

用不同密度分布的发光分子探测光子晶体的全态密度*

刘晓东^{1,2)} 李曙光³⁾ 许兴胜¹⁾ 王义全¹⁾ 程丙英¹⁾ 张道中¹⁾

¹⁾ 中国科学院物理研究所光物理实验室, 北京 100080)

²⁾ 大连民族学院机电信息工程系, 大连 116600)

³⁾ 燕山大学理学院, 秦皇岛 066004)

(2003 年 3 月 21 日收到, 2003 年 6 月 12 日收到修改稿)

单一原子(分子)的自发辐射衰变的动力学性质强烈地依赖于其在光子晶体中的位置及其辐射偶极矩与所处位置场的相对方向. 测量单一原子(分子)的自发辐射衰变特性只能反映光子晶体的局域态密度特征, 而不能反映光子晶体的全态密度特征. 理论上研究发现, 通过引入含不同密度分布的发光分子可以探测到光子晶体的全态密度的部分细节甚至全部信息. 按来源首次将全态密度分为两个部分, 证明了特定的发光分子分布可以完善地反映其中的一部分或者全部. 这为解释、设计加速或抑制原子(分子)自发辐射的实验提供了有益的指导.

关键词: 光子晶体, 自发辐射, 态密度, 密度分布

PACC: 4270Q, 7820P, 4250

1. 引言

1946 年, Purcell 首次预言了受激原子或分子所处的电磁环境能够调整该受激原子或分子的自发辐射特性^[1]. 20 世纪 80 年代末期, 几乎在 John 提出光子晶体的概念并用之实现光子局域化^[2]的同时, Yablonovitch 也提出用这种具有周期介电分布的材料所形成的电磁环境来控制发光原子或分子的自发辐射^[3]. 鉴于光子晶体这两大重要的应用领域的潜在科研价值, 人们自然将重点放在了各种光子晶体的制备上, 尤其是近红外光通信波段的光子晶体. 经过十几年的努力, 伴随着半导体微加工技术的进步, 目前人们在最为期盼的光通信波段光子晶体的制备、光学特性表征和实际应用上已经取得了决定性的成果^[4].

与此同时, 在用光子晶体控制原子或分子的量子电动力学特性, 如抑制或增强受激原子的自发辐射特性方面, 理论研究也取得了丰硕的成果, 如光子晶体环境下的反常 Lamb 移动、原子-光子束缚态、原子自发辐射的振荡行为、反常超辐射速率以及增强

的量子干涉效应等^[5,6]. 总的来讲, 光子晶体中受激原子的自发辐射特性除了与其本身的能级结构和本征衰变特性外, 完全取决于其所处于光子晶体中的位置、相对方向和该处光子晶体的局域态密度^[7], 尽管不断有作者简单地用全态密度(通常简称为态密度)来表征光子晶体对自发辐射特性的调整^[8], 以及用光子晶体的全态密度来解释染料分子在带隙光子晶体中荧光谱受到数倍抑制的实验结果^[9].

那么, 到底可否用光子晶体的全态密度来解释染料分子在带隙光子晶体中荧光谱受到的显著调制呢? 目前, 人们刚刚认识到, 全态密度理论只适合近似解释在具有弱的带隙的光子晶体中大量随机分布的发光原子或分子的自发辐射行为^[7,10], 而不适合具有强的带隙以及完全带隙的光子晶体情形. 也就是说, 测量单一原子(分子)的自发辐射衰变特性只能反映(或者说探测到)光子晶体的局域态密度特征, 而不能探测到光子晶体的全态密度特征.

然而, 本文认为, 以上已有的局域态密度理论和全态密度近似理论都没有阐明这样的观点, 即通过引入含不同密度分布的发光分子, 我们可以探测到光子晶体的全态密度的部分细节甚至全部信息, 从

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号 2001CB610402)和国家自然科学基金(批准号 60078007)资助的课题.

而可以用全态密度理论精确而直接地解释特定的实验.

2. 局域态密度理论和全态密度近似理论

正确地讲,对于一个特定的受激原子的自发辐射问题,首先必须使用如下的广义局域投影态密度 $\rho(\mathbf{d}, \mathbf{r}_0, \omega)$ ^[7],即

$$\rho(\mathbf{d}, \mathbf{r}_0, \omega) = \frac{d^2 \omega}{2\hbar\epsilon_0(2\pi)^3} \sum_n \int_{1\text{BZ}} d^3 \mathbf{k} \delta(\omega - \omega_{n,\mathbf{k}}) \times |\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0)|^2, \quad (1)$$

其中, \mathbf{r}_0 , d 和 \mathbf{d} 分别是该原子所在的位置及其偶极跃迁矩阵元的大小和单位方向矢量; n 和 \mathbf{k} 分别是电磁波传播模式的光子带本征矢量解的带序号和波矢; $\mathbf{E}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0)$ 是原子所在位置 \mathbf{r}_0 处属于模式 (n, \mathbf{k}) 的电场; 1BZ 表示第一布里渊区, 是波矢 \mathbf{k} 的积分区域. 该广义局域投影态密度 $\rho(\mathbf{d}, \mathbf{r}_0, \omega)$ 已经包含了原子偶极贡献, 是光-原子相互作用的自然反映. 而跃迁频率为 ω_0 的单个原子的自发辐射衰变宽度 Γ 与(1)式定义的广义局域投影态密度 $\rho(\mathbf{d}, \mathbf{r}_0, \omega_0)$ 的关系为 $\Gamma = 2\pi\rho(\mathbf{d}, \mathbf{r}_0, \omega_0)$, 其倒数即为原子的自发辐射寿命 τ ^[7].

但是, 如果在 \mathbf{r}_0 周围的小体积内存在大量的独立的发光原子, 且它们基本上具有随机的偶极发射方向, 为了求系统的平均发射特征, 我们对整个立体角求平均, 就可以进一步地用局域态密度 $\rho_l(\mathbf{r}_0, \omega)$ 来描述系统的自发辐射行为^[7]

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{\pi d^2 \omega}{\hbar\epsilon_0(2\pi)^3} \frac{1}{4\pi} \rho_l(\mathbf{d}, \mathbf{r}_0, \omega) \\ &= \frac{d^2 \omega}{6\hbar\epsilon_0(2\pi)^3} \sum_n \int_{1\text{BZ}} d^3 \mathbf{k} \delta(\omega - \omega_{n,\mathbf{k}}) |E_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0)|^2 \\ &\equiv K(\omega) \rho(\mathbf{r}_0, \omega), \end{aligned} \quad (2)$$

这里, 已经将 Γ 分为两部分: 反映原子偶极贡献的因子 $K(\omega) = d^2 \omega / (6\hbar\epsilon_0)$ 和只常用的反映光子晶体特性的局域态密度

$$\rho(\mathbf{r}_0, \omega) \equiv \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{1\text{BZ}} d^3 \mathbf{k} \delta(\omega - \omega_{n,\mathbf{k}}) \times |E_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0)|^2. \quad (3)$$

特别是, 跃迁频率为 ω_0 、偶极跃迁矩为 d 的原子在真空中的自发辐射衰变宽度 Γ 是 $\omega_0^3 d^2 / (3\pi\epsilon_0 \hbar c^3)$. 这就是光子晶体中原子自发辐射行为的局域态密度理论的主要观点, 它认为光子晶体中原子的自发辐

射特性除了与其本身的能级结构、本征衰变特性及偶极方向外, 还取决于其所在位置处光子晶体的局域态密度.

而全态密度 $\rho(\omega)$ 定义为^[11]

$$\rho(\omega) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{1\text{BZ}} d^3 \mathbf{k} \delta(\omega - \omega_{n,\mathbf{k}}), \quad (4)$$

这里, V 是三维空间的样品体积, $\omega_{n,\mathbf{k}}$ 是光子晶体中的光子色散关系, 1BZ 表示光子晶体的第一布里渊区. 全态密度 $\rho(\omega)$ 与局域态密度 $\rho(\mathbf{r}_0, \omega)$ 的一般关系为^[11]

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \frac{1}{V_{\text{WSZ}}} \int_{\text{WSZ}} d^3 \mathbf{r} \epsilon(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, \omega) \\ &\neq \frac{1}{V_{\text{WSZ}}} \int_{\text{WSZ}} d^3 \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, \omega), \end{aligned} \quad (5)$$

其中 WSZ 和 V_{WSZ} 分别表示维格纳-塞茨(Wigner-Seitz)元胞及其体积. 该方程表明: 对于介电分布变化大的光子晶体, 态密度 $\rho(\omega)$ 确实不能直接描述少量原子在光子晶体中的量子光学行为. 但是, 对于介电分布 $\epsilon(\mathbf{r})$ 变化小的光子晶体, 光子晶体内电磁场与散射体的作用较弱, 全态密度 $\rho(\omega)$ 近似正比于光子晶体中任意地点的局域态密度 $\rho(\mathbf{r}, \omega)$, 即 $\rho(\omega)$ 可以提供受激原子在光子晶体中任意有限范围内自发辐射的受调制行为的合理描述. 显然, 具有强的光子带隙或完全光子带隙的光子晶体并不满足这一条件. 这就是光子晶体中原子自发辐射行为的态密度近似理论的主要观点, 它指出: 只有在研究具有小的介电分布变化的光子晶体(即具有弱的带隙)中大量随机分布的发光原子的自发辐射行为时, 才可以使用全态密度 $\rho(\omega)$, 这适合于近几年来大多数的实验^[9, 12-16].

3. 全态密度分解与探测

那么, 如何才能探测到全态密度呢? 也就是说, 怎样的实验安排或染料分子分布才能探测到全态密度呢? 实际上, 将单个或数个荧光分子定位在光子晶体中的某个具体位置上是很困难的, 且荧光探测也不容易实现. 实验中, 必须而且只能使用大量的荧光材料, 且分布在一定的体积内(即发光分子弥散组态), 这就为探测全态密度的更多细节甚至全部提供了可能. 我们可以沿着下面的思路解决全态密度探测问题.

如果我们进一步引进荧光分子在光子晶体中的数密度分布 $n(\mathbf{r})$, 如图 1 所示, 且荧光分子的引进

没有影响原来光子晶体的介电分布,那么我们可以得到整个光子晶体中荧光材料的自发辐射衰变宽度为其在晶体内的体平均

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{\mathcal{K}(\omega)}{V} \int_V d^3 r n(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, \omega) \\ &= \frac{\mathcal{K}(\omega)}{V} \left\{ \int_{\text{Sca}} d^3 r n_a(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, \omega) \right. \\ &\quad \left. + \int_{\text{Mat}} d^3 r n_b(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, \omega) \right\}, \quad (6) \end{aligned}$$

这里 $n_a(\mathbf{r})$ 和 $n_b(\mathbf{r})$ 分别为在散射体内和在基质内存在的荧光分子数密度. 该表达式的正确性已经在文献 [7] 的研究中得到了初步的证明, 因为在该文献中作者应用全矢量电磁场分析, 严格和正确地计算了光子局域态密度, 抛弃了各种近似的色散模型, 研究了染料分子均匀散布在背底材料中和均匀散布在散射体小球内部一球面壳层内两种情况下的自发辐射衰变寿命分布, 澄清了不同实验结果出现重大分歧的物理实质.

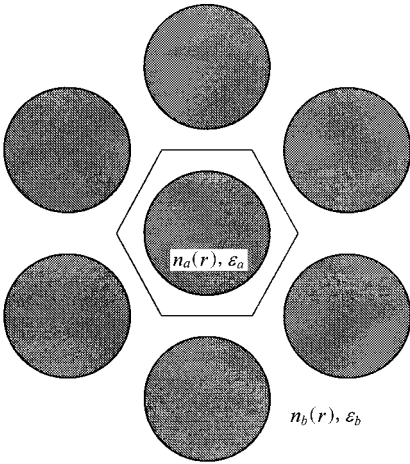


图1 光子晶体的原胞以及发光原子的数密度分布. 图中 ϵ_a 和 $n_a(\mathbf{r})$ 分布表示散射体 (阴影球) 的介电常数和散射体中的发光原子数密度分布, ϵ_b 和 $n_b(\mathbf{r})$ 分布表示背景介质 (散射体间的空白) 的介电常数和背景介质中的发光原子数密度分布

另外, 对于所有散射体中都含有 $n_a(\mathbf{r})$ 和背底材料中含有 $n_b(\mathbf{r})$ 的荧光分子的一般情况, 根据全态密度与局域态密度的关系, 全态密度等于局域态密度在维格纳-塞茨元胞上的 $\epsilon(\mathbf{r})$ 权重平均^[11]:

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &\equiv \frac{1}{V_{\text{WSC}}} \int_{\text{WSC}} d^3 r \epsilon(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, \omega) \\ &= \frac{1}{V_{\text{WSC}}} \left(\epsilon_a \int_{\text{Sca}} d^3 r \rho(\mathbf{r}, \omega) + \epsilon_b \int_{\text{Mat}} d^3 r \rho(\mathbf{r}, \omega) \right) \\ &\equiv \rho_{\text{Sca}}(\omega) + \rho_{\text{Mat}}(\omega), \quad (7) \end{aligned}$$

上式表明, 全态密度可以分成两部分, 一是散射体部

分 $\rho_{\text{Sca}}(\omega)$, 一是基质部分 $\rho_{\text{Mat}}(\omega)$. 这种形式的划分在文献上还没有见过, 其物理意义还不明朗, 且名称是否合适有待于探讨. 比较以上两个式子可以发现, 如果选择特殊的数密度分布 $n(\mathbf{r})$, 就可以探测到全态密度的某些细节 $\rho_{\text{Sca}}(\omega)$ 或 $\rho_{\text{Mat}}(\omega)$ 甚至全部 $\rho(\omega) = \rho_{\text{Mat}}(\omega) + \rho_{\text{Sca}}(\omega)$.

首先, 如果只在全部的散射体内具有均匀的数密度分布 n_a , 那么荧光材料的自发辐射衰变宽度在晶体内的体平均为

$$\Gamma = \frac{\mathcal{K}(\omega) n_a}{V_{\text{WSC}}} \int_{\text{WSC}} d^3 r \rho(\mathbf{r}, \omega) \propto \rho_{\text{Sca}}(\omega), \quad (8)$$

则可以说这样的数密度分布 n_a 探测到了全态密度的 $\rho_{\text{Sca}}(\omega)$ 部分.

其次, 如果只在全部的基质内具有均匀的数密度分布 n_b , 那么荧光材料的自发辐射衰变宽度在晶体内的体平均 $\Gamma \propto \rho_{\text{Mat}}(\omega)$, 可以说这样的数密度分布 n_b 探测到了全态密度的 $\rho_{\text{Mat}}(\omega)$ 部分.

第三, 如果在全部的散射体内和全部的基质内同时分别具有均匀的数密度分布 $n_a = a\epsilon_a$ 和 $n_b = b\epsilon_b$ (即分子分布对于每个元胞是一样的, 其中 a 和 b 是两个比例系数), 则式成为

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{\mathcal{K}(\omega)}{V} \left\{ \int_{\text{Sca}} d^3 r a \epsilon_a \rho(\mathbf{r}, \omega) \right. \\ &\quad \left. + \int_{\text{Mat}} d^3 r b \epsilon_b \rho(\mathbf{r}, \omega) \right\} \propto a \rho_{\text{Sca}}(\omega) + b \rho_{\text{Mat}}(\omega), \quad (9) \end{aligned}$$

于是, 这样的分布探测了 $\rho_{\text{Mat}}(\omega)$ 和 $\rho_{\text{Sca}}(\omega)$ 的混合叠加. 如果 $a = b$, 即 n_a 和 n_b 的比例等于 ϵ_a / ϵ_b , 那么荧光材料的自发辐射衰变宽度在晶体内的体平均 $\Gamma \propto \rho_{\text{Sca}}(\omega) + \rho_{\text{Mat}}(\omega) = \rho(\omega)$, 那么可以说这样的数密度分布探测到了整个全态密度 $\rho(\omega)$.

4. 讨 论

染料分子具有达 10% 以上的谱宽, 非常有利于探测光子晶体的大频谱范围的局域态密度和全态密度. 所以, 目前多数研究光子晶体控制原子或分子的自发辐射特性的实验使用宽发射谱的染料, 尽管实验报道的数量并不多^[5, 9, 12-17]. 十几年来, 这些实验报道的染料分子的分布有以下几种:

- 1) 散射体 TiO_2 小球的表面吸附一薄层的染料分子, 如 Nile blue 染料^[9], $\text{CdS}^{[13]}$, Rhodamine 6G (R6G) 染料^[15]. 散射体 PMMA 小球的表面吸附一薄

层的 CdS 纳米晶^[17].

2) 在所有的散射体 SiO₂ 小球中部的 50nm 厚的球层上掺入 rhodamine isothiocyanate 染料分子^[14].

3) 在 PMMA 小球生长的过程中, 将染料分子 Coumarin 6 (香豆素) 弥散在整个小球内部^[16].

4) 在聚苯乙烯小球的水溶液(背景介质)中, 均匀散布 Kiton Red (奇通红) 染料^[5]; 在蛋白石光子晶体的背景介质 PMMA 中, 均匀散布 NBIA 染料^[12].

在上述这些重要的实验中, 所有的光子晶体都只在染料分子的发射谱区具有带隙, 而在激发频率上透过率很高. 通过测量掺杂样品的光学透射谱, 人们得到了所有染料分子的发射谱都与本征发射谱明显不同, 即观察到了光子晶体对受激原子或分子的自发辐射特性的调整. 之所以这些实验结果都可用全态密度来定性加以解释, 也正是因为这些光子晶体在染料分子的发射谱区具有较弱的带隙. 如文献 11 所说, 对光子带隙材料的透射实验通常并没有直接探测到反映全态密度的色散关系 $\omega_{n,k}$ 的全部细节, 而是测量了一个给定的传播方向的态数, 对这个态数进行全方向的积分描述了所考虑的产生全态密度结构的平均行为.

根据我们的全态密度探测理论, 虽然那些实验观察到了光子晶体对受激原子或分子的自发辐射特性的调整, 但均没有真正地直接探测到全态密度, 且在文献 16 中探测到了我们理论中的 $\rho_{\text{Sca}}(\omega)$ 部分, 在文献 5 和 [12] 中探测到了我们理论中的 $\rho_{\text{Mat}}(\omega)$ 部分. 要想直接探测到全态密度, 光子晶体样品中染料分子的掺杂应该满足 n_a 和 n_b 的比例等于 ϵ_a/ϵ_b , 这在已有实验的基础上是不难实现的. 另外, 这种分布探测到的整个光子晶体的全态密度 $\rho(\omega)$, 适用于所有具有完全光子带隙和带隙的光子晶体问题.

如果只在一个或几个维格纳-塞茨元胞内的散射体内具有均匀的数密度分布 n_a , 那么荧光材料的

自发辐射衰变宽度在晶体内的体平均依然正比于 $\rho_{\text{Sca}}(\omega)$, 只是比例系数不同, 那么这样的样品仍然可以探测全态密度的 $\rho_{\text{Sca}}(\omega)$ 部分. 不过, 尽管这样的样品成本低, 但实验时必须注意要将荧光球体排布在有限大小的光子晶体的居中部位, 避免排布在光子晶体的边缘部位.

同样, 理论上只在一个或几个维格纳-塞茨元胞内的基质内具有均匀的数密度分布, 那么这样的样品仍然可以探测全态密度的 $\rho_{\text{Mat}}(\omega)$ 部分. 不过, 这样的样品在实验上很难制备, 尽管在整个光子晶体的基质内散布具有均匀的数密度分布的染料分子是比较容易的.

另外应该指出, 由于文献 7 只能说明自发辐射宽度表达式 (6) 只在背底材料中和只在散射体材料中存在染料分子的比较特殊的情况下严格成立, 同时在背底材料和散射体中散布染料分子的实验还未见报道, 所以尽管本文的自发辐射宽度表达式是自然合理的, 但其是否严格成立, 尚需实验的检验.

当然, 本文的荧光材料也可以是具有其他受激发光机理的活性材料, 如能够产生拉曼散射的材料.

5. 结 论

我们为了实现用荧光分子对光子晶体全态密度的探测, 通过对已有实验中荧光分子分布的考察, 发现通过引入含不同密度分布的发光分子来探测光子晶体全态密度的部分细节甚至全部信息. 根据我们的态密度分解方案, 我们认为目前所有的实验都无法直接探测光子晶体的全态密度, 而如果染料分子的掺杂分布满足散射体内与背景介质内的数密度比等于散射体与背景介质的介电常数比, 则测量到的染料分子的衰变参数就直接反映了光子晶体的全态密度.

[1] Purcell E M 1946 *Phys. Rev.* **69** 681

[2] John S 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2486

[3] Yablonovitch E 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2059

[4] Noda S, Tomoda K, Yamamoto N *et al* 2000 *Science* **289** 604

[5] Martorell J and Lawandy N M 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 1877

[6] Du C G, Hou C F, Hu Z F *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **A 307** 196

[7] Wang X H, Wang R Z, Gu B Y *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 093902

[8] Zhang H Z, Tang S H, Dong P *et al* 2002 *Phys. Rev. A* **65** 063802

[9] Koenderink A F, Bechger L, Schriemer H P *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 143903

[10] Liu X D, Wang Y Q, Xu X S *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 992

[11] Li Z Y and Zhang Z Q 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125106

[12] Petrov E P, Bogomolov V N, Kalosha I I, *et al* 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 77

- [13] Blanco A , Lopez C *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1781
- [14] Megens M , Wijnhoven J E G J , Lagendijk A *et al* 1999 *Phys. Rev. A* **59** 4727
- [15] Schriemer H P , van Driel H M , Koenderink A F *et al* 2001 *Phys. Rev. A* **63** 011801
- [16] Romanov S G , Maka T , Torres C M S *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 9426
- [17] Lin Y , Zhang J , Sargent E H and Kumacheva E 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3134

Probing the total density of states in a photonic crystal with different number density distributions of luminescent molecules *

Liu Xiao-Dong^{1,2)} Li Shu-Guang³⁾ Xu Xing-Sheng¹⁾ Wang Yi-Quan¹⁾ Cheng Bing-Ying¹⁾ Zhang Dao-Zhong¹⁾

¹⁾*χ* Laboratory of Optical Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

²⁾*χ* Department of Electromechanical and Information Engineering , Dalian Nationalities University , Dalian 116600 , China)

³⁾*χ* School of Science , Yanshan University , Qinhuangdao 066004 , China)

(Received 21 March 2003 ; revised manuscript received 12 June 2003)

Abstract

The dynamical characteristics of the spontaneous decay of a single excited atom or molecule depend strongly on its position within a photonic crystal (PC) and the relative orientation of its dipole and the electric field there. Measuring its dynamical characteristics of the spontaneous decay in a PC can only obtain the local density of states (DOS) in the PC , but cannot reflect the total DOS in the PC. It is found , theoretically , that using different number density distributions of luminescent molecules within the PC , one can probe the partial information or even all of the total DOS in the PC. In this paper , we separate , for the first time to our knowledge , the total DOS into two parts , DOS in the scatterer and DOS in the matrix of the Wigner-Seitz unit cell , according to their origin , and demonstrate that a special number density distribution of fluorescent molecules can reflect the total scatterers DOS or total matrix DOS or even both of them , i. e. the total DOS in the PC. This is meaningful in explaining and designing the experiments of prohibiting and enhancing the spontaneous emission of excited molecules.

Keywords : photonic crystal , spontaneous emission , density of states , pseudogap

PACC : 4270Q , 7820P , 4250

* Project supported by the National Key Basic Research Special Foundation of China (Grant No. 2001CB610402) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60078007).