

**PINTAPLASMONIPOLARITONIEN JA MOLEKYYLIEN
VÄLISET ENERGIANSIIRTOPROSESSIT JA
DYNAMIIKKA**

Mikko Koponen

Lisensiaattitutkielma

Jyväskylän yliopisto
Fysiikan laitos, Nanotiedekeskus
23.10.2012

TIIVISTELMÄ

Tässä työssä tutkittiin pintaplasmonipolaritonien (SPP) ja molekyyliviritysten (ME) välistä dynamiikkaa ja energiansiirtoprosesseja. Pintaplasmonipolaritoni on elektronien mekaanisen värähtelyn ja sähkömagneettisen aallon yhdistelmä, joka liikkuu metallin ja dielektrisen aineen rajapinnan suuntaisesti. Tässä työssä SPP ratkaistiin lähtien Maxwellin yhtälöistä ja SPP:lle esiteltiin kvantisoitu kuvaus. SPP-ME systeemissä esiintyviä energiansiirtoprosesseja tarkasteltiin heikolla ja vahvalla vuorovaikutusalueella. Vahvaa vuorovaikutusalueutta käsiteltiin kytkettyneiden oskillaattoreiden, sekä täysin kvantitetun teorian (Jaynes-Cummings) avulla. Vahvan vuorovaikutusalueen ominaispiirteeksi esitettiin ns. Rabi-jakautuminen dispersiokäyrässä. Vahvassa kytkennässä SPP-ME systeemi muodostaa hybriditiloja, joilla on yhtä aikaa SPP:n ja ME:n ominaisuuksia. Vahvan kytkennän seurauksena Rabi-energia-aukko jakaa dispersiokäyrän eri moodeihin, joka havaittiin myös käytännön mittauksissa. Tarkempaa tutkimusta tällaisen systeemin siroamisprosesseista ja dynamiikasta ei ennen tätä työtä ole tehty. Tässä työssä käydään läpi energian eri sirontareittejä ja tutkitaan kokeellisesti, sekä laskennallisesti sirontaprosessia, joka sisältää yhtäaikaan eri hybridimoodien sekä hybridin ja ME:n välistä sirontaa.

SPP-ME-vuorovaikutuksen kokeellisessa osiossa käytettiin kolmea molekyyliä, jotka ovat: Nile red, TDBC ja Sulphur rhodamine 101. SPP mittauksissa käytettävät näytteet olivat levyjä, jotka koostuivat kolmesta kerroksesta: lasi, hopea (~50 nm) ja molekyylikerros (<50 nm). Kokeelliset mittaukset tehtiin ns. Kretschmann-geometrialla, jossa SPP virittiin TM-polarisoituneella valolla valaisemalla näytteen hopean pintaa lasin läpi. Kokeissa virityksiä tehtiin laajalla (valkoinen valo) ja kapealla (laser) aallonpituusalueella, eli SPP-moodeja viritettiin useita yhtäaikaan tai yksittäin. Näytteiden kautta kulkenut valo kerättiin ja analysoitiin. Erityisesti polarisaatiotarkastelu toi uusia, aikaisemmin piilossa pysyneitä näkökulmia SPP-ME dynamiikasta. Voimakkaimmaksi sironnaksi havaittiin UPB→ME sironta, missä UPB on polaritonimoodi, jolla on suurempi energia kuin ME:llä. Nile red-kokeissa polarisaatiokäyttäytymisen voitiin perustella johtuvan fluoresenssin takaisinkytketymisestä ja/tai koherenssian muutoksesta. TDBC-molekyylillä kysymys koherenssian merkityksestä tuloksiin nousi jälleen esiin, mutta täysin varmaa tietoa ei näihin kokeisiin perustuen voitu saada. Tarkemman vastauksen voivat tulevaisuudessa tuoda aikaerottelevat mittaukset. Laserkokeissa sirontaa ME:ltä hybridimoodille tai suoraan eri hybridimoodien välillä ei havaittu. Molemmat sironnat osoittautuivat riippuvan molekyylin vibraatiotiloista, jotka vaikuttavat systeemin energian siirtymisreittien todennäköisyyksiin.

Laajan taajuusalueen mittausten analyysistä myös selvisi, että fluoresenssi, joka on suorassa yhteydessä ME-miehityksiin, sopii hybridien dynamiikan tutkimiseen. Fluoresenssin laskemiseksi hybriditilan hajoamista käsiteltiin dekoherenssin ja termalisaation lähtökohdista kytkettyneiden oskillaattorin

mallissa. Dekoherenssin ja termalisaation perusteella laskettuja ja kokeellisesti mitattuja tuloksia fluoresenssille verrattiin toisiinsa Nile red-molekyyleillä ja TDBC-molekyyliden aggregaateilla. Puhtaasta dekoherenssista (eli ns. dephasing) saatu laskennallinen tulos ennusti parhaiten kokeellista fluoresenssin käyttäytymistä. Fluoresenssin avulla voitiin siten osoittaa, että systeemi kadottaa kvanttimekaanisen ominaisuutensa ja muuttuu statistiseksi jakaumaksi puhtaan dekoherenssin kautta, eikä termalisaatiolla ole tässä suurta roolia. Tämä tieto on erittäin hyödyllistä vahvan vuorovaikutuksen dynamiikan ymmärtämisessä ja se voi olla hyödyksi pintaplasmonien hyödyntävien sovellusten kehittämisessä.

ABSTRACT

In this work, energy transfer mechanisms between surface plasmon polaritons (SPPs) and molecule excitations (ME) is studied. SPP is a combination of mechanical oscillations of electrons and electromagnetic wave. SPP is calculated here as a result of the Maxwell's equations. Quantum mechanical treatment for SPPs is also introduced. Light matter interaction in weak and strong coupling regimes are discussed, where strong SPP-ME coupling (i.e. SPP-ME hybridisation) is treated with coupled oscillators model and also with fully quantum mechanical model (Jaynes-Cummings model). In strong coupling region dispersion curve splits into anticrossing regions (i.e. different SPP modes) that are separated by Rabi splitting energy. This was observed here experimentally. Dynamics of these hybrid modes and scattering among them have not been properly investigated so far. Here different scattering paths are discussed and scattering between the simultaneously existing SPP-ME hybrid modes and pure MEs are studied with experimental methods and theoretical calculations.

Interaction between SPP and fluorescent dye molecule in strong coupling regime is studied with Nile red, TDBC-aggregates and Sulforhodamine 101 molecules. Samples had three layers: glass, silver (~50 nm) and molecule (<50 nm). In experiments SPP excitation were done with TM-polarised light and using a glass prism in so called Kretschmann-configuration. Excitations were done with both: narrow and wide range of wavelengths and light that scatters from the sample was then measured and analysed. Scattered light polarisation revealed interesting information about SPP-ME dynamics and energy transfer mechanisms. In our SPP experiments the strongest scattering path was UPB→ME where UPB (upper polariton branch) has more energy than ME. In Nile red experiments polarisation behaviour between the samples was determined by fluorescence back scattering into SPPs and/or coherence time change. TDBC sample analyse also brought up a question about coherence time relating to the results, but experiments that were made did not give any sure answer to this. In the future, time resolved measurements could give more accurate answers to these questions. In laser experiments direct scattering between the SPP modes or from the ME to the SPP were not observed. These scattering processes were argued to depend strongly on the molecule vibration modes. These vibration modes also effect to different energy scattering rates and probabilities. In analyses it also turned out that since fluorescence was directly related to the ME occupation it makes it a suitable tool for studying the hybrid dynamics. Dephasing and thermalization that were linked to the coupled oscillator model were then briefly introduced. Dephasing and thermalization approaches was used to calculate fluorescence for Nile red and TDBC-SPP hybrids. These different approaches and experimental results were then compared, where it was shown that the process will happen via pure dephasing without relaxation or thermalization. This result provides essential

information on dynamics of the strongly coupled modes and opens new possibilities to utilise them in plasmonic devices and applications.

Lista käytetyistä lyhenteistä

AFM	Atomivoimamikroskooppi (AFM, atomic force microscope)
IR	Infrapuna (IR, infrared)
LPB	Polaritonimoodi, jolla on pienempi energia kuin ME:llä (LPB, lower polariton branch)
ME	Molekyylin viritys (ME, molecule excitation)
MPB	Polaritonimoodi jolla on keskisuuri energia (MPB, middle polariton branch)
Nile red	9-diethylamino-5H-benzo[a]phenoxazin-5-one
RIE	Reaktiivinen ionietsaus (RIE, reactive ion etching)
SM	Sähkömagneettinen
SNOM	Optinen lähikenttämikroskooppi (SNOM, scanning near-field optical microscope)
SP	Pintaplasmoni (SP, surfaceplasmon)
SPP	Pintaplasmonipolaritoni (SPP, surfaceplasmon polariton)
SR101	Sulphur Rhodamine 101
TDBC	5,6-Dichloro-2-[[5,6-dichloro-1-ethyl-3-(4-sulfobutyl)-benzimidazol-2-ylidene]-propenyl]-1-ethyl-3-(4-sulfobutyl)-benzimidazolium hydroxide
UPB	Polaritonimoodi, jolla on suurempi energia kuin ME:llä (UPB, upper polariton branch)

1	JOHDANTO	8
1.1	Pintaplasmonipolaritonit.....	8
1.2	Sähkömagneettiset aallot metallin ja dielektrisen aineen rajapinnassa.	9
1.3	Valon ja aineen välinen vuorovaikutus.....	14
1.3.1	Valon ja aineen heikko vuorovaikutus.....	14
1.3.2	Valon ja aineen vahva vuorovaikutus	16
1.3.3	SPP dispersiokäyrien Rabi-jakautuminen.....	20
1.3.3	SPP:n kvanttikuvaus	21
2	SPP-MOLEKYyli-VUOROVAIKUTUS.....	24
2.1	SPP:n viritys fotoneilla.....	24
2.2	Molekyylin fluoresenssi metallipinnan läheisyydessä	25
2.3	Mahdollisia sirontaprosesseja vahvan vuorovaikutuksen alueella	27
3	KOKEELLISET MENETELMÄT	29
3.1	Näytteen valmistus.....	29
3.1.1	Molekyyliliuoksen valmistaminen.....	29
3.1.2	Näytelasin puhdistus	31
3.1.3	Hopeapinnan höyrystäminen.....	31
3.1.4	Molekyylikerroksen spinnaus	32
3.2	SPP-mittauslaitteisto	33
4	MITTAUKSET	35
4.1	Usean SPP-moodin viritys.....	35
4.1.1	Dispersiokäyrien mittaus ja tulosten käsittely	35
4.1.2	SPP-moodit ja Nile red spontaani fluoresenssi	40
4.1.3	SPP-moodit ja TDBC spontaani fluoresenssi.....	44
4.2	Spontaanin fluoresenssin laskeminen	47
4.2.1	Laskennallinen fluoresenssi Nile red-molekyylille	51
4.2.2	Laskennallinen fluoresenssi TDBC-molekyylille.....	53
4.3	Yksittäiset SPP-moodit.....	55
5	JOHTOPÄÄTÖKSET.....	61
	LÄHTEET	63

1 JOHDANTO

1.1 Pintaplasmonipolaritonit

Pintaplasmonipolaritoneiksi (Surfaceplasmon polariton, SPP) kutsutaan fotonien ja elektronien muodostamia kvanttuneita viritystiloja metallin ja dielektrisen aineen rajapinnassa. SPP:t ovat bosoneita [1], jotka syntyvät TM-polarisoituneen sähkömagneettisen säteilyn vuorovaikutuksessa johteen vapaiden elektronien kanssa [2]. SPP on sähkömagneettinen aalto, joka etenee rajapinnan suuntaisesti ja vaimenee etäisyyden, pinta- ja materiaaliominaisuuksien funktiona. Metallissa vaimeneminen tapahtuu pääasiassa metallin elektronisironnan ja materiaalin vyörakenteen tilojen välisten siirrostien (interband transitions) johdosta. Dielektrisessä aineessa kulkevan sähkömagneettisen kentän vaimeneminen liittyy dipoli-dipoli vuorovaikutukseen. Vuorovaikutus on verrannollinen aineen johtavuuteen, joka puolestaan on riippuvainen dielektrisen funktion imaginäärisestä osasta [3]. Aineen dielektrisen funktion imaginäärinen osa johtaa yleisesti sähkömagneettisen aallon vaimenemiseen aineessa. Yksi tärkeä SPP:n ominaisuus on sen rajapinnan suuntainen etenemispituus, jota voidaan approksimoida yhtälöllä

$$\delta_{SPP} = \frac{c}{\omega} \left(\frac{\epsilon'_m + \epsilon_d}{\epsilon'_m \epsilon_d} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(\epsilon'_m)^2}{\epsilon''_m}, \quad (1)$$

jossa dielektrisyysvakio metallille ϵ_m koostuu reaaliosasta ja imaginäärisestä osasta $\epsilon_m(\omega) = \epsilon'_m(\omega) + i\epsilon''_m(\omega)$ ja ϵ_d on dielektrisen aineen dielektrisyysvakion reaaliosa [4]. Hopeassa tyypillinen SPP:n etenemispituus rajapinnan suuntaan on luokkaa 10-100 μm näkyvän valon aallonpituusalueella. Vaimenemisetäisyys rajapinnasta poispäin on dielektrisessä aineessa luokkaa 100 nm ja hopeassa 10 nm [4].

SPP:hen sitoutunut sähkökenttä on metallipinnan lähellä hyvin suuri verrattuna tavalliseen fotoniiin ja myös hyvin herkkä pinnan ominaisuuksille. Näitä ominaisuuksia voidaan hyödyntää mm. molekyylien ominaisuuksien muuttamisessa (esim. fluoresenssiominaisuudet ja energian siirto molekyylien

välillä), Raman-sironnassa, spektroskopiassa [5], nanofotoniikassa, sekä bioanalyttisissä sovelluksissa kuten biosensoreissa [1,2,6-9]. SPP:n aallonpituus on virittävän valon aallonpituutta pienempi ja siksi ilmiötä voidaan hyödyntää alkuperäisen valon sisältämän signaalin kuljettamiseen valon aallonpituutta pienemmissä rakenteissa. SPP ilmiöiden hyödyntäminen voi johtaa tulevaisuudessa nykyistä parempaan optiikan ja elektroniikan yhteensulautumiseen [6,10,11] ja esim. pienempiin muistintallennuspiireihin. Tietoa SPP prosesseihin vaikuttavista tekijöistä (jossa valo muutetaan SPP:ksi ja takaisin valoksi) voidaan ehkä tulevaisuudessa hyödyntää optisissa komponenteissa kuten taajuusmuuntimet, laserit ja optiset transistorit [5-8,12].

SPP:n hyödyntämisen haasteina ovat pinnan epätasaisuudesta johtuva sironna, metallin ohmiset häviöt, sekä emissiohäviöt, kun SPP kytkeytyy ei toivotulla tavalla. Aiemmin liian pienenä pidetty SPP:n vaikutusetaisyys on rajoittanut ilmiön hyödyntämistä informaatioteknologian saralla. Nykyisten, jo paljon kehittyneempien mikro- ja nanorakenteiden valmistusmenetelmien ansiosta tämä rajoite ei enää ole voimassa, koska nykyisin voidaan luotettavasti tehdä 10 nm rakenteita, joissa hyödynnetään pintaplasmonia. [7,12]

Aikaisemmissa tutkimuksissa pintaplasmonien on havaittu voivan kytkeytyä orgaanisiin molekyyliin [7], molekyylien agregaatteihin [13] ja kvanttipisteisiin [14]. Tämä aineen ja valon välinen vuorovaikutus voi olla heikko tai vahva, josta erityisesti jälkimmäinen on tämän lisensiaattityön kiinnostuksen kohteena. Vahvassa vuorovaikutuksessa pintaplasmonipolaritonit kytkeytyvät molekyyliin viritystiloihin (ME, molecule excitation) muodostaen ns. hybriditiloja, joilla on yhtä aikaa pintaplasmonin ja molekyyliin viritystilan ominaisuuksia. Vahvan vuorovaikutuksen seurauksena tapahtuu Rabi-jakautuminen dispersiokäyrässä ts. dispersiokäyrä jakautuu moodeihin, joita erottaa Rabi-energia-aukko. Vastaava jakautuminen on ennustettu teoreettisesti ja mitattu kokeellisesti useilla eri konfiguraatioilla, jossa sähkömagneettinen aalto vuorovaikuttaa aineen kanssa. Aiemmissa tutkimuksissa SPP-moodien välisestä energiansiirrosta on saatu viitteellisiä tuloksia. Nämä tulokset antoivat ymmärtää, että ilmiö vastaa mikrokaviteeteille ennustettua energiansiirtoa [15]. Tämän lisensiaattityön tarkoituksena on selvittää onko energian siirtyminen moodien välillä dominoiva-ilmiö vai onko tulosten taustalla jokin muu ilmiö, jota aikaisemmissa tutkimuksissa ei osattu odottaa.

1.2 Sähkömagneettiset aallot metallin ja dielektrisen aineen rajapinnassa

Pintaplasmonipolaritonit esiintyvät Maxwellin yhtälöiden ratkaisuna dielektrisen aineen ja metallin rajapinnassa. Ratkaistaan SPP:n dispersiorelaatio lähtien Maxwellin yhtälöistä:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{ulk} \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (4)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{ulk} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (5)$$

missä \mathbf{D} on siirrosvirta, ρ ulkoinen varaus, \mathbf{B} magneettivuon tiheys, \mathbf{E} sähkökenttä, \mathbf{H} magneettikenttä ja \mathbf{J} ulkoinen virrantiheys. Olettamalla aine lineaariseksi, isotrooppiseksi ja ei-magneettiseksi, voidaan käyttää relaatioita

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad (6)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}, \quad (7)$$

missä ϵ_0 on tyhjiön dielektrisyysvakio, ϵ aineen suhteellinen dielektrisyys ja vastaavasti μ permeabiliteetti. Ottamalla roottori yhtälöstä 4, sekä käyttämällä yhtälöitä 5-7 saadaan

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}. \quad (8)$$

Käyttämällä $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$ ja $\nabla \cdot (\epsilon \mathbf{E}) = \mathbf{E} \cdot \nabla \epsilon + \epsilon \nabla \cdot \mathbf{E}$, sekä asettamalla yhtälö 2 nolnaan (ei ulkoista varausta) saadaan 8 muotoon

$$\nabla \left(-\frac{1}{\epsilon} \mathbf{E} \cdot \nabla \epsilon \right) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\mu_0 \epsilon_0 \epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}. \quad (9)$$

Kun oletetaan, ettei materiaalin dielektrisyys $\epsilon = \epsilon(\mathbf{r})$ riipu paikasta, yhtälö 9 yksinkertaistuu muotoon

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (10)$$

missä valon nopeus $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$. Tämä yhtälö on ratkaistava eri materiaaleille

erikseen ja niiden ratkaisut on toteutettava niille asetetut reunaehdot. Yhtälön 10 yleiseksi ratkaisuksi oletetaan

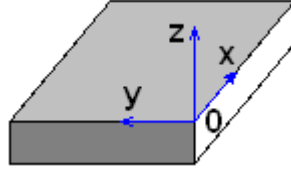
$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t}, \quad (11)$$

missä ω on kulmataajuus. Sijoittamalla 11 yhtälöön 10 saadaan Helmholtzin yhtälö

$$\nabla^2 \mathbf{E} - k_0^2 \epsilon \mathbf{E} = 0, \quad (12)$$

jossa $k_0 = \frac{\omega}{c}$ on tyhjiössä etenevän aallon aaltovektori. Yhtälöiden ratkaisut eri koordinaattiakselien suhteen riippuu käytettävästä geometriasta. Valitaan ratkaistavaksi geometriaksi kuvan 1 tasomainen kappale ja rajapinnassa $z=0$

etenevän aallon etenemissuunnaksi x . Oletetaan aaltomuodon olevan riippumaton y -suunnasta. Oletetaan myös, että dielektrisyys riippuu vain z -suunnasta $\varepsilon = \varepsilon(z)$.



KUVA 1. Yhtälöiden ratkaisussa käytetty koordinaatisto. Rajapinnassa $z=0$ etenevän aallon etenemissuunnaksi valitaan x .

Rajapinnalla liikkuvaa aaltoa kuvaa nyt yhtälö

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{E}(z)e^{ik_x x}, \quad (13)$$

missä k_x vastaa liikkeen suuntaista aaltovektorin komponenttia. Sijoittamalla tämä yhtälöön 12 saadaan

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - k_x^2) \mathbf{E} = 0 \quad (14)$$

Vastaavan kaltainen yhtälö pätee myös magneettikentälle \mathbf{H} . Kenttien \mathbf{E} ja \mathbf{H} eri komponentit saadaan yhtälöistä 4, 5, kun aikariippuvuudelle $\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega$ ja

$$\frac{\partial}{\partial x} = ik_x, \quad \frac{\partial}{\partial y} = 0:$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega \mu_0 H_x \quad (15)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - ik_x E_z = i\omega \mu_0 H_y \quad (16)$$

$$ik_x E_y = i\omega \mu_0 H_z \quad (17)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega \varepsilon_0 \varepsilon E_x \quad (18)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - ik_x H_z = -i\omega \varepsilon_0 \varepsilon E_y \quad (19)$$

$$ik_x H_y = -i\omega \varepsilon_0 \varepsilon E_z \quad (20)$$

Yhtälöt jakaantuvat kahteen ryhmään: TM-polarisaatioon jossa E_x , E_z ja H_y saavat nollasta poikkeavat arvot, sekä TE-polarisaatioon jossa H_x , H_z ja E_y saavat nollasta poikkeavat arvot. TM polarisaatiolle

$$E_x = \frac{1}{i\omega \varepsilon_0 \varepsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (21)$$

$$E_z = \frac{-k_x}{\omega \epsilon_0 \epsilon} H_y \quad (22)$$

ja aaltoyhtälö

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon - k_x^2) H_y = 0 \quad (23)$$

TE polarisaatiolle

$$H_x = \frac{i}{\omega \mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z} \quad (24)$$

$$H_z = \frac{k_x}{\omega \mu_0} E_y \quad (25)$$

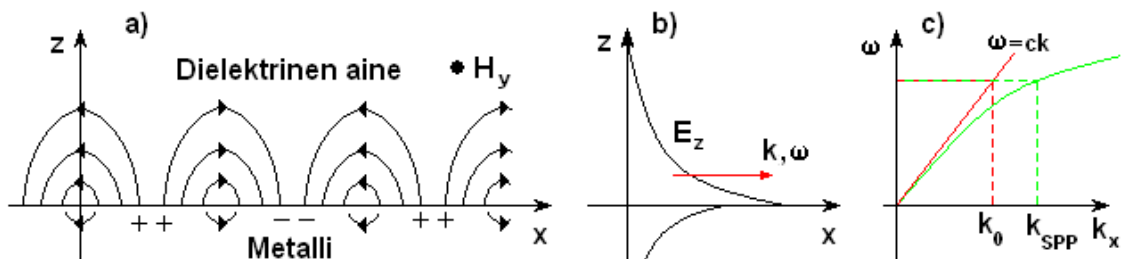
ja aaltoyhtälö

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon - k_x^2) E_y = 0. \quad (26)$$

Kuvan 2 kaltaisessa systeemissä SPP voi edetä eri aineiden välisessä rajapinnassa, kun metallin (indeksi M) dielektrisyysvakion reaaliosta on negatiivinen $\text{Re}[\epsilon_M] < 0$ (pätee mm. hopealla plasmataajuuksia ω_p pienemmillä taajuuksilla) ja dielektrisen aineen (indeksi D) dielektrisyysvakio ϵ_D on reaalin ja positiivinen. SPP:t ovat pintaplasmonin ja valon välisen vahvan vuorovaikutuksen tulos ts. se on eristyneen sähkökentän ja johdinaineen elektroneista koostuneen plasman värähtelyä. Tämä värähtelyn periaate on havainnollistettu kuvassa 3 a). Rajapinnassa ($z=0$) SPP:n sähkökenttä saavuttaa maksimiarvonsa. Lisäksi se vaimenee eksponentiaalisesti etäisyyden x ja z funktiona.



KUVA 2. Metallin ja dielektrisen aineen rajapinta, jossa SPP etenee.



KUVA 3 a) SPP:hen sitoutunut sähkökentän värähtely dielektrisen aineen ja metallin välisessä rajapinnassa, b) sähkökentän E_z ja E_x komponentit vaimenevat eksponentiaalisesti, c) SPP:n dispersiorelaatio (vihreällä) verrattuna vapaan valon (punainen) vastaavaan. Jotta SPP:n viritys fotoneilla olisi mahdollista, on liikemäärän epäsuhta $k_0 \neq k_{SPP}$ ratkaistava jollakin tavalla.

TM polarisaatiolle saadaan

$$z > 0 \begin{cases} \mathbf{H}_D = (0, H_{yD}, 0) \exp[i(k_{xD}x + k_{zD}z - \omega t)] \\ \mathbf{E}_D = (E_{xD}, 0, E_{zD}) \exp[i(k_{xD}x + k_{zD}z - \omega t)] \end{cases} \quad (27)$$

$$z < 0 \begin{cases} \mathbf{H}_M = (0, H_{yM}, 0) \exp[i(k_{xM}x - k_{zM}z - \omega t)] \\ \mathbf{E}_M = (E_{xM}, 0, E_{zM}) \exp[i(k_{xM}x - k_{zM}z - \omega t)] \end{cases} \quad (28)$$

ratkaisun on täytettävä Maxwellin yhtälöt 2-5 väliaineille D, M (kun $\mathbf{J}_{ulk} = \rho_{ulk} = 0$), sekä $z = 0$ rajalla jatkuvuusehdot:

$$E_{xM} = E_{xD}, \quad (29)$$

$$H_{yM} = H_{yD}, \quad (30)$$

$$\varepsilon_M E_{zM} = \varepsilon_D E_{zD}. \quad (31)$$

Jatkuvuusehdosta seuraa

$$k_{xM} = k_{xD} = k_x. \quad (32)$$

Yhtälön (5) perusteella saadaan

$$k_{xD} H_{yD} = -\omega \varepsilon_D E_{xD} \quad (33)$$

$$k_{xM} H_{yM} = \omega \varepsilon_M E_{xM}.$$

Jatkuvuusehtojen ja yhtälöparin 33 mukaan voidaan osoittaa

$$\frac{k_{zD}}{k_{zM}} = -\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M}. \quad (34)$$

Ratkaisemalla aaltoyhtälö 23 kummallekin materiaalille saadaan

$$k_x^2 + k_{zD,M}^2 = \varepsilon_{D,M} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2. \quad (35)$$

Yhdistämällä 34 ja 35 lopullinen SPP:n dispersiorelaatio voidaan lausua

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_M \varepsilon_D}{\varepsilon_M + \varepsilon_D}}. \quad (36)$$

jossa ε_D :lle voi olla puhtaasti reaalinen tai sitten sillä voi olla myös kompleksinen komponentti (ts. häviötön, sekä häviöllinen eriste). Dispersiorelaatio on esitetty kuvassa 3 c). TE polarisaatiolle voidaan vastaavasti esittää:

$$z > 0 \begin{cases} \mathbf{H}_D = (H_{xD}, 0, H_{zD}) \exp[i(k_{xD}x + k_{zD}z - \omega t)] \\ \mathbf{E}_D = (0, E_{yD}, 0) \exp[i(k_{xD}x + k_{zD}z - \omega t)] \end{cases} \quad (37)$$

$$z < 0 \begin{cases} \mathbf{H}_M = (H_{xM}, 0, H_{zM}) \exp[i(k_{xM}x - k_{zM}z - \omega t)] \\ \mathbf{E}_M = (0, E_{yM}, 0) \exp[i(k_{xM}x - k_{zM}z - \omega t)] \end{cases} \quad (38)$$

Jatkuvuusehdoista $\mathbf{H}_D = \mathbf{H}_M$ ja $\mathbf{E}_D = \mathbf{E}_M$ rajalla $z = 0$ saadaan

$$(0, E_{yD}, 0)(k_{xD} + k_{xM}) = 0 \quad (39)$$

$$(H_{xD}, 0, H_{zD})(k_{xD} + k_{xM}) = 0, \quad (40)$$

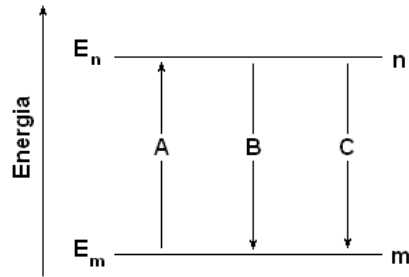
mutta koska $k_D \neq -k_M$, yhtälöt 39, 40 pätevät vain kun $(0, E_{yD}, 0) = (H_{xD}, 0, H_{zD}) = 0$. Tämän vuoksi TE polarisoitunut sähkömagneettinen säteily ei voi virittää SPP:tä, jos rakenteen geometria on kuvan 2 kaltainen. [2]

1.3 Valon ja aineen välinen vuorovaikutus

Klassisesti valo on sähkömagneettista (SM) säteilyä, joka koostuu värähtelevästä sähkö- ja magneettikentästä. Kvanttimekaanisessa tarkastelussa kenttä voidaan ns. kvantisoida, jolloin puhutaan yleisesti fotoneista, josta valon SM kenttä voidaan katsoa muodostuvan. Sähkömagneettisen kentän absorboitumisesta puhuttaessa tarkoitetaan SM kentän energian siirtymisestä aineen atomeille/molekyyleille. Sähkömagneettinen kenttä voi kytkeytyä heikosti tai vahvasti atomin tai molekyylin kanssa, joista yleensä vain sähkökenttä \mathbf{E} on merkittävänä tekijänä molekyylien virityksessä [16]. Virittynyt molekyyli palaa takaisin perustilalle, kun se on luovuttanut energiansa ympäristöön. Se millä tavalla tai missä aikaskaalassa energia ympäristöön luovutetaan, riippuu mm. molekyylin rakenteesta ja ympäristöstä.

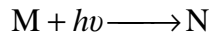
1.3.1 Valon ja aineen heikko vuorovaikutus

Yksinkertaisimmillaan valon ja aineen heikkoa vuorovaikutusta voidaan tarkastella absorptioon ja emissioon kautta, jossa SM kenttä (valo) vaikuttaa häviöttömään kaksitilasyhteeseen (atomi/molekyyli). Oletetaan, että molekyyli, jolla on kaksi ajasta riippumatonta tilaa m ja n (esim. elektroninen viritys-, vibraatio- tai rotaatiotila) vuorovaikuttaa SM kentän kanssa, jolla on taajuus ν . Tällaisessa systeemissä voi tapahtua prosessit: absorptio, stimuloitu emissio, sekä spontaani emissio, joiden energioiden tasoja havainnollistetaan kuvassa 4.

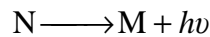


KUVA 4. Mahdolliset prosessit, kun häviötön kaksitilasysteemi vuorovaikuttaa SM-kentän kanssa. A absorptio, B spontaani emissio, C stimuloitu emissio.

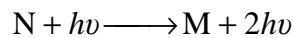
Alussa molekyyli on tilassa m (energia E_m). Absorptioprosessissa molekyyli absorboi fotonin ($E_f = h\nu$, missä h on plankin vakio), joka virittää molekyylin tilaan n ($E_n > E_m$).



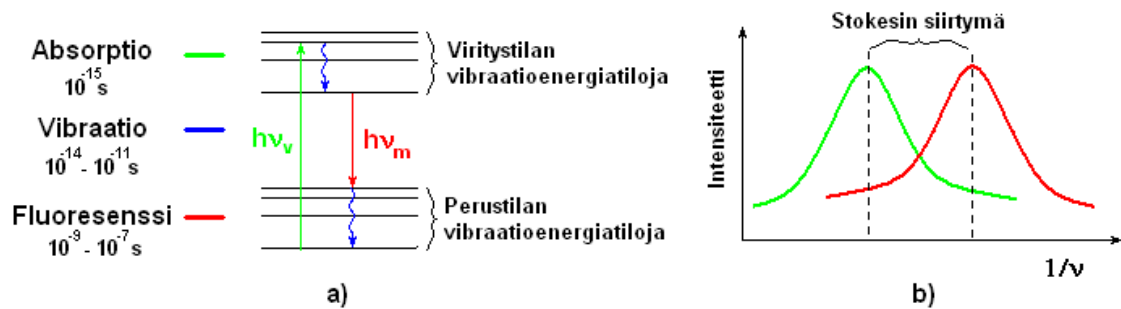
Viritystilassa n oleva molekyyli voi siirtyä takaisin tilaan m spontaanin emission, eli fluoresenssin kautta, jolloin se emittoi fotonin $h\nu$.



Kolmas mahdollinen prosessi on stimuloitu emissio, jossa molekyyli siirtyy viritystilasta n tilaan m toisen fotonin stimuloimana.



Tarkempaan kuvaukseen on otettava huomioon aikariippuvuus, sekä häviöt. Viritetty molekyyli voi purkaa energiansa säteilemällä valoa tai vaimenevien värähtelyjen (ei säteilevät tilat) kautta. Se, mitä kautta perustila saavutetaan, riippuu molekyylin rakenteesta ja ympäristöstä. Useasti fluoresenssissa molekyylin emittoiman fotonin energia $h\nu_m$ eroaa virittävän fotonin energiasta $h\nu_v$ siten, että $\nu_v > \nu_m$ (huom. kuva 5). Tässä tapauksessa energiaa kuluu molekyylin sisäiseen värähtelyyn/vibraatioihin. Kirjallisuudessa tätä molekyylin absorptio- ja fluoresenssihuipun energiaeroa, kutsutaan yleisesti Stokes-siirtymäksi. Käytännössä molekyyli pystyy absorboimaan ja emittoimaan tehokkaasti valoa tietyllä aallonpituus-/taajuusalueella. Tämän vuoksi virittävän kentän aallonpituuden täytyy mennä päällekkäin molekyylin absorptiospektrin kanssa, jotta viritys olisi mahdollinen. Reaalimaailman molekyylit eivät ole aikariippumattomia, vaan absorptio-, emissioprosesseihin kuluu tietty aika. Kuvassa 5 havainnollistetaan näitä aikaskaaloja ja siirtymiä. [17]



KUVA 5. Kuvassa a) Absorptio-, vibraatio-, ja fluoresenssi-ilmiöiden periaatteelliset aikaskaalat ja energiatasot, b) molekyylin absorptio (vihreä) ja fluoresenssin (punainen) periaatteelliset spektrit, sekä Stokes-siirtymä [18].

Kuvassa 5 nähdään kuinka molekyyli virittyy viritystilan vibraatioenergiatiloihin, jotka muodostavat absorptiospektrin ts. molekyyliviritysten varaston. Yleensä vain varaston alimmat energiatilat kytkeytyvät fotoneihin ja muodostavat fluoresenssin. Energiaerojen lisäksi, kuvassa 5 esiintyvien prosessien aikaskaalat eroavat merkittävästi toisistaan. Tämän vuoksi aikaerottelevalla mittauksilla on mahdollista erotella prosessit toisistaan, sekä seurata energian siirtymistä tilojen välillä.

1.3.2 Valon ja aineen vahva vuorovaikutus

Vahvassa vuorovaikutuksessa fotonin-atomi/molekyyli-systeemistä syntyy superpositiotila niin, että systeemin energia oskilloi koherentisti aineen ja fotonin välillä ts. virittyneen atomin tai molekyylin emittoima foton absorboituu nopeasti takaisin, eikä viritys pääse näin ollen purkautumaan "normaalisti". Ilmiötä kutsutaan Rabi-oskillaatioksi. Systeemin energiatilat muuttuvat heikkoon kytkentään verrattuna niin, että dispersiokäyrässä voidaan havaita Rabi-jakautuminen. Tässä dispersiokäyrään syntyvä Rabi-aukko jakaa käyrän eri moodeihin, jonka syntymistä ei voida selittää systeemin vapaiden rakenneosien summana. Fotonien ja atomien/molekyylien vahvan vuorovaikutuksen ymmärtämiseen on useasti kirjallisuudessa käytetty Jaynes-Cummings mallia. Tätä voidaan käyttää myös SPP:n ja molekyylin vahvassa kytkennässä, jossa syntyy pintaplasmonipolaritonin ja molekyylivirityksen (ME) hybriditiloja. SPP-ME systeeminä fotoneita kuvaava Hamiltoni korvataan SPP:n Hamiltonilla. Tämä voidaan tehdä, koska molemmat Hamiltonit noudattavat harmoniselle oskillaattorille tyypillistä muotoa ja molekyylin viritys tapahtuu molemmissa tapauksissa E-kentän kautta. On kuitenkin hyvä huomioida, että tässä työssä käytetyssä koejärjestelyssä (huom. kappale 3.2) SPP:llä E-kenttä on sidottu metallin ja dielektrisen aineen rajapinnan läheisyyteen.

Jaynes-Cummings mallissa valon ja aineen välinen vuorovaikutus kuvataan kahden toisiinsa kytkeytyneen oskillaattorin avulla, jossa sähkömagneettinen säteily ja atomi/molekyyli vaihtavat viritystiloina toistensa kanssa. Ilmiötä voidaan käsitellä täysin klassisena, ns. puoliklassisena tai täysin

kvanttimekaanisena. Saatavat tulokset riippuvat joiltakin osin valitusta käsittelytavasta [19]. Täysin kvanttimekaanisessa tarkastelussa Rabi-oskillaatio jatkuu virittävän kentän poistamisen jälkeenkin, jota esim. puoliklassisessa tarkastelussa ei tapahdu. Täysin kvanttimekaanisessa tarkastelussa Hamiltonin operaattori koostuu kolmesta tekijästä: vapaan atomin Hamiltoni \hat{H}_a , vapaan fotonin \hat{H}_f ja vuorovaikutusermi \hat{H}_i .

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_f + \hat{H}_i. \quad (41)$$

Tarkastellaan seuraavaksi yleisintä käytettyä Hamiltonin operaattoria (Jaynes-Cummings Hamiltoni) täysin kvantitetussa tapauksessa, missä vapausasteina toimivat atomien, sekä fotonien tilat. Laskennan yksinkertaistamiseksi, oletetaan atomille vain kaksi tilaa, perustila $|g\rangle$ ja viritystila $|e\rangle$, jolloin voidaan kirjoittaa

$$\hat{H}_a = \hbar\omega_g |g\rangle\langle g| + \hbar\omega_e |e\rangle\langle e|, \quad (42)$$

missä $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, ω_g on perustilan- ja ω_e viritystilan kulmataajuus.

Vuorovaikutusta kuvataan dipoliapproksimaatiolla, jossa \mathbf{E} -kenttä vaikuttaa pistemäiseen atomiin ts. \mathbf{E} -kentän aallonpituus oletetaan paljon suuremmaksi kuin atomin dimensiot. Dipoliapproksimaatiossa vuorovaikutusta kuvaava Hamiltoni on

$$\hat{H}_i = -q\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{E}}, \quad (43)$$

missä q on pistemäinen varaus, $\hat{\mathbf{r}}$ paikkaoperaattori ja $\hat{\mathbf{E}}$ sähkökenttä, jolle voidaan lausua lausua luomis- \hat{a}_k^\dagger ja hävitysoperaattorin \hat{a}_k avulla

$$\hat{\mathbf{E}} = \sum_{\mathbf{k},s} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},s} E_{\mathbf{k}} (\hat{a}_{\mathbf{k}s} + \hat{a}_{\mathbf{k}s}^\dagger), \quad (44)$$

missä $\boldsymbol{\varepsilon}$ on polarisaatiovektori, s polarisaatiota kuvaava indeksi ja $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\varepsilon_0}}$.

Yhtälössä 43 $-q\hat{\mathbf{r}}$ toimii ns. dipolioperaattorina

$$\hat{\mathbf{d}} = -q\hat{\mathbf{r}}. \quad (45)$$

Dipolioperaattori voidaan esittää atomin ominaistilojen avulla

$$\hat{\mathbf{d}} = -q \sum_{\substack{i=e,g \\ j=e,g}} |i\rangle\langle i| \hat{\mathbf{r}} |j\rangle\langle j|, \quad (46)$$

joka kuvaa siirtymää atomin perustilalta viritystilalle ja päinvastoin. Merkitsemällä dipolimomentit

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{eg} &= \langle e| -q\hat{\mathbf{r}} |g\rangle \\ \mathbf{D}_{ge} &= \langle g| -q\hat{\mathbf{r}} |e\rangle \end{aligned} \quad (47)$$

saadaan

$$\hat{\mathbf{d}} = -q\hat{\mathbf{r}} = \sum_{\substack{i=g,e \\ j=g,e}} \mathbf{D}_{ij} |i\rangle\langle j|. \quad (48)$$

Määritetään vuorovaikutusvakioksi

$$G_{\mathbf{k}s}^{ij} = \frac{\mathbf{D}_{ij} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},s} \mathbf{E}_{\mathbf{k}}}{\hbar}, \quad (49)$$

jolloin vuorovaikutusta kuvaavaksi Hamiltoniksi saadaan

$$\hat{H}_i = \hbar \sum_{\substack{\mathbf{k},s \\ i=g,e \\ j=g,e}} G_{\mathbf{k}s}^{ij} (\hat{a}_{\mathbf{k}s} + \hat{a}_{\mathbf{k}s}^\dagger) |i\rangle\langle j|. \quad (50)$$

Fotoneille Hamiltoni kirjoitetaan $\hat{H}_f = \hbar \sum_{\mathbf{k},s} \omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right)$, josta systeemin dynamiikkaan vaikuttamaton nollapiste-energia voidaan jättää huomiotta, jolloin saadaan

$$\hat{H}_f = \hbar \sum_{\mathbf{k},s} \omega_{\mathbf{k}} (\hat{a}_{\mathbf{k}s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}s}). \quad (51)$$

Systeemin Hamiltoniksi voidaan nyt kirjoittaa

$$\hat{H} = \hbar \sum_{i=g,e} \omega_i |i\rangle\langle i| + \hbar \sum_{\mathbf{k},s} \omega_{\mathbf{k}} (\hat{a}_{\mathbf{k}s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}s}) + \hbar \sum_{\substack{\mathbf{k},s \\ i=g,e \\ j=g,e}} G_{\mathbf{k}s}^{ij} (\hat{a}_{\mathbf{k}s} + \hat{a}_{\mathbf{k}s}^\dagger) |i\rangle\langle j|. \quad (52)$$

Tarkastellaan tätä Hamiltonia, kun virittävällä kentällä on vain yksi kulmataajuus ν ja polarisaatio. Oletetaan myös, että $G_{\mathbf{k}}^{eg} = G_{\mathbf{k}}^{ge} = G$ jolloin 52 yksinkertaistuu muotoon

$$\hat{H} = \hbar\omega_g |g\rangle\langle g| + \hbar\omega_e |e\rangle\langle e| + \hbar\nu(\hat{a}^\dagger \hat{a}) + \hbar G(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)(|e\rangle\langle g| + |g\rangle\langle e|). \quad (53)$$

Määritetään $\omega = \omega_g - \omega_e$ ja muistetaan, että $|g\rangle\langle g| + |e\rangle\langle e| = 1$. Tällöin saadaan $\hbar\omega_g |g\rangle\langle g| + \hbar\omega_e |e\rangle\langle e| = \frac{1}{2} \hbar\omega(|g\rangle\langle g| - |e\rangle\langle e|) + \frac{1}{2} \hbar(\omega_g - \omega_e)$, josta viimeinen vakiotermi voidaan unohtaa ja Hamiltoni saadaan muotoon

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (|e\rangle\langle e| - |g\rangle\langle g|) + \hbar\nu(\hat{a}^\dagger \hat{a}) + \hbar G(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)(|e\rangle\langle g| + |g\rangle\langle e|). \quad (54)$$

Termissä $\hat{a}|e\rangle\langle g|$ atomi absorboi fotonin ja siirtyy perustilalta viritystilalle. Termissä $\hat{a}^\dagger|g\rangle\langle e|$ viritystila purkautuu atomin emittoidessa fotonin. Termeissä $\hat{a}|g\rangle\langle e|$ ja $\hat{a}^\dagger|e\rangle\langle g|$ energiansäilymisperiaatetta rikotaan, joten ne voidaan epäfysikaalisina unohtaa laskuista. Hamiltoni tulee silloin muotoon

$$\hat{H} = \overbrace{\frac{\hbar\omega}{2} (|e\rangle\langle e| - |g\rangle\langle g|) + \hbar\nu(\hat{a}^\dagger \hat{a})}^{H_0} + \overbrace{\hbar G(\hat{a}^\dagger|g\rangle\langle e| + \hat{a}|e\rangle\langle g|)}^{H_1}. \quad (55)$$

Tarkastellaan nyt yhtälön 55 systeemiä vuorovaikutuskuvassa, jossa systeemin tiloilla on aikariippuvuus. Vuorovaikutusta kuvataan termillä

$$\begin{aligned}\gamma &= \exp[i\hat{H}_0 t/\hbar] \hat{H}_1 \exp[-i\hat{H}_0 t/\hbar] \\ &= \hbar G (\hat{a}^\dagger |e\rangle \langle g| e^{i\Delta t} + \hat{a} |g\rangle \langle e| e^{-i\Delta t}),\end{aligned}\quad (56)$$

jossa $\Delta = \omega - \nu$. Vuorovaikutuskuvassa Schrödingerin yhtälöksi saadaan

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \gamma |\psi\rangle, \quad |\psi(t)\rangle = \sum_n C_{g,n}(t) |g, n\rangle + C_{e,n}(t) |e, n\rangle, \quad (57)$$

missä $C(t)$ on ajan suhteen muuttuva todennäköisyysamplitudi ja $|\psi(t)\rangle$ systeemin tilaa kuvaava aaltofunktio, joka on superpositio atomin perus- ja viritetyistä tiloista, sekä fotonien lukumäärästä n . Vuorovaikutus aiheuttaa tilan muutoksen $|g, n+1\rangle$ ja $|e, n\rangle$ välillä. Todennäköisyysamplitudien aikakehitykseksi voidaan osoittaa [20],

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_{e,n}}{\partial t} &= -iG\sqrt{n+1} e^{i\Delta t} C_{g,n+1} \\ \frac{\partial C_{g,n+1}}{\partial t} &= -iG\sqrt{n+1} e^{-i\Delta t} C_{e,n}\end{aligned}\quad (58)$$

ja yleiseksi ratkaisuksi

$$\begin{aligned}C_{e,n}(t) &= \left\{ C_{e,n}(0) \left[\cos\left(\frac{\Omega_n t}{2}\right) - \frac{i\Delta}{\Omega_n} \sin\left(\frac{\Omega_n t}{2}\right) \right] - \frac{2iG\sqrt{n+1}}{\Omega_n} C_{g,n+1}(0) \sin\left(\frac{\Omega_n t}{2}\right) \right\} e^{i\Delta t/2} \\ C_{g,n+1}(t) &= \left\{ C_{g,n+1}(0) \left[\cos\left(\frac{\Omega_n t}{2}\right) - \frac{i\Delta}{\Omega_n} \sin\left(\frac{\Omega_n t}{2}\right) \right] - \frac{2iG\sqrt{n+1}}{\Omega_n} C_{e,n}(0) \sin\left(\frac{\Omega_n t}{2}\right) \right\} e^{-i\Delta t/2},\end{aligned}\quad (59)$$

missä Rabi-taajuus on

$$\Omega_n = \sqrt{\Delta^2 + 4G^2(n+1)}. \quad (60)$$

Systeemi oskilloi Rabi-taajuudella Ω_n , jossa viritetty atomi voi emittoida spontaanisti fotonin ja absorboida sen takaisin. Resonanssitapauksessa, kun $\nu = \omega$, voidaan yhtälöiden 60 ja 49 perusteella sanoa, että tyhjiössä ($n=0$) Rabi-taajuus on suoraan riippuvainen dipolimomentista

$$\Omega_0 \propto \mathbf{D}_{ij} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (61)$$

Jos oletetaan, että systeemi on alussa ($t=0$) viritetyssä tilassa, jolloin $C_{g,n+1}(0)=0, C_{e,n}(0)=1$, saadaan resonanssissa olevan atomin tiloille todennäköisyydet

$$|C_{e,n}(t)|^2 = \left[\cos^2\left(\frac{\Omega_n t}{2}\right) \right], \quad (62)$$

ja

$$|C_{g,n+1}(t)|^2 = \left(\frac{4G^2(n+1)}{\Omega_n^2} \sin^2\left(\frac{\Omega_n t}{2}\right) \right), \quad (63)$$

jotka kertovat atomin Rabi-oskillaatiosta viritys ja perustilan välillä [20]. Yhtälöistä nähdään, että tällainen systeemi oskilloi myös tyhjiössä ilman fotoneita $n=0$. Yhtälöstä 59:sta voidaan laskea myös atomin tilojen miehityksen inversio $W(t) = \sum_n |C_{e,n}(t)|^2 - |C_{g,n+1}(t)|^2$, joka on kiinnostava erityisesti laseroinnin kannalta, koska se kertoo kuinka suuri osa atomeista on viritystilassa verrattuna perustilassa oleviin [20]

$$W(t) = \sum_n |C_n(0)|^2 \left[\frac{\Delta^2}{\Omega_n^2} + \frac{4G^2(n+1)}{\Omega_n^2} \cos(\Omega_n t) \right]. \quad (64)$$

1.3.3 SPP dispersiokäyrien Rabi-jakautuminen

Jaynes-Cummings mallin lisäksi SPP-molekyylisysteemiä voidaan tarkastella myös toisiinsa kytkeytyneiden oskillaattoreiden avulla. SPP:n kytkeytyessä yhteen molekyyliin, systeemin energiatilat voidaan laskea Hamiltonin matriisista

$$H(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} E_{\text{EKS}} & V_{\text{vv}} \\ V_{\text{vv}} & E_{\text{SPP}}(\mathbf{k}) \end{bmatrix}, \quad (65)$$

jossa E_{EKS} virittyneen molekyylin energia, V_{vv} on SPP-ME-vuorovaikutuksen voimakkuus (ts. resonanssissa olevan systeemin Rabi-energia $\hbar\Omega_0 = V_{\text{vv}}$) ja $E_{\text{SPP}}(\mathbf{k})$ kytkeytymättömän SPP:n energia. Soveltamalla tulosta yksielektronisen atomin oskillaatiovoimakkuuden f_{ge} (yksikötön luku) ja dipolimatriisielementin $|\mathbf{D}_{\text{ge}}|^2$ välisestä yhteydestä $f_{\text{ge}} \propto |\mathbf{D}_{\text{ge}}|^2$ resonanssissa olevan systeemin Rabi-energiaan [21], voidaan perustella myös vuorovaikutustermien olevan verrannollinen efektiiviseen oskillaatiovoimakkuuteen f_{EKS} ja molekyyliekonsentraatioon SPP-ME hybrideillä

$$V_{\text{vv}} \propto \sqrt{f_{\text{EKS}}}. \quad (66)$$

Vastaavaa yhteyttä käytetään kirjallisuudessa myös mikrokaviteeteilla kaviteettifotonin ja TDBC-aggregaattien vahvassa vuorovaikutuksessa [22]. Kappaleessa 1.3.2 käydyn kuvauksen hankaluutena on todellisen SPP systeemin viivanleveyksien ottaminen mukaan kuvaukseen. Todellisissa systeemeissä SPP:llä ja molekyylin virityksellä on jokin viivanleveys. Vuorovaikutustermien kautta ne molemmat vaikuttavat systeemin tiloihin.

Huomioimalla virittyneen molekyylin ja plasmonin puoliarvoveydet γ_{EKS} ja γ_{SPP} mukaan saadaan

$$H(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} E_{\text{EKS}} - i\gamma_{\text{EKS}} & V_{\text{vv}} \\ V_{\text{vv}} & E_{\text{SPP}}(\mathbf{k}) - i\gamma_{\text{SPP}}(\mathbf{k}) \end{bmatrix}. \quad (67)$$

Resonanssissa olevan systeemin energioiksi voidaan osoittaa

$$E = E_0 - i \frac{(\gamma_{\text{SPP}} + \gamma_{\text{EKS}})}{4} \pm \sqrt{V_{\text{vv}}^2 - \frac{(\gamma_{\text{SPP}} - \gamma_{\text{EKS}})^2}{16}}, \quad (68)$$

jossa γ_{SPP} on SPP:n-, ja γ_{EKS} molekyylin virityksen puoliarvoveveys (ts. vaimennustermit). [7,23] ja E_0 resonanssissa olevan SPP:n, sekä molekyylin transiioenergia. Tässä imaginäärinen energia tulkitaan aikariippuvan aaltofunktion $|\psi(t)\rangle = |\psi\rangle e^{-iEt}$ vaimennustermiksi $e^{-\frac{(\gamma_{\text{SPP}} + \gamma_{\text{EKS}})t}{4}}$. Yhtälön 68 viimeinen termi kuvaa dispersiokäyrään vahvan vuorovaikutuksen aiheuttamaa energia-aukkoa ΔE , joka jakaa käyrän eri moodeihin

$$\Delta E = \sqrt{4V_{\text{vv}}^2 - \frac{(\gamma_{\text{SPP}} - \gamma_{\text{EKS}})^2}{4}}. \quad (69)$$

1.3.3 SPP:n kvanttikuvaus

Käydään pääpiirteittäin läpi SPP:n kvanttikuvaus, jonka avulla on mahdollista laskea mm. SPP:n liittyvät Einsteinin vakiot spontaanille ja stimuloidulle emissiolle [24], jotka riippuvat mm. dipolimomentin suuruudesta. Kvanttikuvaus soveltuu SPP:n energioille 0...~3 eV, kun metallina on hopea. Tarkempi teorian johtaminen jätetään suhteellisen laajana aihealueena tämän työn ulkopuolelle, mutta aiheesta kiinnostuneita lukijoita kehoitetaan tutustumaan viitteisiin [24,25]. Pääajatuksena SPP:n energian kvanttikuvauksessa on laskea virrantiheyden tekemä työ, jonka perusteella saadaan adiabaattisessa tapauksessa SPP:n kenttäamplitudi häviöttömässä väliaineessa. Alueella missä dispersiorelaatioiden suhteellinen ero häviöllisen ja häviöttömän hopean välillä on pieni, voidaan häviöt käytännössä approksimoida nolnaan. Lisäksi SPP:tä kuvaavat moodit ovat hyvin määriteltyjä vain häviöttömässä tilanteessa [24]. Sähkömagneettisen aallon energiatiheys tyhjiössä on tunnetusti sähkö- ja magneettikenttään sidotun energian summa josta energia voidaan laskea [26]

$$\mathbf{u} = \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{B}^2(\mathbf{r}, t), \quad (70)$$

jossa t on aika ja \mathbf{r} paikka. Häviöllisen dielektrisen aineen tapauksessa tilannetta tulee tarkastella uudelleen. SPP:n pinta-aallolle lähtökohtana on, että energia ajanhetkien $t=0$ ja $t=T$ välillä voidaan laskea

$$U = \int_0^T dt \int d^3r \left[\mathbf{E} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \right] = \int_0^T dt \int d^3r (-\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}), \quad (71)$$

missä \mathbf{J} on virrantiheys [25,26]. Adiabaattisessa approksimaatiossa $T \rightarrow \infty$, jolloin U ei riipu ajasta. SPP:n kentän z -suuntaisen eksponentiaalisen vaimenemisen johdosta Poynting termi $\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H})$ menee nolnaan. Seuraava askel on esitellä SPP:lle ajasta riippuva vektoripotentiaali [24,25]

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \left(A_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(z) \hat{a}_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + A_{\mathbf{k}}^* \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^*(z) \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \right) \quad (72)$$

jossa vektori $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(z)$ liittyy z -suuntaan vaimenevaan kenttään (huom. yhtälö 85), \mathbf{k} on aaltovektori rajapinnan suuntaan, SPP:n $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ hävittämis-, ja $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ luomisoperaattorit ja $A_{\mathbf{k}}$ amplitudi. Tämä vektoripotentiaali toteuttaa Coulombin mitassa laskettuna ($\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$)

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (73)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (74)$$

Pitkän laskentaprosessin jälkeen ja hyödyntämällä esitettyä vektoripotentiaalikuvausta, energialle voidaan johtaa lauseke

$$U = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_0 \omega^2 S [A_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}}^* + A_{\mathbf{k}}^* A_{\mathbf{k}}] \quad (75)$$

jossa S on ns. virtuaalinen pinta, jonka suhteen kvantitus tehdään. Valitsemalla

$$A_{\mathbf{k}} \longrightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 \omega S}} \hat{a}_{\mathbf{k}} \quad (76)$$

$$A_{\mathbf{k}}^* \longrightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 \omega S}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \quad (77)$$

saadaan SPP:hen liittyvä Hamiltoni harmoniselle oskillaattorille tyypilliseen muotoon

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \omega}{2} [\hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}}] \quad (78)$$

missä $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ hävittämis-, ja $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ luomisoperaattoreista muodostuva lukumääräoperaattori on $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}}$. Näiden operoidessa oskillaatioiden lukumäärää kuvaavaan tilavektoriin $|n_{\mathbf{k}}\rangle$ pätee

$$\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger |n_{\mathbf{k}}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}} + 1} |n_{\mathbf{k}} + 1\rangle \quad (79)$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}} |n_{\mathbf{k}}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}}} |n_{\mathbf{k}} - 1\rangle \quad (80)$$

Kuvatuille pintamoodeille pätee kommutaatiorelaatio

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}. \quad (81)$$

Kentät voidaan kirjoittaa operaattoreina, jotka operoivat SPP:n tilaan $|n_{\mathbf{k}}\rangle$

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = i \sqrt{\frac{\hbar \omega}{2\varepsilon_0 S}} \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(z) \hat{a}_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] - \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^*(z) \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]) \quad (82)$$

$$\hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t) = i \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 \omega S}} \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{b}_{\mathbf{k}}(z) \hat{a}_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] - \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^*(z) \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]), \quad (83)$$

missä \mathbf{k} on reaalinen aaltovektori, jonka suunta on rajapinnan suuntaisesti ja

$$\mathbf{b}_{\mathbf{k}}(z) = (\mathbf{k} + \gamma_j \hat{z}) \times \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(z), \quad (84)$$

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(z) = \frac{1}{\sqrt{L(\omega)}} \exp(i\gamma_j z) \left(\hat{\mathbf{k}} - \frac{\mathbf{k}}{\gamma_j} \hat{z} \right), \quad (85)$$

jossa k saadaan yhtälöstä 36, γ_j on aaltovektorin projektio z -akselilla, metallille

$j=m$ (kun $z < 0$), dielektrisessä aineessa $j=d$ (kun $z > 0$), jolloin $\gamma_j^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_j(\omega) - k^2$.

Häviöttömässä tapauksessa γ_j on puhtaasti kompleksinen, jolloin kenttä vaimenee eksponentiaalisesti z -akselin suuntaan. γ_j :n merkki valitaan niin, että kenttä menee nolnaan kaukana rajapinnasta $z = \pm\infty$. $L(\omega)$ on pituusyksikkö

$$L(\omega) = \frac{1}{4} \sum_j \frac{1}{|\gamma_j|} \left[\left(1 + \frac{k^2}{|\gamma_j|^2} \right) \frac{d[\omega \varepsilon_j(\omega)]}{d\omega} + \frac{|\varepsilon_j|^2}{|\gamma_j|} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \right]. \quad (86)$$

2 SPP-MOLEKYyli-VUOROVAIKUTUS

2.1 SPP:n viritys fotoneilla

SPP virittyy, kun metallin pintaan saapuva fotoni täyttää tietyt ehdot. Sileään metallipintaan tullessa on fotonin oltava TM-polarisoitunut, taajuuden on vastattava SPP:n taajuutta ja lisäksi fotonin aaltovektorin pinnansuuntainen komponentti

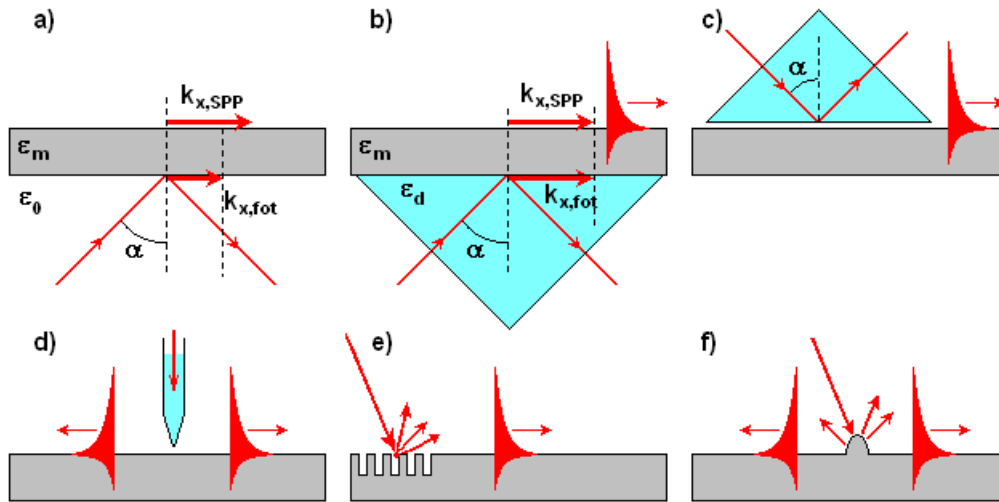
$$k_{x,\text{fot}} = k_0 \sin \alpha, \quad (87)$$

jossa α on tulevan valon kohtauskulma rajapinnan normaaliin nähden, on oltava sama kuin pintaplasmonilla $k_{x,\text{SPP}}$. Suoraan ilmasta sileälle metallipinnalle tulevalla fotonilla jälkimmäinen ehto ei koskaan täyty, koska $k_{x,\text{fot}} < k_{x,\text{SPP}}$ (kuva 6 a)). Tämän ongelman ratkaisuun on useita eri keinoja, joiden periaatteita on esitetty kuvassa 6. Näistä ehkä yksinkertaisin menetelmä on ns. Kretschmann-geometrialla (kuva 6 b)) toteutettu SPP:n viritys. Kretschmann-geometriassa ohut (~50 nm) metallikerros on kiinni dielektrisessä aineessa ja fotonit kulkevat dielektrisen aineen kautta metallin pinnalle kulmassa, joka on suurempi kuin kokonaisheijastus. Dielektrinen aine kuten lasi (jonka taitekerroin $n_{\text{lasi}} > 1$), suurentaa fotonin aaltovektorin itseisarvoa, jolloin tietyllä kohtauskulmalla voidaan saavuttaa tilanne, jossa SPP virittyminen on mahdollista

$$k_{x,\text{SPP}} = k_0 n_{\text{lasi}} \sin \alpha. \quad (88)$$

Toinen mahdollinen keino virittää SPP on ns. Otto-konfiguraatio (kuva 6 c)), jossa paksun hopean ja lasikerroksen välissä on ohut kerros ilmaa. Virittävien fotonien tulokulma asetetaan kokonaisheijastukseen, jolloin fotoneita voi tunneloitua ilmakerroksen läpi metalliin. Eräs virityskeino on valaista metallin pintaa optisen SNOM (scanning near-field optical microscope) mikroskoopin kärjellä (kuva 6 d)), jolloin SPP:tä voidaan virittää hyvin tarkasti haluttuun kohtaan. Kärjen etäisyys pinnasta on valon aallonpituutta pienempi, jolloin viritys tapahtuu lähikenttäalueella. Jos metallipinnasta tehdään jaksollinen hilarakenne (kuva 6 e)) tai sopivalla tavalla epätasainen (kuva 6 f)) voi SPP:ksi kytkeytyminen tapahtua myös diffraktoitumalla. Huomionarvoista

on myös, että SPP viritys myös TE-polarisoituneella valolla on mahdollista, kun käytetään siihen sopivaa hilarakennetta (ns. metamateriaali) [27]. Pinnan epätasaisuuksista SPP voi sirota myös takaisin fotoniksi. Tämä takaisinkytkettyminen mahdollistaa SPP-molekyyli-vuorovaikutuksen tutkimisen optiikan keinoin.



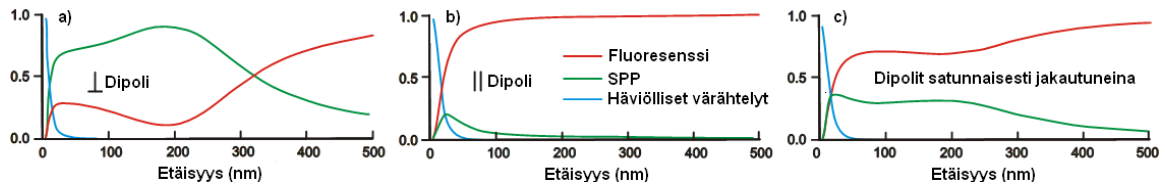
KUVA 6. SPP:n virittämisessä käytettäviä menetelmiä. Kuvassa a) ei SPP viritystä. SPP viritykset: b) Kretschmann- ja c) Otto-konfiguraatiolla, d) SNOM, e) hilarakenteen, sekä f) pinnan epätasaisuuden avulla. [6]

2.2 Molekyylin fluoresenssi metallipinnan läheisyydessä

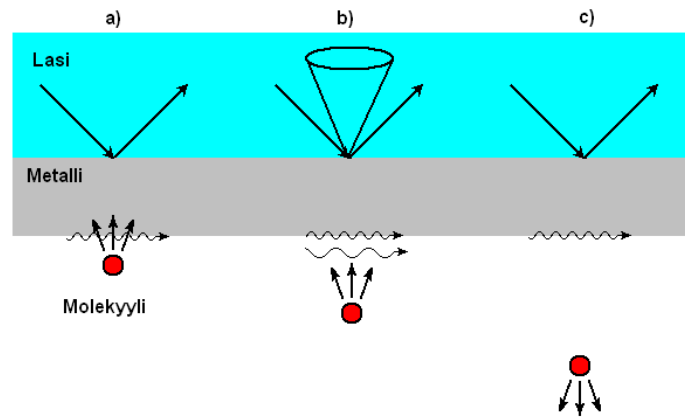
Ympäristö vaikuttaa suuresti virittyneen molekyylin tapaan saavuttaa perustilansa. Metallipinnan lähelle viedyn molekyylin E-kenttä vuorovaikuttaa metallin vapaiden elektronien kanssa, jolloin fluoresenssin aikaskaala, voimakkuus ja suunta, johon molekyyli säteilee voi muuttua vapaaseen tilanteeseen verrattuna. Vuorovaikutuksen voimakkuus riippuu molekyylin sijainnista ja sen dipolimomentin suunnasta metalliin nähden, jota havainnollistetaan kuvissa 7 ja 8. Metallin lähellä virittynyt molekyyli voi menettää energiaansa fluoresenssin lisäksi SPP:ksi tai muuhun häviölliseen värähtelyyn. Kun etäisyys on valon aallonpituuden luokkaa tai pienempi, alkaa ei-säteilevien mekanismien rooli korostua. Kuvassa 7 on laskettu 614 nm aallonpituutta emittoivan dipolin energian purkautumisreittejä etäisyyden ja orientaation suhteen [17]. Kuvassa 7 a) nähdään, että kytkeytyminen SPP:ksi on suurinta 200 nm etäisyydellä dipolin ollessa kohtisuorassa pintaa vastaan. Kuvassa 8 havainnollistetaan etäisyyden merkitystä kytkeytymiseen ja kuvassa 9 tarkastellaan molekyylin kytkeytymismekanismeja erityisesti SPP:n kannalta.

Molekyylin fluoresenssi ja SPP kytkeytyminen on hyvin pientä Förster-energiasiirron alueella (tyypillisesti 3-10 nm etäisyyksillä [28]). Etäisyyksillä >20 nm molekyylin fluoresenssissa vapautuvat fotonit virittävät helposti myös SPP:tä, joiden energia on pienempi kuin alkuperäinen SPP (huom. Stokesin

siirros). Etäisyyden mennessä yli 200 nm, alkaa SPP:n kytkeytyminen pienentyä ja spontaanin fluoresenssin osuus kasvaa. Kuvan perusteella otollinen alue suurelle molekyyli-SPP-vuorovaikutukselle on etäisyydellä ~20-200 nm.



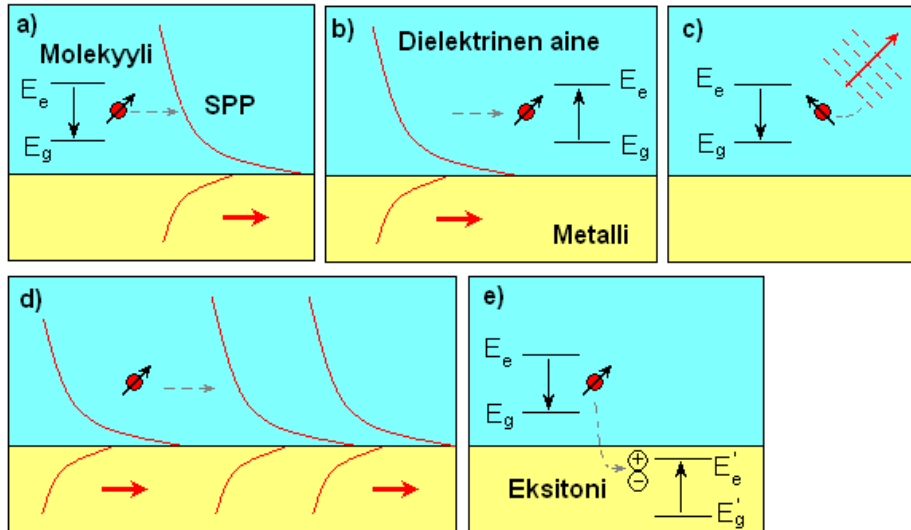
KUVA 7. Molekyylin viritystilän purkautumisreitit ja niiden suhteelliset osuudet. Dipolin ollessa rajapintaan nähden **a)** kohtisuoraan, **b)** yhdensuuntaisesti tai **c)** satunnaiseen suuntaan. [17]



KUVA 8. Fluoresoivan molekyylin ja SPP:n välisen kytkeytymisen periaatteellinen kuvaus etäisyyden suhteen, kun viritys tapahtuu Kretschmann konfiguraatiolla SPP:n kautta. Kohdassa **a)** molekyylin ja metallipinnan välinen etäisyys ($\approx 5-7$ nm) on Förster resonanssin alueella [28], jossa lähikentän dipoli-dipoli vuorovaikutus molekyylin (donori) ja metallin (akseptori) pienentää molekyylin fluoresenssia. **b)**ssä molekyylin fluoresenssi kytkeytyy SPP:ksi jonka aallonpituus on suurempi kuin molekyylin virittävän SPP:n. Kohdassa **c)** yli 200 nm etäisyyksillä takaisinkytkettyminen SPP:ksi pienenee ja fluoresenssin osuus kasvaa [17]. Tällöin myös viritys SPP:n kautta heikkenee.

SPP-molekyylisysteemeissä energiansiirtoa voi tapahtua usealla tavalla ja todellisen systeemin tilat ovat monen toisiinsa vuorovaikuttavan osan (mm. foton, SPP, ME, dipoli, fononi) yhdistelmä. Kuvassa 9 on esitetty SPP:n ja molekyylin välisiä mahdollisia prosesseja, kun etäisyys SPP:n ja molekyylin välillä on kytkeytymiselle sopiva. Virittynyt molekyyli voi siirtymällä perustilaansa metallipinnan läheisyydessä emittoida spontaanisti SPP:n. Toisaalta perustilalla oleva molekyyli voi virittyä absorboimalla SPP:n energian. Virittynyt molekyyli voi myös fluoresoida normaalisti. Metallipinnan vaikutuksesta fluoresenssin energia voi kuitenkin olla hieman muuttunut vapaaseen tilanteeseen nähden. Yksi vaihtoehto on, että virittynyt molekyyli ME menettää energiansa virittämällä metalliin puhtaan eksitonin. SPP:n stimuloitu emissio on myös yksi mahdollinen prosessi, jossa SPP stimuloi

virittynyttä molekyyliä, jolloin molekyylin on mahdollista lähettää kaksi SPP:tä, joiden energiat vastaavat stimuloivan SPP:n energiaa. SPP-ME systeemin ollessa vahvalla vuorovaikutusalueella, tuo dispersiokäyrän jakautuminen eri moodeihin oman lisänsä mahdollisiin energiansiirtoprosesseihin. Niitä käsitellään tarkemmin kappaleessa 2.3.



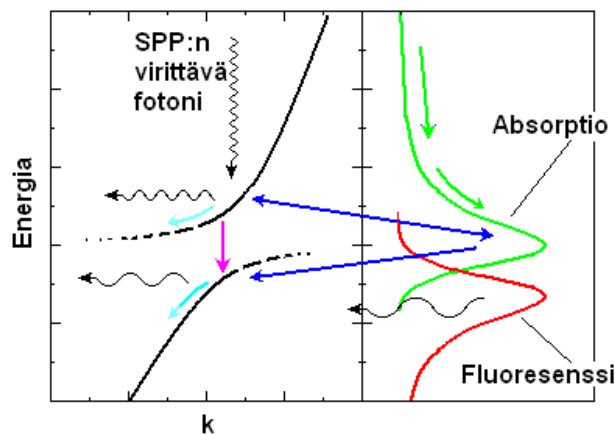
KUVA 9. SPP:n ja molekyylin välisiä mahdollisia prosesseja. **a)** dipolin spontaani SPP emissio, **b)** SPP energian absorboituminen, **c)** molekyylin spontaani emissio, **d)** viritetyn dipolin stimuloitu SPP emissio, **e)** dipoli-dipoli vuorovaikutuksen aiheuttama puhtaan eksitonin muodostuminen metalliin molekyylin ollessa lähellä rajapintaa. [1]

2.3 Mahdollisia sirontaprosesseja vahvan vuorovaikutuksen alueella

Vahvassa kytkennässä eri moodien dispersiokäyriä erottaa energia-aukko. Jos viritykseen käytetään laajaa taajuuskaistaa, useita SPP-moodeja voidaan virittää yhtäaikaaisesti. Ennen siroamistaan fotoniksi, muodostuneet hybridit voivat teoriassa vaihtaa energiaa toistensa, sekä ympäristönsä kanssa. Vuorovaikutuksen mahdollistaa hybridien eksitonikomponentti, joka voi sirontaprosessin kautta luovuttaa energiaansa. Hybridien eksitonikomponentti vastaa polaritonien eksitonikomponenttia mikrokaviteeteissa, joissa moodien ja/tai molekyylin viritystilojen väliseen sirontaan voi kuulua fotonin tai fononin [15,29]. Vahvassa vuorovaikutuksessa olevan systeemin mahdollisia sirontaprosesseja ovat ME-SPP, SPP-SPP, SPP-ME väliset sironnat. Kuvassa 10 esitetty näiden sirontaprosessien periaatteelliset reitit. Tarkastellessa energian siirtoa eri SPP-moodien välillä havaitaan kaksi mahdollista kulkureittiä. Molekyylin viritysten varasto (engl. excitation reservoir) toimii yhtenä energian siirtymisreitteinä moodilta toiselle, jolloin korkeaenerginen UPB (upper polariton branch) SPP voi virittää molekyylin. Yleensä molekyylin viritysten

varasto on suurimmaksi osaksi säteilemätön. Näistä vain pienimmän energian viritykset voivat kytkeytyä fotoneiksi [29] ts. muodostavat fluoresenssin. Molekyylin viritys voi Stokes-siirtymän jälkeen purkautua spontaanina fluoresenssina, jolloin LPB-moodi voi virittyä optisesti. Tämän kaltainen virittyminen riippuu siten fluoresenssiipiikin sijainnista energia-akselilla. Toisaalta emittoimalla fononin (jossa $E_{\text{fononi1}} = E_{\text{Molekyyli}} - E_{\text{LPB}}$) virittynyt molekyyli voi sirota LPB:ksi (lower polariton branch) tai absorboimalla fononin (jossa $E_{\text{UPB}} = E_{\text{Molekyyli}} + E_{\text{fononi2}}$) molekyyliviritys voi sirota takaisin UPB:ksi ilman fluoresenssia [29,30,31]. Suora UPB→LPB siroaminen voi teoriassa olla myös mahdollista ilman Stokesin siirrokseen kuuluvaa värähtelyä tai spontaania fluoresenssia. Suorassa siroannassa moodien välinen energiaero menee fononiksi jolle $E_{\text{fononi3}} = E_{\text{UPB}} - E_{\text{LPB}}$.

Se millaista reittiä energia purkautuu ja SPP-ME systeemi saavuttaa perustilansa riippuu ilmiöiden aikavakioista, jotka riippuvat valitusta systeemistä. Mahdollisia vaikuttavia tekijöitä ovat molekyylikonsentraatio, valitun molekyylin värähtelytilat, lämpötila ja systeemin viritysenergia. Jos aikaskaala SPP-SPP välillä on SPP-ME prosessia paljon suurempi, niin energian siirtyminen suoraan UPB-LPB välillä on pientä verrattuna SPP-ME prosessiin. SPP-SPP siroaminen suuremmilta energioilta alemmille saman moodin "sisällä" on myös yksi ajateltavissa oleva prosessi. UPB→LPB ja moodin sisäinen sirota eroavat toisistaan siten, että moodin sisäisessä siroannassa k :n tulee muuttua ja menetetty tai ympäristöön siirtynyt energia voi saada lähes mitä tahansa arvoja. UPB→LPB siroannassa k :n muutos ei ole välttämätöntä. Siroannassa, jossa k säilyy, energian vaihtuminen ympäristön kanssa tapahtuu vain määrättyissä energioissa.



KUVA 10. SPP-molekyyli systeemissä mahdollisesti esiintyviä energiansiirtoreittejä vahvan vuorovaikutuksen alueella. Vasemmalla kokeissa havaittujen dispersiokäyrien periaatteellinen kuvaus, oikealla molekyyliin periaatteelliset absorptio ja fluoresenssispektrit. Dispersiokäyrässä havaittava Rabi-aukko syntyy molekyylin absorptiomaksimin kohdalle. Nuolten värit: vihreä molekyyli-molekyyli sirota/värähtelyt, tummansininen SPP-molekyyli ja molekyyli-SPP sirota, vaaleansininen SPP-SPP sirota moodien sisällä, vaaleanpunainen UPB→LPB sirota. Aaltoluonilla on merkitty SPP:n virittävä fotoni (pystysuoraan), sekä mittauksissa mahdollisesti mitattavia fotoneita (vaakasuoraan).

3 KOKEELLISET MENETELMÄT

3.1 Näytteen valmistus

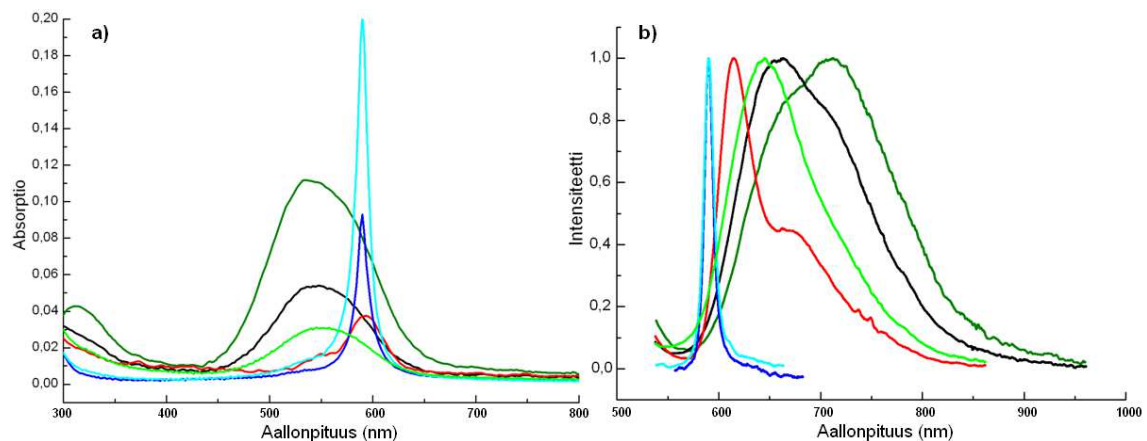
SPP mittauksissa käytettävät näytteet valmistettiin Jyväskylän Yliopiston puhdastuonetoimistoissa. Valmis näyte oli n.1,5*1,5 cm levy, joka koostui kolmesta kerroksesta: lasi (n.1,25 mm), hopea (n.50 nm) ja molekyylikerros (<50 nm). Näytteen valmistaminen koostui seuraavista vaiheista: molekyyliuoksen valmistaminen, näytelasin puhdistus, hopeapinnan höyrystys ja molekyylikerroksen spinnaus. Näytelaseina käytettiin Praezisions Glas & Optik valmistajan paksuudeltaan 1,25 mm ($\pm 0,05$ mm) white float lasia, jolle taitekertoimeksi ilmoitettiin 1,52 (588 nm). [32]. Molekyyleinä käytettiin Nile red -technical grade (valmistaja Sigma-Aldrich Oy), Sulphur rhodamine 101 (Sigma-Aldrich Oy) ja TDBC (valmistaja FEW chemicals). TDBC-molekyylin sidosaineena käytettiin polyvinyylialkoholia ja muilla molekyyleillä SU-8 2025 fotoresistiä (valmistaja MicroChem).

3.1.1 Molekyyliuoksen valmistaminen

Kokeessa havaittujen SPP:n virityskulma, riippui molekyylikerroksen paksuudesta ja Rabi-aukon suuruus molekyylikerroksen konsentraatiosta/absorptiosta. Jotta halutulle SPP:n aallonpituusalueelle 450-520 nm päästäisiin käytetyssä Kretschmann konfiguraatiossa tuli molekyylikerroksen paksuus olla alle 50 nm. Mitä ohuempi kerros oli, sitä suuremmilla energioilla SPP:tä voitiin viritellä. Kerrospaksuuteen voitiin vaikuttaa spinnauksen kierrosluvulla ja liuosaineen määrällä. Spinnatun molekyylikerroksen konsentraatio oli taas riippuvainen sidosaineen ja molekyylin suhteellisista osuuksista. Siksi molekyyliuoksen valmistus oli tasapainoilua liuottimen, sidosaineen, molekyylin moolimäärän ja spinnauksen kierrosluvun kanssa. Molekyylin sidosaine SU-8 laimennettiin sopivaksi cyclopentanonilla. PVA:ssa tähän käytettiin puhdistettua vettä.

Tyypillinen resepti oli seuraavan kaltainen: sopiva määrä molekyyliä sekoitettiin liuottimeen (TDBC:llä vesi, Nile red:llä cyclopentanonin, SR-101:llä

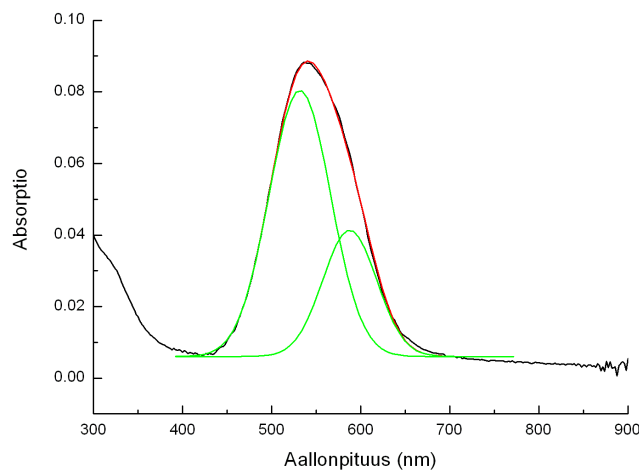
etanoli) pipetillä ja ultraäänisekoituksella. Sidosaaine ja liuotinaaine sekoitettiin erillisessä näyteputkessa, jonka jälkeen siihen sekoitettiin liuottimeen sekoitettu molekyyli. Viimeinen vaihe oli suodattaa liuos, jossa poistettiin halkaisijaltaan yli 0,2 μm aggregaatit. Valmista liuosta spinnattiin puhdistetulle lasipinnalle ja saatavan molekyylikerroksen paksuus tarkistettiin atomivoimamikroskoopilla (AFM). Valmistetuista molekyylikerroksista mitattiin absorptiot näkyvän valon alueelta Perkin Elmer UV/VIS Lambda 850 spektrometrillä, sekä spontaanit fluoresenssit kappaleessa 3.2 esitetyllä laitteistolla. Kuvassa 11 on mitattuja absorptioita ja fluoresensseja. Fluoresenssin mittauksessa kunkin molekyylikerroksen virittämisessä käytettiin 488 nm tai 514 nm laseria, joiden välillä tuli ero ainoastaan fluoresenssin intensiteeteillä. Fluoresenssin käyrämuoto tai maksimin sijainti λ -akselilla ei siis riippunut käytetystä laserista. Kuvasta nähdään mm. kuinka esim. Nile red-molekyylillä absorptioisuuden suuruus, sekä spontaanin fluoresenssin piikin muoto ja paikka muuttuvat molekyylikonsentraation funktiona. Tämä johtuu molekyylien muodostamista rakenteista (aggregaatit), joiden koko ja muoto vaihtelee mm. konsentraation, lämpötilan ja käytetyn liuottimen mukaan. Pienellä konsentraatiolla TDBC-molekyylin absorptio sijaitsee 400-550 nm alueella. TDBC:n konsentraatiota lisättäessä molekyyli muodostaa aggregaatteja, jolloin absorptiospektri muuttuu leveästä, hyvin teräväksi ja sen huippu siirtyy pienemmille energioille (punasiirtymä) [9,22]. Aggregoituneen TDBC-molekyylin absorptiohuippu on hyvin lähellä spontaania fluoresenssia, kuten kuvassa 11 a, jossa TDBC-aggregaattien absorptio maksimi on 589,8 nm:ssä ja fluoresenssin maksimi 590,6 nm:ssä.



KUVA 11 **a)** näytteistä mitattuja absorptioita, **b)** normitettuja spontaaneja fluoresensseja eri molekyyliä ja konsentraatioilla, kun molekyylin virittämisessä käytettiin 488 nm aallonpituutta. Värit: TDBC-molekyylin aggregaatit tumman- ja vaaleansininen, SR101 punainen ja Nile red-näytteitä eri molekyylikonsentraatioilla suuruusjärjestyksessä: tummanvihreä (suurin konsentraatio), musta (keskisuuri-) ja vaaleanvihreä (pienin konsentraatio).

Tiedetään, että Rabi-aukko syntyy SPP-molekyylisysteemissä molekyylin virityksen energian kohdalle. Tieto näistä energioista on hyödyksi SPP-

mittaustulosten analysoinnissa. Absorptiospektristä voidaan suhteellisen vaivattomasti saada karkea arvio molekyylin virityksen sijainnista sovittamalla spektriin sopiva funktio, jonka huippu kertoo viritysenergian. Kuvassa 12 on esimerkki tällaisesta sovituksista. Kuvasta voidaan havaita, että absorptiopiikki 400-700 nm alueella ei ole täysin symmetrinen. Sovittamalla Nile redin absorptiokäyrään yhden sijasta kaksi gaussista funktiota, saadaan summakäyrä menemään paremmin mittaustulokseen kuin yhdellä gaussisella sovituksella. Tämän vuoksi voidaan perustellusti ajatella, että absorptiokäyrä ei sisällä vain yhtä, vaan kaksi molekyylin viritysenergiaa 2,4 eV ja 2,15 eV, joiden viivanleveudet ovat järjestyksessä 69,4 nm ja 60,7 nm, eli suhteellisen leveitä.



KUVA 12. Nile red-näytteen absorptio ja sovitukset. Mitattuun dataan Origin pro ohjelmalla tehdyt gaussiset sovitukset on merkitty kuvaan vihreällä, joiden summakäyrä (punainen) vastaa hyvin mittaustuloksia.

3.1.2 Näytelasin puhdistus

Näytelasin puhdistaminen liasta ja pölystä oli tärkeää, jotta sirontahäviöt olisivat mahdollisimman pieniä ja jotta SPP:n vuorovaikuttaisi vain molekyylikerroksen kanssa. Puhdistus suoritettiin kahdessa vaiheessa: karkea puhdistus ja hienopuhdistus. Näytelasin karkea puhdistus tehtiin ultraäänipesurilla (n. 1 min) ensin kuumennetussa asetonihauteessa ja sitten isopropanolissa (n. 1 min). Pesun jälkeen lasi kuivattiin typpikaasulla. Hienopuhdistus tehtiin reaktiivisella ionietsauksella (RIE), jossa ionisoidulla happikaasulla pommitettiin lasin pintaa 1 minuutin ajan 100 W teholla paineessa 40 mTorr.

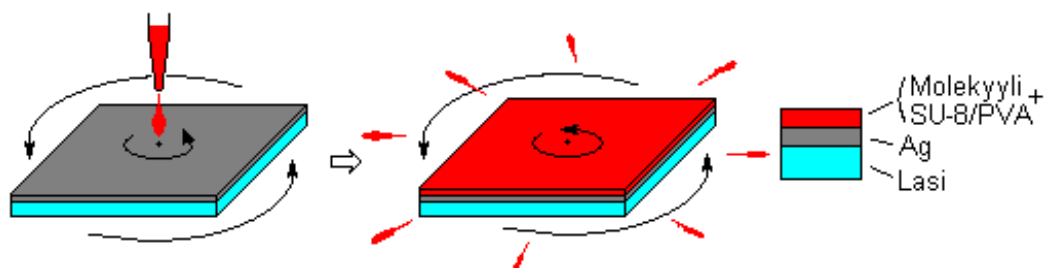
3.1.3 Hopeapinnan höyrystäminen

Puhdistetun lasin pinnalle höyrystettiin n. 50 nm kerros hopeaa elektronisuihkumenetelmällä hyvin matalassa paineessa (ultra high vacuum, UHV). Tässä menetelmässä elektronisuihku antaa metallin höyrystämiseen tarvittavan energian ja hyvin pieni paine mahdollistaa metallipinnan tasalaatuisuuden, sekä pienen raekoon. Osuessaan työstettävään kappaleeseen

höyrystynyt metalli jähmettyy nopeasti pinnaksi, joka muodostuu rakeista. Raekoko, ja siten hopeapinnan tasaisuus riippuu mm. käytetystä alipaineesta ja höyrystämisenopeudesta. Toisaalta hopeapinnan laatuun vaikuttaa myös hopean sisältämät epäpuhtaudet. Käytännössä mitä enemmän epäpuhtauksia hopeassa on, sitä suurempia ovat SPP:lla havaitut puoliarvoveydet (suuret häviöt) ja sitä heikompaa on foton-SPP ja SPP-molekyyli-vuorovaikutus. Tässä työssä käytetty höyrystyksessä käytetty alipaine oli $4 \cdot 10^{-8}$ mbar luokkaa. Käytetty höyrystämisenopeus oli 2-4 nm/s. Hopeakerroksen paksuus varmistettiin AFM-mittauksilla.

3.1.4 Molekyylikerroksen spinnaus

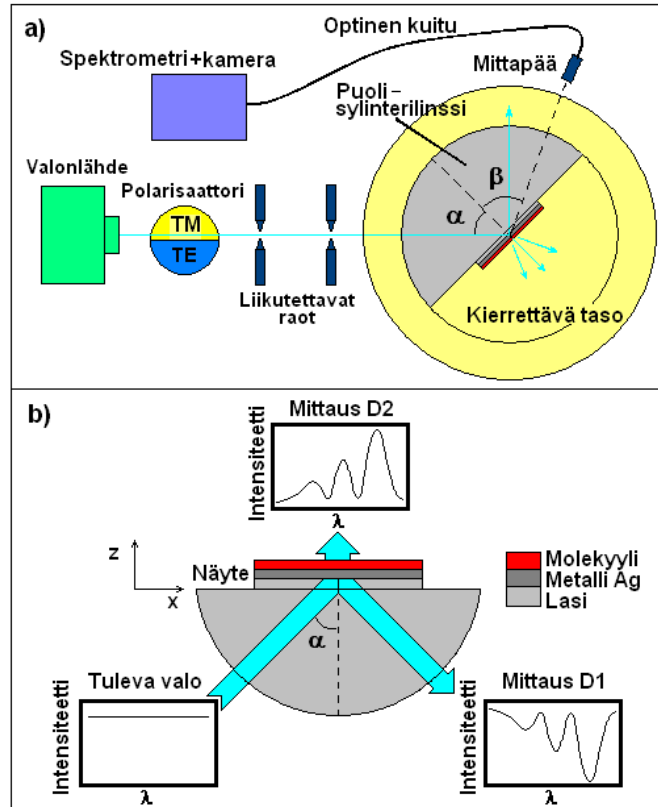
Spinnauksen tarkoituksena on tehdä molekyylliliuoksesta mahdollisimman tasalaatuinen ja -paksuinen pinta, joka sisältää molekyyliä kiinnittyneinä polymeerimatriisiin keskimääräisesti satunnaisesti suuntiin orientoituneina. Spinnauksessa molekyylliliuosta asetetaan pyöritettävän kappaleen pinnalle esim. pipetillä. Pyöritettävä kappale on kiinnitettynä vaakatasoon (esim. alipaineen avulla) ja sitä pyöritetään nopeasti pyöritys akselin ympäri. Ylimääräinen liuos poistuu spinnauksessa kappaleen pinnalta keskipakoisvoiman vaikutuksesta. Jäljelle jääneen kerroksen paksuus riippuu pyöritysnopeudesta, pyöritysaikasta, sekä sidosaineen ja liuotinaisen suhteellisista osuuksista. SPP-näytteissä molekyylikerros asetettiin hopean pinnalle ja referenssinäytteissä pelkän lasin pinnalle. Pyöritysaikana käytettiin 45 sekuntia, ja pyörimisnopeutena 6000 kierrosta minuutissa. Käytetyissä resepteissä liuotinaise höyrystyi pois spinnauksen aikana, eikä näytteen erillistä kuivaamista tai kuumentamista tarvittu. SPP-näytteiden spinnauksessa oli tärkeää huomioida, että molekyyliä ei joudu lasin alapinnalle tai reunoille, koska tämä aiheuttaisi helposti ei-toivottua SPP kytkeytymistä ja mittausvirhettä. Kuvassa 13 on esitetty spinnauksen periaate SPP-näytteille.



KUVA 13. Periaatekuva spinnauksesta, jossa molekyylikerros kiinnittyy hopean pinnalle. Ylimääräinen liuos poistuu pyörivän kappaleen pinnalta keskipakoisvoiman vaikutuksesta. Jäljelle jäävä kuiva kerros sisältää molekyyliä kiinnittyneinä sidosaineeseen.

3.2 SPP-mittauslaitteisto

SPP:n liikkua metallin ja dielektrisen aineen rajapinnassa se voi törmätä mm. epäpuhtauksiin, Ag-rakeiden rajapintoihin ja tasomaisesta pinnasta poikkeaviin pinnanmuotoihin. Kaikki nämä toimivat SPP:lle ns. sirontakeskuksina, joiden kautta SPP voi kytkeytyä fotoniksi. Keräämällä näitä fotoneita voidaan saada tietoa SPP:n ja molekyylin välisestä vuorovaikutuksesta ja dynamiikasta. Tässä työssä käytännön kokeet tehtiin virittämällä SPP-moodeja Kretschmann-geometrialla ja mittaamalla näytteestä heijastuneen, emittoituneen/sironneen valon spektriä kohtauskulman α ja mittauskulman β funktiona. Moodeja viritettiin laajalla taajuuskaistalla useita yhtä aikaa (valkoinen valo) tai kapealla taajuuskaistalla yksi kerrallaan (laser). Käytetty SPP mittalaitteisto koostui valonlähteestä, IR-suodattimesta (vain valkoisella valolla), polarisaattorista, kahdesta liikutettavasta raosta, puolisynterilinssistä ja alustasta, jota voitiin kiertää virittävän valon optisen akselin tasossa. Laserilla viritettäessä polarisaattorin edessä käytettiin 400-800 nm alueelle tarkoitettua puolialtolevyä (valmistaja Thorlabs), jolla näytteelle tulevan valon polarisaatio voitiin valita. Näytteen kautta kulkenutta valoa kerättiin mittapään linssillä (Thorlabs F220SMA-A). Linssin halkaisija oli 5,6 mm ja se pystyi keräämään 29° kulmajakauman. Linssiltä signaali kuljetettiin optista kuitua pitkin Yvon iHR320 spektrometrille, johon oli kiinnitetty Jobin Yvon Symphony CCD kamera. Mittapään eteen voitiin myös tarvittaessa asettaa polarisaattori signaalin polarisaatiotarkastelua varten. Valonlähteenä toimivat usean moodin virityksessä Oriel 66182 tai yksittäisen moodin virityksessä Stellar-PRO valmistajan 150mW Modu-laser, josta aallonpituus oli valittavissa 457 nm, 488 nm ja 514 nm väliltä. Käytettävän näytelasin materiaali ja näytteen linssin tasaiselle pinnalle kiinnittävä indeksiöljy valittiin niin, että keskimääräinen taitekerroin näkyvän valon alueella vastasi sylinterilinssin (BK-7) taitekerrointa 1,52 [33]. Kuvassa 14 on esitetty mittausjärjestelyn periaate.



KUVA 14 a) mittaussjärjestelyn periaate, b) heijastuneen valon mittaus D1 ja näytteestä emittoituneen/sironneen valon D2 periaatteelliset kuvaajat. D1:ssä SPP-moodit havaitaan absorboituneena valona (ts. kuoppina verrattuna tulevaan valoon), joiden sijainti λ -akselilla riippuu virittävän valon kulmasta α . D2:ssa SPP-moodit havaitaan sironneena valona (ts. piikkeinä), joiden sijainti λ -akselilla riippuu myös α :sta. Kahden moodin tapauksessa SPP-ME hybridejä kutsutaan lyhenteillä UPB ja LPB, joissa UPB:llä on ME:tä suurempi energia ja LPB:llä ME:tä pienempi energia.

4 MITTAUKSET

4.1 Usean SPP-moodin viritys

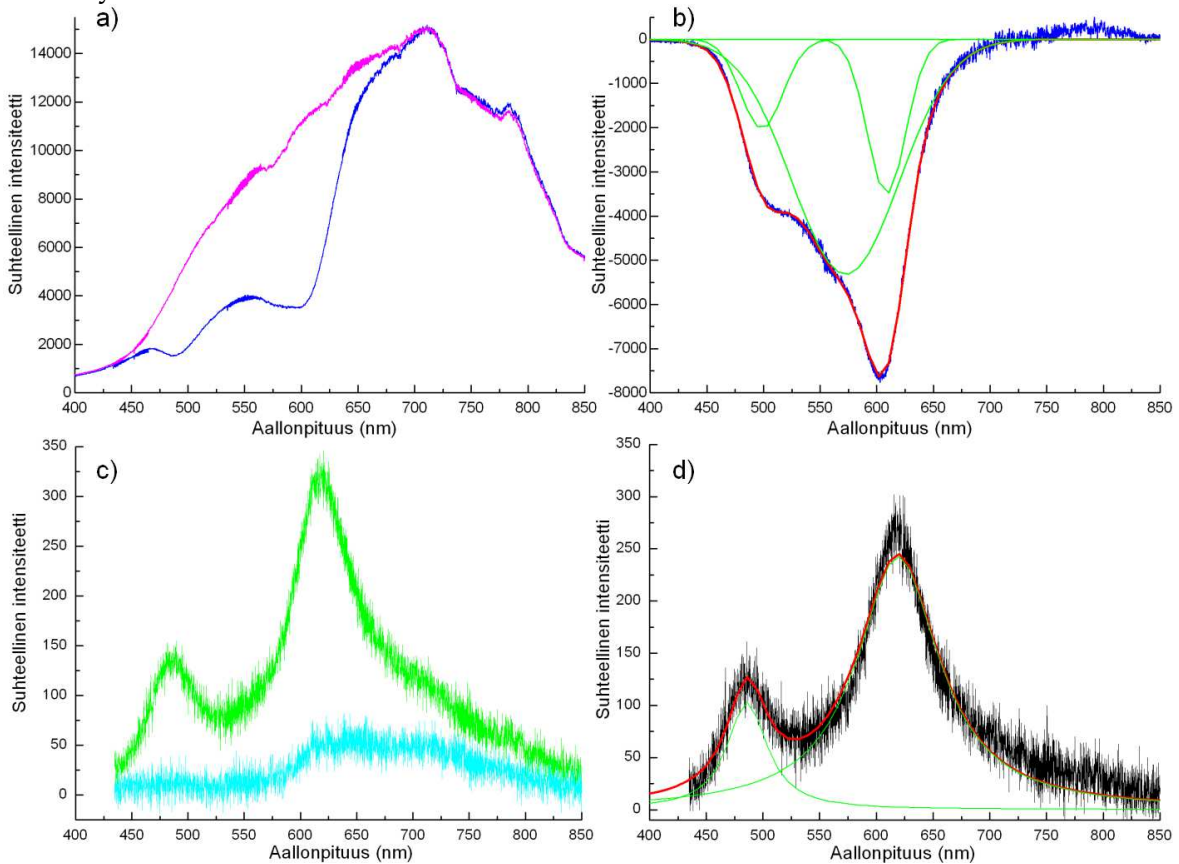
4.1.1 Dispersiokäyrien mittaus ja tulosten käsittely

Viritettäessä SPP:t valkoisella valolla, valonlähteen ja polarisaattorin välissä käytettiin vesisuodatinta (IR suodatin) signaalin kohinan vähentämiseksi. Näytteelle tulevasta valosta tehtiin polarisaattorilla TM- polarisoitunutta. Liikutettavilla raoilla tuleva valo kollimoitiin sekä kohdistettiin sylinterilinssin ja pyöritettävän tason yhteisen pyöritysakselin kanssa samalle linjalle. Rakojen kokoa muuttamalla voitiin vaikuttaa virittävän valon intensiteettiin ja säteen leveyteen, joka näytteellä oli n. 0,5 mm. Pyöritettävän tason avulla voitiin muuttaa tulevan valon ja näytteen hopeapinnan normaalin välistä kulmaa, ts. SPP:n virittävän fotonin x-suuntainen aaltovektori \mathbf{k}_x oli valittavissa

$$\mathbf{k}_x = 2\pi \frac{n}{\lambda} \sin \alpha, \quad (89)$$

missä n on lasin taitekerroin ja λ tulevan valon aallonpituus. Jotta eri plasmoneihin absorboituneista energian suhteellisista osuuksista saadaan luotettavaa tietoa, on näytteelle tulevan ja heijastuneen valon spektriä verrattava toisiinsa. Taustaspektrin mittaamisessa käytettiin kuvan 14 järjestelyä, jossa näytteenä oli lasille höyrystetty paksu hopeakerros ($>1 \mu\text{m}$), jossa pintaplasmonia ei viritä. Paksusta hopeasta heijastunutta valoa mitattiin D1-puolelta eri kohtauskulmissa (ja $\alpha=\beta$). Kerätty tausta vähennettiin D1-mittauksissa saaduista spektreistä. Tällä tavalla SPP-moodit havaitaan D1-puolella absorboituneena valona (ts. "kuoppina"), joiden sijainti λ -akselilla riippuu α :sta. Näin käsiteltyyn dataan sovitettiin Origin pro ohjelmalla gaussiset funktiot, joiden perusteella D1-dispersiokäyrä piirrettiin. Sovitusten onnistumiseksi oli tärkeää, että taustan ja D1-spektrien oli mentävä päällekkäin aallonpituusalueella, jossa SPP-näytteellä ei havaita SPP-absorptiota. Tällöin taustan vaikutus sovitettuihin käyriin on mahdollisimman pieni. Erästä tällaista mittausdataa esittää kuva 15 a).

Mitattaessa näytettä D2-puolelta SPP-moodit havaitaan piikkeinä, joilla on tietty viivanleveys ja joiden huippujen sijainti λ -akselilla riippuu virittävän valon kulmasta α . D2-mittauksessa mittapään eteen voitiin tarvittaessa asettaa polarisaattori, jonka avulla molekyylin spontaani fluoresenssi oli erotettavissa SPP siroinnasta. Oletuksena oli, että hopean pinnalle spinnatut molekyylit, joita voitiin ajatella yksittäisinä toisiinsa vuorovaikuttamattomina dipoleina, ovat tasaisesti ja satunnaisesti jakautuneina koko näytteen pinnalle. Tällöin spontaani fluoresenssi ei ole polarisoitunutta eikä sen intensiteetti tai polarisaatio riipu siitä minne virittävä valo osuu näytteellä. Polarisaatiotarkastelussa oletettiin myös, että SPP-molekyylin hybriditilasta sironneilla fotoneilla on ainoastaan TM-komponentti, kuten puhtaalla pintaplasmonilla. Näihin oletuksiin pohjautuen SPP-moodit ja molekyylin spontaanin fluoresenssi on mahdollista erottaa toisistaan esim. vähentämällä TM-spektristä TE-spektri (ks. kuva 15 c&d). Tarkastelemalla D2-spektrejä eri molekyylikonsentraatioilla, voitiin saada tietoa vuorovaikutustermin merkityksestä fluoresenssiin.

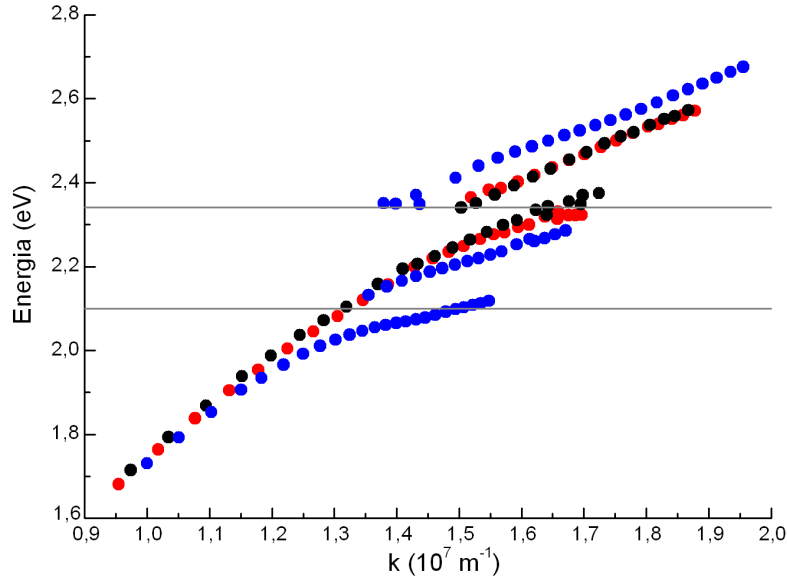


KUVA 15. NR3-näytteen kohtauskulmalla $\alpha = 57,6^\circ$ **a)** D1-mittauksesta ($\alpha = \beta$) saatu tulos (sininen), sekä tulevan valon tausta (vaaleanpunainen), **b)** D1-mittaustulos taustan vähennyksen jälkeen (sininen), **c)** D2-mittauksesta kerätty TM- (vihreä) ja TE-spektri (vaaleansininen), **d)** D2-mittauksen TM-spektri (musta), josta on vähennetty TE-spektri. Vähennys poistaa TM-spektristä fluoresenssin osuuden, jolloin jäljelle jää pelkkä TM-komponentti SPP-moodeista. Kuvissa b) ja d) on merkitty vihreällä Origin pro ohjelmalla tehdyt esimerkkisovitukset, joiden summakäyrä (punainen) vastaa hyvin mitaustulosta kummassakin kuvassa.

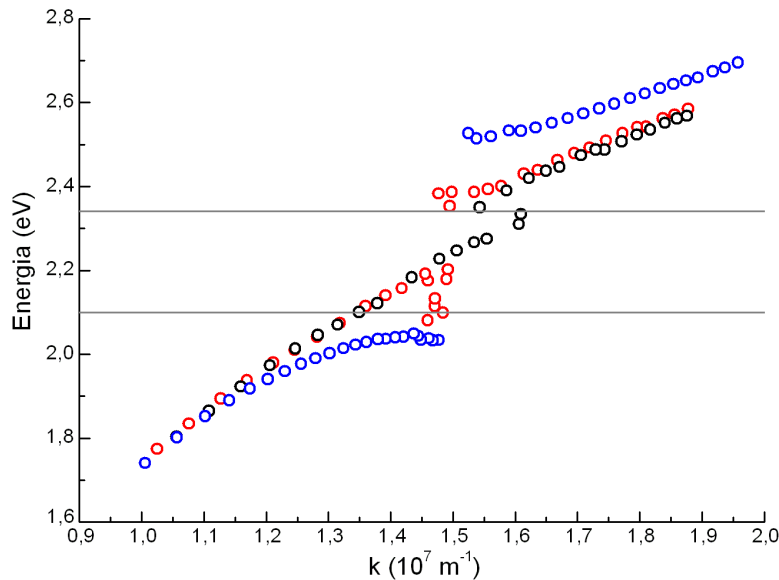
Kuvasta 15 a) huomataan, että alueella $\lambda < 430$ nm ja $\lambda > 710$ nm käyrämuodot vastaavat hyvin toisiaan (ei SPP absorptiota), joten taustaspektrin vähennyksestä tuleva virhe sovitettujen käyrien sovitukseen on kohtuullisen pientä. Kuvan b) kohdassa on kolme SPP-moodia, jotka ovat yhtä aikaa virittyneinä D1-mittauksessa. Kolme SPP-moodia on osoitus hyvin suuresta SPP-molekyylivuorovaikutuksesta. Kuitenkaan D2-mittauksessa kolmea SPP piikkiä ei nähdä, vaan näkyvissä on ainoastaan UPB- ja LPB-moodit. Keskimäinen SPP-moodi, eli MPB (middle polariton branch) tulisi kuvan 15 esimerkkitaipauksessa sijaita n.570 nm tietämällä, eli suhteellisen lähellä Nile red absorptiokäyrän maksimia (vrt. kuva 19). Moodi kuitenkin eroaa puhtaasta Nile red absorptiosta, sillä kohtauskulman muuttuessa, MPB minimi siirtyy energiassa (vrt. kuva 16). Jos havaittu absorptio olisi vain pelkkää molekyylin absorptiota niin se ei riippuisi kohtauskulmasta, eli dispersiokäyrässä se näkyisi vaakasuorana viivana (kuvassa 16). Näin ei kuitenkaan ole. On hyvä muistaa, että Nile red-molekyylille kahden virityksen viivanleveydet ovat suhteellisen isoja ja niiden huiput ovat lähekkäin toisiaan, jonka johdosta moodit menevät osittain päällekkäin toistensa kanssa. Keskimäisen moodin sijaitessa absorptiokäyrän keskivaiheilla moodi voi kytkeytyä helposti takaisin SPP:ksi ja keskimäinen piikki voi siksi pienentyä erotuskyvyn ulottumattomiin D2-puolelta. Keskimäisen moodin takaisinkytkettyminen voi tapahtua esim. molekyylin absorboidessa MPB energian ja sirottamalla sen D1-puolelta. On todennäköistä, että absorptiossa se voi kokea molekyylille ominaisen Stokesin siirroksen, jonka jälkeen se vasta siroaa. Takaisinkytkettyminen mitä todennäköisimmin aiheuttaa sen, että keskimäisestä D2-sironnasta tulee aina heikko verrattuna UPB- ja LPB-moodeihin, kun molekyylin viritysenenergiat ovat lähekkäin toisiaan. Kuvan 15 c) kohdassa D2-spektri koostuu lähes kokonaan TM-polarisoituneesta komponentista. Pieni TE-komponentti vastaa käyrämuodoltaan Nile red-molekyylin spontaania fluoresenssia, jonka huippujen sijainti λ -akselilla ei riipu kohtauskulmasta.

Virittämällä moodeja laajalla taajuuskaistalla D2-spektrin polarisaatiotarkastelu tehtiin kolmelle eri Nile red konsentraatiolle (NR3 suurin- ja NR1 pienin konsentraatio), sekä yhdelle TDBC-näytteelle. Nile red-näytteiden NR1-, NR2- ja NR3-dispersiot ovat kuvissa 16 ja 17. TDBC-näytteen D1- ja D2- dispersiot ovat kuvassa 18. Laajan taajuusalueen kokeissa käytettyjen molekyylikerrosten absorptiot ovat kuvassa 19. Kuvissa 16 ja 17 esitetyistä dispersiokäyristä nähdään selkeä Rabi-jakautuminen Nile red virityksen resonanssialueella 2,34 eV energiassa. Suurella Nile red konsentraatiolla voidaan D1-mittauksissa havaita myös toinen Rabi-aukko energiassa 2,1 eV, jota pienemmillä konsentraatioilla ei havaita. Nämä viritykset vastaavat lähes kappaleessa 3.1.1 määritettyjen Nile red virityksiä 2,15 eV ja 2,4 eV. Tulosten pieni ero voi johtua todellisesta ilmiöstä, jossa molekyylin tilat muuttuvat metallin läheisyydessä hieman verrattuna vapaaseen tilanteeseen nähden. Toisaalta ero voi tulla myös mittaus- tai sovituserheestä. Vastaava dispersiokäyrän jakautuminen kahteen Rabi-aukkoon on havaittu aiemmin mm. rhodamine 6G ja sulforhodamine 101 molekyylillä [34,35]. Kuvassa 17 NR2

näytteen 2,1-2,2 eV alueella nähdään hajontaa LPB-moodissa. Tämä johtuu sovituksessa tapahtuneesta virheestä, joka tulee yleensä suuremmaksi mitä lähemmäksi moodi menee molekyylin viritystilaa.



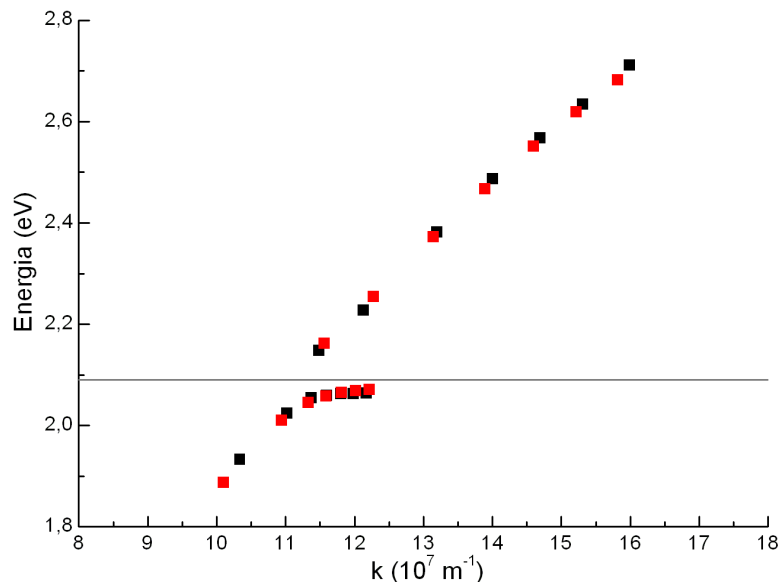
KUVA 16. D1-mittaustulosten perusteella piirretyt dispersiot Nile red-molekyylille kolmella eri molekyylikonsentraatiolla/absorptiolla. Näytteet: NR1 musta, NR2 punainen ja NR3 sininen. Kuvassa harmailla viivoilla on merkitty Nile red-molekyylin viritykset 2,1 ja 2,34 eV. Käytettyjen näytteiden molekyylikerrosten paksuus oli 40 ± 2 nm ja hopean 45 ± 5 nm. NR3-näytteellä D1-mittauksissa UPB- ja LBP-moodien väliin muodostuu keskimoodi MPB, joita NR1- tai NR2-näytteellä ei havaita.



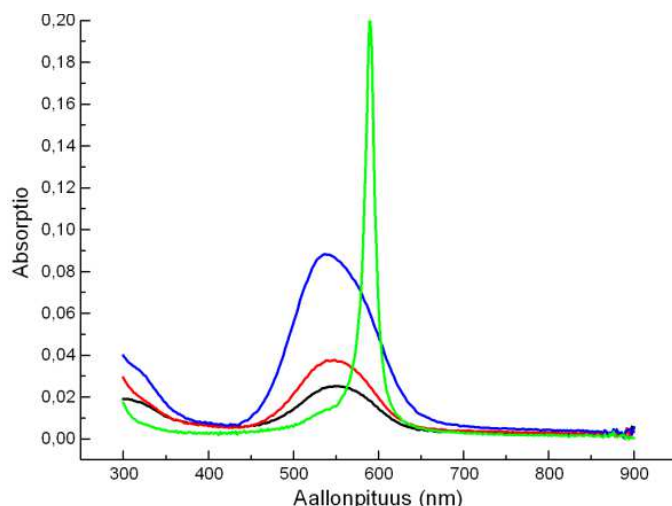
KUVA 17. D2-mittaustulosten perusteella piirretyt dispersiot Nile red-molekyylille kolmella eri molekyylikonsentraatiolla/absorptiolla. Näytteet: NR1 musta, NR2 punainen ja NR3 sininen. Kuvassa harmailla viivoilla on merkitty Nile red-molekyylin viritykset 2,1 ja 2,34 eV. Käytettyjen näytteiden molekyylikerrosten paksuus oli 40 ± 2 nm ja hopean 45 ± 5 nm.

Kuvassa 18 TDBC-näytteelle nähdään yksi Rabi-aukko 2,09 eV energiassa, joka vastaa täysin aiemmin havaittua Rabi-aukkoa SPP:n ja TDBC-molekyylin aggregaattien vahvassa kytkennässä [9]. Vastaava jakautuminen 2,09 eV:ssä on havaittu myös mikrokaviteeteilla [36]. Referenssinäytteen absorptiohuippu (ts. molekyylin viritysendergia) mitattiin olevan 2,107 eV (589,8 nm). Ero SPP-näytteen ja referenssinäytteen energioissa vastaa myös aiempia tutkimuksia. TDBC:n ja Nile red-näytteiden D1- tai D2-dispersioissa on ensi näkemältä vain vähän eroa. Selkein ero on siinä, että TDBC-näytteellä on vain yksi viritysendergia, kun Nile red:llä niitä on kaksi. Näiden molekyylin rakenteet ja Stokesin siirrokset eroavat kuitenkin merkittävästi toisistaan, joka voi vaikuttaa suurestikin systeemin lopputilan saavuttamiseen ja eroihin molekyylin välillä. Tämän työn kannalta mielenkiintoiset tulokset ja erot molekyylin välillä havaittiin D2-spektrin polarisaatiotarkastelussa, joita käydään tarkemmin kappaleissa 4.1.2 ja 4.1.3.

Kuvien 16-19 perusteella voidaan tehdä karkea johtopäätös, että mitä suurempi absorptio molekyylikerroksella on, sitä suuremmaksi Rabi-aukosta tulee. Lisäksi Rabi-aukkoja voi syntyä niin monta kuin molekyylillä on viritysendergiatasoja. Valon ja aineen välisen kytkennän suuruuteen voidaan siis vaikuttaa molekyylikonentraatiolla ja Rabi-aukkojen määrään molekyylin valinnalla. Kuitenkin on huomioitava, että Rabi-aukon kokoon vaikuttaa kaavan 69 mukaan myös SPP:n ja molekyylivirityksen viivanleveydet, jotka voivat muuttua merkittävästi konsentraation funktiona. Tämä voi johtaa myös tilanteeseen, jossa konsentraation kasvattaminen pienentää Rabi-aukkoa.



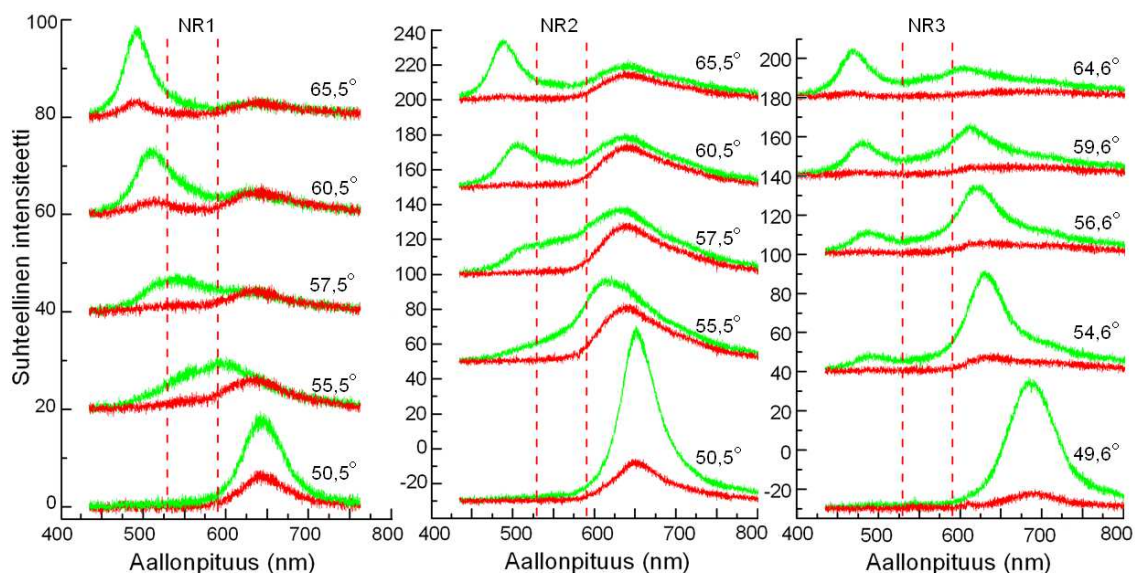
KUVA 18. D1- (musta) ja D2- (punainen) mittauksista piirretyt dispersiot TDBC-molekyylille. Kuvassa harmaalla viivalla on merkitty aggregoituneen TDBC-molekyylin viritys 2,09 eV. Käytettyjen näytteiden molekyylikerrosten paksuus oli 25 ± 5 nm ja hopean 45 ± 5 nm.



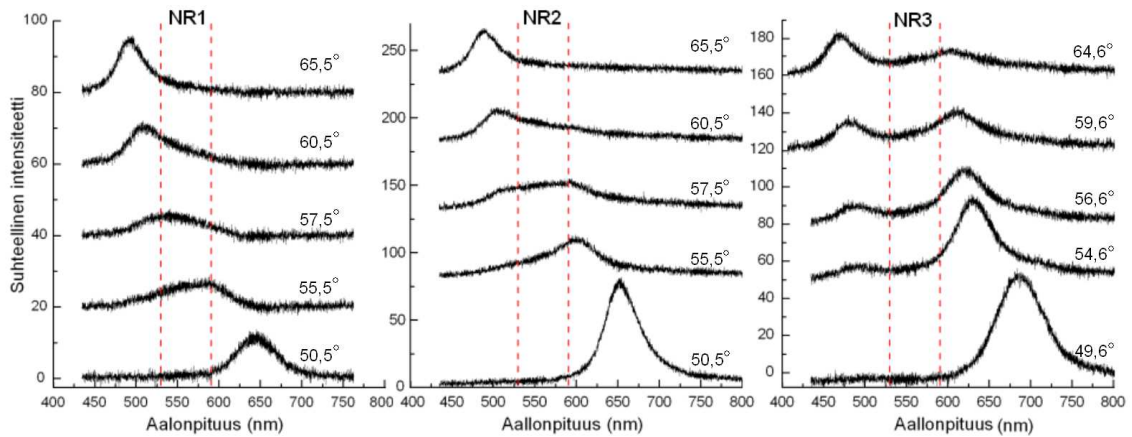
KUVA 19. Nile red ja TDBC (aggregoitunut) dispersiomittauksissa käytettyjen molekyylikerrosten mitatut absorptiot. Näytteet: NR1 musta, NR2 punainen, NR3 sininen ja TDBC vihreä.

4.1.2 SPP-moodit ja Nile red spontaani fluoresenssi

Viritettäessä SPP-moodeja laajalla taajuusalueella D2-spektri muodostuu oletetusti SPP:stä sironneista fotoneista (TM-polarisaatio) ja molekyylin spontaanista fluoresenssista (polarisoitumaton). Kuvassa 20 on Nile red-näytteiden D2-mittaustuloksia eri detektiopolarisaatioilla ja kohtauskulmilla. Kuvassa 21 on TM-spektrit, joista on vähennetty TE vastaavissa kulmissa. D2-mittauksissa havaittavien fotoneiden intensiteettijakaumat eri moodien suhteen riippuvat mm. kohtauskulmasta, sekä molekyylikonsentraatiosta.



KUVA 20. D2-spektrin polarisaatio kolmelle eri Nile red konsentraatiolle. Kuvassa kohtauskulma pienenee ylhäältä alaspäin. Kuvassa vihreällä TM- ja punaisella TE-spektri. NR3-näytteen absorptiospektristä lasketut molekyylin viritysenenergiat (vrt. kuva 12) on merkitty punaisella katkoviivalla.



KUVA 21. Nile red-näytteiden D2-mittauksen TM-spektrejä, joista on vähennetty TE-spektri. Nile red-molekyylin viritysenenergiat ovat merkitty punaisilla katkoviivoilla.

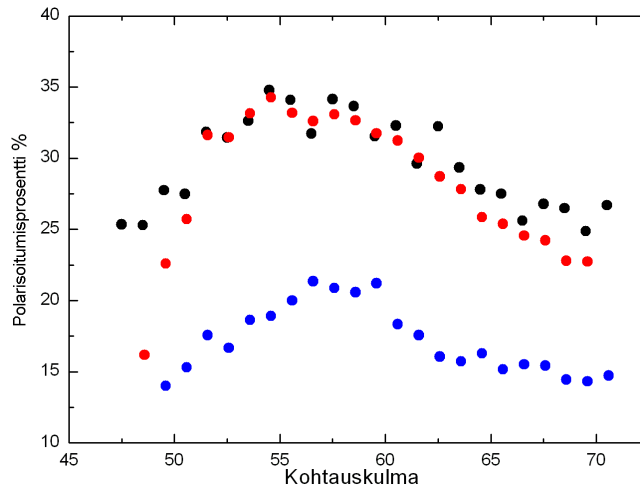
Kuvasta 21 nähdään kuinka konsentraation kasvaessa Rabi-aukko kasvaa, jolloin UPB- ja LPB-moodien piikkien huiput menevät kauemmaksi toisistaan. NR1-näytteellä kahden eri moodin piikkien erottaminen toisistaan lähestyy laitteiston erottelukyvyn äärirajaa, kun moodeja erottava aukko on hyvin pieni. NR3-näytteellä nähdään selkeästi kaksi TM-piikkiä, verrattuna NR1- ja NR2-näytteisiin. Kuvasta 20 huomataan, että spektri on suurimmaksi osaksi TM-polarisoitunutta valoa. TE-polarisaatiota on pääasiassa vain fluoresenssin aallonpituusalueella. NR1-näytteellä nähdään myös heikko TE-komponentti suurilla kohtauskulmilla, joka voi johtua hybriditilan hajoamisesta. Kuvan 20 perusteella spontaanin fluoresenssin (havaitaan TE-spektrinä 600-780 nm alueella) suhteellinen intensiteetti riippuu suuresti molekyylikonsentraatiosta. Konsentraation/filmin absorption kasvaessa spontaanin fluoresenssin suhteellinen osuus pienenee, joka voidaan ymmärtää kytkeytyneiden oskillaattoreiden teorian avulla. Mitä suurempi konsentraatio on sitä suuremmaksi vuorovaikutustermistä tulee, jonka vuoksi molekyylin viritystilä ei pääse purkautumaan normaalisti spontaanina fluoresenssina vaan se hyvin todennäköisesti kytkeytyy takaisin SPP-molekyylin hybridiksi. Takaisinkytkeytyminen havaitaan konsentraation kasvaessa TE-spektrin suhteellisen osuuden pienentymisenä D2-puolella ja D1-puolella (kun $\alpha \neq \beta$) suurentuneena LPB alueen siroamisena, joka on täysin TM-polarisoitunutta valoa ja intensiteetiltään hyvin paljon voimakkaampi kuin D2-mittauksessa havaittava spektri.

Teoriassa voidaan ajatella, että toisiinsa vuorovaikuttamattomien molekyylin ollessa satunnaisesti järjestyneinä, konsentraation lisäys ei muuta SPP:hen kytkeytyneiden ja kytkeytymättömien suhteellisia osuuksia. Tällöin konsentraation kasvaessa D2-mittauksissa tulisi havaita enemmän TE-polarisoitunutta valoa kuin mitä todellisuudessa tapahtuu. Konsentraation suurentuessa TE-komponentin suhteellinen osuus koko spektristä kuitenkin pienenee ja näytteestä lähtevä valo on aina enemmän ja enemmän TM-polarisoitunutta kuten kuvasta 22 voidaan nähdä. Kuvaan on laskettu D2-

spektrien polarisoitumisprosentti mitatuista D2- pinta-aloista Nile red-näytteille yhtälöllä

$$\text{Polarisoitumisprosentti} = \frac{\text{TE pinta - ala}}{\text{TM pinta - ala} + \text{TE pinta - ala}} 100 \%, \quad (90)$$

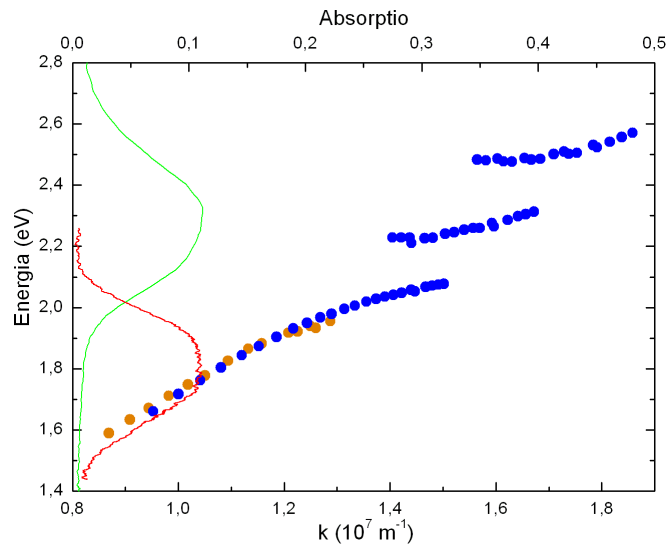
jossa luku 0 % merkitsee täysin TM-polarisoitunutta, 100 % täysin TE-polarisoitunutta ja 50 % polarisoitumatonta spektriä. Kuvassa NR1- ja NR2-näytteiden D2-signaalin polarisaatiolla ei ole suurta eroa, johtuen todennäköisesti suhteellisen pienestä absorptioerosta (vrt. kuva 19). Kuitenkin NR2-näytteen tulokset ovat keskimääräisesti enemmän TM-polarisoituneita kuin NR1-näytteellä, johtuen todennäköisesti NR2:n suuremmasta absorptiosta. Verratessa näitä tuloksia NR3-näytteeseen, ero on paljon selkeämpi. NR3-näytteen hyvin suurella absorptiolla TE-spektrin suhteellinen osuus koko intensiteetistä menee pieneksi. Suurimmalla konsentraatiolla TE-komponentin havaitseminen lähestyy laitteiston erottelukyvyn äärirajaa ja oletettavasti TE-komponentti voisi tästä edelleen pienentyä, jos konsentraatiota vielä kasvatettaisiin. Polarisoitumisprosentissa voidaan havaita kaikilla Nile red-näytteillä samankaltainen käyrämuoto. Käyrämuoto juontaa juurensa hybridimoodin purkautumisesta (ts. dekoherenssi) spontaaniksi fluoresenssiksi. Tätä ilmiötä käydään läpi tarkemmin kappaleessa 4.1.4.



KUVA 22. Nile red D2-spektrin polarisoituminen kohtauskulman funktiona laskettuna yhtälöstä 90, kun SPP virityksessä käytetään laajaa taajuusalueita. Näytteet: NR1 musta, NR2 punainen ja NR3 sininen. Konsentraation kasvaessa D2-spektrin TM-polarisaation suhteellinen osuus kasvaa TE-komponentin pienentyessä.

D1-puolelta mitatusta takaisinkytkettyneestä SPP:stä voidaan myös piirtää dispersiokäyrä, jolloin sitä voidaan verrata esim. laajan taajuusalueen mittausten D1-dispersioon. Kuvassa 23 on esimerkki tällaisesta tuloksesta erälle Nile red-näytteelle. Tässä kuvassa esitetty dispersiokäyrä vastaa NR3-näytteen dispersiota (vrt. kuva 16), jossa voimakas vuorovaikutus jakaa D1-dispersiokäyrän kolmeen eri moodiin. Kuvassa 23 esitetyn näytteen UPB-moodi viritettiin 488 nm laserilla (2,54 eV) kohtauskulmassa 69° ja D1-puolelta

mitattiin SPP sirontaa fotoneiksi mittauskulman funktiona ($\alpha \neq \beta$). Kuvasta huomataan, että sironneen SPP:n aallonpituus-/energia-alue vastaa fluoresenssin aallonpituusalueutta, joka viittaa vahvasti fluoresenssin takaisinkyttymiseen.



KUVA 23. SPP D1-dispersiot ($\alpha = \beta$) Nile red-molekyylille (sininen) viritettäessä SPP:tä laajalla taajuusalueella, sekä D1-puolelle takaisinkyttynyt fluoresenssi (oranssi) k :n funktiona (mittauksessa $\alpha \neq \beta$), kun UPB viritetään 488 nm laserilla kohtauskulmassa $\alpha = 69^\circ$. Kuvaan on merkitty vihreällä molekyylikerroksesta mitattu absorptio ja punaisella absorptionmaksimiin normalisoitu fluoresenssi. Kuvassa fluoresenssilla ja absorptiolla on sama energia-akseli. D1-puolelta mitatun SPP sironnan aallonpituusalue vastaa fluoresenssin aallonpituusalueutta/energiaa.

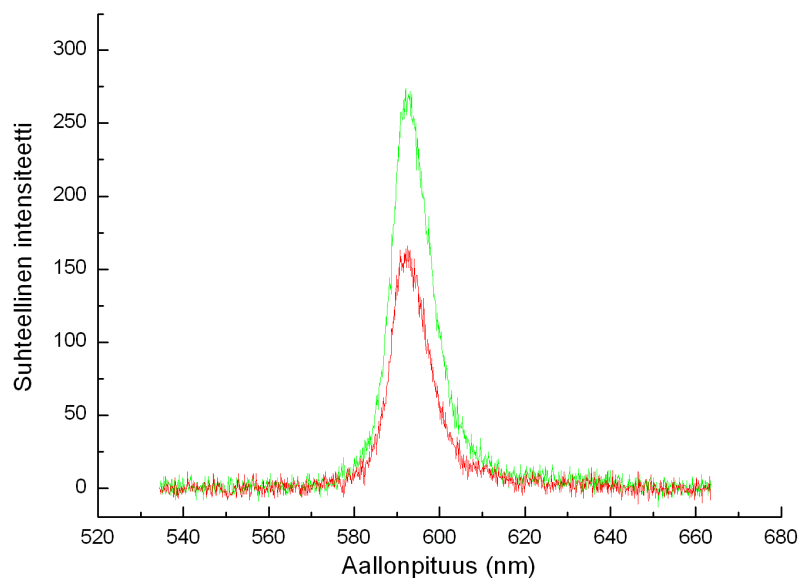
Fluoresenssin ja spektrin polarisaation käyttäytymisen tarkastelussa tulisi myös huomioida koherenssiaika, joka voi periaatteessa muuttua konsentraation funktiona, koska SPP-ME hybridin värähtelyyn osallistuvien molekyyliden lukumäärä on >1 ja konsentraation muuttaminen vaikuttaa hybridin osallistuvien molekyyliden lukumäärään (huom! SPP:n E-kentän vaikutusalue). Konsentraation kasvatus luultavasti aiheuttaa koherenssiajan suurenemista. Käytännössä tämä johtaisi spektrin TM-polarisoitumiseen, koska SPP-ME systeemin vuorovaikutustermien suurentuessa moodit "kestävät" kauemmin hybriditilassa, josta oletetusti siroaa vain TM-fotoneita, eivätkä ne ehdi hajota ME:ksi joka fluoresoi polarisoitumatonta valoa. Tämä selittäisi Nile red-näytteillä mitatun käyttäytymisen. Toisaalta fluoresenssi voi taas kytkeytyä takaisin SPP:ksi ja takaisinkyttyminen on sitä voimakkaampaa, mitä suurempi systeemin vuorovaikutus termi on. Fluoresenssin takaisinkyttymisellä on sama vaikutus kuin koherenssiajan pidentymisellä, joten havaittu polarisaatiokäyttäytyminen eri näytteiden välillä voi selittyä takaisinkyttymisellä tai/sekä koherenssiajan muutoksella. Tehtyjen mittausten perusteella ei voida saada täysin varmaa tietoa systeemin energiansiirtoreiteistä ja niiden välisistä painosuhteista. Tarkemman kuvan

kysymyksiin energian mahdollisista siirtoreiteistä ja prosesseihin liittyvistä todennäköisyyksistä antaisi aika-erotteleva mittaus, jossa fluoresenssin aikaskaala voitaisiin erottaa muista prosesseista.

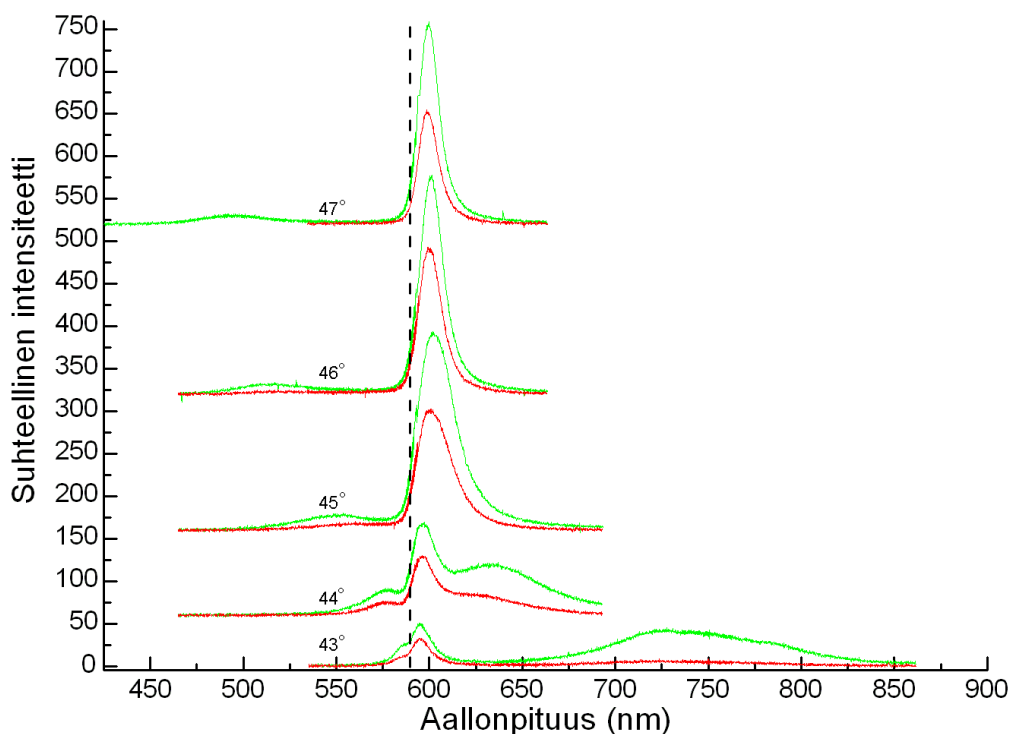
4.1.3 SPP-moodit ja TDBC spontaani fluoresenssi

Nile red-molekyylillä Stokesin siirros on suuri, jolloin vahvassa SPP-molekyylivuorovaikutuksessa LPB tulee molekyylin spontaanin fluoresenssin energia-alueelle. Tämä eroaa merkittävästi TDBC-molekyyliden aggregaateista, joilla Stokesin siirrosta ei käytännössä ole juuri lainkaan. TDBC-molekyyliden aggregaateilla fluoresenssin huippu ja molekyylin viritysten varasto sijoittuvat Rabi-aukon keskelle UPB- ja LPB-moodien väliin. Tämä mahdollistaa energian siroamisen helposti UPB-moodilta molekyylille ja tältä edelleen LPB:lle. Prosesseissa on osallisena joko fotonin tai fononin, eli värähtelyn kvantti. Kullakin molekyylillä on sille ominaiset värähtelytilat/energiat. Nämä värähtelyt voivat toimia SPP-ME hybridillä energian purkautumisreiteinä. SPP-ME sirontaprosessi vastaa oletetusti mikrokaviteeteilla havaittua sirontaa, jossa kaviteetissa oleva molekyylin voi virittyä UPB luovuttaessa sille energiansa. Virittynyt molekyylin voi taas miehittää koherentin LPB (tai UPB) tilan emittoimalla (tai absorboimalla) fononin tai fotonin, joka kytkeytyy polaritonin optiseen komponenttiin. [22]

Kuvassa 25 on laajan taajuusalueen TDBC-näytteen D2-mittauksia eri mittauspolarisaatioilla ja kohtauskulmilla. Kokeessa käytetyn molekyylikerroksen absorptio on esitetty kuvassa 19 ja näytteen dispersiot ovat kuvassa 18. Referenssinäytteen fluoresenssin huipuksi mitattiin 590,6 nm ja absorptioksi 589,8 nm, jolloin Stokesin siirroksiksi jää ainoastaan n.3 meV. Referenssinäytteen fluoresenssi mitattiin myös eri polarisaatioilla, jotta tätä voitaisiin verrata SPP tuloksiin. Tulokset tästä mittauksesta on esitetty kuvassa 24. Tässä kuvassa fluoresenssi on TM-polarisoitunutta, joka on yllättävää. Tulos voi osittain johtua mittausvirheestä tai siitä, että TDBC-aggregaateilla molekyylikerroksen molekyylit/aggregaatit eivät ole jakautuneina täysin satunnaisesti suuntiin. Nile red-molekyylin referenssinäytteillä vastaava fluoresenssin polarisoitumista ei havaittu. Kuvasta 24 nähdään myös, että TDBC fluoresenssin teho on jakautunut alueelle 570-620 nm, joka on hyödyllinen tieto SPP-näytteen analysoinnissa.



KUVA 24. TDBC-referenssinäytteen fluoresenssin polarisaatio. Kuvassa vihreällä TM- ja punaisella TE-spektri. Näytteen virittämiseksi käytettiin 488 nm laseria ja mittaus tehtiin kuvassa 14 näkyvällä laitteistolla. Kuvassa fluoresenssi on TM-polarisoitunutta vaikka yleensä tasaisesti satunnaisiin suuntiin jakautuneen molekyylikerroksen fluoresenssi on polarisoitumatonta. Tulos voi osittain johtua mittausvirheestä tai siitä, että TDBC-aggregaateilla molekyylikerroksen molekyylit/aggregaatit eivät ole jakautuneina täysin satunnaisiin suuntiin.



KUVA 25. SPP mittauksen D2-spektrin polarisaatio TDBC-näytteelle eri kohtauskulmilla. Kuvassa vihreällä TM- ja punaisella TE-polarisaatio. TDBC-molekyylin aggregaattien viritysentergia on merkitty mustalla katkoviivoilla.

Kuvasta 25 nähdään intensiteetin jakautuminen SPP:n UPB, LPB sekä fluoresenssin kesken viidellä eri kohtauskulmalla. Mittaustuloksissa kohtauskulman 47° 500 nm alueelta puuttuu osa TE-spektristä. Tällä aallonpituusalueella ja polarisaatiolla ei kokeen aikana kuitenkaan mitattu muuta kuin taustakohinaa, jolloin tuloksen puuttumisella ei ole merkitystä analyysiin. Kuvassa 25 kulman pienentyessä UPB-moodi siirtyy alemmille energioille, jonka aikana LPB voimistuu. UPB-moodin mennessä hyvin lähelle molekyylin viritysentergiaa, LPB "lähtee liikkeelle" ja kohtauskulman pienentyessä se siirtyy alemmille energioille. Näiltä osin moodien käyttäytyminen kohtauskulman suhteen vastaa täysin SPP mittauksia Nile red-näytteillä, kun moodeja viritettiin laajalla taajuusalueella. Kolmella suurimmalla kohtauskulmalla LPB-moodi sekoittuu fluoresenssiin ja niiden välillä on hankalaa tehdä eroa. Vasta kahdessa alimmassa käyrässä UPB, LPB ja fluoresenssin piikit eroavat toisistaan, joka voidaan havaita suoraan spektristä ilman sovitustyökaluja.

Kuvassa 25 jokaisella kohtauskulmalla spektri painottuu enemmän TM-polarisaatioon, joka vastaa myös Nile red-tuloksia. TDBC-näytteen fluoresenssiipiikistä nähdään, että se on kaikissa mitatuissa kulmissa hieman TM-polarisoitunut, kuten referenssinäytteellä kuvassa 24. Toisaalta SPP-mittauksessa SPP-moodit ovat niin leveitä, että ne menevät aina osittain päällekkäin fluoresenssin kanssa, jolloin fluoresenssin aallonpituusalue on aina enemmän TM-polarisoitunutta. TDBC-tuloksissa on kuitenkin merkittävää eroa Nile red:iin, kun tarkastellaan UPB- ja LPB-moodien TE-komponentteja. Kuvassa 25 UPB- tai LPB-moodin erotessa merkittävästi molekyylin viritysentergiasta, SPP:stä sironneet fotonit ovat lähes kokonaan TM-polarisoituja. SPP-moodien ollessa lähempänä molekyylin viritysentergiaa huomataan, että UPB- ja LPB-piikeillä on myös huomattava TE-komponentti. Varsin selkeästi tämä näkyy kohtauskulmassa 44° , jossa TE-komponenttia nähdään n.550-675 nm alueella. Tämä eroaa niin selkeästi TDBC:n fluoresenssin aallonpituusalueesta (vrt. kuva 24), ettei se selity normaalilla molekyylin fluoresenssilla. Tämä on yllättävä tulos ja se eroaa selkeästi Nile red-mittauksista, jolla TE-polarisaatiota esiintyi Nile red-fluoresenssin aallonpituusalueella, sekä juuri ja juuri havaittavasti pienen konsentraation NR1-näytteellä (vrt. kuva 20). Tulos voi olla selitettävissä koherenssiajalla, jota käsiteltiin Nile red-tuloksien analyysissä kappaleessa 4.1.2. Jos polarisaatiokäyttäytyminen selittyy hybridin koherenssiajalla ja koherenssiaika olisi riippuvainen vuorovaikutusermin suuruudesta, niin mitatuilla TDBC SPP-näytteillä koherenssiajan tulisi olla pienempi kuin mitatuilla Nile red SPP-näytteillä. Tästä ei voida kuitenkaan olla varmoja ilman aikaerottelevia mittauksia. Havaittu SPP-moodien TE-komponentti herättää esiin myös kysymyksen: voiko polaritonin ME-osuus sirota suoraan polarisoitumattomana, virittämättä molekyyliä lainkaan? Tähänkin kysymykseen voisi aikaerotteleva mittaus tuoda vastauksen.

4.2 Spontaanin fluoresenssin laskeminen

SPP:n kytkeytyessä molekyyliin syntynyt hybriditila voi menettää energiansa dissipaatioon, siroamalla suoraan fotoneiksi tai vaihtoehtoisesti hybriditila voi koherenssin kadotessa hajota SPP:n ja molekyylin virityksen todennäköisyysjakaumaksi, josta molekyylin viritys edelleen siroaa spontaanina fluoresenssina. Viimeisintä ilmiötä kutsutaan kirjallisuudessa dekoherenssiksi. Puhtaassa dekoherenssissa hajonneen systeemin todennäköisyysjakauma noudattaa hybriditilan kertoimien antamaa todennäköisyyttä, eikä energiatasojen välillä tapahdu todennäköisyyksien muutosta. Tätä kuvataan yleensä aikavakiolla T_1 (dephasing time). Toisaalta on myös mahdollista, että systeemi kokee termalisaation. Termalisaatiossa hybridimoodi hajoaa jälleen puhtaaksi pintaplasmoniksi, sekä molekyylin viritykseksi, mutta tässä tapauksessa todennäköisyydet molekyylin virityksille riippuvat tilojen kanonisista todennäköisyyksistä. Termalisaatiossa systeemin todennäköisyysjakauma ajautuu hybriditilojen kertomien määräämistä todennäköisyyksistä puhtaasti termodynamiikan määräämään jakaumaan, jolloin saavutetaan terminen tasapaino ympäristön kanssa. Tätä kuvataan yleensä aikavakiolla T_2 (relaxation time). Tapa millä perustila saavutetaan riippuu näiden prosessiin liittyvien aikavakioiden suuruuksista. Mitä pienempi aikavakio on, sitä dominoivampi ilmiö on.

Lasketaan seuraavaksi kytkettyjen oskillaattoreiden teorian avulla fluoresenssi mitatuille Nile red- ja TDBC-näytteille kahdessa eri tapauksessa, kun $T_1 < T_2$ ja $T_1 > T_2$, ja verrataan tuloksia keskenään. Oletetaan ensin, että dissipaatiota ja siroamista tapahtuu kaikilla moodeilla saman verran. Toisiinsa kytkettyneiden oskillaattoreiden mallissa energiatilat voidaan laskea ratkaisemalla systeemiä kuvaava Hamiltonin matriisi. Kahden viritysen energian tapauksessa Hamiltoni saa muodon

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} E_1 & 0 & V_1 \\ 0 & E_2 & V_2 \\ V_1 & V_2 & E_{SP}(k) \end{bmatrix}, \quad (91)$$

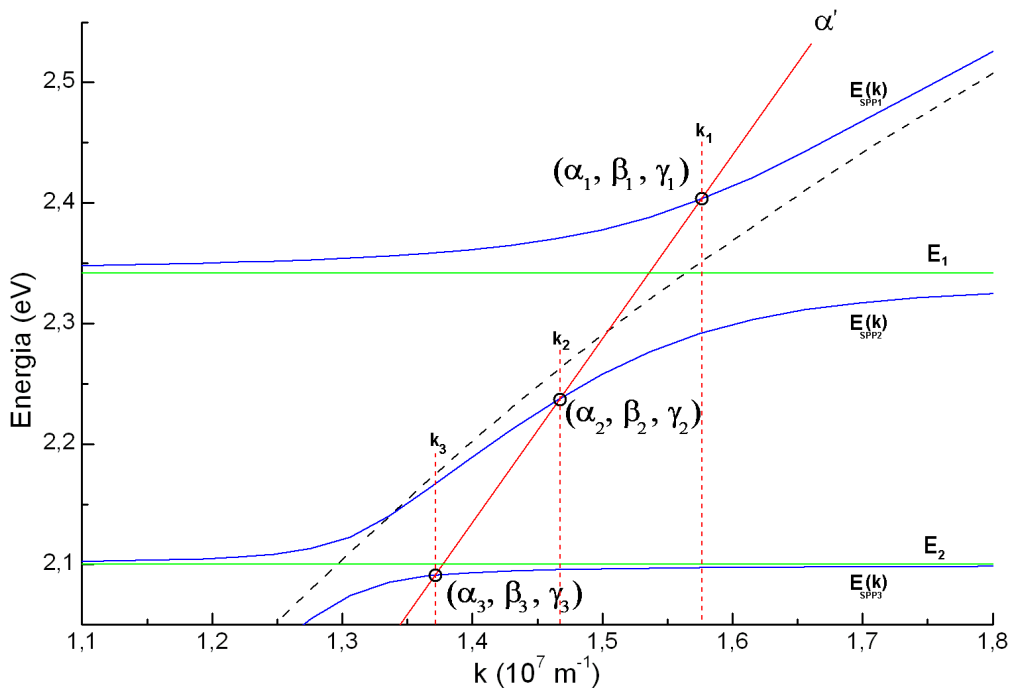
missä $E_{1,2}$ on molekyylin viritysen energiat 1 ja 2, $V_{1,2}$ SPP-ME kytkennän voimakkuutta kuvaavat vuorovaikutustermit (ts. Rabi-aukkojen suuruus), $E_{SP}(k)$ aaltovektorista riippuva Ag/SU-8 rajapinnassa liikkuvan pintaplasmonin energia, jonka laskemisessa käytettiin hopean dielektrisyysfunktiolle kirjallisuudessa esiintyvää tulosta [37]. Matriisin ratkaisuna saadaan kolme ominaistilaa ($i=1,2$ ja 3) ja energiaa $E_i(k)$. Ratkaisut riippuvat suuresti valituista vuorovaikutustermeistä, joita varioimalla laskennalliset energiatilat saadaan vastaamaan kokeissa mitattuja dispersioita. Hamiltonin ratkaisuna saatavat ominaistilat $|\psi_i\rangle$ ovat superpositioita SPP:n $|E_{SPP}(k)\rangle$, sekä molekyylin ominaistiloista $|E_1\rangle$ ja $|E_2\rangle$

$$|\psi_i\rangle = \alpha_i(k_i)|E_{SPP}(k_i)\rangle + \beta_i(k_i)|E_1\rangle + \gamma_i(k_i)|E_2\rangle, \quad (92)$$

jossa $\alpha_i(k_i)$ on SPP:n, $\beta_i(k_i)$ ja $\gamma_i(k_i)$ molekyylin viritysten painokertoimet i moodille. Painokertoimet toteuttavat yhtälön

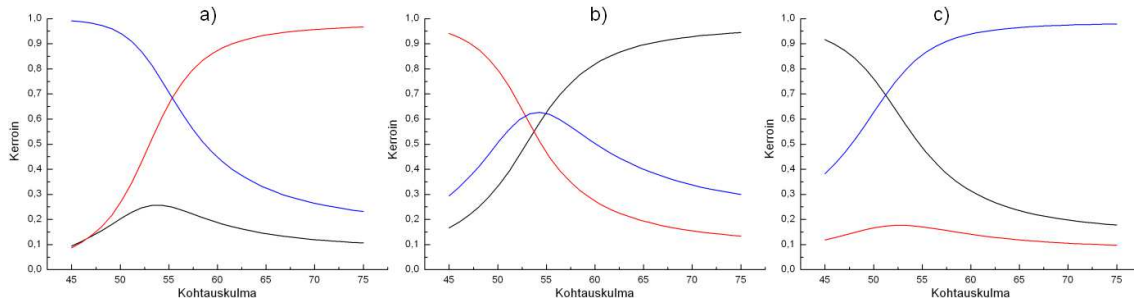
$$|\alpha_i(k_i)|^2 + |\beta_i(k_i)|^2 + |\gamma_i(k_i)|^2 = 1. \quad (93)$$

Kretschmann- geometriassa SPP-moodi voi virittyä, kun fotonit (joiden aaltovektori käytetyssä koejärjestelyssä valittiin yhtälön 89 mukaan) toteuttavat ehdon $\mathbf{k}_{SPP} = \mathbf{k}_{\text{fot}}$. Kuvassa 26 on esitetty virityksen periaate, kun fotoneita lähetetään laajalla taajuusalueella kohtauskulmassa α' . SPP virittyy vain, jos ns. valoviiva risteää moodin kanssa.



KUVA 26. SPP-moodien viritys Kretschmann- koejärjestelyssä laajalla taajuuskaistalla, sekä dekoherenssiin liittyvät kertoimet. Kuvassa SPP:tä virittävä valoviiva on merkitty punaisella ja 91 Hamiltonin matriisista ratkaistut energiat $E_{SPP}(k_i)$ sinisellä. SPP-moodi virittyy vain, jos kohtauskulmassa α' näytteelle tuleva foton täyttää ehdon $\mathbf{k}_{SPP} = \mathbf{k}_{\text{fot}}$ ts. valoviiva risteää SPP-moodien kanssa. Kuvaan on merkitty molekyylin virityksenergiat (vihreä), Ag/SU-8 rajakerroksessa liikkuvan pintaplasmonin dispersio (musta katkoviiva) ja virittyneisiin moodeihin liittyvät aaltovektorit (punainen katkoviiva).

Ratkaisemalla 91 matriisin ominaistilojen ominaisvektorit eri SPP-moodeille i saadaan kertoimet α_i , β_i ja γ_i joiden neliöt kertovat todennäköisyyden SPP:n ja molekyylin virityksestä. Painokertoimien riippuvuutta kohtauskulmasta havainnollistaa kuva 27, jossa on NR3-näytteelle laskettuja kertoimia. Tässä Hamiltonin laskemiseen käytettiin Nile red-molekyylin virityksenergioita 2,34 eV ja 2,1 eV ja vuorovaikutustermit sovitettiin D1-mittauksen tuloksiin. Johtuen D2-mittaukseen sisältyvästä suuremmasta virheestä, vuorovaikutustermien sovitusta tehtiin D1-mittauksiin.



KUVA 27. NR3-näytteelle laskettuja kertoimia a) ala- b) keski- ja c) ylämoodi. Kuvassa α sinisellä, β punaisella (kytkeytyminen 2,1 eV molekyylin viritystilaan) ja γ mustalla (kytkeytyminen 2,34 eV molekyylin viritystilaan).

Kun oletetaan, että fotoneita ei tunneloidu merkittävästi hopeakerroksen läpi, molekyyli voi virittyä ainoastaan hybridin luovuttaessa sille energiansa. Molekyylin viritys purkautuu Stokes-siirtymän kautta spontaanina fluoresenssina, jonka intensiteetti voidaan käytännössä mitata eri kohtauskulman suhteen. Toinen ajateltavissa oleva prosessi on energian takaisinsironta molekyylin viritykseltä SPP:ksi, jonka intensiteetti riippuu aikavakioista ja vuorovaikutustermistä. Kumpikin ilmiö tapahtuu heikon vuorovaikutuksen kautta, hybriditilan hajoamisen jälkeen fluoresenssin aallonpituuksilla. Käytännössä tämä voidaan havaita D1-puolelle sironneina SPP:nä, jonka aallonpituusalue vastaa fluoresenssia (vrt. kuva 23). Hajonneen tilan takaisinkytkentä ei sisälly Hamiltoniin 91 eikä yhtälöön 92, koska fluoresenssi tapahtuu vain Stokesin siirroksen jälkeen. Fluoresenssiksi hajonneet hybriditilat voivat kytkeytyä takaisin polaritonimodeihin vain fluoresenssin aallonpituudella. Yhtälön 92 kertoimien voidaan ajatella liittyvän vain molekyylin virittämiseen ja fluoresenssiin.

Virittäessä moodeja laajalla aallonpituusalueella D2 TE-spektri muodostuu molekyylin spontaanista fluoresenssista, jonka intensiteetti riippuu usean SPP-ME hybriditilan dekoherenssista tai/sekä termalisaatiosta. Koska hybridimoodin viritys tapahtuu Kretschmann konfiguraation kautta, eikä fotoneita tunneloidu suoraan hopean läpi, voidaan hyvin olettaa, että viritys on verrannollinen moodin SPP painokertoimeen α^2 . Dekoherenssissa kokonaisfluoresenssi SF_D on näin ollen suoraan verrannollinen SPP:n viritystodennäköisyyteen α^2 ja todennäköisyyteen, jolla molekyylien viritys purkautuu fluoresenssiksi $\beta^2 + \gamma^2$. Usealle moodille fluoresenssi lasketaan summasta kaikkien moodien yli

$$SF_D \propto \sum_i \alpha_i^2 (\beta_i^2 + \gamma_i^2) \quad (94)$$

Yhtälöstä nähdään, kun $\alpha_i^2 \rightarrow 0$ SPP_i moodia ei ole mahdollista virittää, jolloin se ei myöskään voi virittää molekyyliä, jotka voisivat jälleen fluoresoida.

Termalisaatiossa fluoresenssi SF_T riippuu edelleen plasmonin virittymisestä, mutta eroaa molekyylin virityksen osalta, joka riippuu termisestä tasapainosta molekyyliviritysten sekä SPP:n välillä.

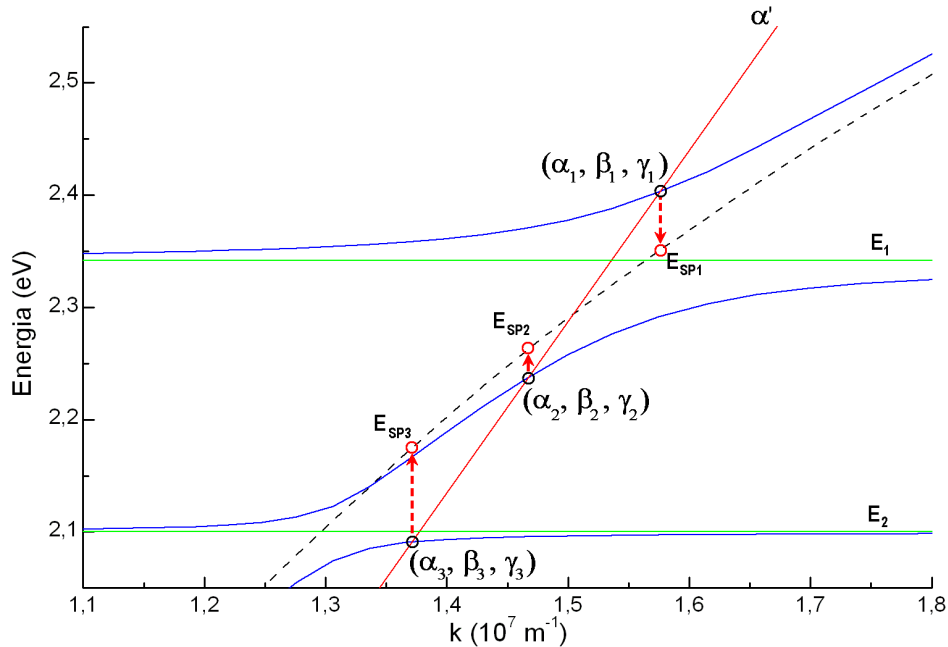
$$SF_T \propto \sum_i \alpha_i^2 \left(\frac{e^{-\frac{E_1}{k_B T}}}{Z_i} + \frac{e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}{Z_i} \right), \quad (95)$$

jossa k_B on Boltzmannin vakio, T lämpötila ja partitiofunktio

$$Z_i(\mathbf{k}) = e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + e^{-\frac{E_{SPi}(\mathbf{k}_i)}{k_B T}}, \quad (96)$$

missä $E_{SPi}(\mathbf{k}_i)$ on puhtaan pintaplasmonin energia aaltovektorin \mathbf{k}_i arvolla, joka liittyy moodin viritykseen $\alpha_i(\mathbf{k}_i)$. Kuvassa 28 on esitetty termalisaatioon liittyviä kertoimia, kun SPP:tä virittäviä fotoneita lähetetään kohtauskulmassa α' .

Koska kvanttimekaanisessa laskennassa lasketaan vain todennäköisyyksiä, saatu tulos tulisi kertoa vakiolla, joka muuttaa todennäköisyydet intensiteetiksi, jota käytännössä mitataan. Olettamalla, että tämä vakio on kaikille moodeille sama oletetaan, että sironnan todennäköisyys ja dissipaatio on kaikille moodeille sama. Tällöin saadaan myös laskennan tulokset ja kokeelliset mittaukset vertailukelpoisiksi.



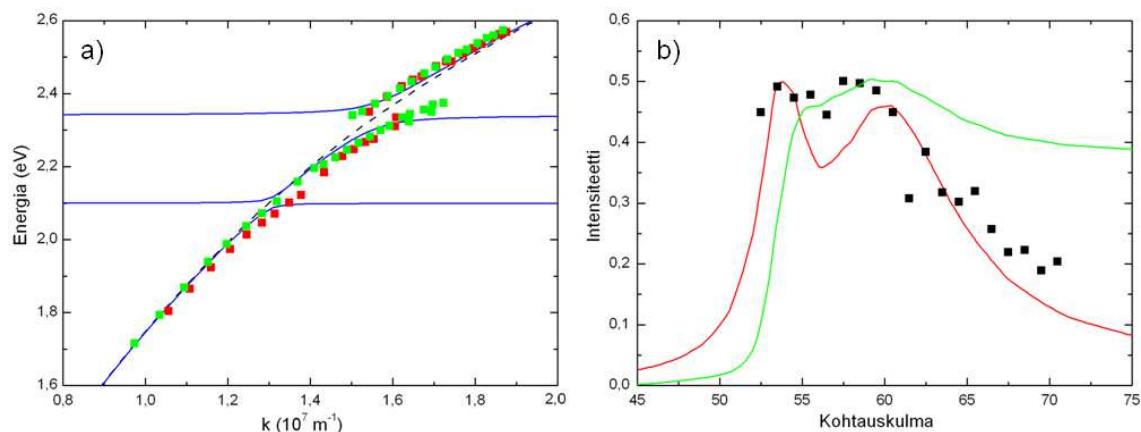
Kuva 28. Termalisaatioon liittyvät kertoimet ja vastaavat SPP energiat E_{SPi} hajoamisen jälkeen, kun moodeja viritetään laajalla taajuusalueella kohtauskulmassa α' . Kuvassa SPP:tä virittävä valoviiva on merkitty punaisella ja 91 Hamiltonin matriisista ratkaistut energiat sinisellä. Kuvaan on merkitty molekyylin viritykset (vihreä) ja Ag/SU-8 rajakerroksessa liikkuvan pintaplasmonin dispersio (musta katkoviiva). Termalisaatiossa kunkin moodin $i=1,2,3$ hajoamiseen liittyy puhtaan pintaplasmonin energia E_{SPi} , sekä molekyylin virityksenergiat E_1 ja E_2 , joiden avulla termalisaatiosta johtuva fluoresenssi voidaan laskea yhtälöstä 95.

4.2.1 Laskennallinen fluoresenssi Nile red-molekyylille

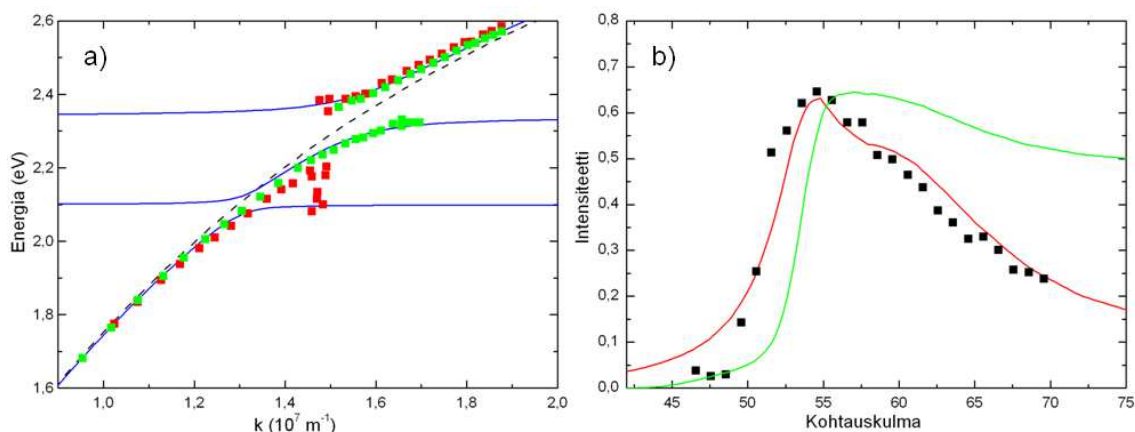
Kuvassa 29-31 on esitetty NR1-, NR2-, ja NR3-näytteille dekoherenssista ja termalisaatiosta lasketut teoreettiset fluoresenssit, sekä kokeelliset mittaustulokset kohtauskulman funktiona. Kuvissa kokeelliset tulokset on normitettu vakiokertoimella laskennallisten tulosten maksimiin. Kuvien 29 ja 30 laskennassa SPP-molekyyli kytkentään oletettiin osallistuvan kaksi molekyylin viritystä, vaikka NR1- tai NR2-näytteiden kokeellisissa mittauksissa toista, pienemmän energian Rabi-aukkoa, ei havaittu. Toisen Rabi-aukon puuttuminen kokeellisista tuloksista ei kuitenkaan tarkoita sitä, etteikö SPP:n kytkeytyminen myös alemman energian viritykseen olisi mahdollista. Käytännössä vuorovaikutus voi olla niin heikko, että laitteiston erottelukyky ei riitä sen havaitsemiseen. Kahdella molekyylin viritystilalla laskettaessa kytkeytyminen alemman energian viritykseen näytteillä NR1 ja NR2 asetettiin pienemmäksi kuin laitteiston erottelukyky oli. Nile red-molekyylin SPP-kokeissa laitteistolla kyettiin havaitsemaan 0,07 eV ja tätä suuremmat Rabi-aukot.

Kuvista 29-31 nähdään, että dekoherenssi kahdella virityksellä vastaa parhaiten kokeellisia tuloksia, termalisaation mennessä kauas todellisesta. Suurin virhe dekoherenssin ja kokeellisen välillä nähdään kuvan 29 b) kohdassa. Tässä laskennallisessa tuloksessa on erikoinen kaksoispiikki, jollaista kokeellisesti ei havaita. Tämä kuitenkin selittyy käytännön mittausten resoluution heikkoudella. Laskennallisissa tuloksissa ei ole otettu huomioon moodien viivanleveyttä, eikä kollimaattorin raon leveydestä riippuvaa kohtauskulman kulmajakaumaa. Kun näytteelle tulevan valonsäteen leveys on 0,5 mm, on kulmajakauman suuruus 2° luokkaa, jolloin mitattava spektri on käytännössä keskiarvo tämän kulmajakauman yli. Lisäksi valonsäteiden leveys eri näytteiden välillä vaihteli arviolta 0,5-1 mm alueella, joten kulmajakaumasta tuleva virhe voi vaihdella eri näytteiden kesken $2 - 4^\circ$.

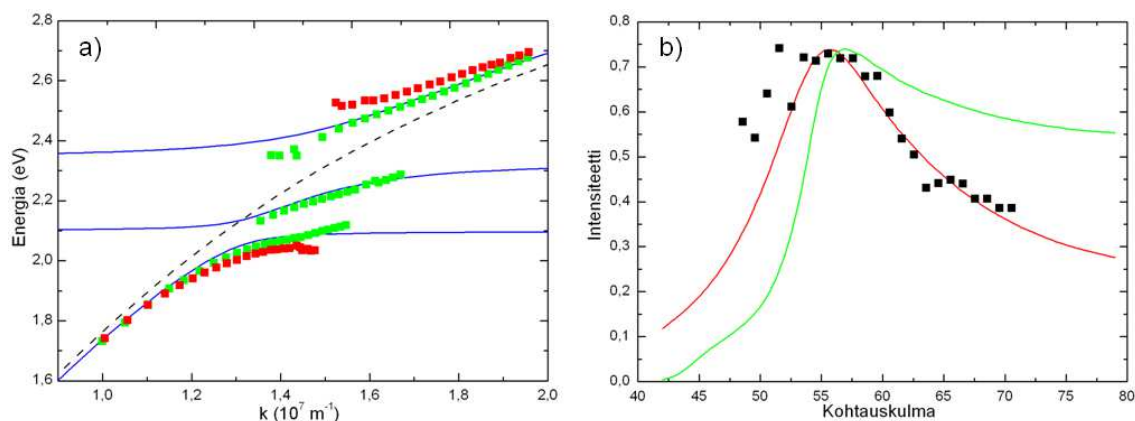
Kuvassa 32 on esitetty laskennan tulokset NR2-näytteelle, jossa SPP:n oletetaan kytkeytyvän ainoastaan yhteen 2,34 eV molekyylin viritystilaan. Vaikka kuvan 32 käyrämuoto dekoherenssista on samankaltainen verrattuna kokeelliseen, tulee yhdellä viritystilalla laskettu fluoresenssin huippu liian suurille kohtauskulmille, kun taas termalisaatiosta laskettu menee täysin pieleen. Täten kahdella virityksellä laskettua dekoherenssin tulosta voidaan pitää kaikista luotettavimpana. Vaikka kytkentä alempienergiselle viritykselle on heikko NR1- ja NR2-näytteillä, on sen vaikutus fluoresenssin intensiteettikäyttäytymiseen merkittävä. Kaiken kaikkiaan dekoherenssin ennuste fluoresenssin intensiteettikäyttäytymiselle vastaa hyvin kokeellista tulosta.



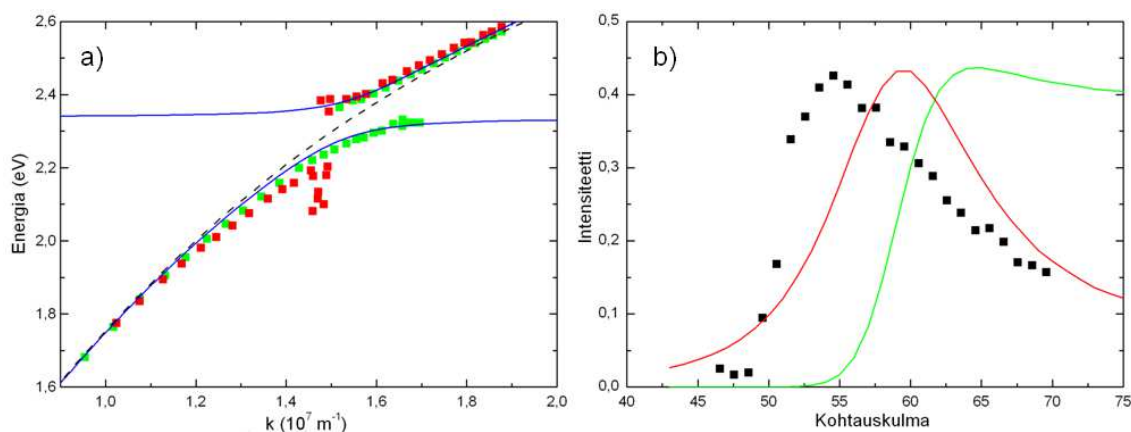
KUVA 29 **a)** NR1-näytteen D1- (vihreä), D2- (punainen) mittaustulokset, sekä teoreettinen sovitus (sininen), kun SPP:n oletetaan kytkeytyvän kahteen molekyylin viritykseen 2,34 eV ja 2,1 eV. Laskennassa käytetyt vuorovaikutustermit olivat $V_1=0,07$ ja $V_2=0,03$. Pienempi vuorovaikutustermi on asetettu laitteiston erottelukykyä pienemmäksi. Kuvaan on merkitty laskennallinen Ag/SU-8 dispersiokäyrä (musta katkoviiva), jossa SU-8 paksuus oli 42 nm. **b)** laskennallinen spontaani fluoresenssi dekoherenssista (punainen), termalisaatiosta (vihreä) ja kokeellinen D2-mittaustulos NR1-näytteen fluoresenssille (mustat pisteet).



KUVA 30. **a)** NR2-näytteen D1- (vihreä), D2- (punainen) mittaustulokset, sekä teoreettinen sovitus (sininen), kun SPP:n oletetaan kytkeytyvän kahteen molekyylin viritykseen 2,34 eV ja 2,1 eV. Laskennassa käytetyt vuorovaikutustermit olivat $V_1=0,111$ ja $V_2=0,05$. Pienempi vuorovaikutustermi on asetettu laitteiston erottelukykyä pienemmäksi. Kuvaan on merkitty laskennallinen Ag/SU-8 dispersiokäyrä (musta katkoviiva), jossa SU-8 paksuus oli 40 nm. **b)** laskennallinen spontaani fluoresenssi dekoherenssista (punainen), termalisaatiosta (vihreä) ja kokeellinen D2-mittaustulos NR2-näytteen fluoresenssille (mustat pisteet).



KUVA 31. **a)** NR3-näytteen D1- (vihreä), D2- (punainen) mittaustulokset, sekä teoreettinen sovitus SPP energioille (sininen). Kuvaan on merkitty laskennallinen Ag/SU-8 dispersiokäyrä (musta katkoviiva), jossa SU-8 paksuus oli 38 nm. Laskennassa käytetyt vuorovaikutustermit olivat $V_1=0,22$, $V_2=0,09$ ja molekyylin viritykset 2,34 eV ja 2,1 eV, **b)** laskennallinen spontaani fluoresenssi dekoherenssista (punainen), termalisaatiosta (vihreä) ja kokeellinen D2-mittaustulos NR3-näytteen fluoresenssille (mustat pisteet).



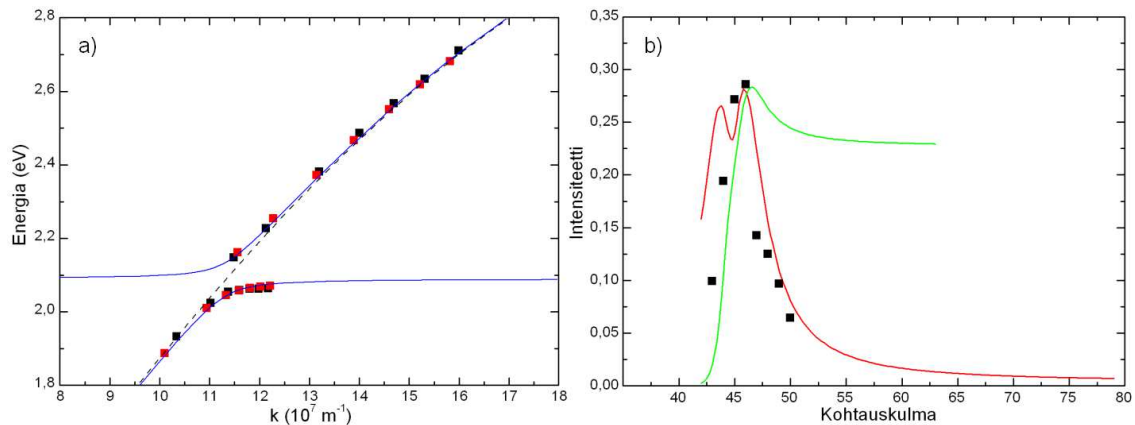
KUVA 32. Kuvassa **a)** NR2-näytteen D1- (vihreä), D2- (punainen) mittaustulokset, sekä teoreettinen sovitus (sininen), kun SPP:n oletetaan kytkeytyvän vain yhteen 2,34 eV molekyylin viritykseen. Laskennassa käytetty vuorovaikutustermi oli $V=0,1$. Kuvaan on merkitty laskennallinen Ag/SU-8 dispersiokäyrä (musta katkoviiva), jossa SU-8 paksuus oli 42 nm. **b)** laskennallinen spontaani fluoresenssi dekoherenssista (punainen), termalisaatiosta (vihreä) ja kokeellinen D2-mittaustulos NR2-näytteen fluoresenssille (mustat pisteet).

4.2.2 Laskennallinen fluoresenssi TDBC-molekyylille

Kuvassa 33 on esitetty TDBC-näytteelle dekoherenssista ja termalisaatiosta lasketut teoreettiset fluoresenssit, sekä kokeelliset mittaustulokset polarisoitumattoman valon intensiteetistä kohtauskulman funktiona. Tässä esiintyvä TDBC:n kokeellinen mittaustulos eroaa Nile red-näytteestä, jolla fluoresenssi erottui helposti SPP-moodeista. Kuvan 33 mittaustulokset

sisältävät spontaanin fluoresenssin lisäksi myös SPP-moodeista sironneen polarisoitumattoman valon, koska TDBC-näytteellä polarisoimatonta valoa havaittiin myös SPP-moodien alueella ja eroa fluoresenssin ja SPP-moodin välille ei voitu luotettavasti tehdä. Tämän vuoksi teorioiden ennusteet voivat poiketa merkittävästi kokeellisista tuloksista. On kuitenkin mielenkiintoista nähdä, mitä teorit ennustavat TDBC:lle. Kuvassa kokeelliset tulokset on normitettu vakiokertoimella teoreettisten tulosten maksimiin. Laskennassa SPP-ME kytkennässä käytettiin molekyylin viritysenenergialle 2,09 eV ja kytkennän voimakkuudelle arvoa 0,091.

Kuvan 33 a) kohdasta nähdään, että valituilla arvoilla laskennallinen tulos SPP energioille vastaa hyvin kokeellisia tuloksia, joka on ehtona sille, että kytketyneiden oskillaattoreiden teoriasta saatavia painokertoimia voidaan käyttää fluoresenssin laskemiseen. Kuvan 33 b) kohdasta havaitaan, että dekoherenssista laskettu fluoresenssi, joka Nile red-näytteelle toimi hyvin, antaa kohtalaisen tuloksen myös TDBC-näytteelle. Kuvasta nähdään myös, että termalisaation ennustaman tulos menee jälleen kauemmaksi todellisesta käyttäytymisestä. Kokeellinen polarisoitumattoman valon intensiteetti muodostaa laskennallista tulosta selvästi terävämmän piikin, eikä dekoherenssin ennustamaa kaksoispiikkiä havaita mittauksissa. Nämä erot johtuvat osittain jälleen kokeellisen mittauksen resoluution heikkoudesta ja myös mittapisteiden vähäisestä määrästä (vain 8 kpl). Resoluutio TDBC-näytteellä on samaa kokoluokkaa kuin Nile red-kokeissa. Dekoherenssin ennustama fluoresenssin intensiteettihiippu kuitenkin sattuu hyvin lähelle kokeellista tulosta ja erot laskennallisen ja mitatun välillä, voivat johtua puhtaasti SPP:n TE-komponentista ja mittauksen epätarkkuudesta.

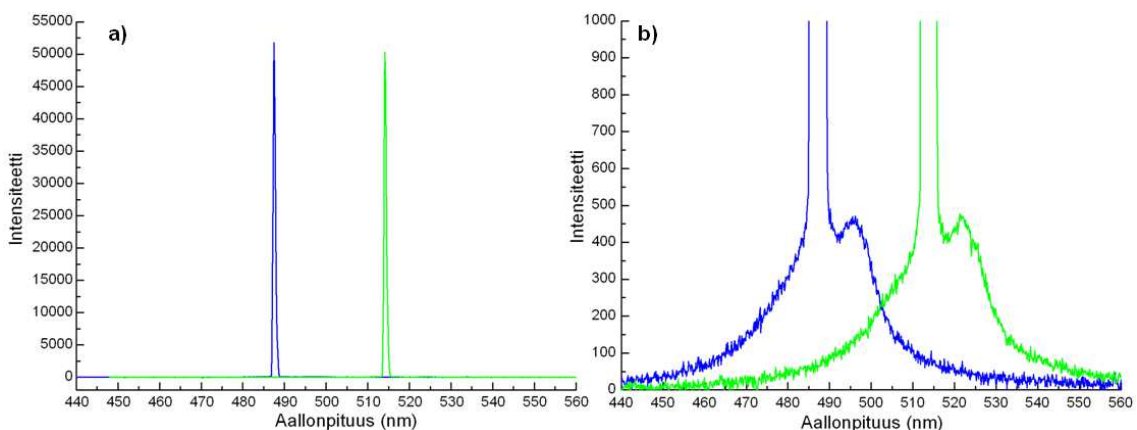


KUVA 33. **a)** TDBC-näytteen D1- (musta) ja D2- (punainen) mittaustulokset, sekä teoreettinen tulos (sininen), kun SPP:n oletetaan kytkeytyvän molekyylin 2,09 eV viritykseen. Laskennassa käytetty vuorovaikutusermi oli $V=0,091$. Kuvaan on merkitty laskennallinen Ag/SU-8 dispersiokäyrä (musta katkoviiva). **b)** laskennallinen spontaani fluoresenssi dekoherenssista (punainen), termalisaatiosta (vihreä) ja kokeellinen D2-mittaustulos TDBC-näytteen polarisoitumattomalle valolle (mustat pisteet).

4.3 Yksittäiset SPP-moodit

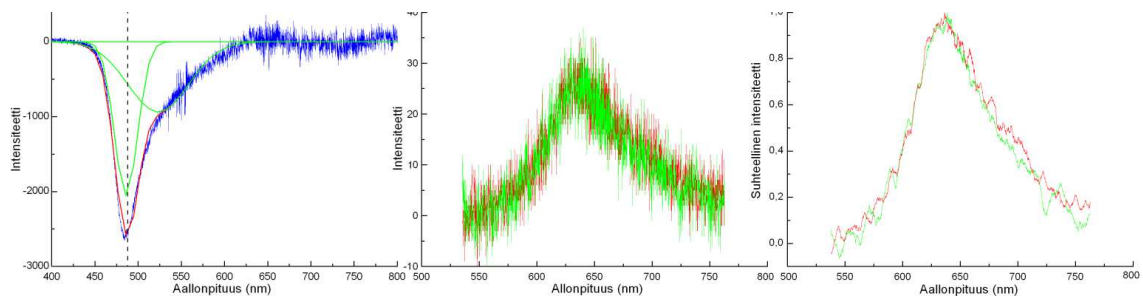
Vahvassa kytkennässä olevan SPP-ME systeemin moodeja voidaan virittää myös yksittäin, kun virittävän fotonin energia ja aaltovektori vastaavat vain yhtä SPP-moodia. Tässä työssä yksittäisten moodien virittämisellä pyrittiin kokeellisesti selvittämään siirtykö moodien välillä energiaa suoraan siroamalla UPB-tilalta pienemmän energian moodeille. Mittausjärjestely vastasi kuvaa 14, jossa tulevana valonlähteenä oli jatkuva-aikainen laser, jonka spektrin muoto on kuvassa 34. Virittävän lasersäteen halkaisija oli n.0,6 mm. SPP viritykseen lasersäteen polarisaatio varmistettiin viemällä se polarisaattorin läpi, jonka jälkeen polarisaatio valittiin TM:ksi kiertämällä polarisaattorin eteen sijoitettua puoliaaltolevyä sopivaan kulmaan. TM-polarisaatiolla näytteen D2-puolelta havaittava valon intensiteetti oli selkeästi voimakkaampi kuin TE-polarisaatiossa. Tämä johtuu siitä, että TM-valon aikaansaama SPP läpäisee helpommin hopean, TE-komponentin heijastuessa pinnasta voimakkaammin.

Ennen laserilla virittämistä, näytteille tehtiin laajan taajuusalueen D1- ja D2-mittaukset, joiden perusteella valittiin kohtauskulmat, joissa SPP:t kytkeytyvät parhaiten käytetyillä laserin aallonpituuksilla 488 nm ja 514 nm. Näin viritetyistä näytteistä mitattiin D2-spektriä LPB ja MPB aallonpituusalueelta. Niille red-näytteille tehdyt mittaukset ovat kuvassa 35-37. Kuvista huomataan, että sovituksen antamat moodit menevät osittain päällekkäin toistensa kanssa. Tämän vuoksi useamman moodin viritys on mahdollista käytetyllä laserin aallonpituusalueella, vaikka kokeissa oli tarkoitus virittää vain yhtä moodia kerrallaan. Kuitenkin laserilla viritetään selkeästi paljon kapeammalta alueelta kuin kappaleen 4.1 laajan taajuusalueen kokeissa. Siksi viritys voidaan käytännössä approksimoida yhden moodin virittämisenä (laserin puoliarvoveveys n.0,64 nm).

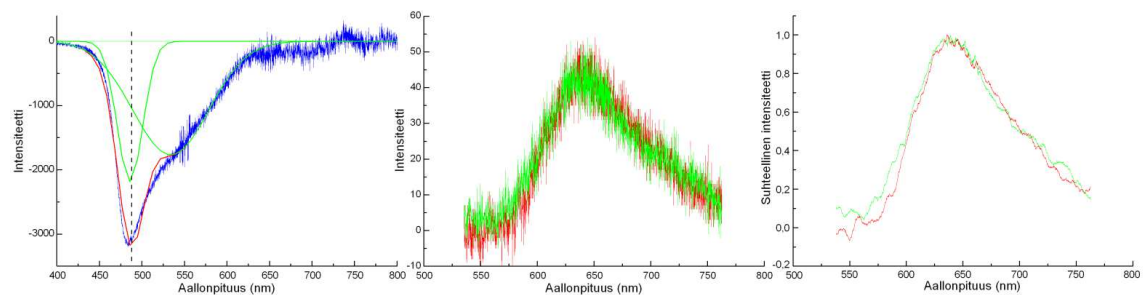


KUVA 34. Yksittäisten moodien virittämisessä käytettyjen 488 nm (sininen) ja 514 nm (vihreä) laserien spektrit. Kohdassa a) suurin osa laserin tehosta on kapealla taajuusalueella. Laserpiikkien puoliarvoveveys on n.0,64 nm, mutta skaalaamalla piikin juurelle kuten kohdassa b) huomataan, että virittävä laser sisältää myös hieman muita aallonpituuksia, joilla SPP:tä voi virittyä.

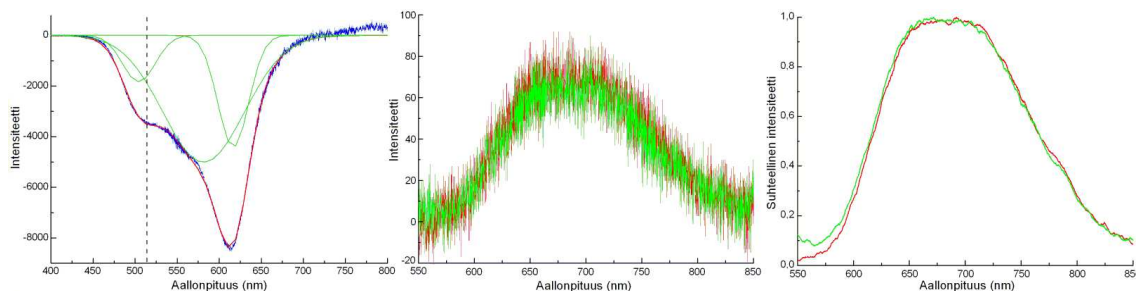
Laserilla viritettyjen Nile red-näytteiden D2-spektrejä tarkastelemalla huomataan, että alempienergisten moodien alueen (500-850 nm) valo ei ole lainkaan polarisoitunutta. Olettaessa, että Nile red-SPP hybrideistä sironneiden fotonien olevan ainoastaan TM-polarisoituneita, on lasermittauksissa saatu D2-spektri LPB-aallonpituusalueella pelkkää molekyylin spontaania fluoresenssia, eikä D2-puolelle siroa SPP:tä fotoneiksi muilla kuin virittävän laserin aallonpituuksilla. Myös spektrin muoto vastaa täysin mitattuja fluoresensseja. Näin ollen suoraa energian siirtoa UPB→LPB tai UPB→MPB välillä ei näissä kokeissa havaita. Laserilla viritetyn UPB-moodin kaikki energia näyttää menevän spontaaniksi fluoresenssiksi, joka on periaatteessa mahdollista tulla UPB:lta sironneiden fotonien virittämistä kytkeytymättömistä molekyylin virityksistä, hybriditilan hajoamisesta spontaaniksi fluoresenssiksi tai UPB:n energian siroamisesta fluoresoivalle molekyyllille ilman ftonia. Kuvista 35-37 hyvin nähdään, että TM- ja TE-komponentit ovat samat intensiteetiltään ja käyrämuodoltaan kaikilla Nile red-näytteillä. Ainoa havaittava ero tulee 550 nm tietämillä, joka johtuu siitä että virittävän laserin aallonpituusalue ulottuu tänne asti. Lasermittausten ja laajan taajuusalueen kokeiden perusteella fluoresenssi johtuu hybriditilan hajoamisesta kytkeytymättömäksi ME:ksi, joka fluoresoi tämän jälkeen normaalisti.



KUVA 35. NR1-näytteen UPB-moodin viritys 488 nm laserilla (musta katkoviiva) kohtauskulmassa $\alpha = 68,5^\circ$ ja tästä saadut mittaustulokset. Kuvassa **a**) laajan taajuusalueen D1-tuloksiin (sininen) tehdyt sovitukset (vihreä), sovituksien summakäyrä (punainen), **b**) D2-lasermittausten tulokset polarisaatioilla TE (punainen) ja TM (vihreä), **c**) normitettu ja keskiarvotettu tulos D2-lasermittauksesta eri polarisaatioilla.



KUVA 36. NR2-näytteen UPB-moodin viritys 488 nm laserilla (musta katkoviiva) kohtauskulmassa $\alpha = 69,5^\circ$ ja tästä saadut mittaustulokset. Kuvassa **a**) laajan taajuusalueen D1-tuloksiin (sininen) tehdyt sovitukset (vihreä), sovituksien summakäyrä (punainen), **b**) D2-lasermittaustulos polarisaatioilla TE (punainen) ja TM (vihreä), **c**) normitettu ja keskiarvotettu tulos D2-lasermittauksesta eri polarisaatioilla.

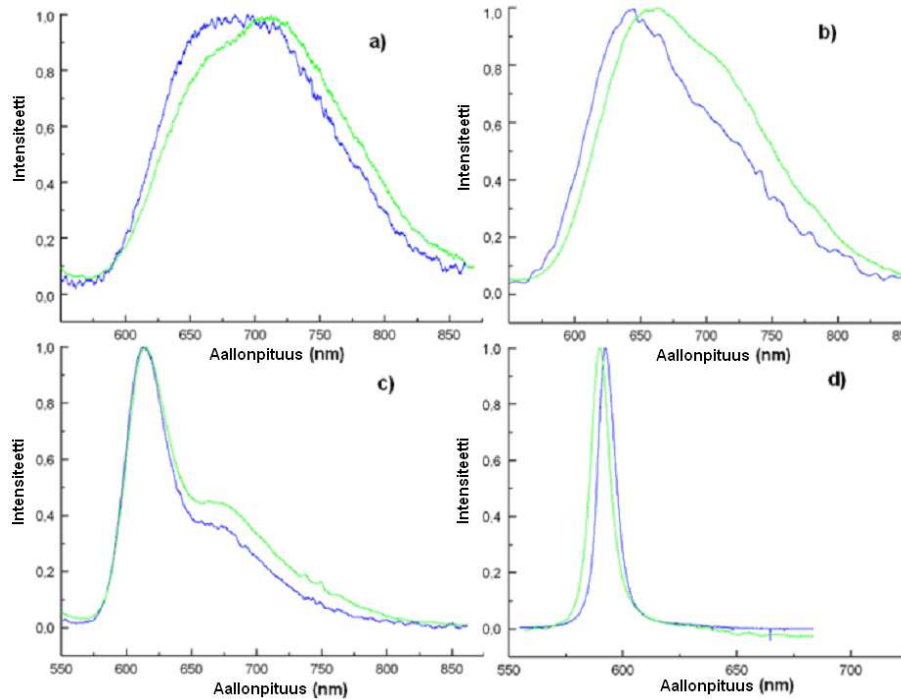


KUVA 37. NR3-näytteen UPB-moodin viritys 514 nm laserilla (musta katkoviiva) kohtauskulmassa $\alpha = 55,6^\circ$ ja tästä saadut mittaustulokset. Kuvassa **a**) laajan taajuusalueen D1-tuloksiin (sininen) tehdyt sovitukset (vihreä), sovitusten summakäyrä (punainen), **b**) D2-laser mittaustulos polarisaatioilla TE (punainen) ja TM (vihreä), **c**) normitettu ja keskiarvotettu tulos D2-lasermittauksesta eri polarisaatioilla.

Nile red-molekyylillä Stokesin siirros on suuri (yli 100 nm). Jotta Stokesin siirroksen vaikutusta suoraan UPB→LPB siirtymään voitaisiin arvioida, tuli kuvien 35-37 kaltaiset kokeet tehdä fluoresoivilla molekyyleillä joiden Stokesin siirros eroaa selkeästi Nile red:stä. Molekyyleiksi valittiin SR101, jolla Stokesin siirros nanometreissä on karkeasti puolet Nile red:ltä ja TDBC-aggregaatti, jolla siirrosta ei ole käytännössä lainkaan. Kuvassa 38 on näistä mittauksista saadut tulokset. Kokeissa käytetyt molekyylikerrosten paksuudet olivat alle 50 nm ja ne olivat kullakin vertailuparilla samat. Taulukossa 1 on esitetty mittauksissa käytettyjen molekyylikerrosten ominaisuuksia.

TAULUKKO 1. Laserilla viritetyn D2-spektrin ja molekyylin spontaanin fluoresenssin vertailussa käytettyjen näytteiden molekyylikerrosten ominaisuuksia.

Molekyyli	Molekyylikerroksen maksimi absorptio	Absorption huippu (nm)	Fluoresenssin huippu (nm)
Nile red 4	0,111	544	647 711
Nile red 5	0,054	546	644 705
SR101	0,038	547 594	615 670
TDBC	0,092	589,8	590,2



KUVA 38. Laser+D2 mittaustulokset **a)** Nile red 5 (korkea konsentraatio), **b)** Nile red 5 (matala konsentraatio), **c)** SR101, **d)** TDBC, värit: mittaustulos laser+D2 mittauksesta sinisellä ja spontaani fluoresenssi vihreällä. Laser+D2 mittaauksissa kohtauskulmat olivat järjestyksessä 69 °, 72 °, 72 °, 49 ° ja käytetty UPB-moodin virittävän laserin aallonpituus oli 488 nm. Fluoresenssimittauksissa käytettiin lasille spinnattua ohutta molekyylikerrosta, jota viritettiin 514 nm laserilla kappaleessa esitetyllä 3.2 laitteistolla. Huomioitavaa on, että erottelukyvyn puitteissa fluoresenssin huippu ei riippunut käytetyistä laserin aallonpituuksista valituilla molekyyliellä. Eroa oli ainoastaan intensiteeteissä, joka 514 nm:llä oli suurempi kuin 488 nm:llä, johtuen käytettyjen molekyylien suuremmasta absorptiosta 514 nm:ssä.

Kuvan 38 perusteella on selvää, että fotoneita esiintyy myös muilla kuin virittävän laserin aallonpituusalueella 488 nm. Kuvan 38 a)-c) kohdassa D2 spektri muistuttaa suuresti spontaania fluoresenssia. Kuitenkin niiden välillä on myös eroa, joka a)-c) kohdassa todennäköisesti johtuu metallipinnan vaikutuksesta molekyylin fluoresenssiin. Kohdassa d) TDBC:llä D2-mittauspuolelta havaittu emissio on siirtynyt referenssinäytteen fluoresenssia alemmalle energialle. Tämän mittauksen perusteella on vaikeaa sanoa onko TDBC-näytteen D2-spektri vain spontaania fluoresenssia, joka on kokenut punasiirtymän vai onko tällä tapahtunut sirontaa suoraan UPB→LPB välillä tai UPB:ltä molekyyliin ja tältä edelleen LPB:lle. Tarkemman kuvan prosessista saisi ottamalla huomioon prosessien aikaskaalat.

Kokeen perusteella Stokesin siirroksen suuruus ei suoraan vaikuta energian siirtymiseen SPP-moodien välillä. Sen sijaan fluoresenssin sijainti suhteessa Rabi-aukkoon voi vaikuttaa optisen virittymisen todennäköisyyteen. Lisäksi todellista merkitystä siirrostensa todennäköisyyksiin on eri sirontaprosessien aikavakioilla, jotka riippuvat mm. molekyylin ominaisuuksista. Moodien välisessä suorassa sironnassa moodien välisellä

energiaerolla ja sirontaprosessin k:n säilymisellä on ratkaiseva rooli. Suoran siirtymisen moodien välillä mahdollistaa molekyylin fononi, jonka energia tulee vastata moodien välisten energioiden eroa. Jos molekyyllillä ei ole tällaista fononia, suoran sironnan todennäköisyys on pieni. Laserkokeissa virittävän valon aallonpituus oli tarkoin määrätty, jolloin moodien välinen energiaero riippuu LPB energiasta ja siitä säilyykö k sironnassa vai ei. Jos k ei säily, voi UPB-LPB energiaero olla lähes mitä tahansa, jolloin siirtymälle sopiva fononi voi löytyä helposti. Jos k:n täytyy säilyä, on moodien välinen energiaero vakio. Tällä ehdolla suora siirtymä tapahtuu vain, jos molekyyllillä on juuri tätä energiaa vastaava fononi esim. tehdyissä Nile red-kokeissa tämä tarkoittaisi luokkaa 0,1-0,3 eV olevaa fononia, riippuen kytkennän voimakkuudesta ja valitusta viritysenenergiasta. Käytetylle TDBC-näytteelle 488 nm laserin virityksessä suoraan UPB→LPB siirontaan tarvittava fononi olisi 0,3-0,35 eV luokkaa. Viitteen [22] mukaan TDBC:llä on värähtelyenergiat mm. 80, 150, 185 ja 197 meV:ssä, jotka eivät ole vielä riittäviä suoraan sirontaan. Tässä työssä Nile red-molekyylin fononeita mitattiin käyttäen IR sirontaa. Nile red-molekyylikerrokselle fononeita mitattiin olevan suuri joukko, joista intensiteetiltään voimakkaimmat signaalit mitattiin energioissa 102, 118, 129, 137, 145, 155, 166, 171, 174, 181, 187, 196, 214, 222, 356 ja 367 meV. Suurin osa näiden fononien energioista olisi sopivia suoraan sirontaan hybridimoodien välillä.

Koska mikrokaviteeteilla vahvan vuorovaikutuksen alueella polaritonimolekyylin aggregaatti systeemi on hyvin samankaltainen kuin SPP-ME-hybridi voidaan niiden tuloksia soveltaa tietyissä määrin toisiinsa. Mikrokaviteeteilla kaviteettifotonien elinajaksi on arvioitu olevan 60-90 fs luokkaa, jota voidaan pitää myös SPP:lle järkevänä arviona. Kirjallisuudessa esitetään mitatuksi TDBC fluoresenssin elinajaksi 25 ps ja Stokesin siirrokseen kuluvan ajan on arvioitu olevan alle 1 ps [22]. Hyvin todennäköisesti tämä aika liikkuu myös käyttämillämme molekyyleillä sadoissa femtosekunneissa. Mikrokaviteeteilla TDBC-molekyylin UPB-molekyyli sironnalle on mitattu 150 fs ja sironta molekyylin viritykseltä LPB:lle on saatu 3,2 ps. [22,36] Näiden tulosten perusteella voidaan päätellä, että jos suora siirtyminen SPP systeemissä UPB-LPB välillä olisi merkittävää, tulisi siihen liittyvän aikaskaalan olla suurimmillaan satojen femtosekuntien luokkaa, koska muulloin sironta UPB→ME välillä dominoi. Nile red-molekyyllille mitattujen tuloksien perusteella näin ei kuitenkaan ole. UPB→ME sironta on voimakkainta ja Stokesin nopeuden takia se aikaansaa lähes pelkästään fluoresenssia. Stokesin siirroksen aikaskaala on pienempi kuin ME→LPB sironnan aikaskaala. Jos Stokesin siirros on samaa kokoluokkaa myös Nile red- ja SR101-molekyyleillä voi tämä osin selittää miksi viritetyt molekyytit eivät miehittä laserkokeissa LPB-moodia. Lisäksi miehitykseen tarvitaan sopivan energian omaava fononi. Nile red molekyyllillä Rabi-aukon, sekä moodien välisen energiaeron kokoluokkaa olevia fononeita on useita, joten suora siirtymä on niiden perusteella mahdollista. Kuitenkin aikaskaalojen perusteella molekyyli kokee todennäköisemmin Stokes-siirtymän ja systeemi palautuu perustilaansa

spontaanin fluoresenssin kautta, joka vasta fluoresenssin jälkeen voi kytkeytyä takaisin SPP:ksi. Kaiken kaikkiaan tehtyjen kokeiden perusteella suoran energian siirtymisen moodien välillä voidaan katsoa hyvin heikoksi verrattuna muihin energiansiirtoreitteihin. Näiden mittausten perusteella on mahdotonta sanoa, onko suoraa hybriditilojen välistä sirontaa tapahtunut näissä mittauksissa lainkaan, vai onko ilmiö vain sekoittunut toisten siirrostensa joukkoon. Tämän selvittämiseksi olisi tehtävä aikaerottelevia mittauksia, jossa aikaskaalojen eroista voidaan eri ilmiöt erotella toisistaan, sekä saada tarkempi selvyys niiden painosuhteista.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä työssä tutkittiin SPP-ME systeemin dynamiikkaa ja energiansiirtoprosesseja. Työn alussa käytiin läpi SPP:n ja SPP-ME hybridin teoreettiset kuvaukset. Teorian ennustama vahva kytkentä voitiin todentaa kokeellisesti mittaamalla Rabi-aukko, kun SPP viritykseen käytettiin laajaa aallonpituusalueita. Kokeissa havaittiin, että Rabi-aukon kokoon ts. SPP:n ja molekyylin välisen kytkennän suuruuteen, voidaan vaikuttaa molekyylikonsentraatiolla ja Rabi-aukkojen määrään molekyylin valinnalla. Nämä tulokset ovat yhdenmukaisia aiemmin havaittujen tulosten kanssa [7,13,34,35].

Viritettäessä UPB-moodia laserilla, LPB-moodin aallonpituusalueelta mitattiin ainoastaan polarisoimatonta valoa, joka osoittaa, ettei näillä näytteillä suora sironta hybridimoodien välillä, eikä myöskään UPB sironta ME:n kautta alemman energian hybridimodeille, ole dominoiva ilmiö. ME:n kautta tapahtuvan sironnan puuttuminen voidaan ymmärtää soveltamalla mikrokaviteeteilla mitattuja aikavakioita SPP-ME hybridiin. Näissä TDBC-molekyylin aggregaattien Stokesin siirrokseen kuluva ajan on arvioitu olevan alle 1 ps [22]. Hyvin todennäköisesti tämä aika liikkuu myös käyttämillämme molekyyileillä sadoissa femtosekunneissa. Mikrokaviteeteilla, jossa käytettiin aggregoituneita TDBC-molekyyliä, UPB-molekyyli sironnalle on mitattu 150 fs ja sironnalle välillä ME-LPB saatiin tulos 3,2 ps [22,36]. Näiden perusteella on todennäköistä, että SPP-ME hybrideillä sironta UPB: ja ME:n välillä, sekä molekyylin sisäinen Stokesin siirros ovat hyvin nopeita verrattuna ME→LPB sironnaan. Tämän vuoksi fluoresenssi dominoi, eikä LPB-moodia miehitetä tarpeeksi, jotta sitä voisi havaita tässä työssä käytetyllä laitteistolla.

Sironnaan ME:n kautta liittyvät "tarjolla" olevat fononit, joiden puuttuessa sironnan todennäköisyys on pieni. Suoran sironnan moodien välillä mahdollistavat fononit, joiden energia tulisi olla viritetyn moodin ja sironnassa virittyvän moodin välisen energiaeron suuruinen. Juuri tämän suuruisia fononeita havaittiinkin Nile red-molekyyllillä. Kokeiden aikana ei ollut aivan varmaa, onko suorassa sironnassa moodilta toiselle k :n säilyttävä vai ei. Saadut mittaustulokset eivät edelleenkään anna viitteitä puoleen tai toiseen, koska suoraa UPB→LPB, UPB→MPB tai ME→LPB sironnasta ei kokeissa havaittu. Kun

laajan ja kapean kaistan kokeita tehtiin eri Stokesin siirroksen omaavilla molekyyileillä, saatiin selville, että siirroksen suuruus ei suoraan vaikuta energian siirtymiseen SPP-moodien välillä. Sen sijaan fluoresenssin sijainti suhteessa Rabi-aukkoon voi vaikuttaa optisen virittymisen todennäköisyyteen.

Laajan taajuusalueen mittaustulosten analyysissä havaittiin, että spektrit TM-polarisoituvat, kun SPP-ME-vuorovaikutusta kasvatetaan. Tulokset ovat niin systemaattisia, ettei niitä voida suoraan selittää mittausrvirheellä. D2-spektrin TM-polarisoituminen voi johtua, joko fluoresenssin takaisinkytketymisestä SPP:ksi ja/tai hybridin koherenssiajan muutoksesta. Takaisinkytketymistä puoltavat laajan ja kapean taajuusalueen kokeet, joissa D1 puolelle siroaa SPP:tä fluoresenssin aallonpituusalueelta. Erityisen suurta sironta on suuremman konsentraation näytteillä, joka viittaa vahvempaan takaisinkytketymiseen. Pienen konsentraation Nile red-näytteellä, sekä erityisesti TDBC-näytteellä huomattiin SPP-moodeilla myös TE-komponentti. TE-polarisaatio pieneni lähelle laitteiston erotuskyvyn ääriarjaa Nile red-molekyylillä, kun vuorovaikutustermiä kasvatettiin. Koherenssiajan suureneminen vuorovaikutustermiin kasvaessa voisi selittää tätä ilmiötä, koska voidaan ajatella, että SPP-ME hybridit kestävät tällöin kauemmin hybriditilassa, josta siroaa vain TM-fotoneita. Tässä kuitenkin tehdään oletus, että SPP-ME-hybrideillä on vain TM-komponentti. TE-komponentin havaitseminen D2-spektreissä SPP-moodin aallonpituusalueella tuo kuitenkin esiin kysymyksen: voiko polaritonin ME-osuus sirota suoraan polarisoitumattomana, virittämättä molekyyliä suoraan lainkaan? Jos D2-spektrin TM-polarisoituminen selittyy hybridin koherenssiajan suurenemisella johtaa se puolestaan siihen päätelmään, että TDBC SPP-näytteillä koherenssiajan tulisi olla pienempi kuin Nile Red SPP-näytteillä. Tämä arvio herättää kuitenkin epäilyksiä. Näiden kysymysten ratkaisemiseksi voisivat aikaerottelevat mittaukset tuoda vastauksia.

Laajan taajuusalueen mittausten analyysistä myös selvisi, että fluoresenssi, joka on suorassa yhteydessä ME-miehityksiin, sopii hybridien dynamiikan tutkimiseen. Eräs peruskysymys oli: noudattaako systeemi dekoherenssia vai termalisaatiota? Kummatkin lähestymistavat: dekoherenssi tai termalisaatio, voitiin liittää kytkeytyneiden oskillaattoreiden teoriaan, jolloin fluoresenssin intensiteetin käyttäytyminen kohtauskulman funktiona voitiin laskea. Fluoresenssin kokeellisia-, sekä dekoherenssista- ja termalisaatiosta laskettuja tuloksia verrattiin toisiinsa. Dekoherenssin havaittiin ennustavan parhaiten kokeellista käyttäytymistä. Fluoresenssin avulla voitiin siis osoittaa, että systeemi palaa perustilaansa dekoherenssin kautta, eikä termalisaatiolla ole tässä suurta roolia. Laskennasta myös selvisi, että molekyylin kaikki viritysenergiat ovat tärkeässä roolissa fluoresenssin intensiteetti-käyttäytymiselle SPP-ME hybrideillä.

LÄHTEET

- [1] Pierre Berini and Israel De Leon, Surface plasmon-polariton amplifiers and lasers, *Nature Photonics* 6, 16-24, (2011)
- [2] S. A. Maier, *Plasmonics. Fundamentals and applications*, Springer, 2007, ISBN 0-387-33150-6
- [3] S. Stallinga, Energy and momentum of light in dielectric media, *Phys. Rev. E* 73, 026606 (2006)
- [4] Anton Kuzyk, *Molecular devices for nanoelectronics and plasmonics*, Department of Physics, University of Jyväskylä, Research report, No. 5/2009.
- [5] P. L. Stiles et al., Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Ann. Rev. Anal. Chem.* 1, 601-626 (2008).
- [6] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninob, A. A. Maradudinc, Nano-optics of surface plasmon polaritons, *Physics Reports* 408, 131-314 (2005)
- [7] T. Hakala, *Applications of light-matter interaction in nanosciences*, Department of Physics, University of Jyväskylä, Research report, No. 14/2009
- [8] C. A. Marocico and J. Knoester, *Physical review A.* 84, 053824 (2011)
- [9] C. Bonnand, J. Bellessa, J-C. Plénet, Study of strong coupling between SPP and exciton, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 1683-1685 (2006).
- [10] D. K. Gramotnev and S. I. Bozhevolnyi, Plasmonics beyond the diffraction limit, *Nature photonics*, VOL 4 (2010).
- [11] S. I. Bozhevolnyi, *Plasmonic Nanoguides and Circuits*, Pan Stanford Publishing (2008).
- [12] Y. Yin, et.al., Plasmonic nano-lasers, *Nano Energy* (2011).
- [13] J. Bellessa, C. Bonnand, J. C. Plénet, and J. Mugnier, Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* 93 036404 (2004).
- [14] A. V. Akimov et al. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature* 450 402 (2007).
- [15] V. Agranovich, H. Benisty and C. Weisbuch, Organic and inorganic quantum wells in a microcavity: Frenkel-Wannier-Mott excitons hybridization and energy transformation. *Solid State Commun.* 102, 631 (1997)
- [16] J. M. Hollas, *Modern spectroscopy*, Fourth Edition, John Wiley&Sons Ltd, ISBN 0470844167
- [17] W. L. Barnes, Topical review Fluorescence near interfaces: the role of photonic mode density. *Journal of Modern Optics* 45 (1998) 661.
- [18] Olympus, *Fluorescence Excitation and Emission Fundamentals*, <http://www.olympusfluoview.com/theory/fluoroexciteemit.html>, viitattu 26.6.2011
- [19] R. Loudon, *The Quantum Theory of light*, Oxford University Press, Third edition (2010)

- [20] Vedral Vlatko, *Modern Foundations of Quantum Optics*, Imperial College Press (2005)
- [21] B. H. Bransden, C. J. Joachain, *Quantum Mechanics*, Pearson Prentice Hall, Second edition (2000)
- [22] David M. Coles et al, *Vibrationally assisted polariton-relaxation processes in strongly coupled organic-semiconductor microcavities*, *Advanced Functional Materials*, vol 21, Issue 19, 3691–3696, (2011)
- [23] L. C. Andreani, G. Panzarini, J.-M. Gérard, *Strong-coupling regime for quantum boxes in pillar microcavities: Theory*. *Phys. Rev. B* 60 (1999) 13276
- [24] A. Archambault et al., *Quantum theory of spontaneous and stimulated emission of surface plasmons*, *Phys. Rev. B* 82, 035411 (2010)
- [25] A. Archambault et al. *Surface plasmon Fourier optics*, *Phys. Rev. B* 79, 195414, (2009).
- [26] J. D. Jackson., *Classical Electrodynamics*, (3Ed , Wiley, 1999)
- [27] L. Feng et al., *Metamaterials for Enhanced Polarization Conversion in Plasmonic Excitation*, *ACS Nano*, Vol 5, No.6, 5100-5106, (2011)
- [28] A. Zayats, D. Richards, *Nano-Optics and Near Field Optical Microscopy*, Artech House, 2008
- [29] P. Michetti, G. C. La Rocca, *Exciton-phonon scattering and photoexcitation dynamics in J-aggregate microcavities*, *Phys. Rev. B* 79, 035325 (2009)
- [30] P. Michetti, G. C. La Rocca, *Simulation of J-aggregate microcavity photoluminescence*, *Phys. Rev. B* 77, 195301 (2008)
- [31] M. Litinskaya et al., *Fast polariton relaxation in strongly coupled organic microcavities*, *Journal of Luminescence* 110, 364–372 (2004)
- [32] Praezisions Glas & Optik GmbH, tuotekuvaus, saatavilla [www-muodossa: http://www.pgo-online.com/intl/katalog/whitefloat.html](http://www.pgo-online.com/intl/katalog/whitefloat.html), [viitattu 9.8.2012]
- [33] ISP Optics Corporation, BK7 Schott Glass ominaisuudet, saatavilla [www-muodossa: http://www.ispoptics.com/PDFs/PDFCatalog/page14.pdf](http://www.ispoptics.com/PDFs/PDFCatalog/page14.pdf), [viitattu 9.8.2012]
- [34] T. K. Hakala et al., *Vacuum Rabi Splitting and Strong-Coupling Dynamics for Surface-Plasmon Polaritons and Rhodamine 6G Molecules*, *Phys. Rev.* 103, 053602 (2009)
- [35] S. V. Baieva, et al., *Strong coupling between surface plasmon polaritons and Sulforhodamine 101 dye*, *Nanoscale Research Letters*, 7:191 (2012)
- [36] T. Virgili et al., *Ultrafast polariton relaxation dynamics in an organic semiconductor microcavity*, *Phys. Rev. B* 83, 245309 (2011)
- [37] P. B. Johnson and R.W. Christy, *Optical Constants of the Noble Metals*, *Phys. Rev. B.*, 4370–4379 (1972)