

分子激发中的表面等离子激元增强效应*

孙雪菲 王鹿霞†

(北京科技大学数理学院物理系, 北京 100083)

(2014年1月8日收到; 2014年1月27日收到修改稿)

金属纳米粒子的表面等离子激元增强效应是纳米科学领域的一个研究热点. 针对染料分子与金属纳米粒子的耦合系统, 应用偶极-偶极近似计算分子与金属纳米粒子的库仑相互作用, 并应用密度矩阵理论描述在不同极化方向的电场作用下的电荷输运过程, 分析了分子与金属纳米粒子在不同相对位置下分子激发态的动力学过程, 发现表面等离子激元的增强效应与分子和金属纳米粒子的相对位置以及等离子激元的耗散系数有密切关系, 详细讨论了分子与金属纳米粒子间的耦合强度、外场的极化方向、等离子激元的寿命及共振激发条件对分子激发态及表面等离子激元增强的影响, 分析了分子-金属纳米粒子耦合系统中表面等离子激元增强效应的物理本质.

关键词: 金属纳米粒子, 等离子激元增强, 超快电荷转移

PACS: 73.21.-b, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.63.097301

1 引言

金属纳米粒子 (metal-nanoparticle, MNP) 的表面等离子激元增强效应是纳米科学领域中的一个重要研究方向, 近年来在理论研究和实验研究中都引起了广泛关注, 成为材料科学的研究热点 [1]. 一般说来 MNP 是指直径范围在 5—100 nm 的金属颗粒 [2], 其纳米颗粒形态使其原子和电子结构与相同化学成分的大块金属有所不同. 在外加电场的作用下, 费米能级附近导带上的自由电子在金属表面发生集体振荡, 产生局域表面等离子激元 [3], 共振状态下电场的能量被有效地转变为金属表面自由电子的集体振动能, 对于尺寸远小于共振波长的球形颗粒而言, 可以采取静电偶极子近似 [4], 共振状态下颗粒表面电场最强, 增强因子可达到几千倍. 金属纳米粒子具有独特的表面等离子激元共振的性质 [5], 当其靠近分子的时候, 由于 MNP 与分子之间的相互作用, 二者之间会产生能量和电荷转移.

近年来在分子与 MNP 的电荷转移方面有许多理论和实验的报道. 徐良敏等研究了聚苯胺/金属

纳米粒子复合物, 他们发现所形成的有机聚苯胺和无机金属杂化复合物不仅能保留各自原有的特异性能, 而且两组分之间还存在着相互协同作用, 能够极大地提升基体聚苯胺的性能, 电导率最高可提高 100 倍, 电氧化催化电流最高可提高 10 倍 [6]. 2009 年, Noginov 等人首次实现了可见光范围内表面等离子激元放大的受激光辐射 [7]. 黄茜等人用热蒸发的方法制备了纳米银材料, 并用扫描电子显微镜对纳米粒子进行了形貌的表征, 通过紫外—可见分光光度计得到银纳米粒子的透过谱, 得到其表面等离子激元共振的峰值位置 [8]. 实验上利用金属纳米粒子在染料太阳能电池上的增强效应也有不少有益的尝试 [9,10]. 在理论上, May 的研究组应用密度矩阵理论 [11], 考虑 MNP 中等离子激元的极短寿命, 研究了分子与金属纳米粒子耦合的线性吸收谱及激发能量转移增强效应, 他们发现, 当分子周围存在 MNP 时, 分子间的激发能量转移会受到显著影响 [12–15]. 吴大建等基于 Mie 散射理论研究了金壳厚度变化、内核尺寸变化及内核介质变化下金纳米球壳的吸收光谱 [16], 我们做了异质结线性吸收谱

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174029) 和中央高校基本科研业务费资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: luxiwang@sas.ustb.edu.cn

中等离激元效应的研究,发现染料分子与MNP的耦合使得分子到半导体的电荷转移效率大大增强,其增强率理论上可以达到 10^4 倍^[17].研究表明表面等离激元增强与所加脉冲、分子与MNP的相对位置及耦合强度等因素均密切相关^[12-15],但是据我们所知,分子与MNP间的电荷转移机理及影响其增强效率的主要因素并没有在相关文献中深入探讨,在何种极化方向电场、何种分子与MNP的相对位置下能使表面等离激元增强率达到最大,从而找到等离激元增强的优化条件是值得我们进一步展开研究的课题.

本文建立染料分子与MNP耦合的理论模型^[12,18,19],结构位形示意图如图1所示,取染料分子的质心为原点,设分子的偶极矩沿 z 方向,MNP的表面在 $x-y$ 平面上,沿 $x-y$ 对角线移动,考虑相对位置对增强效应的影响.

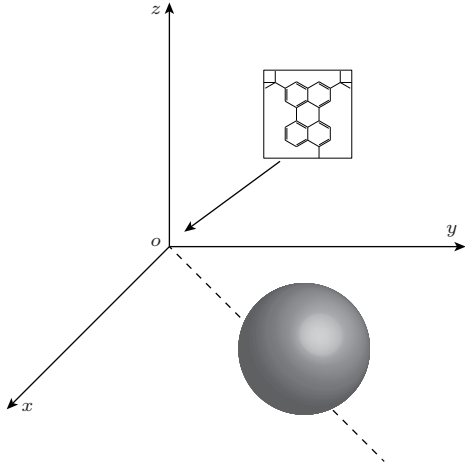


图1 染料分子与金属纳米粒子耦合结构示意图(取染料分子的质心为原点,设分子的偶极矩沿 z 方向,MNP可在 $x-y$ 平面的对角线上移动)

2 理论模型及相关公式

一般来说分子中只有少数几个振动模与其电荷转移直接相关^[13,19,20],在电荷转移计算中考虑所有的振动模是不可能的也是没有必要的,本文采用约化密度矩阵理论,设与电荷转移相关的一个振动模和MNP电子态作为主系统,剩余的振动模可作为与主系统相关联的库^[21],研究外加电场下分子-MNP耦合系统的电荷与能量转移^[22-24].

我们用下面的哈密顿量来描述分子-MNP系统^[25]:

$$H = H_S + H_R + H_{S-R}, \quad (1)$$

其中 H_S 代表分子-MNP系统的哈密顿量, H_R 代表库的哈密顿量, H_{S-R} 代表系统和库相互作用的哈密顿量.我们主要关注的分子-MNP系统的哈密顿量可以表示为

$$H_S = H_{\text{mol}} + H_{\text{mnp}} + V_{\text{mol-mnp}}, \quad (2)$$

式中哈密顿量 H_{mol} 表示分子部分的贡献,其对应的绝热电子态为 φ_a ,其中 $a = g, e$ 对应于电子基态和第一激发态; H_{mnp} 表示MNP激发后的哈密顿量,它的本征电子态和本征能量分别写为 $|I\rangle$ 和 $\hbar\Omega_I$; $V_{\text{mol-mnp}}$ 表示分子与MNP激发态之间的库仑耦合.我们假定MNP激发态各向同性,因此等离激元的能级具有三维简并性,作为探索性研究,本文只考虑弱场激发下分子与MNP的第一激发态,忽略高激发态效应.

我们设 ϕ 为分子-MNP系统的波函数,这样系统基态可以表示为

$$|\phi_g\rangle = |\varphi_g\rangle |0\rangle, \quad (3)$$

其中 $|\varphi_g\rangle$ 代表分子的基态, $|0\rangle$ 代表MNP的基态.由于考虑弱场激发,系统只存在单激发态,可表示为

$$|\phi_e\rangle = |\varphi_e\rangle |0\rangle \quad (4)$$

和

$$|\phi_I\rangle = |\varphi_g\rangle |I\rangle. \quad (5)$$

在单激发态机理下,我们可以将(2)式写为

$$H = H_0 + H_1, \quad (6)$$

其中系统电子基态的哈密顿量为

$$H_0 = \varepsilon_g |\phi_g\rangle \langle\phi_g|, \quad (7)$$

这里 ε_g 为分子基态能与MNP基态能之和,设 $\varepsilon_g = 0$.系统单激发态的哈密顿量可记为

$$H_1 = \varepsilon_e |\phi_e\rangle \langle\phi_e| + \sum_I \hbar(\Omega_I - \Omega_0) |\phi_I\rangle \langle\phi_I| + \sum_I (V_{eI} |\phi_e\rangle \langle\phi_I| + \text{H.c.}) - (\hat{\mu} \cdot \mathbf{E}(t) |\phi_e\rangle \langle\phi_g| + \text{H.c.}), \quad (8)$$

式中第一项表示分子激发态,第二项表示MNP激发态,第三项表示分子和MNP之间的耦合,最后一项是外加激光场对分子-MNP系统的作用,其中

$$\hat{\mu} = \mathbf{d}_m |\phi_e\rangle \langle\phi_g| + \sum_I \mathbf{d}_I |\phi_I\rangle \langle\phi_g| + \text{H.c.}$$

为系统的偶极矩算符,我们设分子的偶极矩 $\mathbf{d}_m = d_m \mathbf{k}$ 沿 z 方向、 $\mathbf{d}_I = d_I \mathbf{e}_I$ 为MNP的跃迁偶

极矩, H.c. 表示前一项的厄米共轭, 分子-MNP 耦合 V_{eI} 表示为下列矩阵元:

$$V_{eI} = \langle \phi_e | V_{\text{mol-MNP}} | \phi_I \rangle. \quad (9)$$

我们应用偶极-偶极近似表示分子与MNP之间的耦合 [18]

$$V_{\text{mol-MNP}} = \frac{\mathbf{d}_m \cdot \mathbf{d}_I}{|\mathbf{X}|^3} - \frac{3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_m)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_I)}{|\mathbf{X}|^3}, \quad (10)$$

这里 $\mathbf{X} = \mathbf{X}_{\text{MNP}} - \mathbf{X}_{\text{mol}}$ 表示分子和MNP质心间的距离, 其中 $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{X}}{|\mathbf{X}|}$ 为其单位矢量.

由于MNP等离激元的寿命只有十几飞秒, 需要引入耗散系数 γ_{MNP} , 应用密度矩阵理论, 近似的量子主方程 [22] 为

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha\beta}(t) \\ &= -i\omega_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}(t) - i \sum_{\gamma} (v_{\alpha\gamma} \rho_{\gamma\beta}(t) - v_{\gamma\beta} \rho_{\alpha\gamma}(t)) \\ & - \delta_{\alpha,\beta} \sum_{\gamma} (k_{\alpha \rightarrow \gamma} \rho_{\alpha\alpha}(t) - k_{\gamma \rightarrow \alpha} \rho_{\gamma\gamma}(t)) \\ & - (1 - \delta_{\alpha,\beta}) \gamma_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}(t), \end{aligned} \quad (11)$$

式中 $\rho_{\alpha\beta}(t) = \langle \alpha | \hat{\rho}(t) | \beta \rangle$ 是密度矩阵, $\hat{\rho}(t)$ 是密度算符; $\omega_{\alpha\beta}$ 是从 α 态到 β 态的转移频率; $k_{\alpha \rightarrow \gamma}$ 是从 α 态到 β 态的电荷转移率. 这里的 α, β 代表分子和MNP所有可能的态. 根据 (11) 式, 我们可以得到以下方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\text{gg}}(t) &= 2\gamma_{\text{MNP}} \sum_I \rho_{\text{II}}(t) + \frac{i}{\hbar} \left(d_m^* E^*(t) \rho_{\text{eg}}(t) \right. \\ & + \sum_I d_I^* E^*(t) \rho_{\text{Ig}}(t) - d_m E(t) \rho_{\text{ge}}(t) \\ & \left. - \sum_I d_I E(t) \rho_{\text{gI}}(t) \right), \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\text{eg}}(t) &= -i\tilde{\omega}_{\text{eg}} \rho_{\text{eg}}(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_I V_{eI} \rho_{\text{Ig}}(t) \\ & + \frac{i}{\hbar} d_m E(t) \rho_{\text{gg}}(t) - \frac{i}{\hbar} d_m E(t) \rho_{\text{ee}}(t) \\ & - \frac{i}{\hbar} \sum_I d_I E(t) \rho_{eI}(t), \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\text{Ig}}(t) &= -i\tilde{\omega}_{\text{Ig}} \rho_{\text{Ig}}(t) - \frac{i}{\hbar} V_{\text{Ie}} \rho_{\text{eg}}(t) \\ & + \frac{i}{\hbar} \sum_I d_I E(t) \rho_{\text{gg}}(t) \\ & - \frac{i}{\hbar} d_m E(t) \rho_{\text{Ie}}(t) \\ & - \frac{i}{\hbar} \sum_{I'} d_{I'} E(t) \rho_{\text{II}'}(t), \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\text{ee}}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_I (V_{eI} \rho_{\text{Ie}}(t) - V_{\text{Ie}} \rho_{eI}(t)) \\ & + \frac{i}{\hbar} d_m E(t) \rho_{\text{ge}}(t) \\ & - \frac{i}{\hbar} d_m^* E^*(t) \rho_{\text{eg}}(t), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{eI}(t) &= -i\tilde{\omega}_{eI} \rho_{eI}(t) \\ & - \frac{i}{\hbar} \sum_{I'} (V_{eI'} \rho_{\text{II}'}(t) - V_{\text{eI}'} \rho_{ee}(t)) \\ & + \frac{i}{\hbar} d_m E(t) \rho_{\text{gI}}(t) \\ & - \frac{i}{\hbar} d_I^* E^*(t) \rho_{\text{eg}}(t), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\text{II}'}(t) &= -i\tilde{\omega}_{\text{II}'} \rho_{\text{II}'}(t) \\ & - \frac{i}{\hbar} (V_{\text{Ie}} \rho_{eI'}(t) - V_{eI'} \rho_{\text{Ie}}(t)) \\ & + \frac{i}{\hbar} d_I E(t) \rho_{\text{gI}'}(t) \\ & - \frac{i}{\hbar} d_{I'}^* E^*(t) \rho_{\text{Ig}}(t). \end{aligned} \quad (17)$$

在 (12)–(17) 式中, 我们取复合参数

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_{\text{eg}} &= \omega_{\text{eg}} - i\gamma_{\text{eg}}, \\ \tilde{\omega}_{\text{Ig}} &= \omega_{\text{Ig}} - i\gamma_{\text{MNP}}, \\ \tilde{\omega}_{eI} &= \omega_{eI} - i\gamma_{\text{eg}} - i\gamma_{\text{MNP}}, \\ \tilde{\omega}_{\text{II}'} &= \omega_{\text{II}'} - 2i\gamma_{\text{MNP}}. \end{aligned}$$

我们用密度矩阵理论描述各态的电子占据情况, $\rho_{\text{gg}}(t)$, $\rho_{\text{ee}}(t)$ 和 $\sum_I \rho_{\text{II}}(t)$ 分别是系统基态、分子激发态和MNP等离激元的电荷占据概率.

3 结果和讨论

3.1 系统的物理参数选择

染料分子的偶极矩一般是几个D, 这里我们取 $d_m = 3 \text{ D}$. 本文中我们以半径为10 nm的金属纳米粒子为例, 其偶极矩为 $d_I = 2925 \text{ D}$, MNP激发后等离激元的寿命一般只有十几飞秒, 取耗散系数 $\gamma_{\text{MNP}} = 28.6 \text{ meV}$, 等离激元能级 $\hbar\Omega_I = 2.6 \text{ eV}$ [21]. 本文只考虑分子与MNP的第一激发态, 忽略高激发态效应, 场的形式为

$$\begin{aligned} E(t) &= E_0 \exp \left(-2.8 \left(\frac{t - \tau_{\text{max}}}{\tau} \right)^2 \right) \exp(i\omega_E t) \\ & + \text{c.c.}, \end{aligned}$$

取 $E_0 = 10^{-5} \text{ V/cm}$, 其他参数见表 1.

表1 文中所用到的参数

参数/单位	$\gamma_{\text{MNP}}/\text{meV}$	$\tau_{\text{max}}/\text{fs}$	τ/fs	$\hbar\omega_E/\text{eV}$	$\hbar\omega_{\text{eg}}/\text{eV}$	$\hbar\Omega_I/\text{eV}$
数值	28.6	30	20	2.6	2.6	2.6

3.2 分子激发态的表面等离子激元增强

为简单起见, 我们首先取电场与分子偶极矩方向相同 $\mathbf{E}(t) = E_0(t)\mathbf{k}$, 对于MNP也只有一个方向的等离子激元激发. 图2为只有分子激发和MNP与分子同时激发下分子与MNP激发态能级上的电荷分布随时间的演变情况, 这里MNP与分子的相对位置取为 $x = y = 6 \text{ nm}$. 我们看到在光激发作用下若只有分子激发(设MNP与分子的耦合强度为0)则只有 0.77×10^{-6} 概率的电子被激发至分子激发态(如图2中的虚线, 注意需将图中的虚线乘 10^{-3} 倍). 而当MNP与分子在相同场作用下同时被激发时, MNP的激发效率远高于分子, 可达到 2.24×10^{-1} , 但由于等离子激元的耗散性, 150 fs内等离子激元几乎完全消失, 分子激发态在124 fs时达到 2.59×10^{-3} , 电荷转移增益 $\text{Enh} = P_e^{(\text{MNP})}/P_e^{(\text{NO})}$ (有MNP存在时的分子激发态电荷分布/没有MNP存在时的分子激发态电荷分布)可达3359倍. 由此可见金属纳米粒子激发引起的电荷转移增益是非常明显的, 这是因为MNP等离子激元比分子的偶极矩大得多, 激发效率也较大, 在耦合作用下使大量电荷转移到分子激发态, 转移的电荷在等离子激元寿命时间内随着等离子激元的耗散大幅减少, 从而使分子激发态电荷在某一时刻达到峰值, 电荷转移增益达到最大.

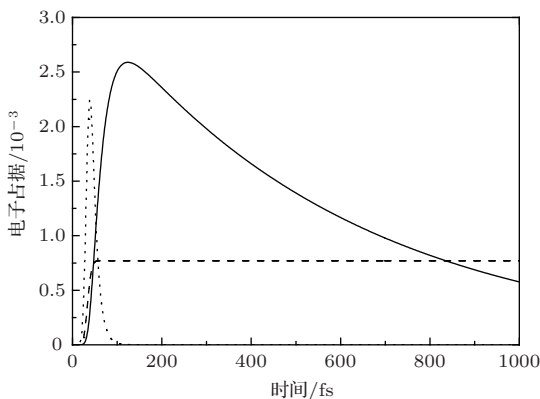


图2 只有分子激发时的分子激发态的电子占据演变(虚线, 图上的显示值为实际值乘 10^3 倍得到)和MNP与分子同时激发下分子激发态的电子占据演变(实线)与MNP等离子激元的电子占据演变(点线, 实际值乘 10^{-2} 倍得到)

为了观察在不同相对位置下MNP激发所引起

的电荷转移增益, 我们计算了MNP在 $x-y$ 平面对角线上不同位置与分子激发态电荷转移增益的关系, 如图3所示, 随着MNP与分子质心间距离增大, 分子激发态电荷转移增益减小. 如相对位置为 $x = y = 5 \text{ nm}$ 时的分子激发态电荷转移增益为8640倍, $x = y = 9 \text{ nm}$ 时则仅有40倍. 这是由于随相对距离增大, 分子与MNP间的耦合强度降低, 而电荷转移量与耦合强度 $|V_{\text{ek}}|$ 正相关, 从而导致随着质心间距离增大, 分子激发态的电荷转移增益大幅减小.

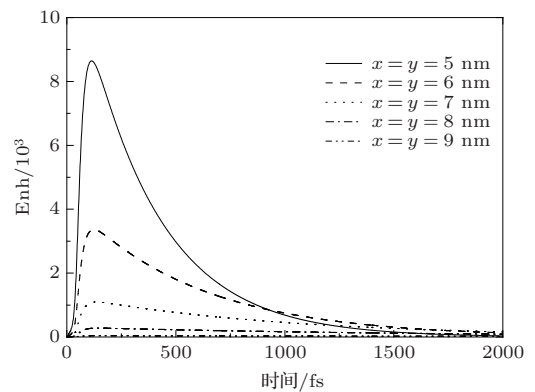


图3 分子激发态电荷转移增强率Enh在不同相对位置处随时间的演变

3.3 不同方向电场作用下的等离子激元增强效应

以上我们仅考虑了 \mathbf{k} 方向电场的激发, MNP等离子激元也只在 \mathbf{k} 方向被激发, 若改变激发场的方向, MNP则可能在多方向上被激发, 且在各个方向上均与分子有库仑耦合. 为了观察不同极化方向电场下的等离子激元增强效应, 我们计算了不同场激发时分子与MNP相对位置从 $x = y = 4.5 \text{ nm}$ 到 $x = y = 10 \text{ nm}$ 逐渐增大过程中分子激发态电荷转移增益的变化, 如图4(a)所示. 我们发现, 在电场激发下, 分子与MNP相对位置处于 $x = y = 5 \text{ nm}$ 时, 分子激发态的电荷转移增益最小, 只有0.8倍; 在相对位置 $x = y = 8 \text{ nm}$ 处, 其电荷转移增益达到最大值1515倍. 而在电场

$$\mathbf{E}(t) = E_0(t)\mathbf{i} + E_0(t)\mathbf{j} + E_0(t)\mathbf{k}$$

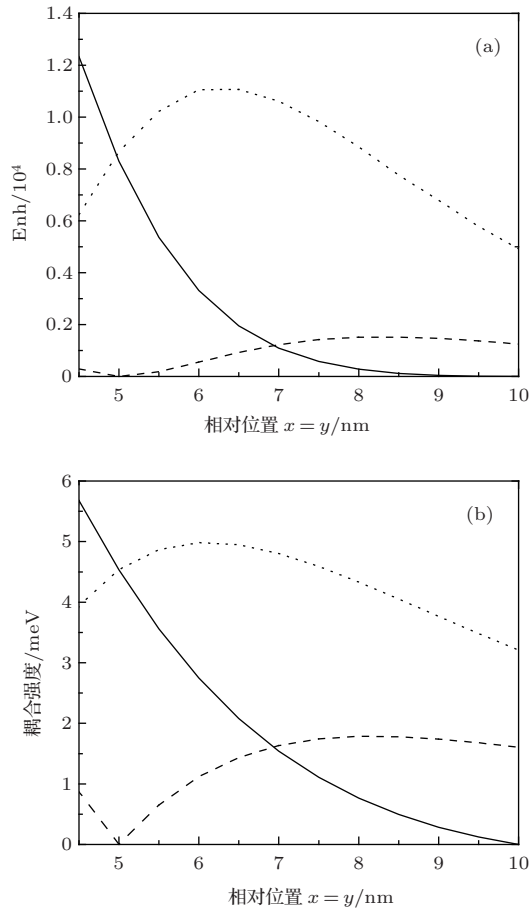


图4 不同极化方向电场激发下 (a) 分子激发态电荷转移增益及 (b) MNP-分子耦合强度随相对位置的变化 (实线: $\mathbf{E}(t) = E_0(t) \mathbf{k}$; 虚线: $\mathbf{E}(t) = E_0(t) \mathbf{i} + E_0(t) \mathbf{k}$; 点线: $\mathbf{E}(t) = E_0(t) \mathbf{i} + E_0(t) \mathbf{j} + E_0(t) \mathbf{k}$)

作用下, 相对位置 $x = y = 6 \text{ nm}$ 处分子激发态的电荷转移增益达到最大值 11062 倍, 在此时分子激发中的表面等离子元增强效率达到最优化. 我们知道, 在各方向上, 分子与 MNP 的耦合强度都随着质心距离的增大而减小, 且电荷转移量与耦合强度正相关, 但在不同方向场的激发下, 电荷转移增益却并未随着相对距离的增大而减小, 这是因为 V_{ei} , V_{ej} , V_{ek} 分别提供了电荷转移的不同通道, 且各通道的转移方向并不完全相同, 当激发场只在 \mathbf{k} 方向时 V_{ei} , V_{ej} 两通道被禁闭, 改变激发场的方向则相当于打开了电荷转移的不同通道, 而绝对电荷转移量依赖于各通道的 MNP 电荷瞬时量及转移方向的共同贡献. 我们在图 4(b) 中给出了不同方向场激发下分子与 MNP 间的耦合强度随相对位置的演变, 我们看到不同场激发下耦合强度随质心距离改变呈现不同的走势, 其中双通道耦合强度 $|V_{ei} + V_{ek}|$ 在相对位置 $x = y = 5$

nm 处达到最小值 $1.81 \times 10^{-3} \text{ meV}$, 在相对位置 $x = y = 8 \text{ nm}$ 处达到最大值 1.78 meV , 三通道耦合强度 $|V_{ei} + V_{ej} + V_{ek}|$ 则在相对位置 $x = y = 6 \text{ nm}$ 处达到最大值 4.95 meV . 这是分子激发态与 MNP 等离子元间绝对电荷转移量的直观体现, 且与图 4(a) 中电荷转移增益的趋势完全一致, 这说明场激发方向对应的电荷转移通道、各通道的电荷瞬时量及转移方向的共同作用对电荷转移增益作出贡献, 绝对电荷转移量与总耦合强度 $|V_{ei} + V_{ej} + V_{ek}|$ 正相关.

3.4 电场对分子-MNP 耦合系统的激发共振效应

前面为了最有效地表征表面等离子元增强效应, 我们设定分子与 MNP 均为共振激发, 实际上不同染料分子由于能级结构的差别, 其激发能级也会有所不同, 与 MNP 的耦合系统会出现非共振激发. 为了探究在非共振激发下激发效率与电荷转移效率对表面等离子元增强效应的影响, 我们以分别第一激发态能级为 2.7 eV 和 2.5 eV 的染料分子为例来进行计算和讨论, 分子与 MNP 相对位置取 $x = y = 6 \text{ nm}$, 施加脉冲为

$$\mathbf{E}(t) = E_0(t) \mathbf{i} + E_0(t) \mathbf{j} + E_0(t) \mathbf{k}.$$

图 5 给出了电场能量分别与 MNP 等离子元和分子激发态能级相同时得到的分子激发态电荷转移增益随时间的演变. 我们发现当 MNP 处于共振激发时, 分子激发态电荷转移增益在 46 fs 时达到最大值 2906 倍; 而当分子处于共振激发时, 电荷转移增益最大值在 52 fs 时仅达到 1267 倍, 但在一定范围内分子激发态能级的差别对电荷转移增益的影响很小, 并且即使在分子激发态能级比 MNP 等离子元能级高 0.1 eV 的条件下, 分子共振激发下的电荷转移增益仍较低. 这是因为, MNP 等离子元比分子的偶极矩大得多, 在给定电场条件下激发效率较高, 转移到分子的电荷也较多, 且此转移效率远高于分子共振激发下的激发效率. 这说明对于非共振激发下的分子-MNP 耦合系统, MNP 向分子的电荷转移效率远高于分子激发效率对表面等离子元增强效应的影响. 图 5 中出现的振荡, 是因为非共振激发下 MNP 和分子电荷量随时间出现双向电荷转移, 从而导致电荷转移增益出现一定幅度的振荡.

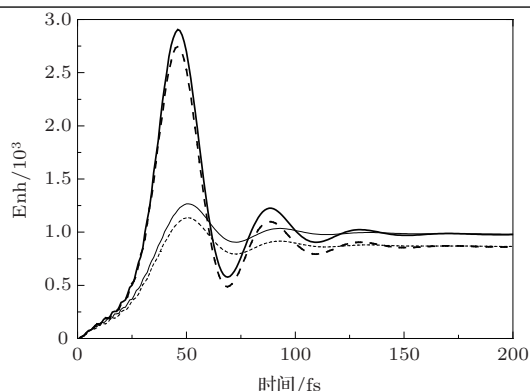


图5 电场能量分别与MNP等离激元相同(粗线)和与分子激发态能级相同(细线)时分子的电荷转移增益Enh随时间的演变(其中实线:分子激发态能级为2.7 eV;虚线:分子激发态能级为2.5 eV)

4 结 论

对染料分子与金属纳米粒子耦合系统施加极化电场脉冲,引入密度矩阵理论,在偶极-偶极近似下研究激发态电荷转移的动力学过程,由于MNP等离激元偶极矩比分子的偶极矩大得多,激发效率也较大,在耦合作用下使大量电荷转移到分子激发态,各方向耦合 V_{ei} , V_{ej} , V_{ek} 分别提供了电荷转移的不同通道,且各通道的转移方向并不完全相同,绝对电荷转移量依赖于各通道MNP的电荷瞬时量及转移方向的共同贡献,与总耦合强度 $|V_{ei} + V_{ej} + V_{ek}|$ 正相关.当分子与MNP相对位置处于 $x = y = 6$ nm时,在电场 $\mathbf{E}(t) = E_0(t)\mathbf{i} + E_0(t)\mathbf{j} + E_0(t)\mathbf{k}$ 的激发下,分子激发态的电荷转移增益最大.对于在非共振激发下的分子-MNP耦合系统,MNP向分子的电荷转移效率远高于分子激发效率对表面等离激元增强效应的影响.且在非共振激发下,电荷转移增益会随时间出现一定幅度的振荡,相关的具体讨论将是我们以后的工作.

参考文献

[1] Halas N J 2012 *Nano Lett.* **10** 3816

- [2] Lance K K, Eduardo C, Zhao L L, George C 2003 *Phys. Rev. B* **107** 668
- [3] Wang W S, Zhang L W, Zhang Y W, Fang K 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 024203 (in Chinese)[王五松, 张利伟, 张治文, 方恺 2013 物理学报 **62** 024203]
- [4] Jackson J D, Fox R F 1999 *Am J Phys.* **67** 841
- [5] Jin Y R, Chen Z, Wang Z L 2013 *Sci. China-Phys.* **9** 1022 [靳悦荣, 陈卓, 王振林 2013 中国科学:物理学 **009** 1022]
- [6] Xu L M, Zhang Z L, Cai X Y, Zheng H R 2009 *Chin. J. Lumin.* **30** 373 (in Chinese)[徐良敏, 张正龙, 蔡晓燕, 郑海荣 2009 发光学报 **30** 373]
- [7] Noginov M, Zhu G, Belgrave A, Bakker R, Shalaev V, Narimanov E, Stout S, Herz E, Suteewong T, Wiesner U 2009 *Nature* **460** 1110
- [8] Huang Q, Cao L R, Sun J, Zhang X D, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y, Wang J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1980 (in Chinese)[黄茜, 曹丽冉, 孙建, 张晓丹, 耿卫东, 熊绍珍, 赵颖, 王京 2009 物理学报 **58** 1980]
- [9] Gregory V H 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1421
- [10] Häggglund C, Peter A S 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1275
- [11] May V, Kühn O 2003 *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (Berlin: WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH) 99
- [12] Kyas G, May V 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 034701
- [13] May V, Kühn O 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115439
- [14] May V, Megow J, Zelinsky I 2012 *Proc. SPIE* **8424** 842403
- [15] Zelinsky Y, Zhang Y, May V 2012 *J. Chem. Phys. A* **116** 11330
- [16] Wu D J, Liu X J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5138 (in Chinese)[吴大建, 刘晓骏 2008 物理学报 **57** 5138]
- [17] Tan Z, Wang L X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 237303 (in Chinese)[谭姿, 王鹿霞 2013 物理学报 **62** 237303]
- [18] Zelinsky Y, May V 2011 *Nano Lett.* **12** 446
- [19] Kühn A, Domcke W 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 263
- [20] May V 2002 *Phys. Rev. B* **66** 245411
- [21] Weick G, Ingold G-L, Jalabert R A, Weinmann D 2006 *Phys. Rev. B* **74** 165421
- [22] Gerchikov L, Guet C, Ipatov A 2002 *Phys. Rev. A* **66** 053202
- [23] Weick G, Ingold G-L, Weinmann D, Jalabert R A 2007 *Eur. Phys. J. D* **44** 359
- [24] Weick G, Molina R A, Weinmann D, Jalabert R A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 115410
- [25] Ramakrishna S, Willig F, May V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 16330

Surface plasmon enhancement effect in molecular excitation*

Sun Xue-Fei Wang Lu-Xia[†]

(Department of physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 8 January 2014; revised manuscript received 27 January 2014)

Abstract

Enhancement effect of surface plasmon in the metal nano-particle is a hot topic in nano-material field. A system is investigated where a spherical metal nano-particle is placed near a dye molecule. Under the optical excitation of a polarized electric field the subsequent charge transfer dynamics for different relative positions are simulated by density matrix theory approach, where the Coulomb interaction of molecule and metal nano-particle is calculated in the framework of the dipole-dipole approximation. It is found that the enhancement effect is closely related to the relative distance between the molecule and metal nano-particle. Effect of enhancement due to the surface plasmon is discussed in detail for various coupling interactions, polarization of field, lifetime of plasmon, and non-resonant excitation; and the physical essence in the molecule-metal nano-particle coupled system is analysed.

Keywords: metal nano-particle, plasmon enhancement, ultrafast charge transfer

PACS: 73.21.-b, 73.20.Mf

DOI: [10.7498/aps.63.097301](https://doi.org/10.7498/aps.63.097301)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174029), and the Fundamental Research Fund for Central University of China.

[†] Corresponding author. E-mail: luxiaawang@sas.ustb.edu.cn