

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Füüsika Instituut

Ardi Loot

**SPONTAANSE KIIRGUSE VÕIMENDAMINE
PLASMONEFEKTIDE ABIL**

Magistriöö (30 EAP)

Juhendajad:

TÜFI vanemteadur Leonid Dolgov

TÜFI doktorant Siim Pikker

Kaitmisele lubatud

allkiri, kuupäev

Tartu 2014

Sisukord

1	Sissejuhatus	4
1.1	Temaatika olulisus	4
1.2	Töö eesmärk	5
1.3	Töö tutvustamine ja autori osa töös	5
2	Teoreetiline sissejuhatus ja valdkonna ülevaade	7
2.1	Üldised teoreetilised alused	7
2.1.1	Kompleksne murdumisnäitaja	9
2.1.2	Valguse murdumine, täielik sisepeegeldumine, lähiväli	9
2.2	Pinnaplasmon polaritonid	11
2.2.1	Pinnaplasmon polaritonide dispersiooniseos	12
2.2.2	Pinnaplasmonite dispersiooniseose analüüs Drude mudeliga	13
2.2.3	Pinnaplasmon polaritonide ergastamine	14
2.3	Lokaliseeritud pinnaplasmonid	17
2.4	Spontaanne kiirgus	19
2.5	Spontaanse kiirguse võimendamine	20
2.5.1	Ergastuse võimendamine	21
2.5.2	Kvantsaagise võimendamine	21
2.6	Purcelli efekt	22
3	Spontaanse kiirguse võimendamine pinnaplasmon polaritonidega	24
3.1	Mudeli kirjeldus	24
3.2	Ergastuse võimenduse modelleerimine	26
3.3	Kvantsaagise võimenduse modelleerimine	26
3.3.1	CPS meetod	27
3.3.2	Võrdlus eksperimendiga	28
3.3.3	Kvantsaagise arvutamine	29
3.3.4	CPS meetod Kretschmanni skeemi korral	30
3.4	Tulemused	30
3.4.1	Pinnaplasmon polaritonide ergastamine	30
3.4.2	Kvantsaagise arvutused	33
3.4.3	Võimenduse sõltuvus lainepikkusest	35
3.4.4	Võimenduse sõltuvus kullakihi paksusest	38

4	Spontaanse kiirguse võimendamine lokaliseeritud pinnaplasmonitega	40
4.1	Mudeli kirjeldus	40
4.1.1	Ergastuse võimenduse modelleerimine	40
4.1.2	Kvantsaagise võimenduse modelleerimine	41
4.2	Tulemused	42
4.2.1	Lokaliseeritud pinnaplasmonite ergastamine	43
4.2.2	Sõltuvus valguse lainepikkusest	44
4.2.3	Sõltuvus kullakuuli läbimõõdust	46
4.2.4	Võrdlus analüütilise lahendiga	48
4.3	Võrdlus pinnaplasmon polaritonidega	50
5	Kokkuvõte	52
6	Tänuavaldused	53
	Kasutatud kirjandus	54
	Ingliskeelne kokkuvõte	58
	Lisa 1	59
	Lisa 2	61

1 Sissejuhatus

1.1 Temaatika olulisus

Plasmoonika valdkonnast ammendava ülevaate andmine on väga keeruline, kuna potentsiaalseid rakendusi on palju ning teadlaste suure huvi tõttu on tegemist pidevalt areneva valdkonnaga. Seetõttu on antud töös piirdutud lühikese valdkonna ülevaatega ning keskendutud antud tööga otseselt seotud teemadele. Hea ülevaate plasmoonikast saab teiste autorite töödest [1–5]. Töö sissejuhatuses toodud viidete nimekiri pole kaugeltki täielik, kuna valdkonna arengus on osalenud paljud uurimisgrupid.

Paljudes kaasaegsetes optika ja optoelektronika seadmetes, näiteks päikesepaneelides [6,7], valgusallikates [8,9], telekommunikatsioonis [10] ja sensorikas [11–13], on tähtis valguse ning aine omavaheline efektiivne interaktsioon. See on aga tugevalt pärsitud valguse lainepikkuse ning aatomite/molekulide suuruse tohtu erinevuse tõttu, valguse lainepikkus on pea kolm suurusjärku suurem. Traditsiooniliselt on valguse ja aine omavahelise interaktsiooni suurendamiseks kasutatud optilisi elemente nagu läätsed ja peeglid, millega on võimalik valgust fokuseerida, kuid mitte väiksemaks punktiks kui läbimõõduga pool valguse lainepikkust. See on fundamentaalne piirang, mis tuleneb Heisenbergi määramatuse printsiibist [14].

Üks paljutöötav lahendus on kasutada metallipindu ja -osakesi, et suurendada aine interaktsiooni valgusega. Metall muudab huvitavaks vabade elektronide võnkumine valguse toimel ehk pinnaplasmonresonantsid. Need võimaldavad elektromagnetvälja energia fokuseerida nanoskaalas mõõtmetesse metallipinna lähedal [2]. Plasmoonikale (teadussuund, mis tegeleb pinnaplasmon resonantsi fundamentaal- ja rakendusuringutega) pööratakse suurt tähelepanu, kuna selle unikaalsete omaduste tõttu on võimalik mitmete olemasolevate optiliste ja optoelektroniliste seadmete efektiivsuse suurendamine mitmeid suurusjärke.

Üks tuntuim rakendus on pindvõimendatud Raman-hajumine (*surface-enhanced Raman scattering* – SERS), mille puhul kasutatakse karedat metallipinda Raman-signaali võimendamiseks. Efekt põhineb pinnaplasmonresonantsi omadusel neelata valguse energia suurelt alalt ning jaotada elektrivälja tugevus ümber nii, et metalliosakese lähedal on tugevalt võimendatud väli (kuni 1000 korda). Kuna Raman-hajumise puhul on tegemist elektrivälja tugevuse 4ndast astmest sõltuva protsessiga, siis on Raman-signaal võimendatud kuni $\approx 10^{12}$ korda ja seetõttu on võimalik ka üksiku molekuli uurimine [3, 15].

Sarnaselt saab võimendada ka aatomi/molekuli spontaanset kiirgust. Eriti suurt huvi pakub see biosensorites ning kõrglahutusega fluorestsentsmikroskoopides, kus

on tähtis väikese hulga (piirjuhul ühe) molekuli efektiivne ergastamine [13]. Erinevalt Raman-hajumisest tuleb nüüd arvestada ka sellega, kuidas spontaanse kiirguse interakteerub metallpinnaga.

1.2 Töö eesmärk

Eksperimentaalsete meetoditega on uuritud spontaanse kiirguse võimendamist pinnaplasmonitega juba alates kaheksakümnendate aastate algusest [16, 17]. Varajastes eksperimentides uuriti molekulide emissiooni võimendamist kareda metallipinnaga, mis oli juba tuntud tugeva Raman-signaali võimenduse poolest. Hoolimata spontaanse kiirguse kohatisest võimendamisest annab selline katse vähe informatsiooni võimendusmehhanismi kohta, kuna pinnaplasmonresonantsi tingimused sõltuvad väga tugevalt metallipinna kujust. See tekitab vajaduse valmistada ühtlase ja hästi defineeritud kujuga metalliosakesi, mille läheduses spontaanse kiirguse võimendamist uurida. Kõige lihtsam on uurida molekulide ja metalliosakeste vahelist interaktsiooni, segades kokku nende lahused ning oodata, kuni molekulid kinnituvad metalli pinnale elektrostaatiliselt ja/või van der Waalsi jõul. Erinevalt SERS eksperimentidest, on sellisel juhul spontaanse kiirguse tugevalt pärssitud, kuna molekulid annavad oma energia kiiresti metallidele, kus see neeldub. Seega on vaja tekitada metallpinnale vahekiht, millega reguleerida uuritava molekuli kaugust [18]. Lisaks sõltub spontaanse kiirguse võimendus tugevalt molekuli dipoolmomendi sihist. Need on ainult mõned probleemid spontaanse kiirguse pinnaplasmonitega võimendamise eksperimentaalsel uurimisel. Seetõttu on üha rohkem tähelepanu pööratud probleemi teoreetilisele uurimisele.

Antud töö eesmärk on uurida teoreetiliste meetoditega spontaanse kiirguse võimendamist pinnaplasmonitega ning analüüsida erinevate parameetrite mõju, mis on eksperimentaalselt raskesti muudetavad. Tulemusi võrreldakse olemasolevate teoreetiliste ja eksperimentaalsete andmetega.

1.3 Töö tutvustamine ja autori osa töös

Töö algab teoreetilise sissejuhatuse ja valdkonna ülevaatega, kus antakse ülevaade töö mõistmiseks vajaminevast materjalist. Seejärel asutakse uurima spontaanse kiirguse võimendamist pinnaplasmon polaritonidega (peatükk 3) ja lokaliseeritud pinnaplasmonitega (peatükk 4). Töö lõppeb kokkuvõtte, järelduste ja tänuavaldustega.

Autori panus on kõikide teoreetiliste arvutuste tegemine peatükkides 3 ja 4. See sisaldab ülekandemaatiksi (lisa 2) ja CPS meetodi (peatükk 3.3.1) programmeerimist

keeles Python. Need meetodid on täiesti üldised ning valminud programmikoodi saab taaskasutada suvalise kihilise struktuuri kiireks uurimiseks.

Peatükis 4 on kasutatud elektriväljade numbriliseks modelleerimiseks tarkvara-paketti Comsol, millega töö autor iseseisvalt tutvus ning töötas välja arvutusalgoritmi suvalise kujuga metallstruktuuri ja kiirgava aatomi vastastikmõju uurimiseks. Arvutuste tegemiseks on kasutatud Tartu Ülikooli teadusarvutuste keskuse arvutus-klastrit nimega Rocket. Töö käigus valmis rohkem kui 2000 rida programmikoodi.

2 Teoreetiline sissejuhatus ja valdkonna ülevaade

Peatükk algab üldiste teoreetiliste aluste lühikese kirjeldusega, mille põhiline eesmärk on anda ülevaade töös kasutatud tähistustest ning lihtsate näidetega illustreerida vähemtuntud mõisteid nagu kompleksne murdumisnäitaja ja lainevektor ning täieliku sisepeegeldumise lähiväli. Seejärel antakse minimaalne ülevaade töös väga tähtsal kohal olevatest pinnaplasmon polaritonidest ja lokaliseeritud pinnaplasmonitest koos ülejäänud töö mõistmiseks vajamineva matemaatilise kirjeldusega. Peatükk 2.4 juhatab sisse kahetasemelise aatomi mudeli ning kirjeldab valguse ja aine omavahelist interaktsiooni ja spontaanse kiirgust iseloomustavaid parameetreid. Seejärel jõutakse antud töö fookuses oleva spontaanse kiirguse võimendamiseni. Töös on püütud jälgida L. Novotny ja B. Hecht õpikus “Principles of Nano-Optics” kasutatud tähistusi ning töö autor soovib vajadusel pöörduda just selle õpiku poole [14].

2.1 Üldised teoreetilised alused

Käesolevas töös kasutatakse makroskoopilisi Maxwelli võrrandeid, et kirjeldada valguse levikut isotroopses, lineaarses ja mittemagnetilises keskkonnas. Tükiti homogeenses keskkonnas (eeldatud on elektrilaengu ja -voolude puudumist) sobib valguse leviku kirjeldamiseks hästi Helmholtzi võrrand

$$(\nabla^2 + k) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0, \quad (1)$$

mis on otseselt tuletatav Maxwelli võrranditest [14]. Sümbol ∇ tähistab Hamiltoni nabla operaatorit, mis Cartesiuse koordinaadistikus avaldub

$$\nabla = \hat{\mathbf{x}} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{\mathbf{y}} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{\mathbf{z}} \frac{\partial}{\partial z}, \quad (2)$$

kus $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$, $\hat{\mathbf{z}}$ tähistavad vastavate telgede suunalisi ühikvektoreid. Lainearv k sõltub optilisest keskkonnast ja on võrdeliselt seotud murdumisnäitajaga n

$$k = k_0 n, \quad (3)$$

kus vaakumi lainearv on $k_0 = \omega/c$ ning ω tähistab ringsagedust ja c valguse kiirust vaakumis.

Vektor $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ kirjeldab elektrivälja tugevuse sõltuvust asukohast $\mathbf{r} = x\hat{\mathbf{x}} + y\hat{\mathbf{y}} + z\hat{\mathbf{z}}$, kuid ei kirjelda ajalist sõltuvust. Helmholtzi võrrandi tuletamisel on arvestatud valguse monokromaatsust, seega tuleb ajalise sõltuvuse leidmiseks korrutada $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ läbi faasiteguriga $e^{-i\omega t}$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \left[\mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \right]. \quad (4)$$

Ajast sõltuva elektrivälja tugevusel on oluline ainult reaalosa (valem 4), kuid $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ puhul on tähtis ka imaginaarosa, kuna vastasel juhul valem 4 annaks vale tulemuse. Käesolevas töös kasutatakse enamasti ilma ajalise sõltuvuseta kompleksseid elektrivälja tugevuse vektoreid $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Joonistel kujutatakse tavaliselt selle reaalosa, mis vastab elektrivälja tugevusele ajahetkel $t = 0$. Komplekssete vektorite puhul on vektori pikkus $|\mathbf{E}(\mathbf{r})| = \sqrt{(\hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}))^2 + (\hat{\mathbf{y}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}))^2 + (\hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}))^2}$ üldjuhul samuti kompleksne arv. Käesolevas töös huvitab meid vahel ka kompleksse vektori pikkuse moodul, mida tähistame järgnevalt $\|\mathbf{E}(\mathbf{r})\|$. Füüsiliselt näitab see elektrivälja tugevuse vektori maksimaalset pikkust, kuna valemis 4 on $e^{-i\omega t}$ lihtsalt faasitegur.

Lisaks lainearvule on defineeritud ka lainevektor, mis tasalaine

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (5)$$

puhul kirjeldab üldjuhul laine levimise suunda. \mathbf{E}_0 tähistab elektrivälja tugevuse amplituudi vektorit. Lainevektori pikkus vastab valemiga 3 defineeritud lainearvule

$$|\mathbf{k}| = k = k_0 n. \quad (6)$$

Helmholtzi võrrand kirjeldab valguse levikut homogeenes keskkonnas, kuid ei ütle midagi ääretingimuste kohta. Erinevate murdumisnäitajatega keskkondade piirpinnal peavad kehtima järgnevad ääretingimused

$$\hat{\mathbf{n}} \times (\mathbf{E}_i - \mathbf{E}_j) = 0, \quad (7)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \times (\mathbf{H}_i - \mathbf{H}_j) = 0, \quad (8)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \times (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) = 0, \quad (9)$$

mis vastavad piirpinnaga paralleelselt olevate komponentide pidevusele [19]. Indeksite i ja j kombinatsioonid tähistavad erinevate keskkondade kokkupuutepindu ning $\hat{\mathbf{n}}$ on kokkupuutepinnaga risti olev ühikvektor ning \mathbf{H} tähistab magnetvälja tugevust.

2.1.1 Kompleksne murdumisnäitaja

Käesolevast töös kasutatakse kompleksset murdumisnäitajat

$$n = n_{re} + i n_{im}, \quad (10)$$

mille reaalosa n_{re} tähistab üldtuntud murdumisnäitajat ja imaginaarosa neeldumist. Imaginaarosa füüsikalise sisu mõistmiseks uurime tasalaine (valem 5) levikut z -telje suunas. Lainevektor avaldub vastavalt definitsioonile (valem 6)

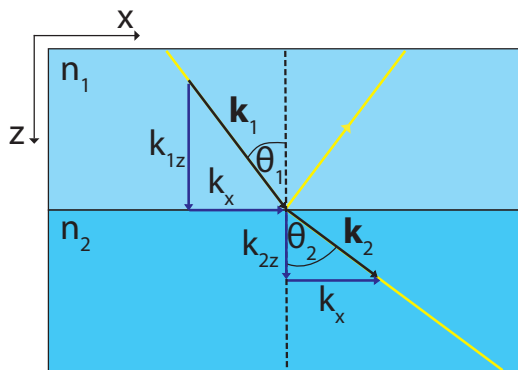
$$\mathbf{k} = k_0 n \hat{\mathbf{z}} = k_0 (n_{re} + i n_{im}) \hat{\mathbf{z}} \quad (11)$$

ja tasalaine elektrivälja tugevus on seega

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{-k_0 n_{im} z} e^{i k_0 n_{re} z}. \quad (12)$$

On näha, et murdumisnäitaja imaginaarosa kirjeldab lihtsalt optilise keskkonna neeldumist, kuna amplituud \mathbf{E}_0 väheneb eksponentsiaalselt vastavalt tegurile $e^{-k_0 n_{im} z}$.

2.1.2 Valguse murdumine, täielik sisepeegeldumine, lähiväli



Joonis 1: Valguse murdumine ning peegeldumine kahe keskkonna (murdumisnäitajad n_1 ja n_2) piirpinnal. Tasalaine lainevektoriga \mathbf{k}_1 langeb keskkondade piirpinnale nurgaga θ_1 ning seejärel peegeldub ja murdub.

Joonisel 1 on kujutatud valguse murdumine ja peegeldumine kahe keskkonna (murdumisnäitajad n_1 ja n_2) piirpinnal (y -telje sihis on keskkond homogeenne). Kujutatud on valguse peegeldustasandit, mis on määratud pealelangeva valguse lainevektori \mathbf{k}_1 ja keskkondade piirpinna normaaliga. Vastavalt valemile 6 sõltub lainevektori pikkus keskkonna murdumisnäitajast $|\mathbf{k}_1| = n_1 k_0$. Seega saab pealelangeva

tasalaine x- ja z-suunalised komponendid avaldada langemisnurga θ_1 kaudu vastavalt

$$k_x = \sin \theta_1 n_1 k_0, \quad (13)$$

$$k_{1z} = \cos \theta_1 n_1 k_0. \quad (14)$$

Kuna lainevektori paralleelkomponent k_x peab olema piirpinnal pidev (valem 9) ja lainevektori pikkus on määratud valemiga 6 vastavalt $|\mathbf{k}_2| = n_2 k_0$, siis üldjuhul peab valguse levimissuund muutuma ehk valgus murduma. Valguse murdumisnurk avaldub

$$\sin \theta_2 = \sin \theta_1 \frac{n_1}{n_2}, \quad (15)$$

mida tuntakse Snelli murdumiseseadusena [20]. Murdunud tasalaine lainevektori z-komponent avaldub

$$k_{2z} = \sqrt{n_2^2 k_0^2 - k_x^2}. \quad (16)$$

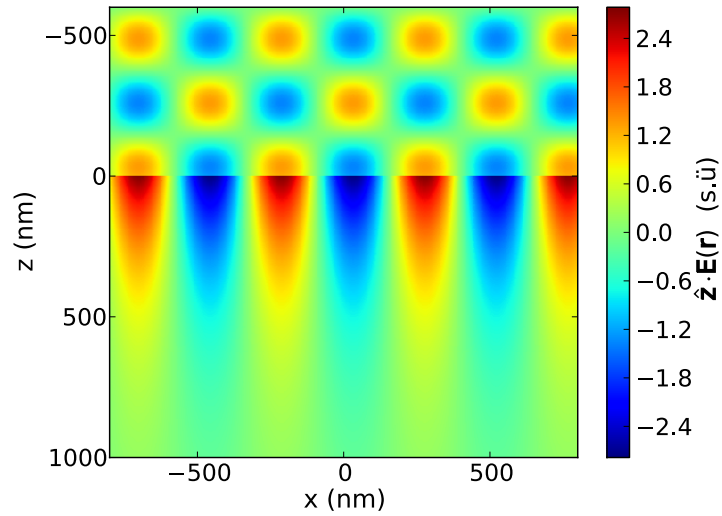
Juhul kui $n_1 > n_2$ (eeldatud on murdumisnäitajate reaalsust) muutub lainevektori z-komponent k_{2z} imaginaarseks, kui valguse langemisnurk θ_1 on suurem täieliku sisepeegelduse kriitilisest nurgast

$$\theta_k = \arcsin \left(\frac{n_2}{n_1} \right). \quad (17)$$

Uurime tasalainet, mille lainevektori üks komponentidest on imaginaarne $\mathbf{k} = k_x \hat{\mathbf{x}} + i\gamma \hat{\mathbf{z}}$, mis vastab juhule kui $\theta_1 > \theta_k$. Vastavalt valemile 5 saab kirjutada

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{-\gamma z} e^{i(k_x x - \omega t)}. \quad (18)$$

Nagu näha toimub puht imaginaarse lainevektori sihis amplituudi eksponentsiaalne kahanemine. Seetõttu nimetatakse tasalainet, mille lainevektori vähemalt üks komponentidest on imaginaarne, sumblaineks ja eksponentsiaalselt kahanevat välja lähiväljaks (*evanescent field*). Juhul kui täielik sisepeegeldumine toimub klaasi (murdumisnäitaja $n_1 = 1,5$) ja õhu ($n_2 = 1$) pinnalt, siis lähivälja ulatus z-sihis on ligikaudu pool lainepikkust (elektrivälja amplituut vähenenud e korda) [14]. Sellist olukorda nimetatakse täielikuks sisepeegeldumiseks, kuna energia levikut z-telje sihis ei toimu ja seega peab peegelduma kogu valgus. Joonisel 2 on toodud elektriväljatugevuse vektori z-komponendi (lähivälja kõige tugevam) ruumiline jaotus valguse langemistasandis p-polariseeritud valguse peegeldumisel klaasi ($z < 0$) ja õhu ($z > 0$) piirpinnalt. Valgust nimetatakse p-polariseerituks, kui elektrivälja vektor on paralleelne valguse langemistasandiga ning s-polariseerituks, kui elektrivälja vektor

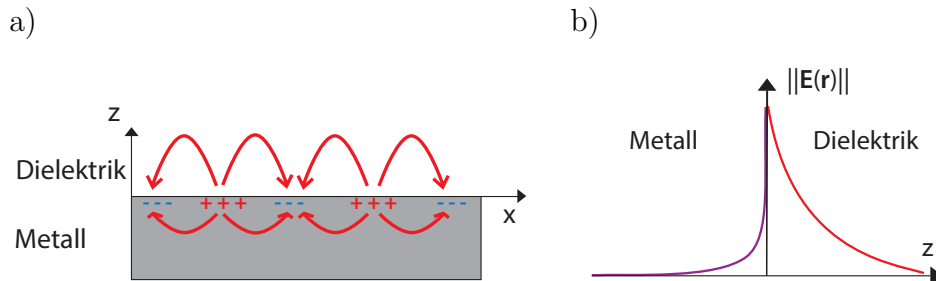


Joonis 2: Elektrivälja tugevuse vektori z -komponendi $Re[\hat{z} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})]$ ruumiline jaotus p -polariseeritud valguse peegeldumisel klaasi ($n_1 = 1,5$, $z < 0$) ja õhu ($n_2 = 1,0$, $z > 0$) piirpinnal. Arvutused on tehtud lainepikkusel $\lambda = 500 \text{ nm}$ ja valguse langemismurk on $\theta_1 = 43,0^\circ$.

on risti valguse langemistasandiga. Piirkonnas $z < 0$ on näha pealelangeva ja peegeldunud valguse interfereerumise tulemusena tekkinud mustrit. Piirkonnas $z > 0$ on näha täieliku sisepeegeldumise lähivälja, mis oodatult kahaneb z -telje sihis eksponentsiaalselt.

Alternatiivne sumbvälja definitsioon on, et vähemalt üks lainvektori komponentidest (näiteks x -, y -, või z -komponent Carteesiuse koordinaadistikus) on pikem kui lainvektori enda pikkus, mis on defineeritud valemiga 6. Selline tingimus saab olla täidetud ainult juhul, kui mõni lainvektori komponentidest on imaginaarne.

2.2 Pinnaplasmon polaritonid



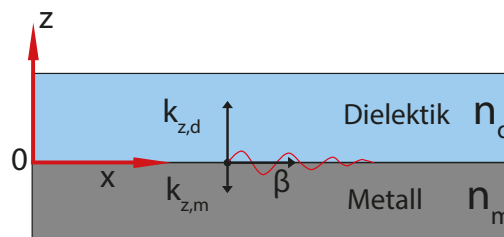
Joonis 3: Pinnalaengute võnkumine metalli pinnal (a) ja pinnaplasmon polaritonide elektrivälja tugevuse kahanemine kaugusega metall-dielektrik kokkupuutepinnast (b).

Pinnaplasmon polaritonideks nimetatakse metalli pinnal (vähemalt kaks mõõdet on tunduvalt suuremad kui valguse lainepikkus) levivaid elektromagnetilisi laineid, mis on põhjustatud vabade laengukandjate võnkumisest metalli pinnal [21]. Tihti kasutatakse pinnaplasmon polaritonide asemel lihtsalt sõna pinnaplasmonid [22], kuid käesolevas töös käsitletakse lisaks ka lokaliseeritud pinnaplasmonideid (peatükk 2.3) ja segaduse vältimiseks kasutatakse pikka nimetust. Sõna polariton viitab sellele, et tegu on elektromagnetilise lainega sidestatud ergastusega [23].

Metalli vabade laengukandjate võnkumine põhjustab negatiivselt ning positiivselt laetud piirkondade tekke, mis on joonisel 3a tähistatud vastavalt miinus- ja plussmärkidega. Nende piirkondade vahele tekib elektriväli, mille maksimumväärtus on metalli pinnal (joonis 3b). Elektriväli kahaneb nii metalli kui dielektrikusse eksponentsiaalselt.

Peatükis 2.2.1 ja 2.2.2 tuleb juttu pinnaplasmon polaritonide dispersiooniseosest, mis ei löiku valguse omaga. See põhjustab plasmonlainete valgusega ergastamisel raskusi energia ja impulssjäävusseaduse samaaegsel tagamisel. Peatükis 2.2.3 on käsitletud ergastamise probleemi lahendamiseks Kretschmanni skeemi.

2.2.1 Pinnaplasmon polaritonide dispersiooniseos



Joonis 4: Kahe lõpmata poolruumi piirpind. Ülemine poolruum ($z > 0$) on dielektrik murdumisnäitajaga n_d ja alumine ($z < 0$) metall kompleksse murdumisnäitajaga n_m . Joonisele on märgitud ka pinnaplasmon polaritoni lainevektori paralleelkomponent β ja ristkomponendid $k_{z,d}$, $k_{z,m}$.

Uurime joonisel 4 kujutatud struktuuri. Piirkonnas $z > 0$ on tegu dielektrikuga murdumisnäitajaga n_d ja piirkonnas $z < 0$ metalliga murdumisnäitajaga n_m . Kusjuures nii dielektriku kui ka metalli murdumisnäitajad on üldjuhul valguse sageduse ω funktsioonid.

Nagu muud elektromagnetilised moodid on ka pinnaplasmon polaritonid kirjeldatavad lainearvuga β (lainevektori paralleelkomponent, ka levikukonstant) [22]. Selle sõltuvust sagedusest ω nimetatakse pinnaplasmon polaritonide dispersiooniseoseks ning kahe lõpmata poolruumi jaoks on dispersiooniseos kirjeldatav ilmutamata kujul

(tuletus toodud viidetes [12, 22])

$$\frac{k_{z,d}}{n_d^2} + \frac{k_{z,m}}{n_m^2} = 0, \quad (19)$$

kus $k_{z,d}$ ja $k_{z,m}$ on lainevektori ristkomponendid vastavalt dielektrikus ja metallis. Kuna lainevektori pikkus peab rahuldama tingimust $|\mathbf{k}|^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = n^2 k_0^2$ (valem 6), kus n on keskkonna murdumisnäitaja ja $k_0 = 2\pi/\lambda$ vaakumi lainearv, siis saab $k_{z,d}$ ja $k_{z,m}$ avaldada paralleelkomponendi β kaudu (on eeldatud, et lainevektori y -komponendid puuduvad)

$$k_{z,d}^2 = k_0^2 n_d^2 - \beta^2, \quad (20)$$

$$k_{z,m}^2 = k_0^2 n_m^2 - \beta^2. \quad (21)$$

Kasutades seoseid 20 ja 21 on võimalik pinnaplasmon polaritonide dispersiooniseos 19 esitada ilmutatud kujul

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{n_d^2 n_m^2}{n_d^2 + n_m^2}}. \quad (22)$$

2.2.2 Pinnaplasmonite dispersiooniseose analüüs Drude mudeliga

Kasutame Drude mudelit (lihtsaim metalli murdumisnäitaja mudel), et analüüsida pinnaplasmon polaritonide dispersiooniseost (valem 22)

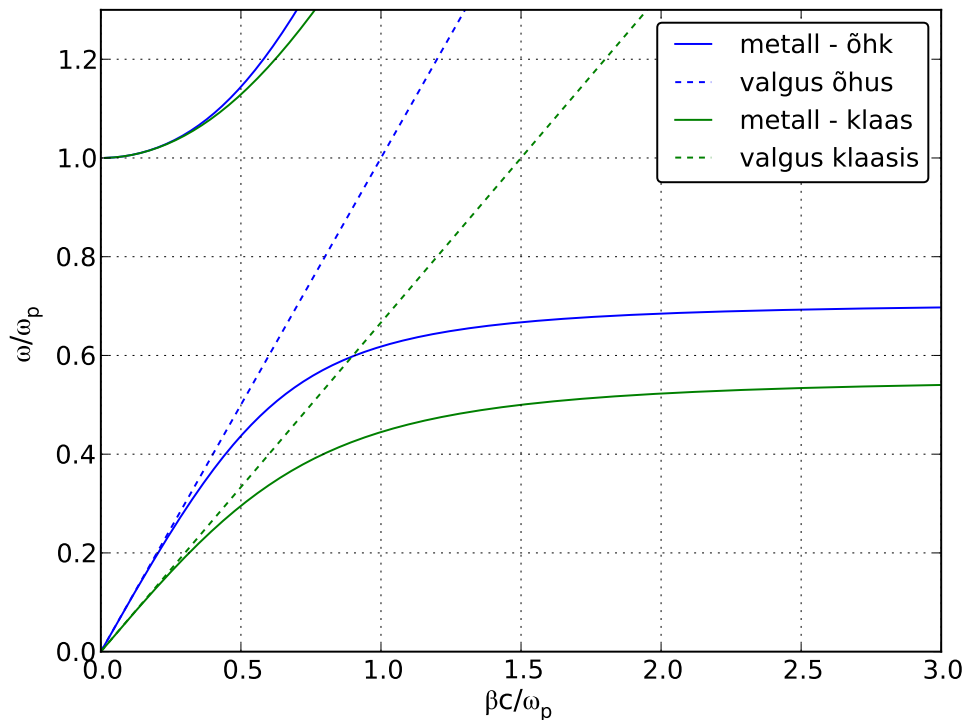
$$n_m(\omega) = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)^2, \quad (23)$$

kus ω_p on plasma sagedus [22]. Eeldame, et dielektriku murdumisnäitaja n_d on konstantne vaadeldavas sagedusvahemikus. Joonisel 5 on toodud pinnaplasmon polaritonide dispersioonikõver metall - õhk ($n_d = 1$) ja metall - klaas ($n_d = 1,5$) pindade jaoks. Lisaks pinnaplasmon polaritonide dispersiooniseosele on ära toodud ka lainearv ehk lainevektori pikkus (valem 3) nii õhus kui ka klaasis. Joonisel on sagedus normaliseeritud plasma sagedusele ja on kasutatud suhtelist lainearvu.

Pinnaplasmon polaritonide dispersiooniseose graafik koosneb tinglikult kolmest osast. Mittekiirgavate pinnaplasmon polaritonide reim, kus pinnaplasmon polaritonide lainearv β on alati suurem valguse lainearvust samas dielektrikus. Tegemist on sumblainetega, mille lainevektori üks komponentidest on pikem kui lainevektori enda pikkus. Seega pole nende ergastamine niisama lihtsalt võimalik, kuna valgusel on alati (välja arvatud sumblainetel) väiksem lainearv ja seega ka impulss. Seega tu-

leb kasutada keerulisemaid lahendusi kui lihtsalt metalli pinna valgustamine. Sellest tuleb täpsemalt juttu peatükis 2.2.3.

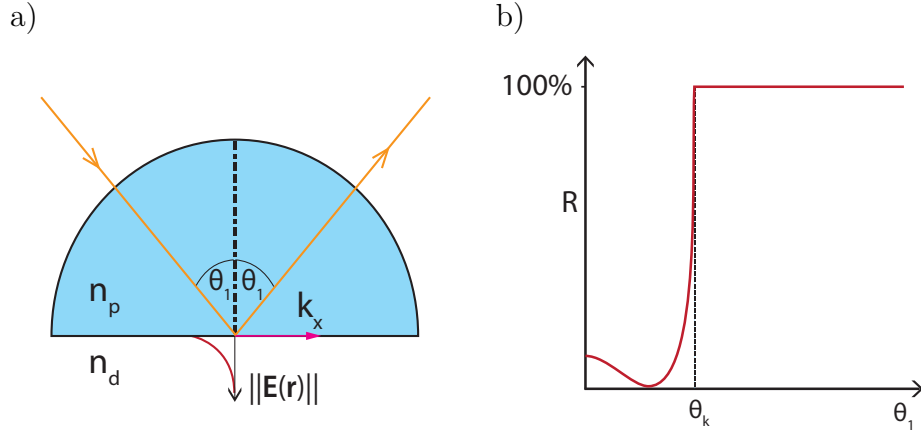
Sageduspiirkonnas $\omega > \omega_p$ on kiirgavad pinnaplasmon polaritonid, mida antud töös ei käsitleta [24]. Nende kahe piirkonna vahel on pinnaplasmon polaritonide lainevektor puht imaginaarne (joonisel näidatud vaid reaalosa), mis vastab juhule kui pinnaplasmon polaritonide ergastamine pole võimalik.



Joonis 5: Pinnaplasmon polaritonide dispersiooniseos metall-õhk ja metall-klaas pinnal. Metall-i murdumisnäitajaks on kasutatud Drude mudelit (valem 23). Näidatud on ka lainearvu sõltuvus sagedustest nii õhus kui ka klaasis.

2.2.3 Pinnaplasmon polaritonide ergastamine

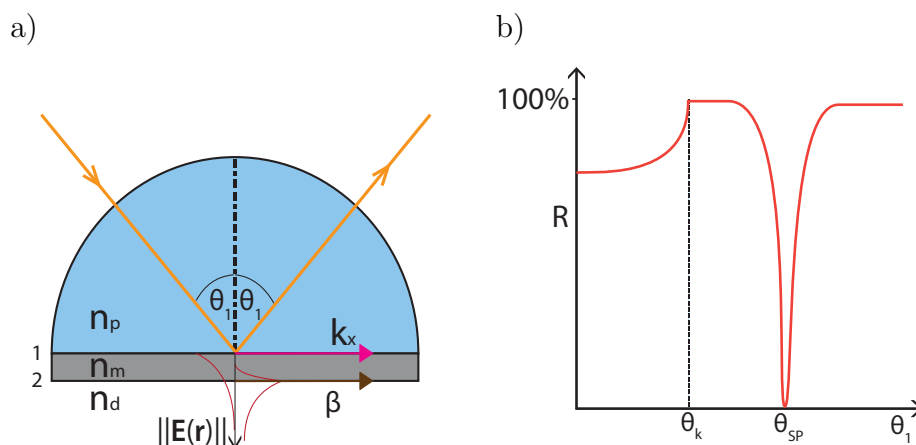
Jooniselt 5 on näha, et pinnaplasmon polaritonide lainearv β on samal sagedusel alati suurem kui lainevektori pikkus (lainearv) samas dielektrikus. Kuna peab kehtima lainevektori paralleelkomponendi jäävus (valem 9), siis pole pinnaplasmonide võimalik ergastada lihtsalt metallipinna valgustamisega, kuna valguse lainevektori paralleelkomponent on alati väiksem kui pinnaplasmon polaritonidel. Juhul kui pinnaplasmon polaritonide lainearv oleks võrdne või väiksem kui lainearv dielektrikus, siis poleks need enam pinnaga seotud, kuna tegemist poleks enam sumblainega, vaid dielektrikus leviva lainega. Seega on pinnaplasmon polaritonide seotus pinnaga ja ergastuse raskus omavahel otseselt seotud.



Joonis 6: a) Valguse peegeldumine prisma (murdumisnäitaja n_p) tagumiselt tahult juhul kui valguse langemismurk θ_1 on suurem kui täieliku sisepeegeldumise kriitiline nurk θ_k . Prisma ümbritseva keskkonna murdumisnäitaja on n_d , $\|\mathbf{E}(\mathbf{r})\|$ tähistab lähivälja tugevust ja \mathbf{k}_x on lainevektori paralleelkomponent. b) Peegelduskoefitsiendi R sõltuvus valguse langemismurgast θ_1 , kus θ_k tähistab sisepeegeldumise kriitilist nurka.

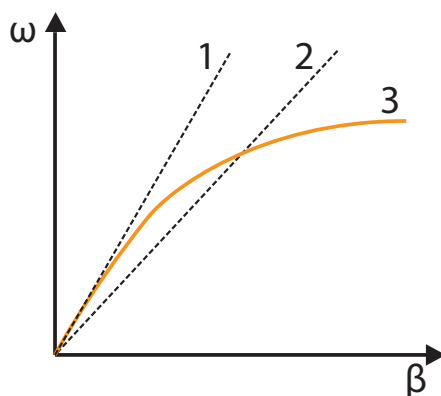
Üks levinuim viis pinnaplasmon polaritonide ergastamiseks on Kretschmanni skeem [25]. See kasutab peatükis 2.1.2 käsitletud täieliku sisepeegeldumise lähivälja (2 ja joonis 6a), mis tekib valguse täielikul sisepeegeldumisel kahe keskkonna piirpinnal. Joonisel 6b on toodud näide peegelduskoefitsiendi R sõltuvusest valguse langemismurgast θ_1 (edaspidi peegelduskõver). Nagu näha alates kriitilisest nurgast θ_k peegeldub kogu valgus. Joonisel 6a on kasutatud prisma, et saavutada kriitilisest nurgast suuremaid langemismurki $\theta_1 > \theta_k$ (tasaparalleelne plaat ei sobi).

Kretschmanni idee oli lisada prisma tagumisele tahule õhuke metallikile (joonis 7a) ning kasutada täieliku sisepeegeldumise lähivälja pinnaplasmon polaritonide ergastamiseks, kuna selle lainevektori paralleelkomponent on vabalt reguleeritav prisma murdumisnäitaja n_p ja valguse langemismurgaga θ_1 (valem 13). Joonis 8 (analoogne joonisega 5) kujutab valguse dispersiooni dielektrikus murdumisnäitajaga n_d (1), prisma murdumisnäitajaga $n_p > n_d$ (2) ja pinnaplasmonite dispersiooni metall-dielektik pinnal (3). On selgesti näha, et dielektriku kihis leviva valgusega ei saa pinnaplasmonid ergastada, kuna plasmonite dispersioonikõver jääb alati valguse omast paremale. Seevastu prisma leviva valgusega on pinnaplasmonite ergastamine võimalik, kuna kõrgema murdumisnäitaja tõttu on valgusel ka suurem lainearv. On selge, et joonisel 7a saab niimoodi pinnaplasmon polaritone ergastada ainult metall-õhk pinnal (nr 2), kuna pinnal 1 levivate plasmonite dispersioonikõver asub endiselt täielikult prisma leviva valguse dispersioonikõverast paremal. Sellepärast peab ka metallikile joonisel 7a olema õhuke, et täieliku peegeldumise lähivälja tungiks



Joonis 7: a) Kretschmanni skeem pinnaplasmonite ergastamiseks. Prisma, metallikile ning ümbritseva keskkonna murdumisnäitajad on vastavalt n_p , n_m ja n_d . Valguse langemismurk on θ_1 ning sellele vastav lainevektori paralleelkomponent on \mathbf{k}_x . Metall-dielektrik piirpinnal (pind 2) levivate pinnaplasmon polaritonide lainearv on β ning $\|\mathbf{E}(\mathbf{r})\|$ tähistab täieliku sisepeegelduse ja pinnaplasmon polaritonide lähivälja tugevust. b) Peegelduskoefitsiendi R sõltuvus valguse langemismurgast θ_1 Kretschmanni skeemi korral, kus θ_k tähistab täieliku sisepeegeldumise kriitilist ja θ_{SP} plasmonresonantsi nurka.

metallikilest läbi ja ergastaks pinnaplasmonid metall-dielektrik pinnal. Tavaliselt on metallikiled kuni 100 nm paksud. Hõbeda ja kulla puhul on optimaalne paksus 50 nm [12].



Joonis 8: Valguse dispersiooniseos keskkonnas murdumisnäitajaga n_d (1) ja prisma murdumisnäitajaga $n_p > n_d$ (2). Pinnaplasmonite dispersioonikõver metall-dielektrik (murdumisnäitaja n_d) piirpinnal on toodud kõveraga 3.

Vaatame olukorra matemaatilist kirjeldamist. Pinnaplasmon polaritonide ergastamiseks peab valguse ja pinnaplasmon polaritonide lainevektori paralleelkompo-

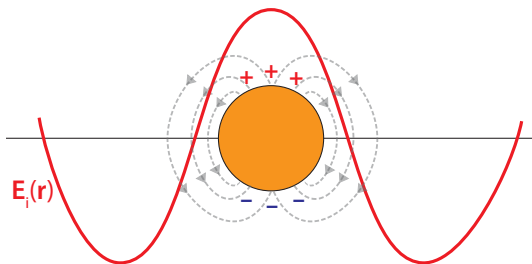
mentide (vastavalt k_x ja β) reaalosad olema võrdsed

$$\operatorname{Re}[n_p k_0 \sin \theta_1] = \operatorname{Re}[\beta]. \quad (24)$$

Pinnaplasmonite resonantsnurgaks θ_{SP} nimetatakse langemisnurka θ_1 , mille korral tingimus 24 on täidetud. Nagu mainitud, on selle tingimuse täitmine võimalik ainult juhul, kui prisma murdumisnäitaja n_p on suurem kui ümbritseva keskkonna murdumisnäitaja n_d .

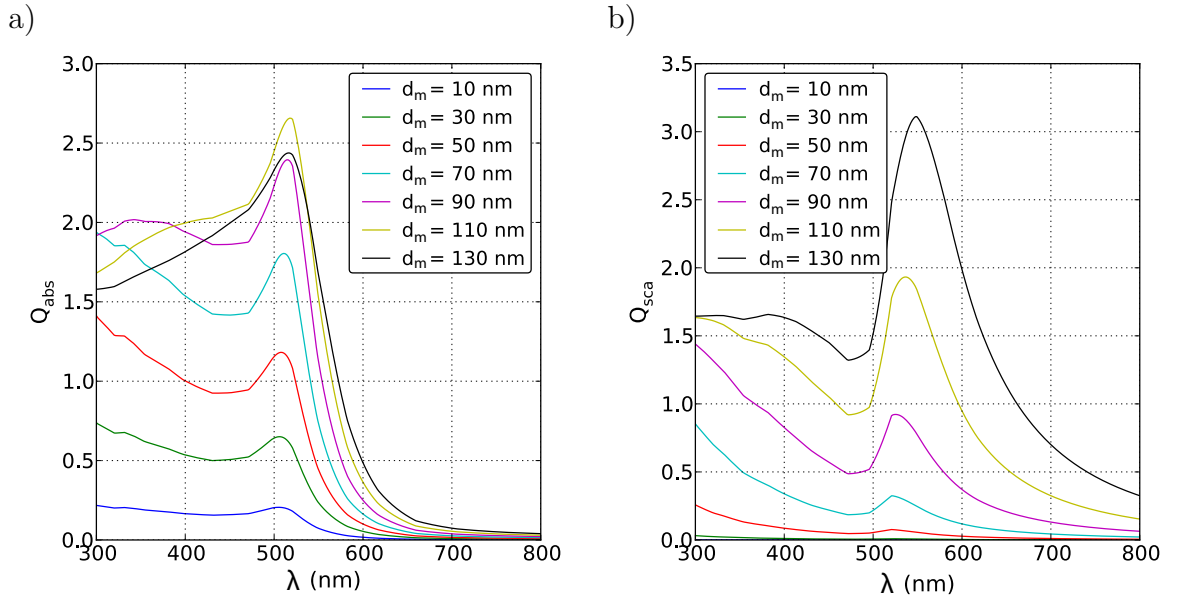
Pinnaplasmonresonants avaldub kõige lihtsamalt peegeldumiskõveras. Prisma täieliku sisepeegeldumise korral peegeldub pärast kriitilist nurka θ_k konstantselt kogu valgus (joonis 6b), kuid Kretschmanni skeemi korral tekib pinnaplasmonresonants nurga juures peegeldumiskõverasse miinimum (joonis 7b). Kuna samaaegselt valguse läbilaskvus ei muutu, siis peab valguse energia minema pinnaplasmon polaritonide ergastamiseks. Kuna pinnaplasmonid on p-polariseeritud, siis peab ka ergastav valgus olema p-polariseeritud ja s-polariseeritud valguse korral peegeldumiskõveras miinimumi ei teki [24].

2.3 Lokaliseeritud pinnaplasmonid



Joonis 9: Metallkuul elektriväljas $\mathbf{E}_i(\mathbf{r})$. Hallid jooned tähistavad lokaliseeritud pinnaplasmonite elektrivälja.

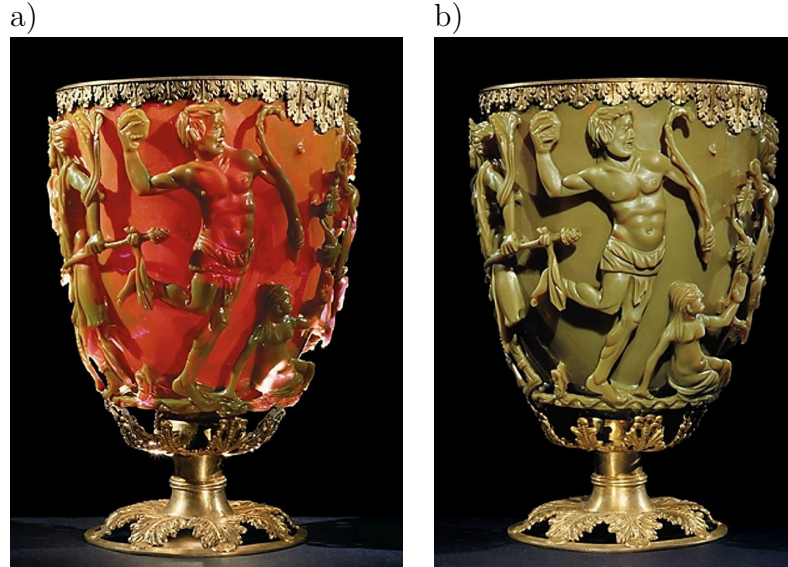
Pinnaplasmonid saavad lisaks metallpinnale eksisteerida suvalise metallstruktuuri pinnal. Antud peatükis keskendutakse lokaliseeritud pinnaplasmonitele, mis eksisteerivad juhul kui metallstruktuuri kõik mõõtmed samas suurusjärgus või väiksemad kui pealelangeva valguse lainepikkus. Levinuimad sellised struktuurid on metallkuulid, tihti kullast või hõbedast. Lokaliseeritud pinnaplasmonite puhul ei saa rääkida levimisest pinnal, kuna pealelangev valgus ergastab terve osakese elektronpilve võnkumisi (joonis 9), mistõttu tekivad positiivselt ning negatiivselt laetud piirkonnad, mille vahele tekib lokaliseeritud plasmonite elektriväli. Erinevalt kihilises struktuuris levivatest pinnaplasmonitest saab lokaliseeritud pinnaplasmonideid ergastada ilma spetsiaalsete skeemidega, lihtsalt metallstruktuure valgustades [22].



Joonis 10: Kullakuuli neeldumise (a) ja hajutamise (b) efektiivsuse sõltuvus lainepikkusest λ ja kuuli läbimõõdust d_m .

Lokaliseeritud pinnaplasmonid interakteeruvad valgusega läbi kahe protsessi: hajumine ja neeldumine. Pealelangev valgus võib ergastada lokaliseeritud plasmoneid, mis elektritakistuse tõttu neelduvad. Alternatiivne protsess on plasmonhajumine, misjuhul ergastatud plasmon annab oma energia uuesti fotonile, mille suund võib olla totaalselt erinev pealangeva valguse suunast. Nende kahe protsessi tõenäosusi iseloomustatakse vastavalt neeldumis- ja hajumisristlõigetega [22]. Tihti kasutatakse ka neeldumise ja hajumise efektiivsust (Q_{abs} ning Q_{sca}), mille korral on vastav ristlõige läbi jagatud osakese ristlõikepindalaga. Neeldumise ja hajumise efektiivsuse sõltuvus valguse lainepikkusest ja kuuli suurusest on toodud joonisel 10. Nagu näha on väikeste kullakuulide ($d_m < 50 \text{ nm}$) korral hajumise efekt väike võrreldes neeldumisega.

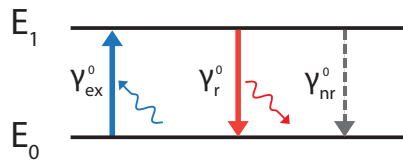
Kuulus näide lokaliseeritud pinnaplasmonite rakendusest pärineb juba neljandast sajandist, kui on tehtud Lycurguse peeker [26]. Selle teeb eriliseks asjaolu, et peeker on seestpoolt valgustamisel (valgusallikas asub peekri sees) punast värvi (joonis 11a), kuid väljastpoolt valgustamisel roheline (joonis 11b). Tänapäeval teame, et klaas on oma värvuse saanud väikeste kuld ja hõbe kuulikeste tõttu. Nimelt kui valgus paistab läbi klaasi, siis suur osa sinisest ja rohelisest valgusest kas neeldub või hajub (joonis 10), mistõttu vaatejani jõuab peamiselt punane valgus (joonis 11a). Kui peekrit valgustatakse samalt poolt kui vaadatakse, siis näib peeker roheline, kuna silma



Joonis 11: Näide lokaliseeritud pinnaplasmonite rakendusest. Kujutatud on seest- (a) ja väljastpoolt valgustatud (b) Lycurguse peeker [26].

jõuab peamiselt metalliosakestelt hajunud roheline valgus (joonis 11b).

2.4 Spontaanne kiirgus



Joonis 12: Kahe energiatasemega aatom. Sinine joon vastab footoni neeldumisele, punane spontaansele kiirgusele ja hall joon mittekiirguslikule üleminekule. Vastavate protsesside kiiruseid tähistavad γ_{ex}^0 , γ_r^0 ja γ_{nr}^0 .

Lihtsaim mudel kiirgusprotsesside selatamiseks on kahe energiatasemega aatom. Joonisel 12 on sinise joonega kujutatud footoni neeldumine, mille tulemusena ergastatakse aatom põhiseisundist E_0 ergastatud seisundisse E_1 . Spontaaneks kiirguseks nimetatakse protsessi, kui aatom pöörduv mingi aja jooksul tagasi põhiseisundisse ning selle käigus kiiratakse foton energiaga $\hbar\omega = E_1 - E_0$ (punane joon). Lisaks spontaansele kiirgusele on võimalik ka aatomi (rangeltvõttes aatomite puhul mittekiirguslikke üleminekuid ei eksisteeri ja seega peaks kasutama sõna molekul) üleminek põhiseisundisse mittekiirguslikult (hall joon), mille käigus footonit ei kiirata, vaid energia läheb soojuseks. Neid protsesse kirjeldatakse vastavalt spontaanse kiirguse γ_r^0 ja mittekiirgusliku ülemineku kiirusega γ_{nr}^0 . Null ülaindeksis näitab,

et üleminek pole mõjutatud keskkonnast nagu näiteks läheduses asuv metalli pind (peatükk 2.5). Kogu ülemineku kiirus avaldub summana $\gamma^0 = \gamma_r^0 + \gamma_{nr}^0$ ja selle pöördväärtust $\tau^0 = 1/\gamma^0$ nimetatakse ülemineku elueaks ning see näitab keskmist aega, mis aatom on ergastatud seisundis. Ülemineku eluiga on eksperimentaalselt lihtsasti mõõdetav.

Mittekiirgusliku ülemineku tõttu ei kiirga aatom igal ergastamisel. Kvantsaagis kirjeldab tõenäosust, et aatomi üleminekul põhiseisundisse kiiratakse foton ja on defineeritud valemiga [27]

$$q^0 = \frac{\gamma_r^0}{\gamma_r^0 + \gamma_{nr}^0}. \quad (25)$$

Ergastamise kiirus (mitu korda ergastatakse aatomit ajaühikus) on vastavalt esimest järku häiritusarvutusele avaldatav

$$\gamma_{ex}^0 \sim |\mathbf{p}\mathbf{E}_i(\mathbf{r}_m)|^2, \quad (26)$$

kus $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}_m)$ tähistab elektrivälja tugevuse vektorit aatomi asukohas \mathbf{r}_m ja \mathbf{p} on uuritava ülemineku dipoolmoment [28]. Seega on aatomi ergastamise kiirus võrdeline ülemineku dipoolmomenti sihilise elektrivälja komponendi mooduli ruuduga.

Käesolevas töös eeldatakse, et ergastava valguse intensiivsus on piisavalt nõrk, et stimuleeritud kiirgusest ning keskkonna küllastumise efekte saab ignoreerida. Küllastumise all mõeldakse olukorda, kui aatom ei saa footonit neelata, kuna aatom on juba ergastatud seisundis. Nõrga ergastava valguse korral on aga aatom enamuse ajast põhiseisundis, kuna ülemineku eluiga on tunduvalt väiksem kui keskmine ergastamiseks kuluv aeg. Seetõttu saab vaadelda aatomi ergastamist ja kiirgumist kahe sõltumatu protsessina ja kirjutada sarnaselt ergastamise ja ülemineku kiirusele ka emissiooni kiiruse (mitu footonit kiirgab aatom ajaühikus)

$$\gamma_{em}^0 = \gamma_{ex}^0 q^0. \quad (27)$$

2.5 Spontaanse kiirguse võimendamine

Kui aatomi lähiümbruses (mõne lainepikkuse kaugusel aatomist) esineb keskkonnas mittehomoogeensusi (murdumisnäitaja erinevused), siis peatükis 2.4 kirjeldatud parameetrid nagu kvantsaagis q^0 , ergastuse γ_{ex}^0 ja emissiooni kiirus γ_{em}^0 võivad olla tugevalt mõjutatud. Olgu lähiümbrusest mõjutatud parameetrid vastavalt q , γ_{ex} ja γ_{em} . Emissiooni kiirgus (valem 27) on võrdeline nii ergastuse kiirguse kui ka ülemineku kvantsaagisega. Seega tuleb spontaanse kiirguse võimendamiseks maksimeerida

nende kahe teguri mõju. Emisiooni kiiruse võimendustegur avaldub

$$\frac{\gamma_{em}}{\gamma_{em}^0} = \frac{\gamma_{ex}}{\gamma_{ex}^0} \frac{q}{q^0}, \quad (28)$$

kus $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ tähistab ergastuse ning q/q^0 on kvantsaagise võimendust.

2.5.1 Ergastuse võimendamine

Käesolevas töös uuritakse pinnaplasmonitega spontaanse kiirguse võimendamist. Nii pinnaplasmon polaritone kui ka lokaliseeritud pinnaplasmonide iseloomustab võimendatud elektrivälja tugevus $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ metallipinna lähedal. Ergastuse võimendus saab avaldada kasutades valemit 26

$$\frac{\gamma_{ex}}{\gamma_{ex}^0} = \frac{|\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_m)|^2}{\|\mathbf{E}_i(\mathbf{r}_m)\|^2}, \quad (29)$$

kus $\hat{\mathbf{p}}$ on dipoolmomendi suunaline ühikvektor ja $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}_m)$ tähistab lähiümbrusest mõjutamata elektrivälja tugevust aatomi asukohas \mathbf{r}_m . Valemis 29 on ergastuse kiirust võrreldud juhuga, kui ergastava valguse elektrivälja tugevus \mathbf{E}_i on dipoolmomendi \mathbf{p} sihiline. Nagu näha on ergastuse võimendus samaväärne ülemineku dipoolmomendi sihilise elektrivälja tugevuse mooduli ruudu võimendamisega.

2.5.2 Kvantsaagise võimendamine

Kui aatom asub metallipinna läheduses, siis lisaks tavapärasele kiirgavale ja mittekiirgavale üleminekule hakkab rolli mängima ka energia ülekande plasmonitele ning metallile. Joonisel 13 on kujutatud Jablonski diagramm, kus on lisaks tavapärastele üleminekutele ära märgitud ka interaktsioonist pinnaplasmonitega (siin on mõeldud pinnaplasmonide üldiselt) tingitud kiirguslik ($\gamma_{sp,r}$) ja mittekiirguslik ($\gamma_{sp,nr}$) üleminek. Lisaks on võimalik ka tavapärase kiirgusliku ülemineku kiiruse γ_r^0 muutumine, seda kirjeldatakse peatükis 2.6. Ainuke üleminek, mis on keskkonnast mõjutamata, on aatomi sisene mittekiirguslik üleminek kiirusega γ_{nr}^0 . Keskkonnast mõjutatud ülemineku kvantsaagis avaldub

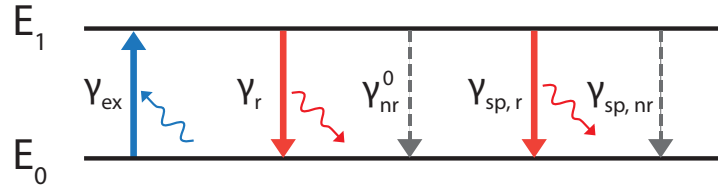
$$q = \frac{\gamma_r + \gamma_{sp,r}}{\gamma_r + \gamma_{sp,r} + \gamma_{nr}^0 + \gamma_{sp,nr}} \quad (30)$$

ja kvantsaagise võimendus on vastavalt q/q^0 . Nagu näha võib keskkonnaga interakteerumise tulemusena kvantsaagis väheneda, kui põhiliselt suurenevad mittekiirguslike üleminekute kiirused. Kvantsaagise tõus on võimalik kiirguslike protsesside γ_r ja $\gamma_{sp,r}$ tõttu, välja arvatud erandjuhul kui $q^0 = 100\%$. Keskkonnast mõjutatud kogu

ülemineku kiirus on

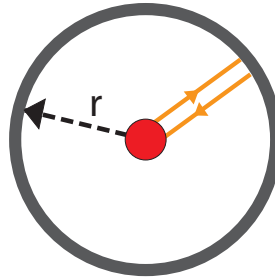
$$\gamma = \gamma_r + \gamma_{sp,r} + \gamma_{nr}^0 + \gamma_{sp,nr}. \quad (31)$$

Kogu ülemineku kiiruse γ (või eluea $\tau = 1/\gamma$) muutumist keskkonna mõjutusel (olekute tiheduse kaudu) nimetatakse Purcelli efektiks. Järgmises peatükis tutvustatakse selle matemaatilist kirjeldamist.



Joonis 13: Kahetasemelise aatomi Jablonski diagramm metallpinna lähedal. Sinine joon tähistab footoni neeldumist, punane kiirguslikke ning hall joon mittekiirguslikke üleminekuid.

2.6 Purcelli efekt



Joonis 14: Ergastatud aatom (punane ring) metallsfääris raadiusega r .

Pikalt arvati, et ülemineku eluiga τ^0 on määratud üleminekuga ning ei sõltu keskkonnast. 1946. aastal näitas Purcell, et eluiga saab mõjutada ka aatomi lähiümbrus [29]. Sõltuvalt keskkonnast on võimalik nii spontaanse eluea pikenemine kui ka vähendamine. Lihtne näide ülemineku eluea τ pikenemisest on toodud joonisel 14. Sellel on kujutatud ergastatud aatomit raadiusega r metallsfääri keskel. Kui metallsfäärilt peegeldunud footonid on vastasfaasis aatomi poolt kiiratavate footonitega, siis destruktiivse interferentsi tõttu pole kiirgamine võimalik. Seega jääb juhul, kui mittekiirguslik üleminek puudub, aatom igavesti ergastatuks ning ülemineku eluiga τ on lõpmata suur.

Kasutades Fermi kuldreeglit on võimalik lähiümbrusest mõjutatud ülemineku

kiirus (defineeritud valemiga 31) kirjutada kujul

$$\gamma = \frac{2\omega}{3\hbar\varepsilon_0} |\mathbf{p}|^2 \rho(\mathbf{r}_m, \omega), \quad (32)$$

kus ω on ülemineku ringsagedus, \mathbf{p} ülemineku dipoolmoment ja $\rho(\mathbf{r}_m, \omega)$ on lokaalne olekute tihedus aatomi asukohas \mathbf{r}_m [14]. Lokaalne olekute tihedus näitab elektromagnetiliste moodide arvu ruumalaühikus. Joonsel 14 kujutatud juhul on võimalik vastava peegelsfääri raadiuse r korral, et aatomi ümbruses ei saa destruktiivse interferentsi tõttu eksisteerida ükski elektromagnetiline mood. Sellisel juhul on lokaalne olekute tihedus $\rho(\mathbf{r}_m, \omega)$ null ning seega ka ülemineku eluiga $\tau = 1/\gamma$ lõpmata suur.

Lokaalne olekute tihedus $\rho(\mathbf{r}_m, \omega)$ on avaldatav vastavalt valemile

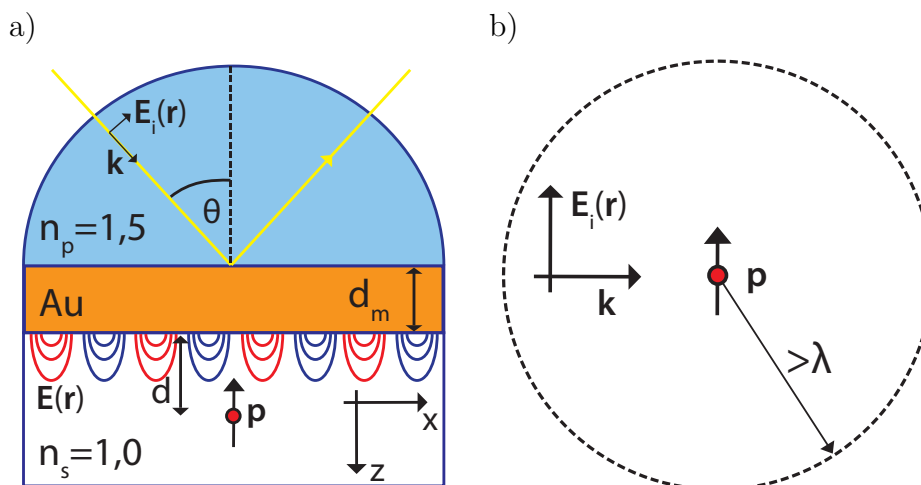
$$\rho(\mathbf{r}_m, \omega) = \frac{6\omega}{\pi c^2} \left(\hat{\mathbf{p}} \cdot \text{Im} \left[\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m) \right] \cdot \hat{\mathbf{p}} \right), \quad (33)$$

kus c on valguse kiirus vaakumis ja $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m)$ on Greeni tensor [14]. Valemi 33 füüsikalisest sisust aru saamiseks tuleb mõista, et Greeni tensor on impulsskoste analoog optikas ning seega $\hat{\mathbf{p}} \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m) \cdot \hat{\mathbf{p}}$ on võrdeline elektrivälja tugevuse dipoolmomendi sihilise komponendiga $\sim \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_m)$ aatomi asukohas \mathbf{r}_m . Seega sõltub lokaalne olekute tihedus (valemiga 33) lihtsalt elektrivälja tugevuse imaginaarosast, mille aatom tekitab enda asukohas. See on kooskõlas eelnevalt toodud näitega, mis on kujutatud joonisel 14. Nimelt on destruktiivse interferentsi korral aatomi asukohas elektrivälja tugevus null ning seetõttu aatom ei saagi kiirata. Valem 32 kirjeldab ainult kogu üleminekukiiruse γ arvutamist. Seega pole ainult see piisav erinevate mõjude γ_r , $\gamma_{sp,r}$, $\gamma_{sp,nr}$ hindamiseks ega ka kvantsaagise (valem 30) arvutamiseks.

3 Spontaanse kiirguse võimendamine pinnaplasmon polaritonidega

Järgnevas peatükis uuritakse juba kirjeldatud pinnaplasmon polaritonide (peatükk 2.2) lähivälja sobivust spontaanse kiirguse võimendamiseks. Nagu kirjeldatud peatükis 2.5 sõltub nii ülemineku kvantsaagis q kui ka ergastuse kiirus γ_{ex} aatomi lähiümbrusest. Vastavalt valemile 28 on võimalik spontaanset kiirgust mõjutada läbi kahe protsessi: muutes ergastuse kiirust $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ ja ülemineku kvantsaagist q/q^0 . Peatükk algab antud töös uuritud struktuuri ja arvutusalgortimide kirjeldamisega. Seejärel uuritakse konkreetset struktuuri ja erinevate parameetrite mõju spontaanse kiirguse võimendusele ning võrreldakse tulemusi olemasolevate eksperimentaalsete andmetega.

3.1 Mudeli kirjeldus

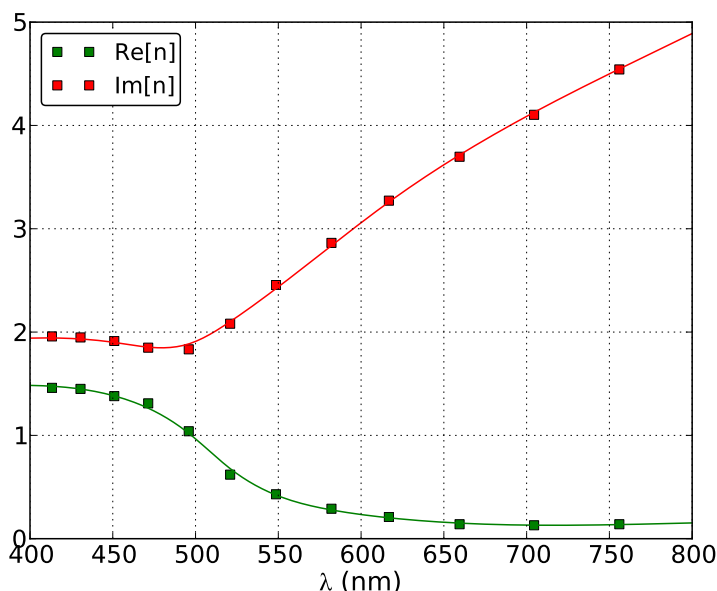


Joonis 15: a) Uuritav prisma-kuld-õhk struktuur, kus n_p ja n_s tähistavad vastavate kihtide murdemisnäitajaid ning d_m kullakihi paksust. Pealelangeva tasalaine langemisnurk θ on antud juhul valitud vastavalt peatükile 2.2.3, et ergastada pinnaplasmon polaritone kuld-õhk pinnal. Ergastava elektrivälja tugevuse ruumisõltuvust kirjeldab vektor $\mathbf{E}_i(\mathbf{r})$ ning pinnaplasmon polaritonide lähivälja tugevust vektor $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Uuritav aatom asub kaugusel d metallipinnast ja selle dipoolmomenti tähistab \mathbf{p} . b) Võrdlusstruktuur, kus uuritav aatom dipoolmomentiga \mathbf{p} on kaugel mittehomogeensustest.

Uuritav kihiline struktuur (joonis 15) on identne Kretschmanni skeemiga (peatükk 2.2.3) ja koosneb klaasprismast, kullakilest ning seejärel õhust ($n_s = 1$). Prisma murdemisnäitajaks on võetud $n_p = 1,5$, mis vastab üsna täpselt tavalisele klaasile.

Kuna käesolevas töös uuritakse optilist piirkonda, kus klaasi murdumisnäitaja muutub vähe, saab sõltuvust sagedusest ignoreerida. Konkreetsuse huvides on piiratud kullakile uurimisega, kuid kasutatud arvutusmeetodid on täiesti üldised. Kulla murdumisnäitaja reaali- ja imaginaarosa sõltuvus lainepikkusest on toodud joonisel 16. Kasutatud on Johnson ja Christy mõõtmiseid [30], kuna need on osutunud õhukeste metallikilede puhul kõige realistlikumaks ning on seetõttu plasmoonika valdkonna artiklites laialdaselt kasutatud [4, 5, 22]. Kullakihi paksus on d_m ja süsteemi ergastatakse läbi prisma p-polariseeritud tasalainega (vastavalt Kretschmanni skeemile) pinnaplasmonresonantsi langemismurga $\theta = \theta_{SP}$ korral (valem 24), et ergastada pinnaplasmon polaritone kuld-õhk pinnal. Ergastatud lähivälja tugevuse sõltuvust asukohast kirjeldab vektor $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Uuritav aatom asub metallipinnast kaugusel d ning selle dipoolmomendi vektor on \mathbf{p} . Kiirgavat aatomit (molekuli) modelleeritakse kogu töö vältel kiirgava dipoolina.

Joonisel 15b on toodud võrdlusstruktuur. Uuritav aatom dipoolmomendiga \mathbf{p} asub vaakumis ja on kaugel mittehomogeensustest. Dipoolmoment \mathbf{p} on valitud nii, et ergastuse kiirus oleks maksimaalne (\mathbf{p} ja $\mathbf{E}_i(\mathbf{r})$ on paralleelsed), kuna vastasel juhul on raske defineerida füüsikaliselt mõistliku ergastuse võimendustegurit $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$. Näiteks, kui ülemineku dipoolmomendi \mathbf{p} ja ergastava elektrivälja tugevuse $\mathbf{E}_i(\mathbf{r})$ vektorid on risti, siis vastavalt valemile 26 on ergastamise kiirus null. Seega ükskõik kui ebaefektiivne ergastamine võrdub võimendamisega lõpmata arv kordi. Seetõttu ongi võrdlusstruktuuris valitud \mathbf{p} ja $\mathbf{E}_i(\mathbf{r})$ paralleelsed nagu ka valemis 29.



Joonis 16: Kulla murdumisnäitaja reaali- ($Re[n]$) ja imaginaarosa ($Im[n]$) sõltuvus lainepikkusest λ . Andmed pärinevad Johnson ja Christy mõõtmistest [30].

3.2 Ergastuse võimenduse modelleerimine

Kui joonisel 15a kujutatud kihilises struktuuris ergastada pinnaplasmon polaritone, siis uuritava aatomi asukohas \mathbf{r}_m indutseeritakse elektriväli $\mathbf{E}(\mathbf{r}_m)$, mis on tunduvalt tugevam kui pealelangva valguse elektriväli $\mathbf{E}_i(\mathbf{r})$. Nagu kirjeldatud peatükis 2.5, on ergastuse kiirus võrdeline dipoolmomendi sihilise elektrivälja komponendi mooduli ruuduga $\propto |\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_m)|^2$, seega ergastuse võimendus avaldub identselt valemile 29

$$\frac{\gamma_{ex}}{\gamma_{ex}^0} = \frac{|\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_m)|^2}{\|\mathbf{E}_i(\mathbf{r}_m)\|^2}, \quad (34)$$

kus $\hat{\mathbf{p}}$ tähistab dipoolmomendi suunalist ühikvektorit. Ergastuse kiirus γ_{ex} on loomulikult uuritava aatomi kauguse $\gamma_{ex} = \gamma_{ex}(d)$ funktsioon, mis valemis 34 väljendub läbi uuritava aatomi kohavektori \mathbf{r}_m .

Valemist 34 järeldub, et ainuke võimalus ergastuse võimendamiseks on suurendada $\hat{\mathbf{p}}$ sihilist elektrivälja $\mathbf{E}(\mathbf{r}_m)$ tugevust. Seega piisab ergastuse võimenduse $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ arvutamiseks joonisel 15a kujutatud kihilise struktuuris elektrivälja vektori $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ leidmisest. Selle ülesande lahendamiseks sobib hästi ülekandemaatriksmeetod (*transfer-matrix-method*), mis võimaldab leida elektrivälja tugevuse vektori suvalises kihilises struktuuris, kus kihid on kirjeldatud paksuse ja kompleksse murdumisnäitajaga. Meetod on analüütiline ja seega on tulemused määratud makroskoopiliste Maxwelli võrrandite täpsusega. Lisaks elektrivälja tugevusele $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ suvalises kihilise struktuuri punktis leiab meetod ka peegeldumis- ja läbilaskvus koefitsiendid R ja T , mis on kasulikud pinnaplasmon polaritonide resonantsnurga θ_{SP} (peatükk 2.2.3) leidmisel. Seda meetodit on põhjalikumalt kirjeldatud lisa 2.

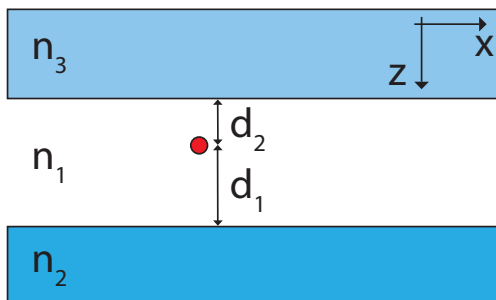
3.3 Kvantsaagise võimenduse modelleerimine

Eelmises peatükis jõudsime järeldusele, et ergastuse kiiruse võimendus $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ on määratud elektrivälja tugevusega $\mathbf{E}(\mathbf{r}_m)$ uuritava aatomi asukohas. Selle probleemi lahendamiseks sobib hästi ülekandemaatriksmeetod. Nüüd uurime probleemi teist tahku – kuidas on ülemineku kvantsaagis q/q^0 mõjutatud metallipinna lähedusest.

Nagu juba analüüsitud peatükis 2.5.2 on võimalik nii kvantsaagise vähenemine kui ka suurenemine. Kvantsaagise suurenemine pole võimalik vaid erandjuhul, kui algne kvantsaagis q^0 on juba 100 % (iga neeldunud footon genereerib uue footoni). Kvantsaagise vähenemise ja suurenemise füüsikaline sisu on vastavalt kas mittekiirgusliku või kiirgusliku ülemineku tõenäosuse suurenemine (valem 30). Sarnaselt ergastuse kiirusele on ka kvantsaagis q funktsioon uuritava aatomi kaugusest d . Selles peatükis tutvume CPS meetodiga, mida kasutame kvantsaagise arvutamiseks.

3.3.1 CPS meetod

Pinna läheduse mõju uurimisega kiirgavale dipoolile tegeles esimesena A. Sommerfeld [31, 32], kes käsitles raadiolainete levikut maapinna lähedal. Otilises piirkonnas uuris K. H. Drexhage eksperimentaalsete meetoditega aatomi kiirgamist metallpeegli läheduses [33, 34]. Eksperimendid näitasid, et aatomi kiirgusprotsessid on tugevasti mõjutatud aatomi lähiümbrusest. Hoolimata sellest, et footoni neeldumine ja kiirgamine aatomis on kvantmehaaniline protsess, on näidatud, et enamus juhtudest piisab täielikult klassikalisest käsitlusest, kus aatomeid modelleeritakse kiirgavate dipoolidena [28]. Sama probleemi kvantkäsitlusega on tegeletud viites [35]. Pinna läheduses asuva dipooli probleemi lahendamiseks on välja pakutud mitmeid erinevaid valemeid [36–38], kuid kõik põhinevad pinnalt peegeldunud elektrivälja tugevuse arvutamisel, mis määrab ülemineku eluea (valemid 32 ja 33).



Joonis 17: Uuritav dipool kahe lõpmata keskkonna vahel. Vastavaid murdumisnäitajaid tähistavad n_1 , n_2 , n_3 ning d_1 , d_2 on vastavad kaugused keskkondade piirpindadest.

Käesolevas töös kasutatakse kvantsaagise q leidmiseks R. R. Chance, A. Prock ja R. Silbey poolt tuletatud valemeid, mida nimetatakse vastavalt autorite perenimede esitähedele CPS meetodiks [36]. Mudeli skeem on toodud joonisel 17, kus dipooli lähiümbrust mõjutatakse kahe lõpmata keskkonna piirpindadega, mis asuvad vastavalt kaugustel d_1 ja d_2 . Keskkondade murdumisnäitajad võivad olla kompleksed (peatükk 2.1.1), mis võimaldab metallide kaasamise mudelisse. Dipoolmoment võib olla paralleelne või risti erinevate keskkondade piirpinnaga ning tähistatakse vastavalt alaindeksitega \parallel ja \perp . Ilma tõestuseta (tõestus viites [36]) toon valemid kogu spontaanse kiiruse (valem 31) arvutamiseks sõltuvalt kaugusest d_1 ja d_2 ,

$$\frac{\gamma_{\perp,\parallel}}{\gamma_{\perp,\parallel}^0} = 1 - q^0 z_{\perp,\parallel}, \quad (35)$$

kus q^0 tähistab aatomi sisemist kvantsaagist ehk juhtu, kui see pole lähiümbrusest mõjutatud. $z_{\perp,\parallel}$ sõltub dipoolmomendi suunast ning on avaldatav vastavalt valemi-

tele 36 ja 37.

$$z_{\perp} = 1 - \frac{3}{2} \text{Im} \int_0^{\infty} du \frac{(1 - r_{12}^p e^{-2l_1 d_1})(1 - r_{13}^p e^{-2l_1 d_2})}{1 - r_{12}^p r_{13}^p e^{-2l_1(d_1+d_2)}} \frac{u^3}{l_1} \quad (36)$$

$$z_{\parallel} = 1 - \frac{3}{4} \text{Im} \int_0^{\infty} du \frac{u}{l_1} \left[\frac{(1 - r_{12}^s e^{-2l_1 d_1})(1 - r_{13}^s e^{-2l_1 d_2})}{1 - r_{12}^s r_{13}^s e^{-2l_1(d_1+d_2)}} + \dots \right. \\ \left. \dots + (1 - u^2) \frac{(1 - r_{12}^p e^{-2l_1 d_1})(1 - r_{13}^p e^{-2l_1 d_2})}{1 - r_{12}^p r_{13}^p e^{-2l_1(d_1+d_2)}} \right] \quad (37)$$

Valemites 36 ja 37 tähistab u lainevektori normaliseeritud paralleelkomponenti

$$u = \frac{k_x}{n_1 k_0} = \sin(\theta_1), \quad (38)$$

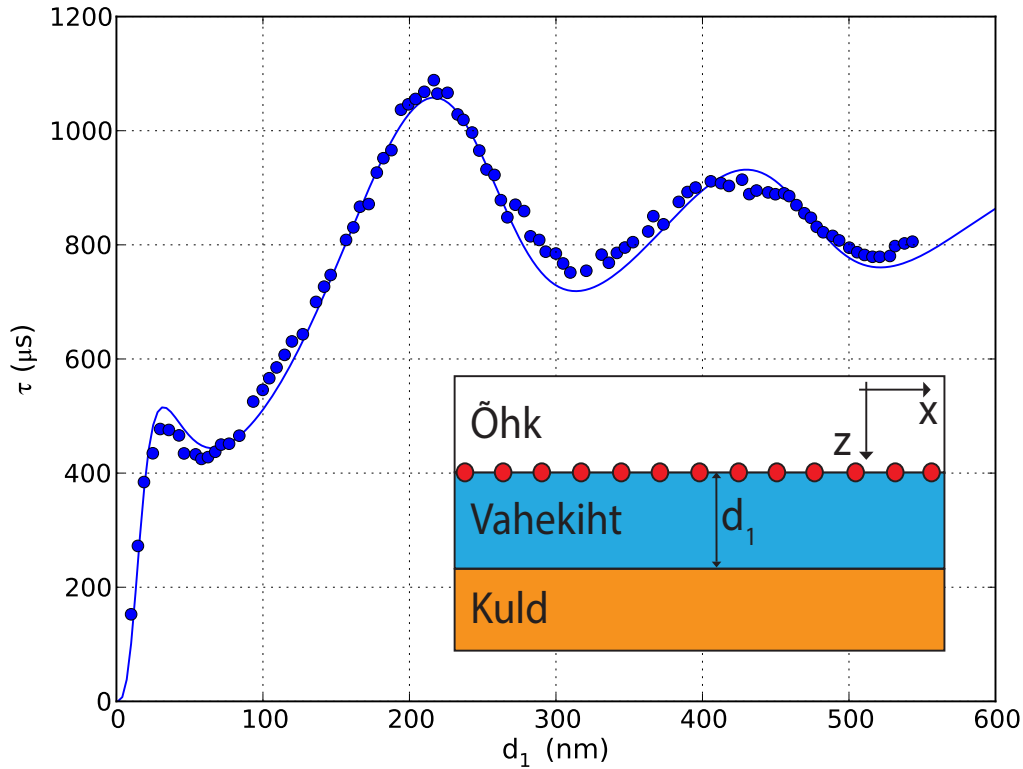
kus k_x on lainevektori paralleelkomponent, k_0 on lainearv vaakumis ja θ_1 tähistab valguse langemisnurka keskkonnas 1 (joonis 17). Definiitsioonides 36 ja 37 on l_1 muutuja u funktsioon ning defineeritud järgnevalt

$$l_1(u) = -i\sqrt{1 - u^2}. \quad (39)$$

Koefitsiendid r_{12} ja r_{13} tähistavad Fresneli peegelduskoefitsiente (lisa 1) vastavalt murdumisnäitajaga n_1 ja n_2 ning n_1 ja n_3 keskkondade piirpinnalt. Loomulikult sõltuvad need polarisatsioonist (ülaindeksid p ja s) ning valguse langemisnurgast või ekvivalentselt u -st vastavalt valemile 38. Järgmises peatükis võrdleme antud valemitega arvatud suhtelise spontaanse kiiruse γ/γ^0 arvutusi eksperimendiga ning peatükis 3.3.3 vaatame kuidas arvutada antud töö jaoks olulist kvantsaagise võimendust q/q^0 .

3.3.2 Võrdlus eksperimendiga

Valemite 35 - 37 arvutamiseks koostati programmeerimiskeeles Python programm kasutades lisateeke NumPy ja SciPy. Selleks et veenduda koodi korrektsuses on võrreldud mudeli tulemusi Drexhage poolt mõõdetud kiirguse elueaga [33]. Uuritud struktuur on toodud joonisel 18, kus paksu kullakihi (optiliselt läbipaistmatu) peale on sadestatud Langmuir-Blodgett meetodil [39, 40] vahekiht, mille paksus on määratud rasvhapete kihtide arvuga (iga kiht $\approx 2,64 \text{ nm}$ paks). Viimane kiht lisatakse koos Eu^{3+} ionidega. Drexhage varieeris vahekihi pakusust d_1 ning registreeris kiirguse eluea τ muutused ($\tau^0 = 639 \mu s$). Mõõteandmed on digitaliseeritud viitest [33] ning on kujutatud joonisel 18 ringidena. Valemite 35 - 37 abil on arvatud eluiga



Joonis 18: Eu^{3+} eluea τ sõltuvus kaugusest kullapinnast d_1 .

sarnaselt viites [41] tehtud analüüsile, kus kulla murdumisnäitajaks on kasutatud Johnson ja Christie andmeid [30] ning vahekihi murdumisnäitajaks on võetud 1,5. Eeldatud on dipoolmomentide isotroopset orientatsiooni. Ainuke vaba parameeter on sisemine kvantsaagis q^0 , mida on varieeritud maksimaalse teooria-eksperimenti kooskõla saavutamiseks. Seega on võimalik arvutusi kasutada ka sisemise kvantsaagise määramiseks. Antud juhul on kvantsaagiseks saadud $q^0 = 82\%$.

Jooniselt 18 on näha väga head kooskõla eksperimenti ja teooria vahel, ka väikesel kaugusel d_1 . Ossilatsioonid kaugusel $d_1 > 200 \text{ nm}$ on seletatavad peatükis 2.6 kirjeldatud interferentsi efektidega. Väga kiire eluea vähenemine kaugusel $d < 20 \text{ nm}$ on seletatav metallidele omase kiirguse kustutamisega (*quenching*), mis füüsikaliselt vastab lähivälja suure lainearvuga komponentide neeldumisele metallis. Nende kahe piirkonna vahel tuleb lisaks arvestada ka Eu^{3+} lähivälja poolt pinnaplasmon polaritonide ergastamisega vahekiht-kuld pinnal [14].

3.3.3 Kvantsaagise arvutamine

Eelmises peatükis veendusime, et CPS meetod sobib hästi spontaanse kiirguse modelleerimiseks kihilises struktuuris. Nüüd kirjeldame, kuidas on võimalik sama mee-

todiga arvutada lähiümbrusest mõjutatud kvantsaagise võimendust q/q^0 , mida on vaja, et arvutada emisiooni võimendust $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$. Vastavalt valemile 30 on vaja kvantsaagise arvutamiseks leida eraldi kiirguslike ja mittekiirguslike üliminekute kiirused.

Selgub, et kiirgusliku ja mittekiirgusliku üleminekute kiiruste saamiseks tuleb lihtsalt valemities 36 ja 37 korrektselt valida integreerimise rajad [36]. Kui integreerimismuutuja u on suurem kui 1, siis vastavalt valemile 38 on lainevektori paralleelkomponent suurem lainevektori pikkusest, mis on defineeritud valemiga 6. Seega on tegemist sumblainega, mida kirjeldasime peatükis 2.1.2. Seetõttu on põhjendatud valik, et integreerides vahemikus $0 \leq u \leq 1$ saame hinnata kiirgusliku ülemineku kiirust ja vahemikule $u > 1$ vastab mittekiirguslik üleminek. Nagu näeme peatükis 3.4.2 sõltub korrektne integreerimisvahemik uuritavast struktuurist, kuid üldine idee jääb samaks.

3.3.4 CPS meetod Kretschmanni skeemi korral

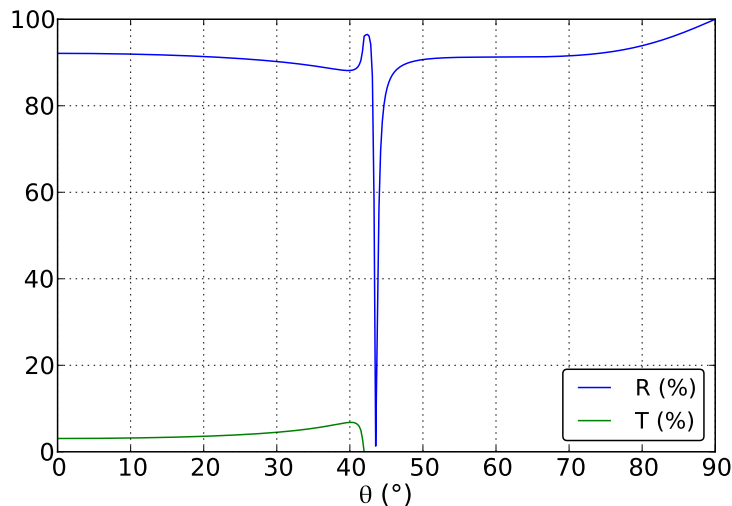
Seni oleme kirjeldanud CPS meetodit üldiselt. Selles peatükis vaatame kuidas seda kasutada joonisel 15 kujutatud kihilise struktuuri puhul, mille kasutamist spontaanse kiirguse võimendamiseks antud töös tahamegi uurida. Kui võrrelda jooniseid 15 ja 17, siis näeme, et skeemid on mõneti erinevad. Meid huvitava struktuuri puhul paikneb aatom prisma ja kullakile läheduses ehk kahe kihi lähedal, mitte kahe keskkonna vahel. Seetõttu on vajadus meetodit veelgi üldistada juhule, kui dipool on suvalise arvu kihtide vahel. Osutub, et selleks tuleb valemities 36 ja 37 arvestada peegelduskoeffitsientide arvutamisel peegeldustega kõikide keskkondade piirpindadelt. Selleks sobib hästi juba ergastuse võimenduse arvutamiseks kasutatav ülekanemaaatriksmeetod, millega on võimalik arvutada suvalise kihilise struktuuri peegelduskoeffitsient (lisa 2). Seega on antud töö raames valminud programmikood, mis võimaldab leida ülemineku eluea ja kvantsaagise muutused suvalises kihilises struktuuris, näiteks ühedimensionaalses footonkristallis.

3.4 Tulemused

3.4.1 Pinnaplasmon polaritonide ergastamine

Peatükis 2.2.3 on kirjeldatud, et Kretschmanni skeemi korral avaldub pinnaplasmon polaritonide ergastamine kõige lihtsamalt peegeldumiskõveras. Tingimuse 24 täitmisel valguse ja pinnaplasmon polaritonide dispersiooniseosed lõikuvad ning peegeldumiskõverasse tekib miinimum. Joonisel 19 on kujutatud ülekanemaaatriksmeetodil arvutatud peegeldumis- ja läbilaskvuskõver joonisel 15a kujutatud struktuurilt.

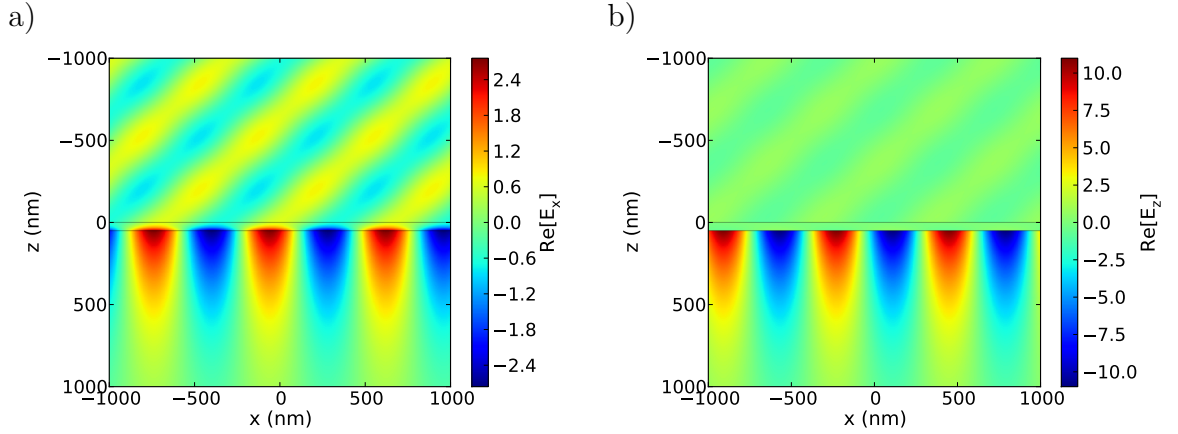
Pealelangev valgus on p-polariseeritud, lainepikkus $\lambda = 700 \text{ nm}$ ja kullakihi paksus $d_m = 50 \text{ nm}$ (kullakihi paksus on fikseeritud konkreetsuse huvides, peatükis 3.4.4 uuritakse sõltuvust kullakihi paksusest). Peegeldumiskõveras (R) on näha terav miinimum langemisnurga $\approx 43^\circ$ juures, kuna läbilaskvus (T) on samal ajal null, siis peab valguse energia minema pinnaplasmon polaritonide ergastamiseks.



Joonis 19: Peegeldumis- (R) ja läbilaskvuskõver (T) joonisel 15a kujutatud kihiliselt struktuurilt, θ tähistab valguse langemisnurka. Kullakihi paksuseks on valitud $d_m = 50 \text{ nm}$ ja pealelangeva valguse lainepikkus on $\lambda = 700 \text{ nm}$.

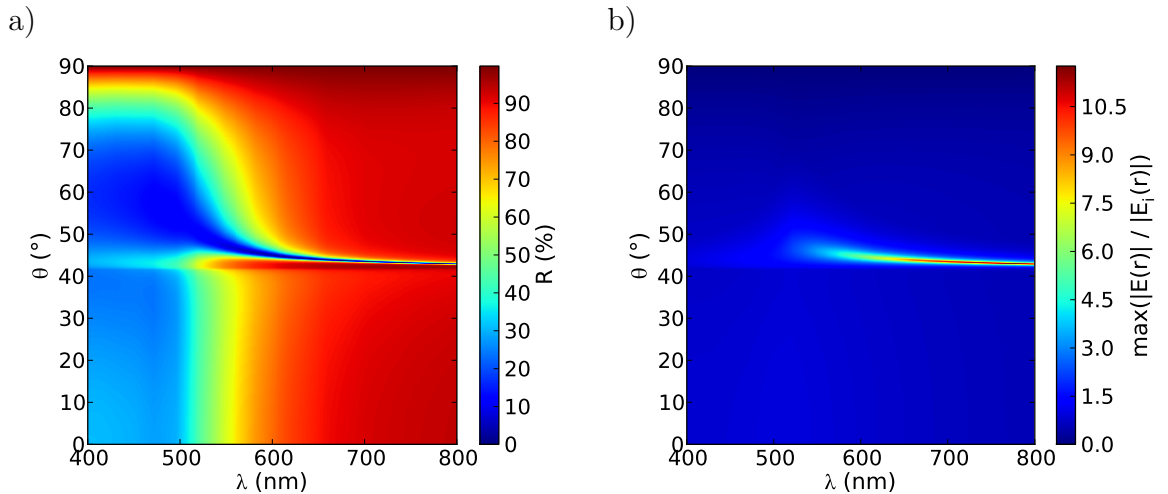
Olukorra täpsemaks mõistmiseks on joonisel 20 toodud elektrivälja tugevuse $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ x- ja z-komponent plasmonresonantsi korral. Elektrivälja y-komponent on kõikjal null, kuna pinnaplasmon polaritonid on p-polariseeritud. Sarnaselt peegelduskõverale joonisel 19 on kullakihi (joonisel kahe halli joone vahel) paksuseks 50 nm ja valguse lainepikkuseks 700 nm . Valguse langemisnurgaks on valitud peegeldumiskõvera miinimumi asukoht $\theta = 43,53^\circ$. Pealelangeva elektrivälja tugevuse amplituud on $||\mathbf{E}_i|| = 1$, seega näitab värviskaala mitu korda on elektrivälja tugevus suurem pealelangeva valguse amplituudist. Jooniselt on selgesti näha kuld-õhk pinnal levivat pinnaplasmon polaritone, mida iseloomustab elektrivälja tugevuse eksponentsiaalne kahanemine z-telje sihis kaugusega kuld-õhk pinnast. Elektrivälja tugevus on peamiselt võimendatud z-telje sihis, rohkem kui 10 korda. Elektrivälja tugevuse x-komponent on seevastu peaaegu 5 korda nõrgem.

Joonised 19 ja 20 kujutavad peegeldumiskoeffitsienti ja elektrivälja tugevust ühel lainepikkusel. Kuna kulla murdumisnäitaja sõltub tugevalt valguse lainepikkusest (joonis 16), siis muutub lainepikkusega nii pinnaplasmon polariton resonantsnurk



Joonis 20: Elektrivälja tugevuse $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ x- (a) ja z-komponent (b) joonisel 15a kujutatud kihilises struktuuris. Valguse lainepikkus on $\lambda = 700 \text{ nm}$, kullakihi paksus $d_m = 50 \text{ nm}$ ja valguse langemisenurgaks on valitud plasmonresonantsnurk $\theta = \theta_{SP} = 43, 53^\circ$. Kullakiht asub joonisel kahe halli joone vahel ($0 \text{ nm} < z < 50 \text{ nm}$).

θ_{SP} ja ka elektrivälja tugevuse võimendus. Joonistel 21a ja 21b on kujutatud vastavalt peegelduskoeffitsiendi R ja elektrivälja tugevuse amplituudi maksimaalse võimenduse $\max(|\mathbf{E}(\mathbf{r})|/|\mathbf{E}_i(\mathbf{r})|)$ sõltuvus lainepikkusest λ ja valguse langemisenurgast θ . Nagu näha tekib alates lainepikkusest 550 nm peegeldumiskõverasse miinimum, mis vastab pinnaplasmon polaritonide ergastamisele. Seda kinnitab ka maksimaalne elektrivälja amplituudi arvutused, mis kattub peegeldumise miinimumi asukohaga.

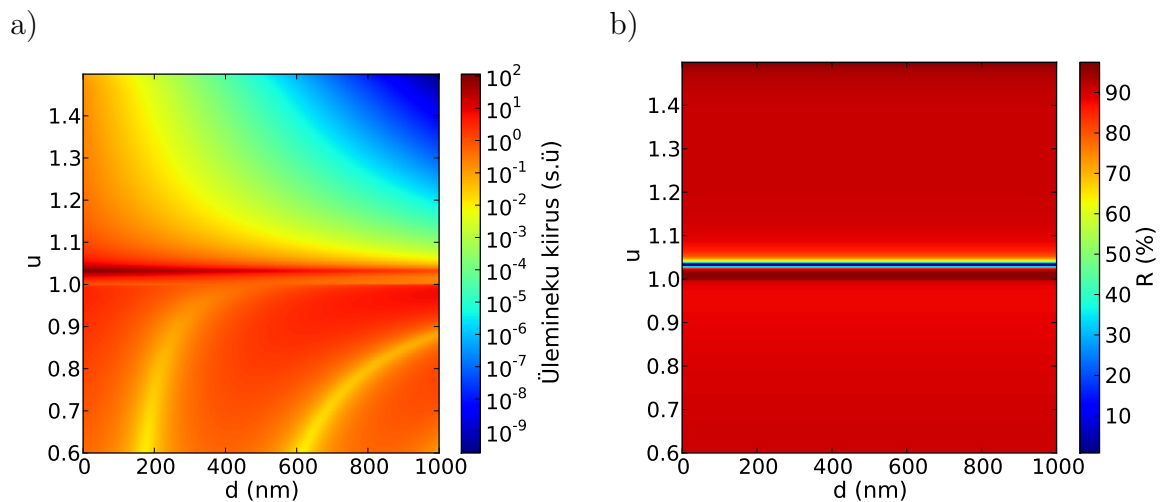


Joonis 21: Peegelduskoeffitsiendi R (a) ja maksimaalse elektrivälja amplituudi $\max(|\mathbf{E}(\mathbf{r})|/|\mathbf{E}_i(\mathbf{r})|)$ võimenduse (b) sõltuvus valguse lainepikkusest λ ja langemisenurgast θ . Kullakihi paksus d_m on 50 nm .

Selles peatükis veendusime, et pinnaplasmon polaritonide ergastamisega kaas-

neb võimendatud elektriväli metallipinna lähedal. Leidsime, et peegeldumiskõvera miinimumile vastab tõesti pinnaplasmon polaritonide ergastamine ning elektriväli on maksimaalselt võimendatud just resonantsnurga θ_{SP} korral. Sellest ka lollikindel meetod resonantsnurga θ_{SP} leidmiseks: tuleb arvutada peegeldumiskõver $R(\theta)$ (võimalikult võikese nurgasammuga) ning leida nurk, mille korral peegeldumiskoeffitsient on minimaalne. Alternatiivne meetod on kasutada numbrilist funktsiooni minimeerimist, näiteks SciPy käsk *fmin*.

3.4.2 Kvantsaagise arvutused



Joonis 22: Joonisel a) on kujutatud valemis 36 integreeritava funktsiooni sõltuvus dipooli kaugusest d ja integreerimismuutujast u . Kullakihi paksus d_m on 50 nm ja valguse lainepikkus $\lambda = 700\text{ nm}$. Joonisel b) on kujutatud sama struktuuri peegeldumiskõverat, kui valgus langeb läbi prisma.

Nagu kirjeldatud peatükis 3.3.3 saab leida eraldi kiirguslike ja mittekiirguslike üleminekute kiirused valides valemities 36 - 37 õiged integreerimisrajad. Uurime seda väidet töö fookuses oleva struktuuri (joonis 15) põhjal, kus kullakihi paksus on $d_m = 50\text{ nm}$, uuritava dipooli lainepikkus on 700 nm ja dipoolmoment on suunatud z -telje sihis (risti keskkondade piirpinnaga). Joonisel 22a on kujutatud valemis 36 integreeritava funktsiooni sõltuvus dipooli kaugusest d ja integreerimismuutujast u .

Joonisel 22a on palju huvitavat informatsiooni, näiteks kitsas intensiivne üleminek $u = 1,02$ juures. Nagu eelnevalt kirjeldatud, on tegemist õhus sumblainega, kuna lainevektori üks komponentidest on pikem kui lainevektori pikkus. See annab alust arvata, et tegemist on pinnaplasmon polaritonide ergastamisega kuld-õhk pinnal, mille dispersioonikõver asub alati valgusjoonest paremal (peatükk 2.2.3). Seda hüpoteesi kinnitab ka peegelduskoeffitsiendi R arvutused joonisel 22b, kus näeme

sama lainevektori paralleelkomponendi juures teravat miinimumi peegelduskõveras. Loomulikult ei sõltu selline arvutus uuritava dipooli kaugusest, kuna süsteemi ergastatakse läbi prisma ning peegelduskõverat arvutatakse vastavalt Kretschmanni skeemile. Joonisel 22a sõltub energia ülekande pinnaplasmon polaritonidele dipooli kaugusest, kuna dipooli lähiväli, millega saab $u > 1$ komponente ergastada, väheneb kaugusega eksponentsiaalselt.

Järgmine huvitav detail on, et piirkonnas $u < 1$ sõltub ülemineku kiiruse miinimumid dipooli kaugusest d , mitte pole sellest sõltumatu nagu pinnaplasmon polaritonide puhul. Ilmselt illustreerivad need miinimumid peatükis 2.6 kirjeldatud efekti, kui lähiümbruselt peegeldunud kiirgus interfereerub destruktiivselt dipooli poolt kiiratava valgusega ning seetõttu on teatud u väärtusega tasalainete kiirgamine pärsitud. See efekt põhjustab ka joonisel 23a arvutatud suhtelise eluea ossilatsioonid dipooli kaugustel $d > 400 \text{ nm}$.

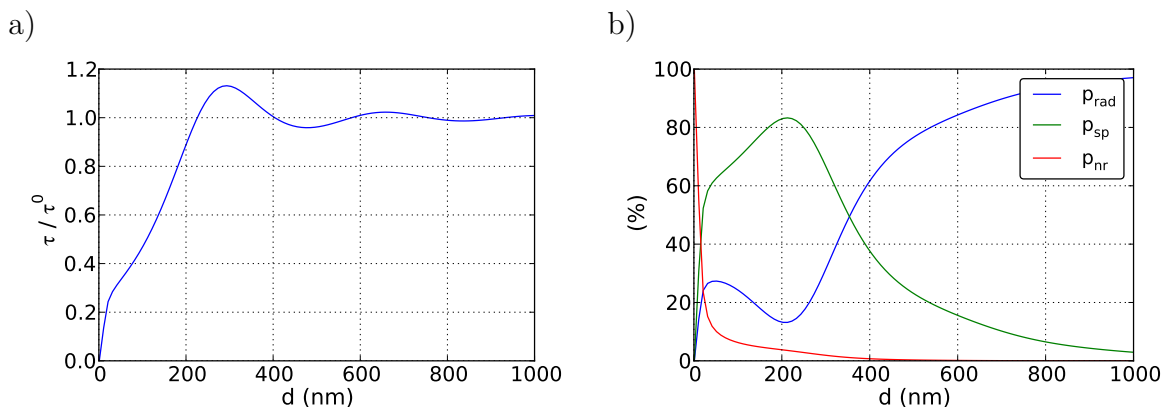
Piirkonnas $u > 1$ on lisaks energiaülekandele pinnaplasmonitele näha ka energiaülekannet pinnaplasmon polaritonide dispersiooniseosest kaugel. Seda saab põhjendada metallide omadusega kiirgust kustutada (*quench*). Tegemist on suure u väärtusega komponentide energiaülekandega metallile, mis lõppeb energia neeldumisega. Need üleminekud on ka põhjuseks, miks metalle tuntakse pigem kui spontaanse kiirguse kustutajaid.

Jooniselt on välja jäänud pinnaplasmon polaritonide ergastamine prisma-kuld pinnal, mis vastab u -väärtusele $\approx 1,6$. Ka nende energia neeldub metallis, kuna sellele u väärtusele vastab nii õhus kui ka prisma sumblaine. Keerulisem olukord on pinnaplasmon polaritonidega kuld-õhk pinnal, mida on võimalik vastavalt joonisele 22b läbi prisma lihtsasti ergastada. Loomulikult toimib ka vastupidine protsess – kuld-õhk pinnal ergastatud pinnaplasmonid polaritonid saavad muunduda uuesti footoniteks ning kiirguda läbi prisma. Seda läbi prisma kiirgavat valgust nimetatakse plasmon-sidestatud kiirguseks ning seda on põhjalikult uurinud Lakowichi uurimisrühm [42–45] ja arvestatava panuse on andnud ka töö autor koos Füüsika Instituudi Laserspektroskoopia laboriga [46, 47].

Joonisel 22a oleva info põhjal on võimalik välja arvutada erinevate kiirgusprotsesside tõenäosused. Näiteks kas energia läheb spontaanseks kiirguseks ($u < 1$) või ergastatakse pinnaplasmon polaritone või toimub energia neeldumine metallis. Nende tõenäosuste sõltuvus dipooli kaugusest on toodud joonisel 23b. Selles peatükis uuritud struktuuri puhul kiirgab aatom kaugusel $d > 350 \text{ nm}$ peamiselt vabasse õhku ($u < 1$) ning ülejäänud energia läheb pinnaplasmon polaritonide ergastamiseks kuld-õhk pinnal. Kaugusvahemikus $20 \text{ nm} < d < 350 \text{ nm}$ on põhiliseks protsessiks pinnaplasmon polaritonide ergastamine kuld-õhk pinnal, mis võivad edasi prismasse

kiirguda. Antud töös seda võimalust ei käsitleta ning uuritakse võimalusi lihtsalt spontaanse kiirguse võimendamiseks. Alates kaugusest $d < 20 \text{ nm}$ on väga kiire mittekiirguslike protsesside tõenäosuse kasv ning kuni 100 % dipooli energiast läheb soojuseks ning spontaanne kiirgus on tugevalt pärstitud.

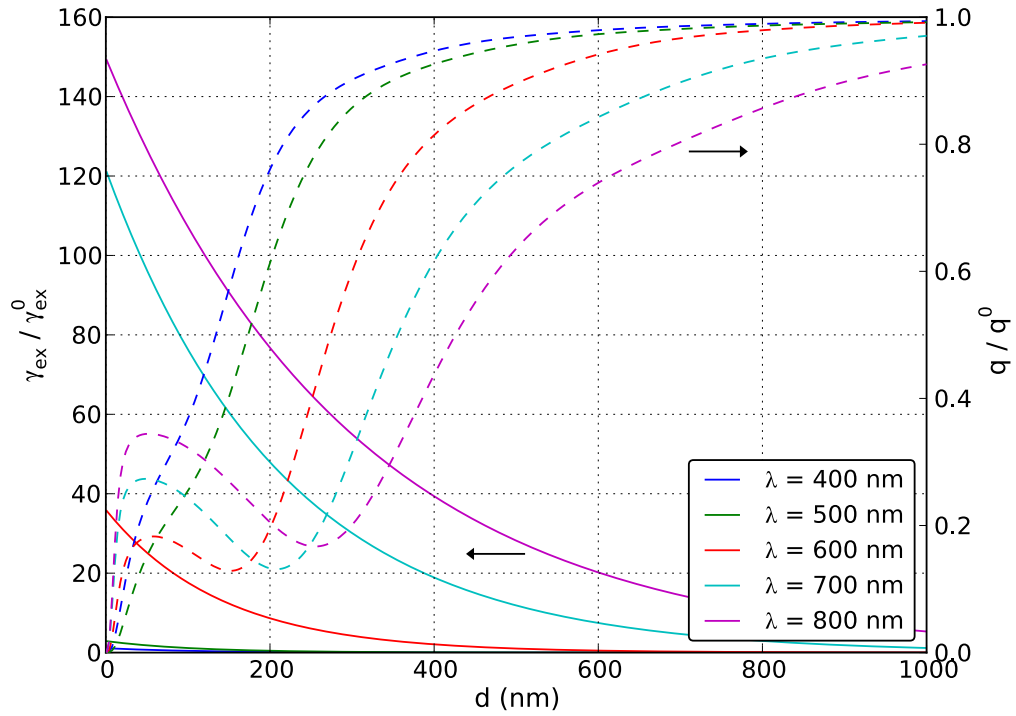
Nagu juba eelnevas lõigus mainitud, on antud töö fokuseeritud spontaanse kiirguse võimendamisele (õhukeskkonnas) ning seega on pinnaplasmon polaritonide antud kontekstis täielikult mittekiirguslik protsess. Kuna algne kvantsaagis on meil võetud $q^0 = 100 \%$, siis joonisel 23b on kiirgusliku ülemineku tõenäosus p_{rad} ekvivalentne kvantsaagisega q . Nagu näha on antud juhul kvantsaagises kaks miinimumi. Esimene kaugusel $d \approx 200 \text{ nm}$, kuna kiirguslik üleminek on pärstitud juba mainitud destruktiivse interferentsi tõttu peegeldunud valgusega. Järgmine miinimum on väikestel kaugustel $d < 20 \text{ nm}$, mille füüsikaline sisu on mittekiirgusliku ülemineku tõenäosuse kiire kasv ehk spontaanse kiirguse kustutamine.



Joonis 23: Joonisel 15 kujutatud kihilise struktuuri suhtelise eluea τ/τ^0 (a) ja ülekande tõenäosuste sõltuvus (b) dipooli kaugusest d . Dipoolmoment on risti keskkondade piirpinnaga, lainepikkus on 700 nm ning kullakihi pakus on 50 nm . Joonisel b on toodud kiirgusliku (p_{rad}), mittekiirgusliku (p_{nr}) ülemineku ja pinnaplasmonite ergastamise (p_{sp}) tõenäosus.

3.4.3 Võimenduse sõltuvus lainepikkusest

Eelnevastes peatükkides 3.4.1 ja 3.4.2 vaatlesime, mis tingimused peavad olema täidetud pinnaplasmon polaritonide ergastamiseks, kas võimendatud elektrivälja tugevused vastavad tõele ja mis protsessid mõjutavad spontaanse kiirguse kvantsaagist. Selles peatükis asume uurima spontaanse kiirguse võimenduse $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$ sõltuvust lainepikkusest λ ja uuritava aatomi kaugusest d . Antud käsitluses on eeldatud, et uuritavat aatomit ergastava valguse lainepikkus erineb vähe kiiratava valguse laine-



Joonis 24: Ergastuse $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ ja kvantsaagise q/q^0 võimenduse sõltuvus uuritava aatomi kaugusest d ja valguse lainepikkusest λ .

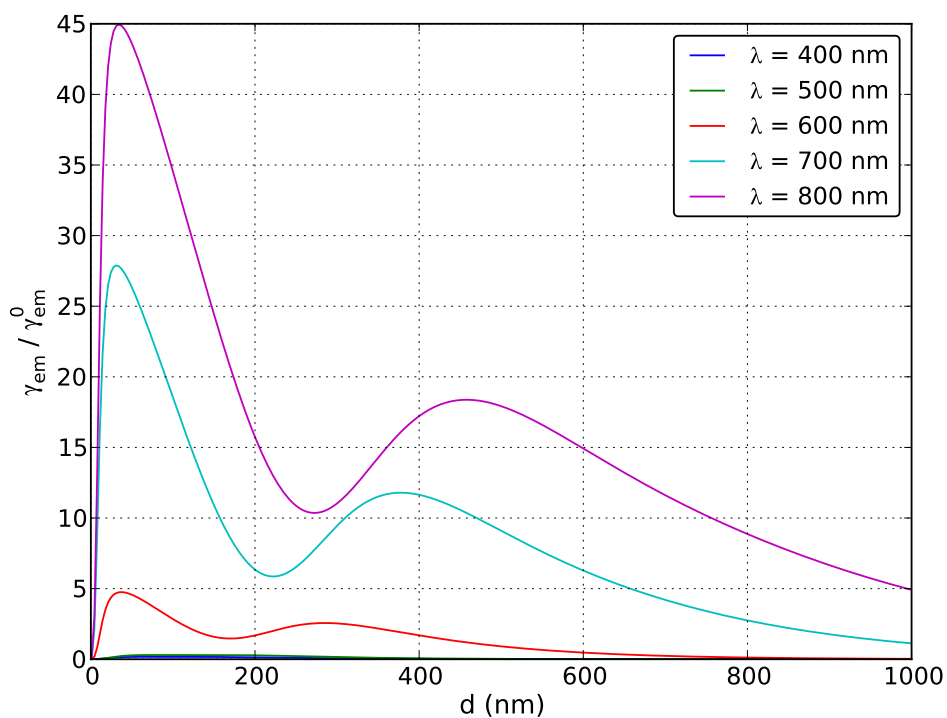
pikkusest. Sellise eelduse puhul võib lugeda ergastava valguse ning spontaanse kiirguse lainepikkused enamvähem võrdseks. Selline eeldus on tehtud ainult konkreetse huvides, töös kasutatud arvutusmeetodid võimaldavad ergastuse ja emisiooni lainepikkused sõltumatult määrata.

Vastavalt joonisele 20 on pinnaplasmon polaritonide elektrivälja peamiselt z -telje sihiline (x - ja y - telgede sihis on elektrivälja ja seega aatomi ergastamine väga nõrk). Seetõttu oleme valinud ka uuritava aatomi dipoolmomendi \mathbf{p} suuna z -telje sihis, et ergastuse võimendus vastavalt valemile 34 oleks maksimaalne. Keskendume juhule, kui algne kvantsaagis q^0 on 100 % ja spontaanse kiirgust võimendame läbi ergastuse võimendamise. Kullakihi paksuseks d_m on valitud 50 nm , peatükis 3.4.4 uuritakse kullakihi paksuse mõju spontaansele kiirgusele.

Ergastuse võimendus on vastavalt valemile 34 arvatud erinevate uuritava aatomi kauguse d ja lainepikkuste λ jaoks joonisel 24. Tulemus on oodatud ja on kooskõlas joonisel 20a ja 20b kujutatud elektrivälja tugevuse eksponentsiaalse kahanemisega. Ergastuse võimendus on suurem spektri punases pooles, kuna vastavalt joonisele 21 on just selles piirkonnas peegeldumiskõveras kitsas plasmonresonants ja tugevalt võimendatud elektrivälja. Spektri sinises pooles seevastu ergastuse võimendus puu-

dub, kuna plasmonresonants on väga nõrk. Veelgi suurem ergastuse võimendus on võimalik lähi-infrapunases piirkonnas, kuid antud töös keskendutakse optilisele piirkonnale. Ergastuse võimendus on lokaliseeritud kuld-õhk kokkupuutepinna lähedale, juba $1 \mu m$ kaugusel on ergastuse võimendus väike.

Samal joonisel 24 on ära toodud ka kvantsaagise võimendus q/q^0 , mis on arvatatud sarnaselt peatükile 3.4.2. Selgub, et mida pikem on valguse lainepikkus, seda suurema dipooli kaugusel d hakkab kvantsaagise võimendus q/q^0 vähenema. Kvantsaagise vähenemise füüsikaline sisu on sama mis peatükis 3.4.2.



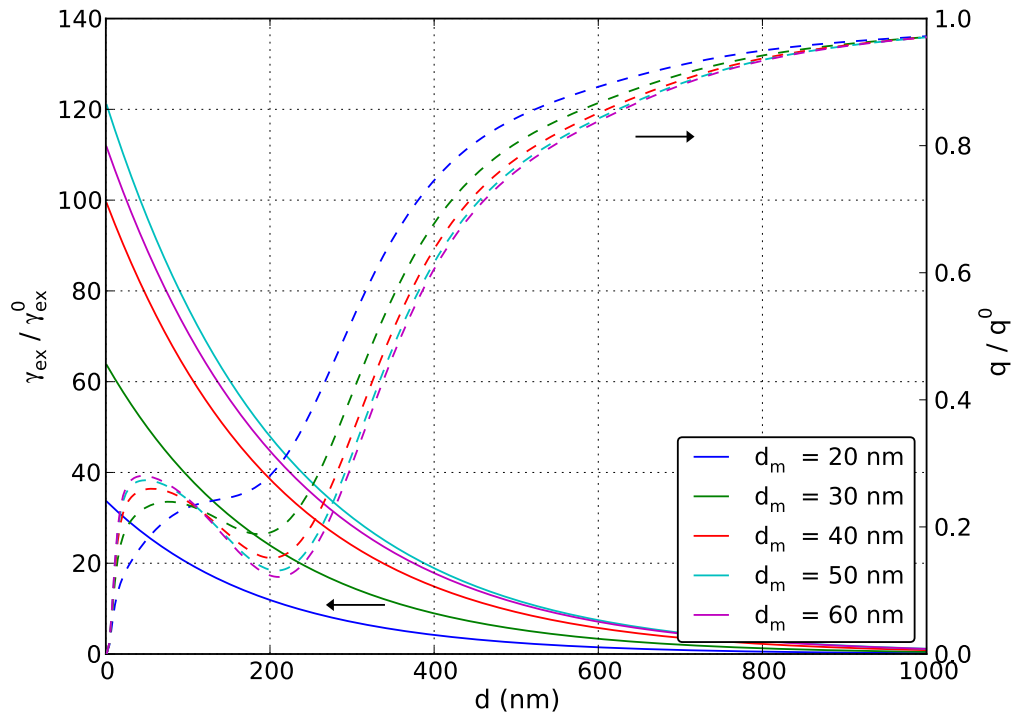
Joonis 25: Spontaanse kiirguse $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$ võimenduse sõltuvus uuritava aatomi kaugusest d ja valguse lainepikkusest λ .

Joonisel 25 on toodud vastavalt valemile 28 arvatatud spontaanse kiirguse võimenduse $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$ sõltuvus aatomi kaugusest kullapinnast d ning lainepikkusest λ . Selgub, et eksisteerib optimaalne aatomi kaugus d_{opt} , mille korral spontaanse kiirgus on maksimaalselt võimendatud. Vastavalt joonisele 25 on see optimaalne kaugus $\approx 20 \text{ nm}$. Juhul kui aatom asub kullapinnale lähemal kui d_{opt} , siis spontaanse kiirgus on hoolimata tugevast ergastuse võimendusest pärsitud kvantsaagise kiire

vähendamise tõttu. Spontaanne kiirgus on võimendatud kuni $\approx 1 \mu m$ kaugusele, kuna joonisel 24 toodud ergastuse võimendus kahaneb eksponentsiaalselt kaugusega kullapinnast.

Selle peatüki eesmärk oli uurida, kuidas sõltub spontaanse kiirguse võimendus valguse lainepikkusest. Osutub, et 50 nm kullakiht sobib emisiooni võimendamiseks alates lainepikkusest 600 nm , kus optimaalse kauguse korral on emisiooni võimendus ≈ 5 korda. Lainepikkusel 800 nm on tugeva ergastuse tõttu emisioon võimendatud koguni kuni 45 korda. Ilmselt on lähiihfrapunasespiirkonnas võimalikud veelgi suuremad võimendused, kuna pinnaplasmon polaritonide resonantsil on selles piirkonnas veelgi tugevamalt võimendatud elektriväli.

3.4.4 Võimenduse sõltuvus kullakihi paksusest

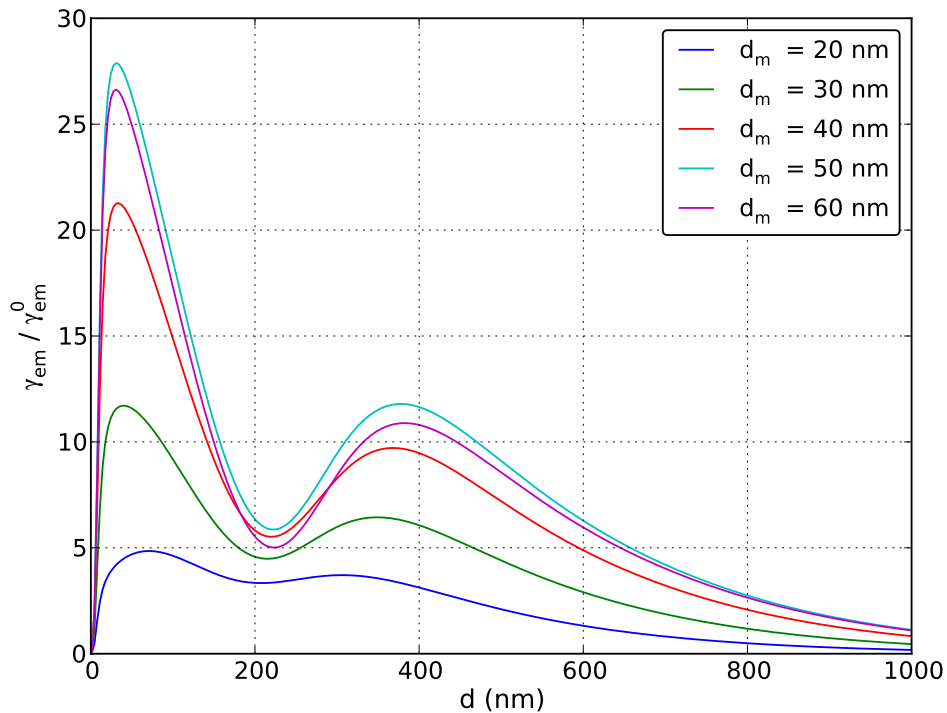


Joonis 26: Ergastuse kiiruse $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ ja kvantsaagise q/q^0 võimenduse sõltuvus uuri-tava aatomi kaugusest d ja kullakihi paksusest d_m .

Eelmises peatükis oli kullakihi paksuseks d_m määratud 50 nm -le ning uuriti kuidas sõltub emisiooni võimendus lainepikkusest. Selles peatükis tehakse analoogsed arvutused vastupidisel juhul. Lainepikkuseks on valitud 700 nm ning uuritakse kullakihi paksuse mõju emisiooni võimendusele $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$. Loomulikult ei anna see täie-

liku ülevaadet võimendusest, kuna mõnel muul lainepikkusel on ka sõltuvus kullakihi paksusest teine, kuid kindlasti näitab see ära üldise tendentsi. Joonisel 26 on kujutatud sarnaselt eelmisele peatükile ergastuse kiiruse $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ ja kvantsaagise võimenduse sõltuvus uuritava aatomi kaugusest d ja kullakihi paksusest d_m . Sellel juhul on ergastuse võimenduses näha optimaalne kullakihi paksus, mille korral on ergastuse võimendus maksimaalne, selleks meile juba tuttav 50 nm . Kvantsaagise mõju on jällegi vastupidine ergastuse võimendusele.

Spontaanse kiirguse võimenduse uurimiseks tuleb ergastuse ja kvantsaagisemõjud korrutada ning tulemus on toodud joonisel 27. Selgub, et ka emisiooni võimendamiseks antud lainepikkusel on optimaalne kullakihi paksuseks 50 nm . Kui kullakihi paksust suurendada, siis hakkab emisiooni võimendus vähenema.



Joonis 27: Spontaanse kiirguse $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$ võimenduse sõltuvus uuritava aatomi kaugusest d ja kullakihi paksusest d_m .

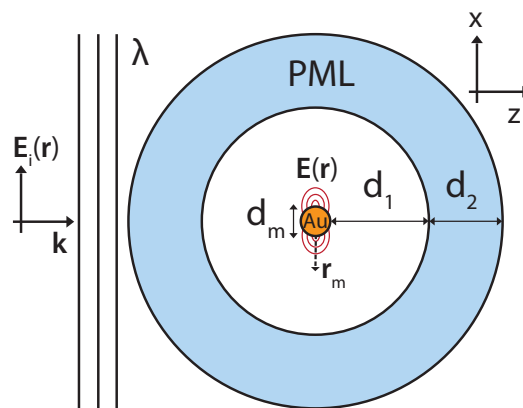
4 Spontaanse kiirguse võimendamine lokaliseeritud pinnaplasmonitega

Selles peatükis uuritakse numbriliste meetoditega lokaalsete pinnaplasmonite (peatükk 2.3) sobivust spontaanse kiirguse võimendamiseks. Ülesehitus on analoogne peatükiga 3, mis käsitles spontaanse kiirguse võimendamist pinnaplasmon polaritonidega. Ka füüsikaline sisu on peatükkidel sarnane, kuid arvutusmeetodid totaalselt erinevad. Peatükis 3 kasutati analüütilisi meetodeid ja arvutused olid piiratud kihilise struktuuriga. Käesolevas peatükis lahendatakse ülesanne numbriliste meetoditega, mis võimaldab uurida suvalise kujuga struktuuri. Antud töös on konkreetsuse huvides piiratud kullakuuli uurimisega, mida on võimalik arvutada ka analüütiliselt [48], kuid töö käigus valminud arvutusmeetodid on täiesti üldised. Näiteks saab uurida teistsuguse kujuga (väljavenitatud kuulid, püramiidid, silindrid) osakesi kui ka nende vahelist interaktsiooni. Numbriliste meetodite puuduseks on palju suurem arvutusressursi nõudlikkus.

Peatükk algab kasutatud mudeli ja arvutusalgortimide kirjeldamisega. Selleks, et saada konkreetseid tulemusi keskendutakse töös kullakuulidele. Uuritakse erinevate parameetrite mõju spontaanse kiirguse võimendusele ja võrreldakse tulemusi analüütilise meetodiga.

4.1 Mudeli kirjeldus

4.1.1 Ergastuse võimenduse modelleerimine



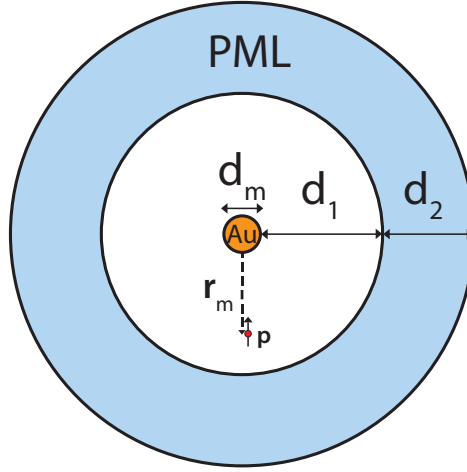
Joonis 28: Ergastuse võimenduse arvutamise geometria läbilõige. Süsteemi ergastatakse hajunud valguse reiimis tasalainega, mille lainepikkus on λ , lainearv \mathbf{k} ja elektrivälja tugevus $\mathbf{E}_i(\mathbf{r})$. Simulatsioonidomeeni keskel on kullakuul läbimõõduga d_m , ideaalselt sobitatud kiht (PML) paksusega d_2 asub kullakuulist kaugusel d_1 . Kohavektor \mathbf{r}_m tähistab uuritava aatomi asukohta.

Antud töös kasutatakse lõplike elementide meetodil põhinevat Comsol tarkvarapaketti. Ergastuse võimenduse leidmiseks kasutatud mudeli läbilõige on toodud joonisel 28, mille keskel asub kullakuul läbimõõduga d_m , mis on käesolevas töös kuni 200 nm . Kulla murdumisnäitajaks on kasutatud Johnson ja Christie mõõtmiseid [30], mis on enimkasutatud lokaliseeritud pinnaplasmonite modelleerimisel (joonis 16). Kullakuul asub õhus murdumisnäitajaga 1,0 ning mudel on piiratud ideaalselt sobitatud kihiga (*perfectly matched layer* – PML), mille eesmärgiks on neelata kullakuulilt hajunud valgus, et vältida peegeldusi simulatsioonigeomeetria piirpinnalt [49]. PML kihi paksuseks d_2 on valitud soovitusi jälgides pool lainepikkust ning see asub kullakuulist kaugusel $\lambda/2$, et vältida kullakuuli lähivälja ja PML-i vahelisi soovimatuid interaktsioone. Mudelit ergastatakse monokromaatse tasalainega, mille elektriväljatugevuse vektor on $\mathbf{E}_i(\mathbf{r})$ ja lainepikkus λ . Mudel on seadistatud hajunud valguse reiim (*scattering field mode*), mis võimaldab lihtsasti ette anda ergastava tasalaine kogu simulatsioonigeomeetria piires ilma konkreetset valgusallikat defineerimata. Tarkvarapakett Comsol võimaldab jaotada simuleeritava geomeetria elementideks ning leida elektrivälja tugevuse $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ terve simulatsioonigeomeetria piires. Elementide suurus PML-is ja õhukihis on vähemalt $\lambda/10$ ning kullakuuli lähistel vähemalt 5 nm , et korrektselt modelleerida kullakuuli lähistel olevaid lokaliseeritud pinnaplasmonite lähivälju. Otsitav elektrivälja võimendus kohavektoriga \mathbf{r}_m määratud punktis avaldub vastavalt valemile 29 ning sõltub uuritava ülemineku dipoolmomenti suunast. Et uurida sõltuvust lainepikkusest λ ja osakese suuruselt d_m tuleb simulatsiooni korrata erinevate parameetrite väärtuste korral.

4.1.2 Kvantsaagise võimenduse modelleerimine

Nagu eelnevalt mainitud võib kullaosakese lähedus drastiliselt mõjutada nii ülemineku kvantsaagist kui ka eluiga. Sarnaselt ergastuse võimenduse uurimisele kasutatakse tarkvarapaketti Comsol, et uurida kullakuuli mõju spontaansele kiirgusele, kuid mudeli seadistused on erinevad. Kiirgava aatomi modelleerimiseks kasutatakse vastavalt joonisele 29 elektrilist dipooli, mille dipoolmoment on määratud vektoriga \mathbf{p} ja asukoht vektoriga \mathbf{r}_m . Konkreetsuse huvides on arvutustes eeldatud, et uuritava aatomi ülemineku sisemine kvantsaagis q^0 on 100%. See tähendab, et üleminekul puuduvad sisemised kaod $\gamma_{nr}^0 = 0$. Sellisel juhul lähiümbrusest mõjutatud kvantsaagis avaldub vastavalt valemile 30

$$q = \frac{\gamma_r + \gamma_{sp,r}}{\gamma_r + \gamma_{sp,r} + \gamma_{sp,nr}}. \quad (40)$$



Joonis 29: Kvantsaagise arvutamise geomeetria läbilõige. Simulatsioonidomeeni keskel on kullakuul läbimõõduga d_m , ideaalselt sobitatud kiht (PML) paksusega d_2 asub kullakuulist kaugusel d_1 . Kohavektor \mathbf{r}_m tähistab uuritava aatomi asukohta, mille dipoolmoment on \mathbf{p} .

Sellisel juhul kvantsaagis q väheneb, kui suureneb plasmonneeldumise ülemineku kiirus $\gamma_{sp,nr}$. Olgu γ_0 kullaosakesest mõjutamata ülemineku kiirus, siis saab kvantsaagise kirjutada kujul

$$q = 1 - \left(\frac{\gamma_{sp,nr}}{\gamma_0} \right) / \left(\frac{\gamma}{\gamma_0} \right), \quad (41)$$

kus γ on metalliosakesest mõjutatud ülemineku kogukiirus $\gamma = \gamma_r + \gamma_{sp,r} + \gamma_{sp,nr}$, mis on vastavalt valemitele 32 ja 33 arvutatav elektrivälja tugevusest $\mathbf{E}(\mathbf{r}_m)$ dipooli asukohas. Teine seni teadmata liige $\gamma_{sp,nr}/\gamma_0$ valemis 41 kirjeldab neeldumise osakaalu võrreldes algse ülemineku kiirusega, mis vastavalt viitele [36] avaldub

$$\frac{\gamma_{sp,nr}}{\gamma_0} = \frac{1}{P_0} \frac{1}{2} \int_V \text{Re} [\mathbf{j}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3, \quad (42)$$

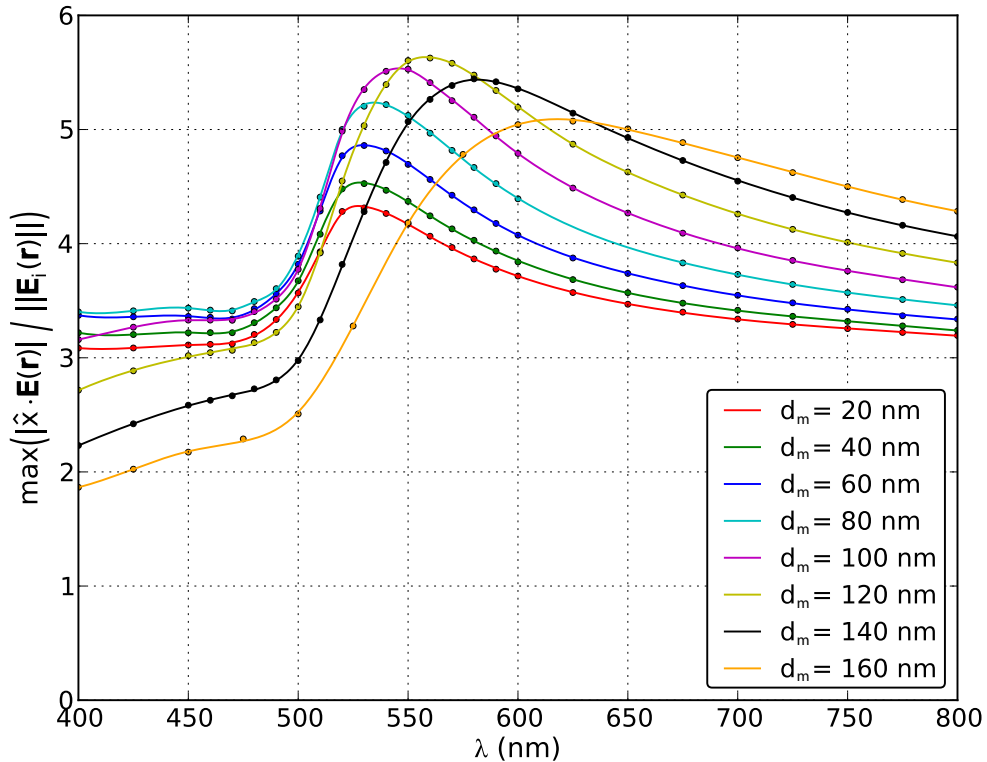
kus integraal on võetud üle kullakuuli ruumala, $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ kirjeldab voolutihedust ja P_0 tähistab lähiümbrusest mõjutama dipooli koguvõimsust (integraal näitab kullakuulis neeldunud energia võimsust). Seega on kõik probleemid kvantsaagise võimenduse $q/q^0 = q$ leidmiseks lahendatud.

4.2 Tulemused

Kuna eeldasime, et ülemineku sisemine kvantsaagis q^0 on 100%, siis saab spontaan- set kiirgust võimendada vaid läbi ergastuse kiiruse $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ (valem 28). Kvantsaagi- se võimendus q/q^0 metallide läheduses hoopis väheneb, kuna valemis 40 suureneb neeldumise $\gamma_{sp,nr}$ kiirus. Seega on spontaanse kiirguse võimendamiseks vaja maksi-

meerida ergastuse võimendust $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ ning hoiduda kvantsaagise q/q^0 vähenemisest lisanduva neeldumise tõttu. Seega on loogiline esimesena uurida missuguste lainepikkuste λ ja kullakuuli läbimõõdu d_m korral on kullakuuli läheduses võimendatud elektriväljad.

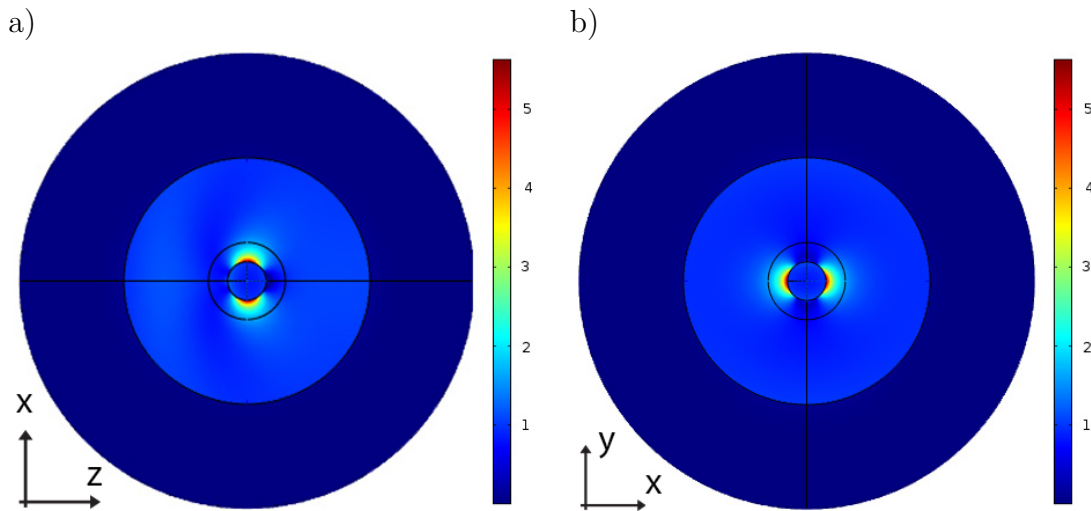
4.2.1 Lokaliseeritud pinnaplasmonite ergastamine



Joonis 30: Elektrivälja x-sihilise komponendi $|\hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})|$ maksimaalne võimendus võrreldes pealelangeva valguse elektrivälja amplituudiga $\|\mathbf{E}_i(\mathbf{r})\|$ sõltuvalt uuritava kullakuuli suuruselt d_m ja valguse lainepikkusest λ .

Ergastuse võimenduse $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ arvutamiseks vajalik meetodika on kirjeldatud peatükis 4.1.1 ja mudeli skeem toodud joonisel 29. Pealelangev valgus on polariseeritud x-telje sihis. Joonisel 30 on toodud elektrivälja x-sihilise komponendi amplituudi $|\hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})|$ maksimaalne võimendus võrreldes pealelangeva valguse elektrivälja amplituudiga $\|\mathbf{E}_i(\mathbf{r})\|$. Elektrivälja tugevus on maksimaalselt võimendatud lainepikkuse 550 nm läheduses, mis langeb kokku plasmonresonantsiga vastavalt joonisele 10. Maksimaalne elektrivälja tugevuse võimendus on 100 – 140 nm läbimõõduga kullakuuli ümber. Elektrivälja tugevuse y- ja z-komponente pole kujutatud, kuna need on võrreldes x-komponendiga väikesed. Joonisel on kasutatud maksimaalset

elektrivälja võimendust $\max(|\hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})|/|\mathbf{E}_i(\mathbf{r})|)$ ergastuse võimenduse $\max(\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0)$ asemel, kuna ülemineku dipoolmomenti suund $\hat{\mathbf{p}}$ on hetkel veel määramata. Joonisel 30 näeb, et lokaalset elektrivälja on näiteks 100 nm läbimõõduga kullakuuli korral võimalik lainepikkusel $\lambda = 540\text{ nm}$ võimendada $\approx 5,5$ korda. Joonisel 30 pole aga mingisugust informatsiooni, kuidas paikneb see võimendatud elektrivälja kullakuuli suhtes. Selleks on joonisel 31 kujutatud elektrivälja tugevuse võimendus xz - ja yx -tasandis (tasand läbib kullakuuli keskpunkti). Oodatult selgub, et maksimaalne elektrivälja võimendus asub kullakuuli pinnal ning maksimaalne elektrivälja on indutseeritud pealelangeva elektrivälja polarisatsiooni sihis. Seega on ergastuse kiirus tugevalt võimendatud x -teljel asuva aatomi jaoks, mille dipoolmoment on x -telje sihis.

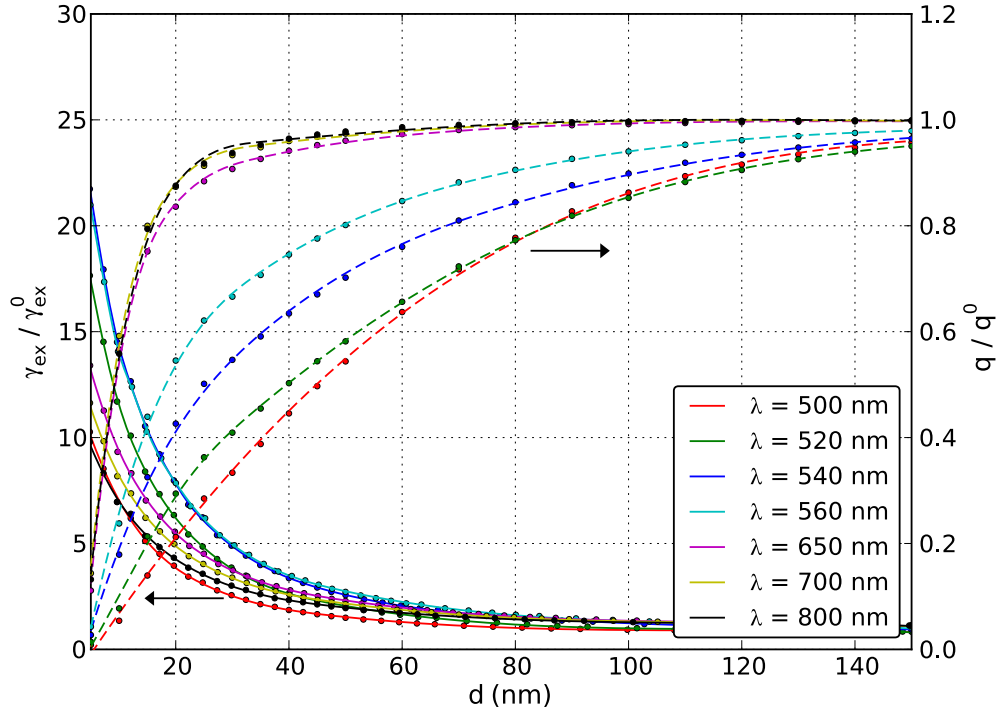


Joonis 31: Elektrivälja võimenduse $|\mathbf{E}(\mathbf{r})|/|\mathbf{E}_i(\mathbf{r})|$ ruumiline paiknemine xz - (a) ja yx - (b) tasandis (tasandid läbivad kullakuuli keskpunkti).

4.2.2 Sõltuvus valguse lainepikkusest

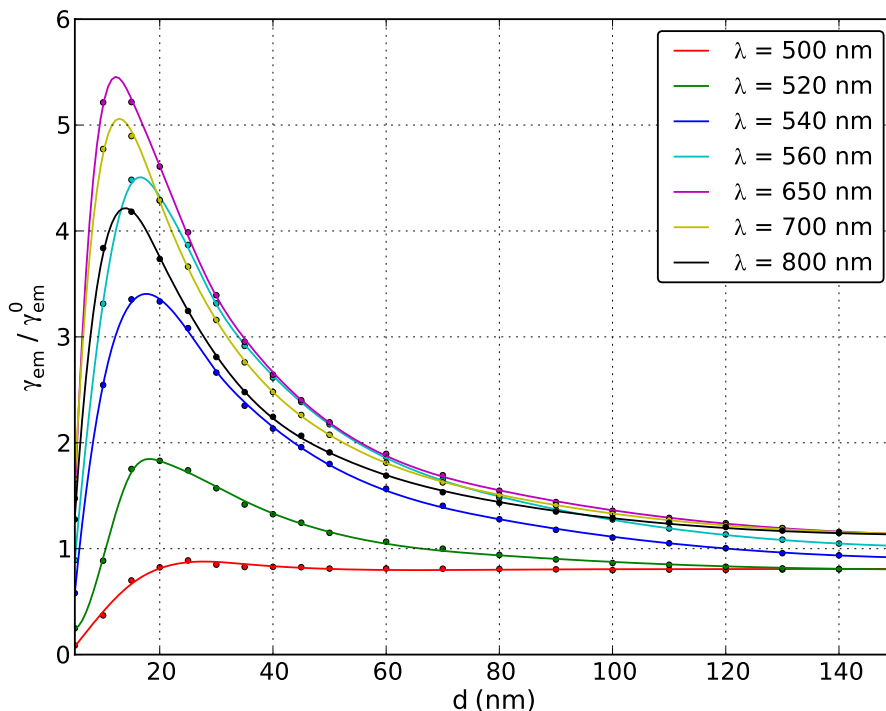
Eelmises peatükis näidati, et elektrivälja tugevus on põhiliselt võimendatud x -teljel. Seega on huvitav uurida sellel asuvat dipooli kaugusel d kullakuulist ja mille dipoolmoment on x -telje sihis. Et uurida aatomi ja kullakuuli vahelise kauguse ja valguse lainepikkuse mõju on kullakuuli diameeter d_m fikseeritud 100 nm -le. Peatükis 4.2.3 on vastupidiselt fikseeritud valguse lainepikkus ja uuritakse kullakuuli läbimõõdu d_m mõju spontaanse kiirguse võimendusele $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$. Joonisel 32 on toodud ergastuse võimenduse $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ (valem 29) sõltuvus kaugusest kullakuulist d eelmainitud tingimuste korral. Nagu näha on suurim ergastuse võimendus kullakuuli pinnal ning lainepikkuse $\lambda = 550\text{ nm}$ ümbruses. Kuna spontaanse kiirguse võimendus $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$

sõltub ka kvantsaagisest, on arvatud ka selle võimendus q/q^0 , mis vastupidiselt ergastusele kahaneb kullakuulile lähenemisel.



Joonis 32: Ergastuse kiiruse $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ ja kvantsaagise q/q^0 võimenduse sõltuvus aatomi kaugusest d ja lainepikkusest λ .

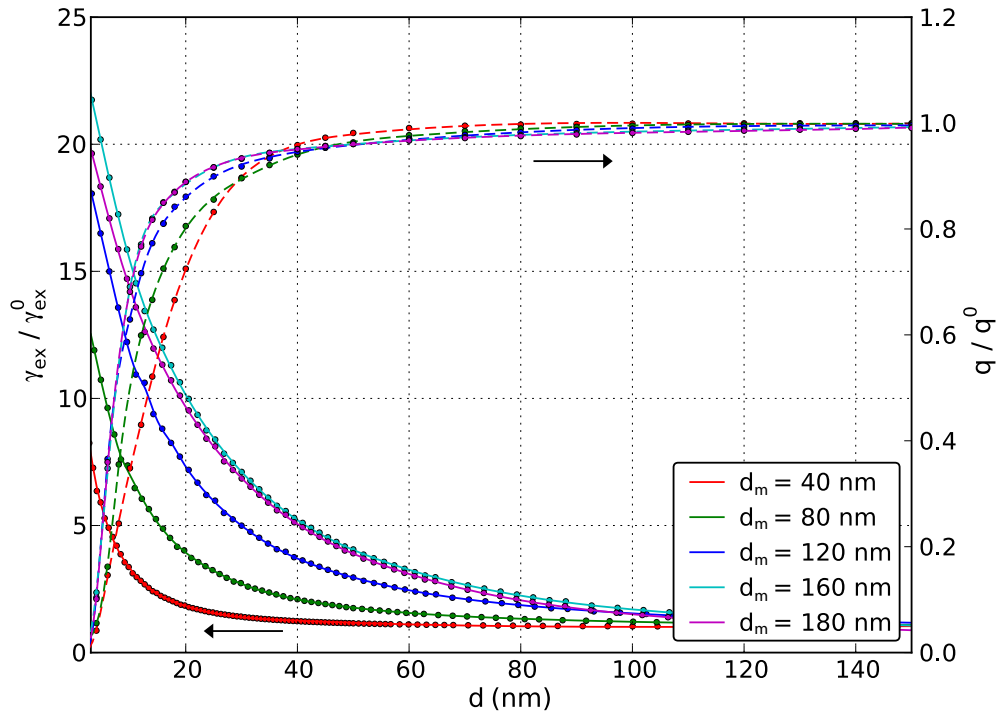
Emissiooni võimenduse $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$ sõltuvus aatomi kaugusest d ja valguse lainepikkusest λ on toodud joonisel 33. Konkreetsuse huvides on eeldatud, et aatomit ergastava ja aatomi poolt kiiratud valguse lainepikkused erinevad vähe. Triviaalne on arvutada ergastuse võimendus ka juhu jaoks, kui ergastuse ja emissiooni lainepikkused erinevad palju. Huvitav on näha, et optimaalne pole kiirgavaid aatomeid paigutada kullakuuli pinnale, kus on maksimaalne ergastuse võimendus, vaid mõnikümme nanomeetrit kaugemale. Optimaalne aatomite kaugus kullakuulist läbimõõduga $d = 100 \text{ nm}$ on $\approx 15 \text{ nm}$. Aatomi edaspidisel kaugenemisel emissiooni võimendus $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$ kahaneb, kuid palju aeglasemalt kui kauguse vähenemisel. Spontaanse kiirguse võimendus on täielikult kadunud suurematel kaugusel $\approx 100 \text{ nm}$, mis on seletatav lokaliseeritud pinnaplasmonite lähivälja eksponentsiaalse kahanemisega. Maksimaalne spontaanse kiirguse võimendus avaldub lainepikkusel $\lambda = 650 \text{ nm}$, mitte plasmonresonants lainepikkusel $\approx 550 \text{ nm}$. See on seletatav asjaoluga, et plasmonresonantsi sagedusel on lisaks võimendatud ergastuse kiirusele võimendatud ka $\gamma_{sp,nr}$, seega on kvantsaagis q tugevalt vähenenud.



Joonis 33: Emisiooni võimenduse $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$ sõltuvus aatomi kaugusest kullakuulist d_1 ja lainepikkusest λ .

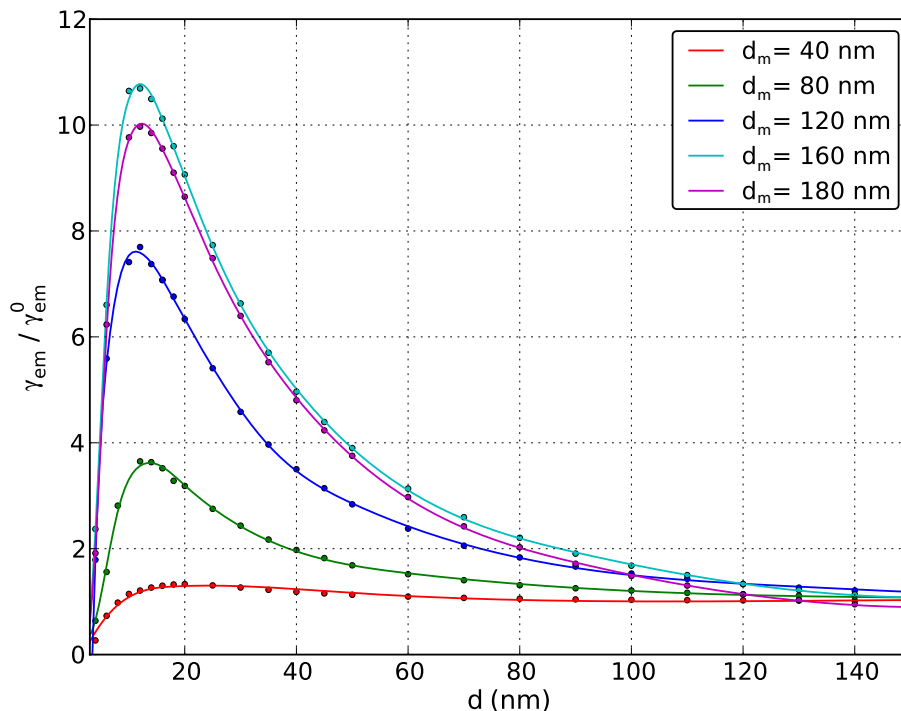
4.2.3 Sõltuvus kullakuuli läbimõõdust

Jooniselt 33 on näha, et maksimaalne emisiooni võimendus on kaugusel $d \approx 15 \text{ nm}$ ja lainepikkusel $\lambda = 650 \text{ nm}$. Uurime nüüd lähemalt spontaanse kiirguse võimendust $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$ sõltuvalt valguse lainepikkusest λ . Ka siin on eeldatud, et ergastava ja kiiratava valguse lainepikkusete erinevus on väike ja arvutusi võib teha ühel ja samal lainepikkusel. Joonisel 34 on toodud ergastuse $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ ja kvantsaagise q/q^0 võimenduse sõltuvus aatomi kaugusest kullakuulist d ja metallikuuli läbimõõdust d_m fikseeritud lainepikkuse $\lambda = 650 \text{ nm}$ korral.



Joonis 34: Ergastuse kiiruse $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ ja kvantsaagise q/q^0 võimenduse sõltuvus aatomi kaugusest kullakuulist d ja kullakuuli läbimõõdust d_m .

On selgelt näha, et optimaalne kullakuuli läbimõõt antud lainepikkuse juures on $\approx 160 \text{ nm}$. Ka kvantsaagis on suurematel kuulidel pea alati suurem kui väikestel. Seda võib seletada joonise 10 põhjal. Nagu eelnevalt mainitud interakteerub dipool kullakuuliga läbi kahe protsessi: neeldumine ja hajutamine. Neeldumise kiiruse $\gamma_{sp,nr}$ suurenemine viib kvantsaagise q/q^0 vähenemisele, kuid hajumise kiiruse $\gamma_{sp,r}$ suurenemine kas suurendab või jätab kvantsaagise samaks. Nagu näha jooniselt 10 on väikeste kullakuulide puhul domineeriv protsess neeldumine, kuid suuremate kuulide puhul hajutamine. See seletab, miks suuremate kuulide puhul on näiv kvantsaagis suurem kui väikeste puhul.



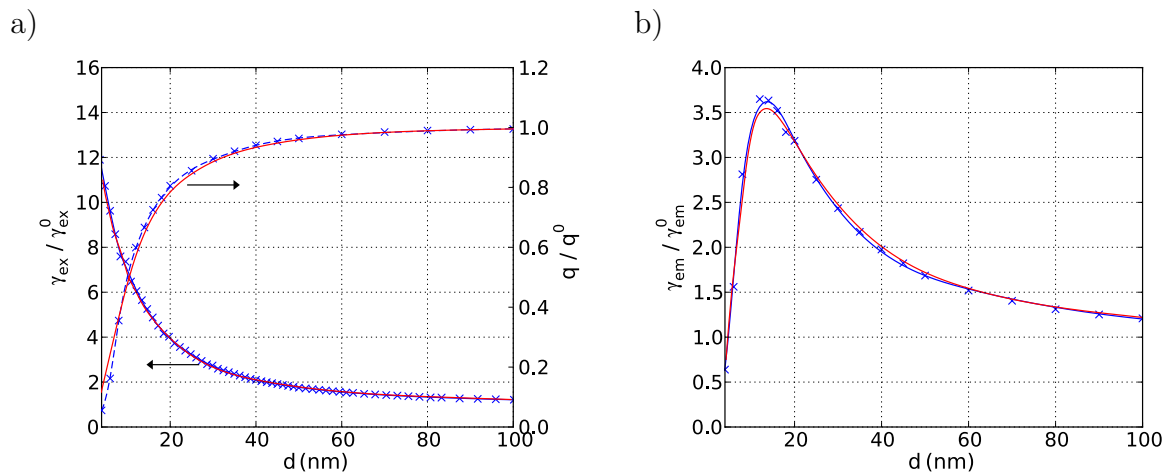
Joonis 35: Emisiooni võimenduse $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$ sõltuvus aatomi kaugusest kullakuulist d ja kullakuuli läbimõõdust d_m .

Joonisel 35 on toodud emisiooni võimenduse sõltuvus aatomi kaugusest kuulist d ja kullakuuli suursest d_m lainepikkusel $\lambda = 650 \text{ nm}$. Osutub, et sellel lainepikkusel saab spontaanset kiirgust võimendada rohkem kui 10 korda. Optimaalne kullakuuli diameeter on $\approx 160 \text{ nm}$ ning optimaalne aatomi kaugus kullakuulist $\approx 15 \text{ nm}$. Sarnaselt eelnevas peatükis käsitletud olukorras on väikestel aatomi kaugustel spontaanne kiirgus tugevalt pärisitud tugeva neeldumise tõttu metallis ning suuritel aatomi kaugustel on ergastuse võimendus nõrk.

4.2.4 Võrdlus analüütilise lahendiga

Selle peatüki eesmärk on eelnevalt toodud teoreetiliste arvutuste usaldusväärsuse hindamine. Ideaaljuhul oleks hea võrrelda arvutusi identsetel tingimustel tehtud eksperimendiga. See on aga antud juhul keeruline, kuna uurida üksiku kullakuuli ja aatomi omavahelise interaktsiooni sõltuvust kaugusest on hetkel ka parimatele eksperimentaatoritele liiga keeruline ülesanne. Alternatiivne võimalus usaldusväärsuse hindamiseks on võrrelda arvutusi mõne teise meetodiga. Seda ongi antud peatükis tehtud. Võrreldud on töös kasutatud numbrilist meetodit viites [48] toodud analüütilise meetodiga. Joonisel 36a ja 36b on võrreldud läbimõõduga $d_m = 80 \text{ nm}$

kullakuuli mõju aatomile kaugusel d . Nii ergastuse kui ka kiirguse lainepikkuseks on võetud $\lambda = 650 \text{ nm}$. Joonistel tähistab sinine joon antud töös kasutatud numbriliste meetoditega leitud tulemust ning punane analüütilise meetodiga arvatud tulemust viitest [48]. Võrreldud on nii ergastuse $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$, kvantsaagise q/q^0 kui ka emisiooni $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$ võimendust. Ootuspäraselt langevad eri meetoditel arvatud tulemused väga hästi kokku ja see näitab arvutuste korrektsust ja rakendatavust antud probleemi lahendamiseks. Väga hea kooskõla analüütilise ja numbrilise meetodi vahel lubab eeldada, et töös kasutatud numbriline meetod sobib suvalise kujuga struktuuri uurimiseks.



Joonis 36: a) Ergastuse kiiruse $\gamma_{ex}/\gamma_{ex}^0$ ja kvantsaagise q/q^0 võimenduse sõltuvus kullakuuli ($d_m = 80 \text{ nm}$) ja dipooli vahelisest kaugusest d . b) Spontaanse kiirguse võimenduse $\gamma_{em}/\gamma_{em}^0$ sõltuvus kullakuuli ja dipooli vahelisest kaugusest d . Sinised kõverad on arvatud antud töös kasutatud algoritmidega ja punased viites [48] kirjeldatud analüütilise meetodiga. Lainepikkus on mõlemal graafikul $\lambda = 650 \text{ nm}$.

4.3 Võrdlus pinnaplasmon polaritonidega

Tabel 1: Pinnaplasmon polaritonide ja lokaliseeritud pinnaplasmonite võrdlus üksiku molekuli spontaanse kiirguse võimendamisel.

	Pinnaplasmon polaritonid kullakilel	Lokaliseeritud pinnaplasmonid kullakuulil
Arvutusmeetod	Ülekandemaatriksi ja CPS meetod, analüütiline lahend (+)	Numbrilised simulatsioonid, lõplike elementide meetod
Arvutusressurssinõuded	Madal (+)	Kõrge
Arvutusmeetodi geomeetria	Suvaline kihiline struktuur	Suvaline struktuur, piiratud arvutusvõimsusega (+)
Ergastamine	Kretschmanni skeem	Lihtsalt valgustamine (+)
Maksimaalne ergastuse võimendus	≈ 150 (+)	≈ 25
Maksimaalne spontaanse kiirguse võimendus	≈ 45 (+)	≈ 11
Optimaalne lainepikkus	> 800 nm	≈ 650 nm
Optimaalne kullakihi paksus / kullakuuli läbimõõt	≈ 50 nm	≈ 160 nm
Optimaalne molekuli kaugus	≈ 20 nm	≈ 10 nm

Tabelis 1 on toodud pinnaplasmon polaritonide ja lokaliseeritud pinnaplasmonite võrdlus üksiku molekuli spontaanse kiirguse võimendamisel (rohelised plussid tähistavad eeliseid). Pinnaplasmon polaritonide puhul kasutati analüütilisi arvutusmeetodeid, mis on madala arvutusressurssinõudmistega, kuid võimaldab uurida ainult kihilisi struktuure. Lokaliseeritud pinnaplasmonite uurimiseks on kasutatud elektriväljade numbrilist lahendamist lõplike elementide meetodil. Selle puuduseks on kõrged arvutusvõimsuse ja mälu nõuded, kuid meetod võimaldab uurida suvalise kujuga struktuure.

Kui lokaliseeritud pinnaplasmonid saab ergastada lihtsalt metallstruktuure val-

gustades, siis pinnaplasmon polaritonide niimoodi ergastada ei saa. Antud töös on kasutatud laialt levinud Kretschmanni skeemi. Maksimaalne ergastuse võimendus on kullakile lähedal ≈ 6 korda suurem kui kullakuuli lähedal. Seetõttu sobib ka kullakile paremini spontaanse kiirguse võimendamiseks ning optimaalsete parameetrite korral saab spontaanset kiirgust võimendada kuni 45 korda. Veelgi suuremaid võimendustegureid on oodata hõbedakile ja -kuuli lähedal, kuna sellel on väiksemad neeldumiskaod [22].

5 Kokkuvõte

Käesoleva töö teoreetilises ülevaades tutvustati pinnaplasmon polaritonide dispersiooniseost ning analüüsiti seda Drude metalli mudeliga. Tutvustati pinnaplasmon polaritonide ergastamise keerukuse füüsikalist sisu ning probleemi lahendust Kretschmanni skeemi näol. Seejärel anti lühike ülevaade lokaliseeritud pinnaplasmonitest: tutvustati nähtuse füüsikalist tausta ning kirjeldati valguse ja metallikuuli interaktsiooni läbi hajumise ning neeldumise. Teoreetilise ülevaate lõpetab spontaanse kiirguse ja selle võimenduse matemaatiline kirjeldamine.

Seejärel asuti teoreetiliste meetoditega uurima, kuidas muutuvad molekuli kiirgusprotsessid metallipinna lähedal: kas spontaanne kiirgus on pinnaplasmonite lähivälja tõttu võimendatud või toimub hoopis energia tugev neeldumine. Tähelepanu on pööratud eksperimentaalselt raskesti ligipääsetavate sõltuvuste uurimiseks nagu näiteks metallipinna ja molekuli vaheline kaugus ning ülemineku dipoolmomendi suund. Töös on uuritud nii pinnaplasmon polaritone, mis levivad siledal metallipinnal, kui ka lokaliseeritud pinnaplasmonideid, mis eksisteerivad väikestel metalliosakestel.

Konkreetsete tulemuste saamiseks on töös keskendutud kullakile ja kullakuuli uurimisele, kuid töö käigus valminud meetodid on täiesti üldised ja võimaldavad uurida mistahes materjalist ja kujuga struktuure. Töö põhitulemused on järgmised:

- ülekanemaatriksi ja CPS meetodi programmeerimiskeele Python moodulite valimine, mida on võimalik ka edaspidi kasutada suvalise kihilise struktuuri ja molekuli vahelise interaktsiooni uurimiseks, füüsikaliste protsesside mõistmiseks ja eksperimentide planeerimiseks;
- tutvuti elektriväljade numbrilise modelleerimisega lõplike elementide meetodil kasutades tarkvarapaketti Comsol, koostati mudel suvalise kujuga metallstruktuuri lokaliseeritud pinnaplasmonite lähivälja uurimiseks;
- uuriti pinnaplasmon polaritonide (kullakile näitel) ja lokaliseeritud pinnaplasmonite (kullakuuli näitel) lähivälja mõju üksiku molekuli spontaansele kiirgusele ning võrreldi saadud tulemusi;
- näidati, et eksisteerib molekuli optimaalne kaugus metallipinnast ($\approx 20\text{ nm}$), millest lähemal on spontaanne kiirgus energia ülekande tõttu metallile tugevalt pärssitud ning millest kaugemal spontaanne kiirgus väheneb pinnaplasmonite lähivälja nõrgenemise tõttu;
- näidati, et optimaalsetel tingimustel saab kullakilega üksiku molekuli spontaanset kiirgust võimendada ≈ 45 ja kullakuuliga ≈ 11 korda.

Töö tulemusi tutvustati Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi üliõpilastööde konkursil, kus teadustöö tunnustati I koha vääriliseks.

6 Tänuavaldused

Autor soovib tänada oma juhendajaid Leonid Dolgovi ja Siim Pikkerit, kelle juhendamisel ning abil antud töö valmis. Samuti soovib autor avaldada tänu laborijuhtajale Ilmo Sildosele ja vanemteadurile Valter Kiiskile, kes olid alati valmis aitama nii nõu kui jõuga. Tänusõnad kuuluvad ka kõigile teistele, kes on töö valmimisele kaasa aidanud.

Kasutatud kirjandus

- [1] S. A. Maier, H. A. Atwater. Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures. *J. Appl. Phys.*, **98**:011101, 2005.
- [2] T. Ming, H. Chen, R. Jiang, Q. Li, J. Wang. Plasmon-Controlled Fluorescence: Beyond the Intensity Enhancement. *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**:191–202, 2012.
- [3] P. L. Stiles, J. Dieringer, N. C. Shah, R. P. Van Duyne. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **1**:601–626, 2008.
- [4] M. Stockman. Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future. *Opt. Soc. Am.*, **19**:151468, 2011.
- [5] Y. Wang, E. W. Plummer, K. Kempa. Foundations of Plasmonics. *Adv. Phys.*, **60**:799–898, 2011.
- [6] K. R. Catchpole, A. Polman. Plasmonic solar cells. *Opt. Express*, **16**:21793–800, 2008.
- [7] T. Repän, S. Pikker, L. Dolgov, A. Loot, J. Hiie, M. Krunk, I. Sildos. Increased Efficiency inside the CdTe Solar Cell Absorber Caused by Plasmonic Metal Nanoparticles. *Energy Procedia*, **44**:229–233, 2014.
- [8] J. Vuckovic, M. Loncar, A. Scherer. Surface plasmon enhanced light-emitting diode. *IEEE J. Quantum Electron.*, **36**:1131–1144, 2000.
- [9] P. A. Hobson, S. Wedge, J. A. E. Wasey, I. Sage, W. L. Barnes. Surface Plasmon Mediated Emission from Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, **14**:1393–1396, 2002.
- [10] S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J. Laluet, T. W. Ebbesen. Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators. *Nature*, **440**:508–511, 2006.
- [11] J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors Actuators B*, **54**:3–15, 1999.
- [12] J. Homola. *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. Springer New York, 2006.
- [13] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, R. P. Van Duyne. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nat. Mater.*, **7**:442–453, 2008.

- [14] L. Novotny, B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006.
- [15] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P. G. Etchegoin. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. *J. Phys. Chem. C*, **111**:13794–13803, 2007.
- [16] J. C. Rubim, G. R. Gutz, O. Sala. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) and Fluorescence Spectra from Mixed Copper(I)/Pridine/Iodide Complexes on a Copper Electrode. *Chem. Phys. Lett.*, **111**:117–122, 1984.
- [17] O. Siiman, A. Lepp. Protonation of the methyl orange derivative of aspartate adsorbed on colloidal silver: a surface-enhanced resonance Raman scattering and fluorescence emission. *J. Phys. Chem.*, **88**:2641–2650, 1984.
- [18] R. Bardhan, N. K. Grady, J. R. Cole, A. Joshi, N. J. Halas. Fluorescence enhancement by Au nanostructures: nanoshells and nanorods. *ACS Nano*, **3**:744–752, 2009.
- [19] M. Born, E. Wolf. *Principles of optics*. Cambridge University Press, 1999.
- [20] E. Hecht. *Optics*. Addison Wesley, 4th edition, 2001.
- [21] R. Ritchie. Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. *Phys. Rev.*, **106**:874–881, 1957.
- [22] S. Maier. *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Springer, 2004.
- [23] B. Sernelius. *Surface modes in physics*. Wiley-VCH, 2001.
- [24] H. Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer, 1988.
- [25] E. Kretschmann, H. Raether. Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light. *Zeitschrift für Naturforsch.*, **23**:2135–2136, 1968.
- [26] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax. The Lycurgus cup - a Roman nanotechnology. *Gold Bull.*, **40**:270–277, 2007.
- [27] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, 2006.
- [28] C. Höppener, L. Novotny. Exploiting the light-metal interaction for biomolecular sensing and imaging. *Q. Rev. Biophys.*, **45**:209–255, 2012.

- [29] E. M. Purcell. Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies. *Phys. Rev.*, **69**:674–674, 1946.
- [30] P. B. Johnson, R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, **6**:4370–4379, 1972.
- [31] A. Sommerfeld. Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie. *Ann. Phys.*, **28**:665–736, 1909.
- [32] A. Sommerfeld. *Partial Differential Equations of Physics*. Academic Press, New York, 1949.
- [33] K. H. Drexhage. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time. *J. Lumin.*, **2**:693–701, 1970.
- [34] K. H. Drexhage. Monomolecular Layers and Light. *Sci. Am.*, **222**:108–119, 1970.
- [35] G. W. Ford, W. H. Weber. Electromagnetic Interactions of Molecules with Metal Surfaces. *Phys. Rep.*, **113**:195–287, 1984.
- [36] R. R. Chance, A. Prock, R. Silbey. Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces. *Adv. Chem. Phys.*, **37**:1–64, 1978.
- [37] L. Novotny. Allowed and forbidden light in near-field optics. I. A single dipolar light source. *J. Opt. Soc. Am. A*, **14**:91–104, 1997.
- [38] J. E. Sipe. The dipole antenna problem in surface physics: a new approach. *Surf. Sci.*, **5**:489–504, 1981.
- [39] K. B. Blodgett. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**:1007–1022, 1935.
- [40] I. Langmuir. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, **39**:1848–1906, 1917.
- [41] R. R. Chance, A. H. Miller, A. Prock, R. Silbey. Fluorescence and energy transfer near interfaces: The complete and quantitative description of the Eu³⁺/mirror systems. *J. Chem. Phys.*, **63**:1589–1595, 1975.
- [42] J. Lakowicz. Radiative decay engineering 3. Surface plasmon-coupled directional emission. *Anal. Biochem.*, **324**:153–169, 2004.

- [43] I. Gryczynski, J. Malicka, Z. Gryczynski, J. R. Lakowicz. Radiative decay engineering 4. Experimental studies of surface plasmon-coupled directional emission. *Anal. Biochem.*, **324**:170–182, 2004.
- [44] J. R. Lakowicz. Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission. *Anal. Biochem.*, **337**:171–194, 2005.
- [45] I. Gryczynski, J. Malicka, K. Nowaczyk, Z. Gryczynski, J. R. Lakowicz. Effects of Sample Thickness on the Optical Properties of Surface Plasmon-Coupled Emission. *J. Phys. Chem. B*, **108**:12073–12083, 2004.
- [46] L. Dolgov, V. Kiisk, S. Pikker, A. Loot, I. Sildos. Fluorescence of TiO₂: Sm³⁺ composite stimulated by plasmon waves. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **32**:012006, 2012.
- [47] A. Loot. TÜFI bakalaureusetöö: Pinnaplasmonite ja kullakile karakteriseerimine Kretschmanni skeemiga. 2012.
- [48] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Phys. Rev. Lett.*, **96**:113002, 2006.
- [49] P Monk. *Finite Element Methods for Maxwell's Equations*. Clarendon Press, 2003.
- [50] F. Abeles. Optical Properties of Thin Absorbing Films. *J. Opt. Soc. Am.*, **47**:473–482, 1957.
- [51] P. Yeh. Electromagnetic propagation in birefringent layered media. *J. Opt. Soc. Am.*, **69**:742–756, 1979.
- [52] D. Y. K. Ko, J. C. Inkson. Matrix method for tunneling in heterostructures: Resonant tunneling in multilayer systems. *Phys. Rev. B*, **38**:9945–9951, 1988.
- [53] C. C. Katsidis, D. I. Siapkas. General Transfer-Matrix Method for Optical Multilayer Systems with Coherent, Partially Coherent and Incoherent Interface. *Appl. Opt.*, **41**:3978–3987, 2002.
- [54] S. A. Dyakov, V. A. Tolmachev, E. V. Astrova, S. G. Tikhodeev, V. Y. Timoshenko, T. S. Perova. Numerical methods for calculation of optical properties of layered structures. *SPIE*, **7521**:1–10, 2009.
- [55] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons, 1999.

Enhancement of Spontaneous Emission by Plasmon Effects

by Ardi Loot

Summary

The work begins with theoretical introduction. First the dispersion relation of surface plasmon polaritons (SPPs) was introduced and analyzed in the context of simple Drude model of metal. It was shown that the excitation of SPPs is complicated because of wavevector mismatch. One possible way to overcome this problem, Kretschmann setup, was overviewed. Next the fundamentals of localized surface plasmons (LSPs) was given: the physical background of the phenomena was introduced and the interaction with light through absorption and scattering was reviewed. The theoretical introduction ends with a brief description and mathematical basics of spontaneous emission in molecules.

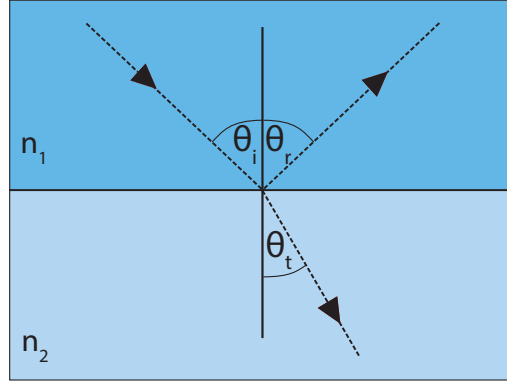
Then the main theoretical calculations, how the local field of surface plasmons influence the spontaneous emission of a single molecule, was given. The goal of this study was to address whether the nearby metal surface boost the spontaneous emission because of the plasmonically enhanced electric field or it is quenched because of the nonradiative energy transfer to the metal. The extra attention was devoted to study relationships which are experimentally hard to access. For example how the spontaneous emission depends on the distance between the metal surface and the molecule. In this study, both the SPPs propagating on a metal film and the LSPs on a metallic particle were investigated.

The algorithms developed for this work are totally universal, the gold film and sphere were studied as an example. The main results of this thesis are:

- the transfer-matrix and CPS analytic methods were programmed as Python modules, so they could be used in future to investigate arbitrary stratified medium and plan experimental work;
- the model based on finite element method was developed to study the interaction between a molecule and the metal particle with arbitrary shape;
- the effect of SPPs and LSPs on a single molecule spontaneous emission were thoroughly studied through gold film and sphere examples;
- it was shown that there exists optimal distance from the metal surface, where the spontaneous emission is maximally enhanced;
- it was demonstrated that it is possible to enhance spontaneous emission of a single molecule more than 45 times near a gold film and more than 11 times near a gold sphere.

Lisa 1

Fresneli valemid



Joonis 37: Valguse peegeldumine ja murdumine kahe lõpmata poolruumi piirpinnalt. n_1 ja n_2 tähistavad vastavaid murdumisnäitajaid ning θ_i , θ_r , θ_t vastavaid nurki.

Üks lihtsamaid kihilisi struktuure on toodud joonisel 37, mis koosneb kahest lõpmata poolruumist murdumisnäitajatega n_1 ja n_2 . θ_i , θ_r sümboliseerivad langemis- ja peegeldumisnurka ning θ_t murdumisnurka. Sellise lihtsa juhu jaoks tuletas Fresnel 1823. aastal järgnevad peegeldus- ja läbilaskvus amplituuditegurid nii p- kui s-polarisatsiooni jaoks [19]. Amplituuditegurid seovad langeva, peegeldunud ja läbiläinud elektrimagnetvälja elektrivälja amplituudi $|\mathbf{E}(\mathbf{r})|$, seevastu peegeldumis- ja läbilaskvuskoeffitsiendid seovad amplituudide asemel intensiivsusi.

$$r_p = \frac{n_2 \cos(\theta_i) - n_1 \cos(\theta_t)}{n_2 \cos(\theta_i) + n_1 \cos(\theta_t)} \quad (43)$$

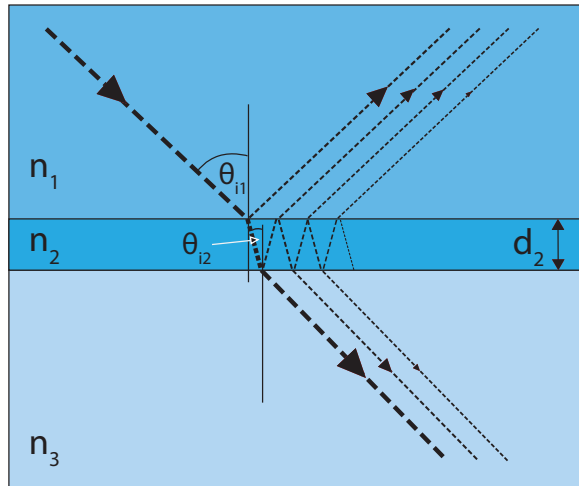
$$r_s = \frac{n_1 \cos(\theta_i) - n_2 \cos(\theta_t)}{n_1 \cos(\theta_i) + n_2 \cos(\theta_t)} \quad (44)$$

$$t_p = \frac{2 n_1 \cos(\theta_i)}{n_2 \cos(\theta_i) + n_1 \cos(\theta_t)} \quad (45)$$

$$t_s = \frac{2 n_1 \cos(\theta_i)}{n_1 \cos(\theta_i) + n_2 \cos(\theta_t)} \quad (46)$$

Kolme erineva murdumisnäitajaga keskkonna korral (joonis 38) tuleb lisaks arvestada ka korduvate peegeldustega ning sellest tuleneva interferentsiga. Peegeldumise amplituuditegur avaldub kolme keskkonna puhul

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23} \exp(2i k_{2\perp} d_2)}{1 + r_{12} r_{23} \exp(2i k_{2\perp} d_2)}, \quad (47)$$



Joonis 38: Peegeldunud ja läbiläinud kiired kolme kihiga struktuuris.

kus $k_{2\perp} = \cos \theta_{i2} n_2 k_0$ on teises keskkonnas lainevektori ristkomponent. r_{12} ja r_{23} on valemite 43 ja 44 tuntud peegeldumistegurid vastavalt esimese ja teise ning teise ja kolmanda keskkonna kokkupuutepinnalt. Valemil 47 on sama kuju nii p- kui ka s-polariseeritud valguse jaoks, tuleb lihtsalt kasutada vastava polarisatsiooni jaoks kas valemite 43 või 44. Kihtide arvu suurenemisel tuleb valemis 47 asendada ühe kokkupuutepinna peegeldustegur juba tuntud kahe kokkupuutepinna peegeldusteguriga

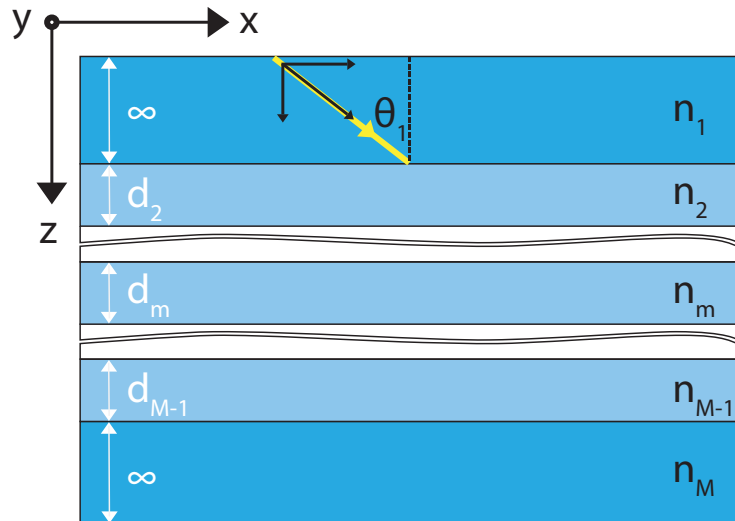
$$r_{12} \rightarrow r_{142} = \frac{r_{14} + r_{42} \exp(2i k_{4\perp} d_4)}{1 + r_{14} r_{42} \exp(2i k_{4\perp} d_4)}. \quad (48)$$

Kihtide arvu suurenemisega muutub aga asendusega 48 peegeldumisteguri valemi leidmine kiiresti keeruliseks ning valem pikaks. Seetõttu on välja pakutud ülekandemaatriksi meetod (*transfer-matrix method*), mis võimaldab kompaktselt ja lihtsalt lahendada valguse leviku kihilises struktuuris (lisa 2).

Lisa 2

Ülekandemaatriksi meetod (*Transfer-Matrix method*)

Antud peatükis kirjeldatakse väga tõhusat meetodit valguse leviku uurimiseks kihilistes struktuurides. Esimesi ülekandemaatriks formalisme tuletas F. Abeles [50]. Seejärel on paljud autorid esitanud oma edasierandatud versioone anisotroopsete keskkondade [51] ja optiliselt paksude (mittekoherentsete) [52, 53] kihtide modelleerimiseks ning ülevaateartikleid [54]. Meetod võimaldab lihtsalt arvutada kihilise struktuuri peegeldumis- ja läbilaskvuskoeffitsiente suvalise polarisatsiooni, valguse langemisnurga ja lainepikkuse korral. Kihiline struktuur võib koosneda nii dielektrikutest, metallidest kui ka neelavatest materjalidest. Üldjuhul võivad materjalid olla ka anisotroopsed, kuid antud töös keskendutakse isotroopsele juhule. Lisaks võimaldab meetod leida ka nii elektrivälja kui ka magnetvälja tugevuse kõikjal kihilises struktuuris.



Joonis 39: Kihiline struktuur murdumisnäitajatega $n_1 \dots n_M$ ja paksustega $d_2 \dots d_{M-1}$. Valguse langemisnurk on θ_1 .

Joonis 39 kujutatud kihiline struktuur koosneb z-teljega risti olevatest erineva paksusega ja murdumisnäitajaga kihtidest. Y- ja z-telje sihis on eeldatud homogeensust ja lainevektor asub xz-tasandis (xz-tasand on valguse langemistasand). Esimese asjana tuleb mõista, et elektrivälja vektor kihis m on esitatav edasiliikuva ning peegeldunud tasalaine superpositsioonina

$$\mathbf{E}_m(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{f0,m} \exp(i\mathbf{k}_{f,m} \cdot \mathbf{r}) + \mathbf{E}_{b0,m} \exp(i\mathbf{k}_{b,m} \cdot \mathbf{r}). \quad (49)$$

See tuleneb asjaolust, et kuna lainevektori paralleelkomponent $k_{x,m} = \sin(\theta_m) n_m k_0 = \text{const}$ peab olema pidev keskkondade kokkupuutepindadel (valem 9), siis peab edasiliikuva valguse langemisnurk

$$\sin(\theta_m) = \sin(\theta_1) \frac{n_1}{n_m} \quad (50)$$

sõltuma ainult keskkonna murdumisnäitajast ja algsest valguse langemisnurgast θ_1 . Nagu ka näha joonisel 38, on esimeses ja teises keskkonnas kõikide peegeldunud kiirte langemisnurgad samad. See võimaldab esitada elektrivälja vektori kihilises struktuuris valemiga 49, kus $\mathbf{E}_{f0,m}$ ja $\mathbf{E}_{b0,m}$ on vastavalt kihis m edasiliikuva ja peegeldunud tasalaine elektrivälja amplituudid. $\mathbf{k}_{f,m}$ ja \mathbf{k}_{fbm} on vastavalt edasiliikuva ja tagasiliikuva tasalaine lainevektorid, mis on defineeritud valemitega

$$\mathbf{k}_{f,m} = k_0 n_m (\hat{\mathbf{z}} \cos \theta_m + \hat{\mathbf{x}} \sin \theta_m) \quad (51)$$

$$\mathbf{k}_{b,m} = k_0 n_m (-\hat{\mathbf{z}} \cos \theta_m + \hat{\mathbf{x}} \sin \theta_m), \quad (52)$$

kus $\hat{\mathbf{x}}$ ja $\hat{\mathbf{z}}$ tähistavad vastavate telgede sihilisi ühikvektoreid ja $k_0 = 2\pi/\lambda$ on vaakumi lainearv. Valemis 52 on ära kasutatud asjaolu, et valguse langemis- ning peegeldumisnurk on sama, kuid levikusuund teine. Lainevektorite $\mathbf{k}_{f,m}$ ja $\mathbf{k}_{b,m}$ x-suunaline komponent peab olema reaalne, kuna x- ja y-telje sihilised komponendid võivad olla kompleksed.

Pealelangeva valguse saab alati jaotada kaheks: p-polariseeritud ja s-polariseeritud osaks. Seetõttu saab ka valguse leviku modelleerimise kihilises struktuuris jaotada kaheks. P-polariseeritud valgus on tavapäraselt defineeritud kui magnetvälja vektor on y-telje sihiline (risti langemistasandiga) ning s-polariseeritud kui elektrivälja on y-telje sihiline. P-polariseeritud valguse puhul saab edasi- ja tagasiliikuva elektrivälja amplituudi vektori kirjutada x, y, z teljestikus kujul

$$\mathbf{E}_{f0,m} = E_{f0,m} (-\sin \theta_m \hat{\mathbf{z}} + \cos \theta_m \hat{\mathbf{x}}) \quad (53)$$

$$\mathbf{E}_{b0,m} = E_{b0,m} (-\sin \theta_m \hat{\mathbf{z}} - \cos \theta_m \hat{\mathbf{x}}), \quad (54)$$

kus $E_{f0,m}$ ja $E_{b0,m}$ on edasi- ja tagasiliikuva elektrivälja amplituud risti levikusuunaga. Kasutades seost $\mathbf{H} = \frac{\mu}{k_0 c} \mathbf{k} \times \mathbf{E}$ magnetvälja ja elektrivälja tugevuse ning lainevektori vahel [55] saame

$$\mathbf{H}_{f0,m} = \frac{\mu_m}{c} n_m E_{f0,m} \hat{\mathbf{y}} \quad (55)$$

$$\mathbf{H}_{b0,m} = \frac{\mu_m}{c} n_m E_{b0,m} \hat{\mathbf{y}}, \quad (56)$$

kus μ_m on kihi m magnetiline läbitavus ning c on valguse kiirus vaakumis. Sarnaselt saab kirja panna elektrivälja ja magnetvälja amplituudi vektorid s-polariseeritud juhu jaoks

$$\mathbf{E}_{f0,m} = E_{f0,m} \hat{\mathbf{y}} \quad (57)$$

$$\mathbf{E}_{b0,m} = E_{b0,m} \hat{\mathbf{y}} \quad (58)$$

$$\mathbf{H}_{f0,m} = \frac{\mu_m}{c} n_m E_{f0,m} (-\cos \theta_m \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_m \hat{\mathbf{z}}) \quad (59)$$

$$\mathbf{H}_{b0,m} = \frac{\mu_m}{c} n_m E_{b0,m} (\cos \theta_m \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_m \hat{\mathbf{z}}). \quad (60)$$

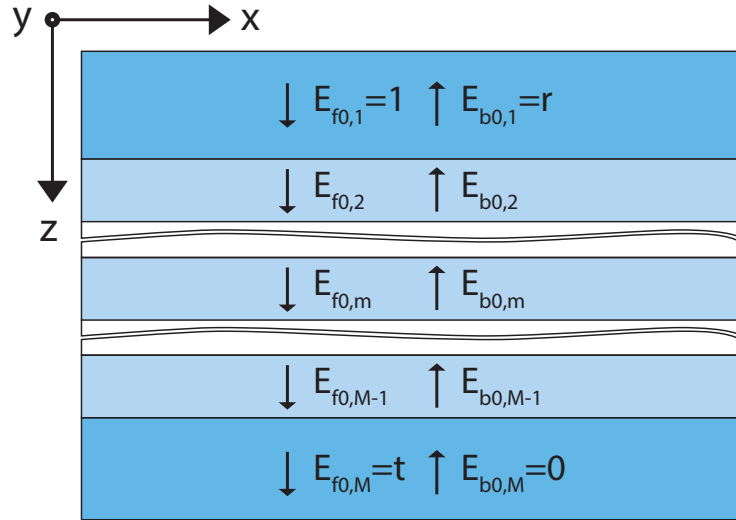
Selgub, et elektrivälja ja magnetvälja amplituudi vektorid kihis m on mõlema polarisatsiooni korral ära määratud kahe skalaarse konstandiga $E_{f0,m}$ ja $E_{b0,m}$. Murdumisnäitajad n_m on mudeli parameetritena ette antud ning valguse langemisenurgad θ_m on leitavad valemi 50 abil. Kasutades valemit 49 on võimalik leida elektrivälja tugevuse vektor igal pool. Seega on probleem taandunud igas kihis $E_{f0,m}$ ja $E_{b0,m}$ leidmisele, mille füüsikaline sisu on vastavalt edasi- ja tagasimineva tasalaine elektrivälja amplituudid risti valguse levikusuunaga.

Karakterne maatriks

Ülekandemaatriksmeetod seisneb karakterse maatriksi defineerimises, mis seob amplituute $E_{f0,m}$ ja $E_{b0,m}$ kihis m ja kihis $m + 1$

$$\begin{pmatrix} E_{f0,m} \\ E_{b0,m} \end{pmatrix} = K_m \begin{pmatrix} E_{f0,m+1} \\ E_{b0,m+1} \end{pmatrix}. \quad (61)$$

See tähendab, et väljade amplituude kihilises struktuuris leitakse tagantpoolt ettepoole. Eeldatakse, et kihis $m + 1$ on nii edasi- kui ka tagasiliiikiva tasalaine amplituudid teada ning karakterse maatriksi abil leitakse välja amplituudid kihis m . Ilma tõestuseta on karakterseid maatriksid kihtide $2 \dots M$ defineeritud (viide [53]) kui



Joonis 40: Elektrivälja amplituudid kihilises struktuuris.

$$K_m = \begin{pmatrix} \exp(-ik_{m,\perp}d_m) & 0 \\ 0 & \exp(ik_{m,\perp}d_m) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & r_{m,m+1} \\ r_{m,m+1} & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{t_{m,m+1}}, \quad (62)$$

kus $m \in 2 \dots M$ ning esimese kihi jaoks

$$K_1 = \begin{pmatrix} 1 & r_{1,2} \\ r_{1,2} & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{t_{1,2}}. \quad (63)$$

Koefitsiendid $r_{m,m+1}$ tähistavad lisast 1 tuntud Fresneli amplituudi peegelduskoeffitsiente vastavalt p- või s-polariseeritud valguse jaoks (valemid 43 ja 44). Sarnaselt on $t_{m,m+1}$ defineeritud valemitega 45 või 46. Karakterises maatriksis tähistab $k_{m,\perp} = \cos \theta_m n_m k_0$ sarnaselt valemiga 47 lainevektori ristkomponenti kihis m ning d_m on kihtide paksused vastavalt joonisele 39. Esimese kihi karakterne maatriks K_1 on mõneti erinev ülejäänud kihtide karaktersetest maatriksitest, kuna tegemist on lõpmata paksu kihiga.

Olgu esimesele kihile pealelangeva valguse amplituud $E_{f0,1} = 1$ (joonis 40), siis vastab esimeses kihis tagasiliikuv tasalaine peegeldunud valgusele ning seega $E_{b0,1}/E_{f0,1} = E_{b0,1} = r$. Sarnaselt on $E_{f0,M} = t$ ja $E_{b0,M} = 0$. Neis valemis tähistavad r ja t vastavalt kogu kihiliselt struktuurilt peegeldunud ning läbiläinud valguse amplituudikoefitsienti. On lihtne näidata, et kasutades valemit 61 saab kirjutada

$$\begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = \tilde{K} \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} \quad (64)$$

$$\tilde{K} = \prod_{m=1}^{M-1} K_m. \quad (65)$$

Sellist võrrandit on lihtne lahendada ja leida tundmatud

$$r = \tilde{K}_{20}/\tilde{K}_{11} \text{ ja } t = 1/\tilde{K}_{11}, \quad (66)$$

kus \tilde{K}_{ij} sümboliseerib maatriksi elementi real i ja veerus j . Tavapärase peegelduskoeffitsient R , mis näitab kui suur osa pealelangevast intensiivsusest peegeldub, on defineeritud kui

$$R = |r|^2. \quad (67)$$

Läbilaskuskoeffitsiendi T avaldis sõltub p-polariseeritud pealelangeva valguse korral amplituudi tegurist t valemiga [19]

$$T = \frac{\operatorname{Re} [n_M \cos \theta_M^*]}{\operatorname{Re} [n_1 \cos \theta_1^*]} |t|^2 \quad (68)$$

ja s-polariseeritud valguse korral

$$T = \frac{\operatorname{Re} [n_M \cos \theta_M]}{\operatorname{Re} [n_1 \cos \theta_1]} |t|^2. \quad (69)$$

Nagu eelmise peatüki lõpus mainitud, on terves kihilises struktuuris elektri ja magnetväljade leidmiseks vaja leida iga kihi jaoks $E_{f0,m}$ ja $E_{b0,m}$. Kuna vastavalt valemile 66 on läbilaskvus amplituuditegur t lihtsasti leitav ja viimases kihis $E_{f0,M} = t$ ning $E_{b0,m} = 0$, siis saab kasutada valemit 61 leidmaks otsitavad amplituudid kõikjal mujal. Seejärel on elektri ja magnetvälja tugevused leitavad kõikjal valemi 49 abil.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Ardi Loot (sünnikuupäev: 25.09.1990)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose “Spontaanse kiirguse võimendamine plasmonefektide abil”, mille juhendajateks on Leonid Dolgov ja Siim Pikker,
 - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 29.05.2014