostructures*, **1**, (2016), 27-34.

[۹] U. Hohenester and J. Krenn, “Surface plasmon resonances of single and coupled metallic nanoparticles: A boundary integral method approach”, *Phys. Rev. B*, **72**, (2005), 1-9.

[۱۰] S. Kühn, G. Mori, M. Agio and V. Sandoghdar, “Modification of single molecule fluorescence close to a nanostructure: radiation pattern, spontaneous emission and quenching.” *Mol. Phys.*, **106**, (2008) 893–908.