

FESTÉK MOLEKULA EMISSZIÓ POLARIZÁCIÓS ÁLLAPOTÁNAK LEÍRÁSA PLAZMONIKUS NANOGÖMBÖK KÖZELÉBEN

Novák Tibor¹, Bíró Péter¹, Erdélyi Miklós¹

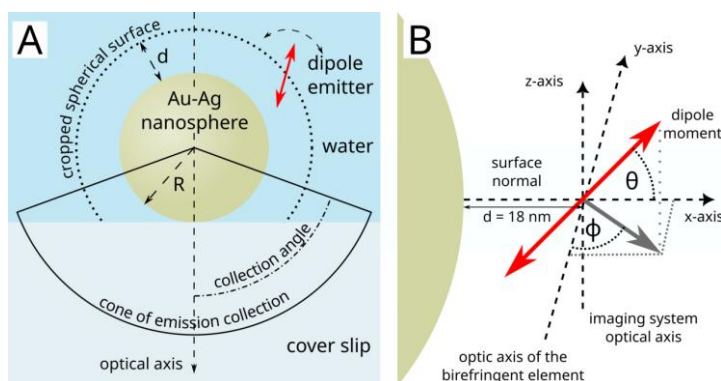
¹ Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Intézet, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, Szeged

Forgási szabadsággal rendelkező fluorofórok emisszió polarizáltságát tanulmányoztuk Au/Ag ötvözet nanogömbök közelében [1]. Ehhez összetett, a Mie elméleten alapuló számításokat végeztünk, valamint egy egyszerűsített modellt is kidolgoztunk. Az eredményeik azt mutatják, még a teljes forgási szabadsággal rendelkező fluorofórok emissziója is jelentősen polarizált, aminek irányultsága függ a nanorészecskék felvett pozíciótól. Javaslatunk szerint a jelenség felhasználható annak mérésére, hogy a festék molekulák milyen erősen lépnek kölcsönhatásba az adott plazmonikus nanorészecskével.

Bevezetés

A plazmonikus nanostruktúrák erős kölcsönhatásba tudnak lépni a közelükbe helyezett fluorofórokkal, megváltoztatva azon emissziós tulajdonságait. A kölcsönhatás vizsgálatára különösen alkalmas az fluoreszcens egyedi molekula lokalizációs mikroszopóia [2], mivel így az átlagolt eredmény helyett teljes statisztikát kaphatunk az egyedi molekula kölcsönhatásokról.

A munkánk során arra a kérdésre kerestük a választ, hogy a plazmonikus nanorészecskékkel történő kölcsönhatás hogyan változtatja meg a szabad forgásra képes festék molekulák emissziójának fluoreszcens mikroszkóppal mérhető polarizációs állapotát. A vizsgált plazmonikus nanostruktúráknak Au/Ag ötvözet nanogömböket választottuk, míg festékeknek az AF488-at és az Atto647N-t vettük alapul. A festékek a nanorészecske felszínétől fix, 18 nm-es távolságban voltak elhelyezve, szabad irányultsággal (1. ábra).

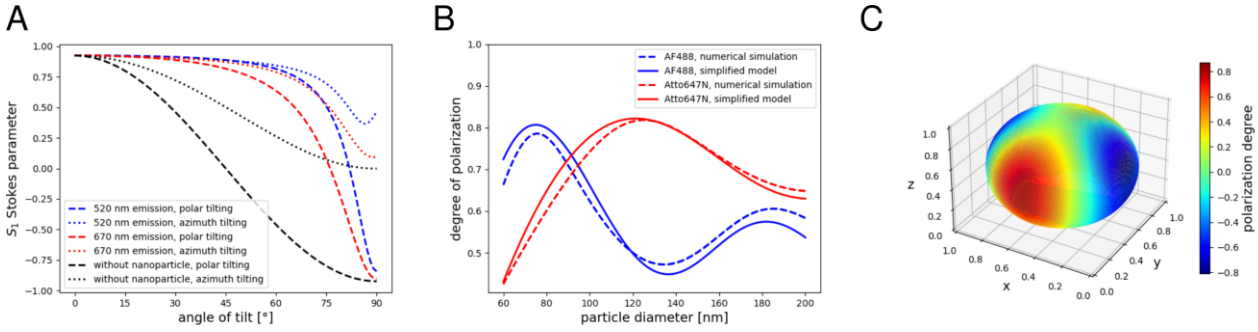


1. ábra: A: A nanogömb és a hozzá kötött festék elhelyezkedése. B: a festék, mint dipól momentum orientációjának paraméterezése.

A számolások során a Mie elméletre támaszkodtunk [3]. Az elmélet képes számot adni egy gömb alakú részecske által szórt térerősségről, legyen a megvilágítás egy síkhullám, vagy származzon az egy dipólus forrásból. Ezt felhasználva egyrészt meghatároztuk a gömbi részecske közelében kialakuló lokális térerősséget, ami a festék molekulát gerjeszti, másrészt festék emissziójának szóródását. Annak érdekében, hogy modellezzük a szabad forgást, a számolást számos dipólus orientációra elvégeztük, és a kapott távolsági teret polarizációs komponenseit összegeztük. Mivel a festék orientációk nagy részében a plazmonikus struktúra közelsége csökkenti a fluoreszcencia élettartamot, lassú forgású közelítést használtunk, vagyis a festék molekulairányultságát azonosnak vettük egy gerjesztési és emissziós ciklus alatt, de az orientációt kiátlagoltuk a mérhető jelet tekintve.

Eredmények

Az számolásaink alapján a nanorészecskével történő kölcsönhatás jelentősen megváltoztatja egy dipólus sugárzásának polarizációs állapotát. A jelenség a nanorészecskében indukálódó dipól momentummal magyarázható, ami a dipól forrásnak a nanorészecske felé mutató komponensére erősít rá. Ennek következtében az emisszió polarizációja a legtöbb festék orientációra elcsavarodik a festék-nanorészecske tengely irányába [4] (2.A ábra). A jelenségből következik, forgó festékek esetén is jelentős mértékű lesz az emisszió polarizáció foka, ami 0,8-as értéket is felvehet plazmon rezonancia környékén (2.B ábra). A mérhető polarizációs fok pedig erősen függ a festéknek a részecskék való pozíciójától (2.C ábra).



2. ábra: A: a polarizáció irányának elfordulása különböző dipól orientációk esetén, az S1 Stokes paraméterrel szemlélítve. B: A összetett számolással és az egyszerűsített modellel kapható polarizáció foka értékek különböző részecske méretek esetén. C: A mérhető polarizációs fok attól függően, hogy a festék a nanorészecske mely részén helyezkedik el.

Az összetett számolási eredmények magyarázatára kidolgoztunk egy egyszerűsített modellt is, amiben egy, a részecske oldalára, az „x” tengelyre helyezett dipól momentumot tárgyalunk. Kiindulásként meghatározzuk a nanorészecskében indukálódó dipól momentum komponenseit:

$$\vec{d} \sim \left(\sqrt{\sigma_{\perp}^{\text{radiative}}} \cos(\theta), \sqrt{\sigma_{\parallel}^{\text{radiative}}} \sin(\theta) \cos(\phi), \sqrt{\sigma_{\parallel}^{\text{radiative}}} \sin(\theta) \sin(\phi) \right),$$

, ahol $\sigma_{\perp}^{\text{radiative}}$ és $\sigma_{\parallel}^{\text{radiative}}$ a részecske felületére merőleges, illetve azzal párhuzamos dipól momentum radiatív rátája.

A különböző komponenseket az emisszió szempontjából függetlennek tekintjük és külön-külön meghatározzuk ezek fénytéljesítménybeli járulékait:

$$p_{\perp} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{\sigma_{\perp}^{\text{radiative}} \cos^2(\theta)}{\sigma_{\perp}^{\text{total}} \cos^2(\theta) + \sigma_{\parallel}^{\text{total}} \sin^2(\theta) + \frac{1}{Q_0} - 1} \frac{\sin(\theta)}{4\pi} d\theta d\phi$$

$$p_{=} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{\sigma_{\parallel}^{\text{radiative}} \sin^2(\theta) \sin^2(\phi)}{\sigma_{\perp}^{\text{total}} \cos^2(\theta) + \sigma_{\parallel}^{\text{total}} \sin^2(\theta) + \frac{1}{Q_0} - 1} \frac{\sin(\theta)}{4\pi} d\theta d\phi$$

$$p_{\parallel} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{\sigma_{\parallel}^{\text{radiative}} \sin^2(\theta) \cos^2(\phi)}{\sigma_{\perp}^{\text{total}} \cos^2(\theta) + \sigma_{\parallel}^{\text{total}} \sin^2(\theta) + \frac{1}{Q_0} - 1} \frac{\sin(\theta)}{4\pi} d\theta d\phi,$$

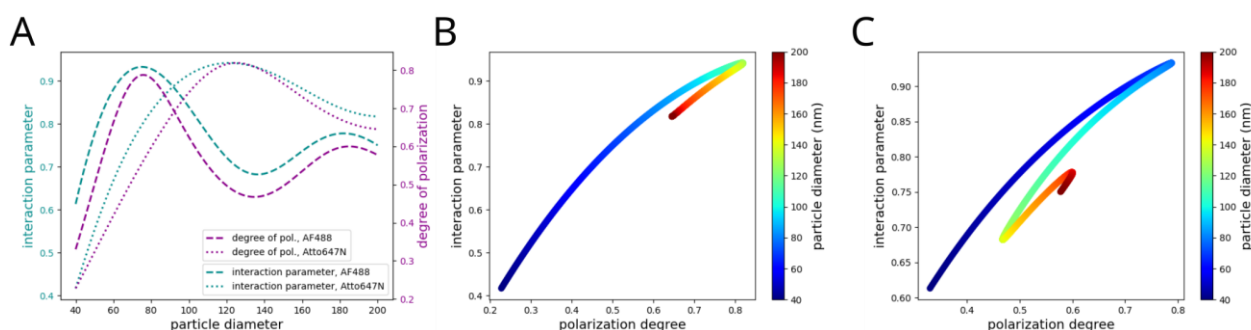
, ahol $p_{\perp}$, $p_{=}$ és $p_{\parallel}$ a részecske felületére merőleges, illetve azzal párhuzamos vízszintesen és függőlegesen álló dipól momentum komponensek átlagolt sugárzási teljesítményei, Q_0 a festék belső kvantum hatásfoka.

A komponensek eltérő mértékben járulnak hozzá az egyes polarizációs csatornában mérhető fényteljesítményhez, ami könnyen összegezzhető, és a polarizációs csatornák fényteljesítménye meghatározható. Az közelítések ellenére az egyszerűsített modell kielégítően jól egyezik az összetett számolással (2.B ábra).

Annak érdekében, hogy a mérhető (maximális) polarizációs fokból vissza tudjuk következtetni a kölcsönhatás erősségét jellemző mennyiségre, bevezettük az „interakciós paramétert”:

$$I = \frac{\sigma_{\perp}^{\text{radiative}} - \sigma_{\parallel}^{\text{radiative}}}{\sigma_{\perp}^{\text{radiative}} + 2\sigma_{\parallel}^{\text{radiative}}}$$

A bevezetett paraméter levezethető az egyszerűsített modell alapján is egy olyan, a részecske mellé, az „x” tengelyre helyezett fix dipól momentum emissziós polarizáció fokaként, aminek az „x”, „y” és „z” tengelyekre vetített komponensei egyenlő nagyságúak. Az interakciós paraméter változása a részecske mérettel jó korrelációt mutat mindkét vizsgált festékre (3 ábra), és így lehetővé teszi, hogy a mért polarizációs fok alapján következtessünk a merőleges és párhuzamos radiatív rátákra.



3. ábra: A: a számolt polarizáció foka és az interakciós paraméter változása a részecske mérettel. B, C: a polarizáció fokának és az interakciós paraméternek a kapcsolata az Atto647N és a AF488 festékek esetén.

Felhasznált irodalom

- [1] Novák, T., et al. 2025. Using polarization sensitive SMLM to infer the interaction strength of dye-plasmonic nanosphere systems. *Optics Communications*, **574**, p.131147.
- [2] S. Chattopadhyay., et al. Super-Resolution Characterization of Heterogeneous Light–Matter Interactions between Single Dye Molecules and Plasmonic Nanoparticles, *Analytical Chemistry* **93** (1) (2021) 430–444, number: 1. doi:10.1021/acs.analchem.0c04280.
- [3] Kerker, M., et al. 1980. Surface enhanced Raman scattering (SERS) by molecules adsorbed at spherical particles: errata. *Applied Optics* **19**, 4159.
- [4] Zuo, T., et al. 2019. Rotation of Single-Molecule Emission Polarization by Plasmonic Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **10**, 5047–5054.

Köszönetnyilvánítás

A munkát a TKP2021-NVA-19 és a ÚNKP-20-4 -SZTE-591 pályázatok támogatták. Köszönet Ponyeczkiné Czvik Elvirának, Ferenc Györgyinek, Ungor Dittának és Deák Ágotának, akik nélkül a kutatás kísérleti része nem valósulhatott volna meg.