

光激发作用下分子与多金属纳米粒子间的电荷转移研究

高静 常凯楠 王鹿霞

Theoretical study of photoinduced charge transfer in molecule and multi-metalnanoparticles system

Gao Jing Chang Kai-Nan Wang Lu-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 147303 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.147303

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147303>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Au 纳米颗粒和 CdTe 量子点复合体系发光增强和猝灭效应

Enhancement and quenching of photoluminescence from Au nanoparticles and CdTe quantum dot composite system

物理学报.2015, 64(16): 167301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.167301>

复合金属光栅模式分离与高性能气体传感器应用

Split modes of composite metal grating and its application for high performance gas sensor

物理学报.2015, 64(14): 147302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147302>

径向偏振光下的长焦、紧聚焦表面等离子体激元透镜

Plasmonic lens with long focal length and tight focusing under illumination of a radially polarized light

物理学报.2015, 64(9): 097301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097301>

十字结构银纳米线的表面等离极化激元分束特性

Surface plasmon polaritons splitting properties of silver cross nanowires

物理学报.2015, 64(9): 097303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097303>

分子激发中的表面等离激元增强效应

Surface plasmon enhancement effect in molecular excitation

物理学报.2014, 63(9): 097301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.097301>

光激发作用下分子与多金属纳米粒子间的电荷转移研究*

高静 常凯楠 王鹿霞†

(北京科技大学数理学院物理系, 北京 100083)

(2015年2月5日收到; 2015年3月18日收到修改稿)

金属纳米粒子在光激发作用下的增强作用是纳米科学领域的一个研究热点. 针对分子和多个不同位形下的金属纳米粒子在光激发下的相互作用展开了理论研究. 应用密度矩阵理论描述分子和金属纳米粒子同时激发产生表面等离子激元后的电荷输运过程. 研究发现, 表面等离子激元增强效应与分子和各个金属纳米粒子的相对位置有密切关系. 详细分析了金属纳米粒子间的耦合强度、分子和金属纳米粒子间的耦合强度、表面等离子激元能级杂化、分子激发能和外场频率对表面等离子激元增强效应的影响.

关键词: 金属纳米粒子, 等离子激元增强, 共振激发, 电荷转移

PACS: 73.63.-b, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.64.147303

1 引言

金属纳米粒子 (metal-nanoparticle, MNP) 一般是指直径在 5—100 nm 内的金属粒子^[1], 它表面的原子数与总原子数之比随着粒径的减小而明显增大, 表现出体积效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应^[2-4]. 在电磁场的驱动下, 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^[5]; 共振状态下, 电磁场的能量被有效地转为金属表面自由电子的集体振动能.

早在 20 世纪八九十年代 Ruppin^[6] 和 Chew 等^[7] 对分子-MNP 系统做了理论研究, 运用经典电磁波理论和格林函数方法进行计算, 发现此系统的能量转移率以及耗散率与染料分子-金属薄膜系统相比有明显不同. 之后包括分子荧光谱的计算^[8]、表面增强拉曼散射^[9] 和 MNP 影响下分子内的激子转移^[10,11] 在内的理论研究不断出现. Kyas 和 May^[12] 利用密度矩阵理论计算了分子-MNP

系统的线性吸收谱和分子间激子转移的等离子激元增强效应, 发现 MNP 的存在明显影响了分子间的激发能量转移; 实验上也有关于验证等离子激元增强分子内激子能量转移的报道^[13-15]. 之前我们进行了分子激发中等离子激元效应的研究^[16], 发现外场作用下 MNP 与分子的不同方向的耦合提供了 MNP 和分子激发态间电荷转移的不同通道, 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, 并且找到了分子激发态电荷转移增益最大时分子和单个 MNP 的相对位置.

实验中控制固定位形的单个金属纳米粒子与分子相互作用有诸多不可预见的困难, 因此研究不同位形的多纳米粒子系统与分子的相互作用具有实际的科学意义. 已有一些针对双金属纳米粒子耦合系统的工作^[17-20], 比如实验上, Olk 等^[19] 证明了两个金纳米粒子系统的光谱散射截面对粒子间距离的依赖, Lin 等^[20] 同样以两个金纳米粒子为例, 发现等离子激元之间的耦合各向异性受入射光的极化方向与两金属纳米粒子中心连线方向的夹角的影响; 理论上, 文献^[21-23] 详细分析了双纳米

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174029) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: FRF-SD-12-018A) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luxiwang@sas.ustb.edu.cn

粒子的半径、分开距离和所处环境的电解质常数对等离激元的共振影响,也有一些针对于金属纳米粒子链中等离激元极化及传播的工作.但迄今为止,对多个不同位形的金属纳米粒子与分子的耦合系统的研究报道并不多^[24],此系统中电荷转移机理以及影响其增强效益的主要因素也未进行深入探讨.因此多金属纳米粒子与分子耦合系统的电荷输运和能量转移过程的特殊性是值得进一步研究的课题.

2 理论模型及相关公式

一般而言,我们将研究对象按照与电荷输运的相关度分为主系统部分(哈密顿量为 H_S)、库部分(哈密顿量为 H_R)以及主系统-库的相互作用部分(哈密顿量为 H_{S-R}).那么整体的哈密顿量表示为^[12]

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

主系统和库之间的耦合主要考虑主系统部分的能量转移到库的过程,其中主系统即分子和MNP的哈密顿量具有严格的表达式.

设主系统中分子基态能为 ε_g ,相对应的基态本征波函数为 $|\varphi_g\rangle$.用 m, n 标记各个不同的MNP,设单个MNP基态能为 $\hbar\Omega_{m0}$,相对应的基态本征波函数为 $|m0\rangle$,这里为了简单起见,认为多个MNP的半径和形态相同.这样分子基态和所有MNP基态一起组成了系统的基态,基态本征波函数及相应的基态本征能分别记为 $|\psi_g\rangle, E_g$.

$$|\psi_g\rangle = |\varphi_g\rangle \times \prod_m |m0\rangle, \quad (2)$$

我们设 $\varepsilon_g = 0, \hbar\Omega_{m0} = 0$,则 $E_g = 0$.

设分子第一激发态的能量为 ε_e ,单个MNP等离激元激发能为 $\hbar\Omega_{mI}$.由于MNP激发各向同性,等离激元的能级具有三维简并性,设 $I = x, y, z$ 表示笛卡尔坐标系下MNP激发的三个方向.本文只考虑系统处于弱场激发,因此,在计算分子与MNP的相互作用时,只需考虑系统的基态和单激发态而忽略高激发态.分子处于激发态时系统波函数表示为

$$|\psi_e\rangle = |\varphi_e\rangle \times \prod_m |m0\rangle, \quad (3)$$

$|\varphi_e\rangle$ 表示分子第一激发态的本征波函数.单个MNP处于激发态时系统波函数表示为

$$|\psi_{mI}\rangle = |\varphi_g\rangle \times |mI\rangle \prod_{n \neq m} |n0\rangle, \quad (4)$$

$|mI\rangle$ 表示MNP激发态的本征波函数.

根据以上的描述,系统的哈密顿量可以表示为

$$H_S = \varepsilon_e |\psi_e\rangle \langle \psi_e| + \sum_{m,I} \hbar\Omega_{mI} |\psi_{mI}\rangle \langle \psi_{mI}| \\ + H_{\text{mol-MNP}} + H_{\text{MNP-MNP}} \\ + H_{\text{field}}(t). \quad (5)$$

(5)式右边的第一、二项分别表示分子和多个金属纳米粒子的单激发态的贡献,第三、四项分别表示分子-MNP激发态间和MNP-MNP激发态间的库仑耦合作用部分,最后的含时项表示外加脉冲场的哈密顿量.其中分子与MNP的相互作用项的具体形式为

$$H_{\text{mol-MNP}} = \sum_{m,I} J_{mI,e} |\psi_{mI}\rangle \langle \psi_e| + \text{H.c.}, \quad (6)$$

H.c.表示第一项的厄米共轭, $J_{mI,e}$ 是分子-MNP间的耦合矩阵元,采用偶极-偶极近似表示为^[25]

$$J_{mI,e} = \frac{\mathbf{d}_{mI0} \cdot \mathbf{d}_{eg}^* - 3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_{mI0})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_{eg}^*)}{|\mathbf{X}|^3}, \quad (7)$$

其中 $\mathbf{X} = \mathbf{X}_{\text{mol}} - \mathbf{X}_{\text{MNP}}^{(m)}$,表示分子质心指向第 m 个MNP质心的长度矢量; $\mathbf{n} = \mathbf{X}/|\mathbf{X}|$ 为其单位矢量; $\mathbf{d}_{eg} = d_{eg}\mathbf{k}$ 为分子的偶极矩,我们设其沿外场 z 方向; $\mathbf{d}_{mI0} = d_{I0}\mathbf{e}_I$ 为MNP的跃迁偶极矩.类似地,我们可以得出

$$H_{\text{MNP-MNP}} = \sum_{m,I} \sum_{n,J} J_{mI,nJ} |\psi_{mI}\rangle \langle \psi_{nJ}| \\ + \text{H.c.} \quad (8)$$

$J_{mI,nJ}$ 表示各个MNP间的耦合矩阵元,同样采用偶极-偶极近似表示为

$$J_{mI,nJ} = \frac{\mathbf{d}_{mI0} \cdot \mathbf{d}_{nJ0} - 3(\mathbf{n}_{mn} \cdot \mathbf{d}_{mI0})(\mathbf{n}_{mn} \cdot \mathbf{d}_{nJ0})}{|\mathbf{X}_{mn}|^3}. \quad (9)$$

外场光激发的哈密顿量要同时考虑分子和MNP的电子激发,哈密顿量表示为

$$H_{\text{field}} = \left(-\mathbf{E}(t) \mathbf{d}_{eg} |\psi_e\rangle \langle \psi_g| \right. \\ \left. - \mathbf{E}(t) \sum_{m,I} \mathbf{d}_{mI0} |\psi_{mI}\rangle \langle \psi_g| \right) + \text{H.c.} \quad (10)$$

这里设外场为脉冲形式

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{n}_E E(t) \exp(-i\omega_0 t) + \text{c.c.}, \quad (11)$$

\mathbf{n}_E 为场极化的单位矢量, ω_0 和 $E(t)$ 分别表示场频率和包络线, 其中

$$E(t) = E_0 \exp[2(t - \tau_{\max})^2/\tau^2], \quad (12)$$

E_0 表示振幅强度, 脉冲的最大值在 τ_{\max} 处, 宽度用 τ 表示. 系统所加的外场涉及的参数见表 1. 系统中分子采用二萘嵌苯 (perylene) 染料分子的偶极矩 d_{eg} 和激发频率, 金属纳米粒子的半径 r_{MNP} 及其偶极矩 d_{I0} 、等离子激元和分子第一激发态能量 $\hbar\Omega_{mI}$, ε_e 的取值见表 1.

表 1 文中所用到的参数
Table 1. Parameters used in the text.

参数	d_{eg}/D	d_{I0}/D	$\gamma_{\text{MNP}}/\text{meV}$	r_{MNP}/nm	$E_0/\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$	τ_{\max}/fs	τ/fs	ε_e/eV	$\hbar\Omega_{mI}/\text{eV}$	$\hbar\omega_0/\text{eV}$
数值	3	2925	28.6	10	5×10^5	30	20	2.6	2.6	2.6

3 密度矩阵理论的应用

在上一部分中我们给出了主系统部分哈密顿量的具体形式, 由于金属纳米粒子在光激发下会产生等离子激元, 而等离子激元的寿命极短, 仅为十几个飞秒, 其能量快速地向周围环境耗散, 在这种背景下我们采用约化密度矩阵理论来描述系统的动力学过程^[26], 并引入耗散系数 γ_{MNP} (取值参见表 1). 引入密度矩阵 $\rho_{\alpha\beta}(t) = \langle \psi_\alpha | \hat{\rho}(t) | \psi_\beta \rangle$, 其中 $\hat{\rho}(t)$ 是密度算符, α, β 取遍系统所有的态, 得到量子主方程^[12]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha\beta} = & -i\tilde{\omega}_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta} \\ & - \frac{i}{\hbar} \sum_{\gamma} (v_{\alpha\gamma}(t) \rho_{\gamma\beta} - v_{\gamma\beta}(t) \rho_{\alpha\gamma}) \\ & - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} (k_{\alpha\rightarrow\gamma} \rho_{\alpha\alpha} - k_{\gamma\rightarrow\alpha} \rho_{\gamma\gamma}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\text{gg}}(t) = & 2\gamma_{\text{MNP}} \sum_{mI} \rho_{mImI}(t) + \frac{i}{\hbar} \left[d_{\text{eg}}^* \mathbf{E}^*(t) \rho_{\text{eg}}(t) - d_{\text{eg}} \mathbf{E}(t) \rho_{\text{ge}}(t) \right] \\ & + \frac{i}{\hbar} \left[\sum_{mI} \left(d_{mI}^* \mathbf{E}^*(t) \rho_{mI,\text{g}}(t) - d_{mI} \mathbf{E}(t) \rho_{\text{g},mI}(t) \right) \right], \quad (16) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\text{ee}}(t) = \frac{i}{\hbar} \left[d_{\text{eg}} \mathbf{E}(t) \rho_{\text{ge}}(t) - d_{\text{eg}}^*(t) \mathbf{E}^*(t) \rho_{\text{eg}}(t) \right] + \frac{i}{\hbar} \left[\sum_{mI} (J_{mI,e} \rho_{e,mI}(t) - J_{e,mI} \rho_{mI,e}(t)) \right], \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{mI,nJ}(t) = & -i\tilde{\omega}_{mI,nJ} \rho_{mI,nJ}(t) + \frac{i}{\hbar} d_{mI} \mathbf{E}(t) \rho_{\text{g},nJ}(t) - \frac{i}{\hbar} d_{nI}^* \mathbf{E}^*(t) \rho_{mI,\text{g}}(t) - J_{mI,e} \rho_{e,nJ}(t) \\ & - \sum_{kI'} J_{mI,kI'} \rho_{kI',nJ}(t) + J_{nJ,e}^* \rho_{mI,e}(t) + \sum_{kI'} J_{kI',nJ} \rho_{mI,kI'}(t). \quad (18) \end{aligned}$$

为了以后表征 MNP 的增益效应我们定义一个物理量:

$$Enh^{(m)} = P_e^{(m)} / P_e^{(0)} \quad (19)$$

$$- (1 - \delta_{\alpha\beta}) r_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}. \quad (13)$$

$\tilde{\omega}_{\alpha\beta}$ 为复合转移频率, 定义为

$$\tilde{\omega}_{\alpha\beta} = \omega_\alpha - \omega_\beta - i(1 - \delta_{\alpha,\beta}) r_{\alpha\beta}, \quad (14)$$

这里 $\omega_\alpha - \omega_\beta$ 为 α 态到 β 态的转移频率. $r_{\alpha\beta}$ 为相移率, 它由 α 态到 β 态的电荷转移率 k 决定

$$r_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\gamma} (k_{\alpha\rightarrow\gamma} + k_{\beta\rightarrow\gamma}) + r_{\alpha\beta}^{(pd)}, \quad (15)$$

这里 $r_{\alpha\beta}^{(pd)}$ 为纯态相移频率.

根据密度矩阵理论, 通过 (13) 式我们可以得到一组耦合的含时的微分方程组, 计算出系统中存在不同数目的纳米粒子时各个态的占据情况, 包括基态、分子激发态和 MNP 激发态的电荷占据 (分别表示为 $\rho_{\text{gg}}(t)$, $\rho_{\text{ee}}(t)$, $\sum_{mI,nJ} \rho_{mI,nJ}(t)$), 表达式如下:

$P_e^{(m)}$ 表示有 m 个 MNP 作用时的分子激发态电荷占据, $P_e^{(0)}$ 表示没有 MNP 作用时的分子激发态电荷占据.

4 结果与讨论

为了简单起见, 我们首先取电场与分子偶极矩方向相同的情况来分析, 这样MNP等离激元只在一个方向激发. 取染料分子的质心为原点, 设分子偶极矩沿 z 轴正方向. 在 $x-y$ 平面对角线上放置一个MNP(设其质心坐标为(10.5, 10.5, 0) nm), 沿 z 轴的俯视位形图如图1(a)所示. 图2表示只有分子激发(黑色实线)和分子与MNP同时激发下分子激发态的电荷占据随时间的演变, 并以电荷占据的对数值(即 $\lg(\rho_{ee})$)为纵坐标. 在光激发作用下, 若只有分子激发, 仅有约 1.4×10^{-6} 的电荷被激发到分子的激发态(黑色实线). 我们已经知道, 由于MNP等离激元比分子偶极矩大得多, 激发效率也很大, 在耦合作用下MNP的激发能量转移给分子, 使得分子基态中更多的电荷被激发,

导致电荷转移增益 $Enh^{(1)}$ ((19)式, $m = 1$)非常明显^[16]. 一个MNP与分子同时被激发时, MNP激发态的电荷占据率远远高于分子激发态, 能达到0.27, 但由于等离激元的强耗散作用, 100 fs内等离激元几乎完全消失, 在我们所设系统参数下, 分子激发态电荷占据达到最大值时(红色点线), $Enh^{(1)} = 2169$ ((19)式, $m = 1$). 与之相比较, 下面讨论两个MNP对分子激发态的影响. 在 $x-y$ 平面对角线上关于原点对称放置两个MNP(质心坐标分别为(10.5, 10.5, 0) nm, (-10.5, -10.5, 0) nm), 沿 z 轴的俯视位形图如图1(b)所示. 这种情况下MNP激发态的电荷占据同样远远高于分子激发态, 能达到 4.9×10^{-2} . 与一个MNP作用时类似, 等离激元会因为强耗散作用在很短时间内激发几乎全部消失. 分子激发态的电荷占据达到一个相对平稳值时(蓝色虚线), 电荷转移增益 $Enh^{(2)} = 201$

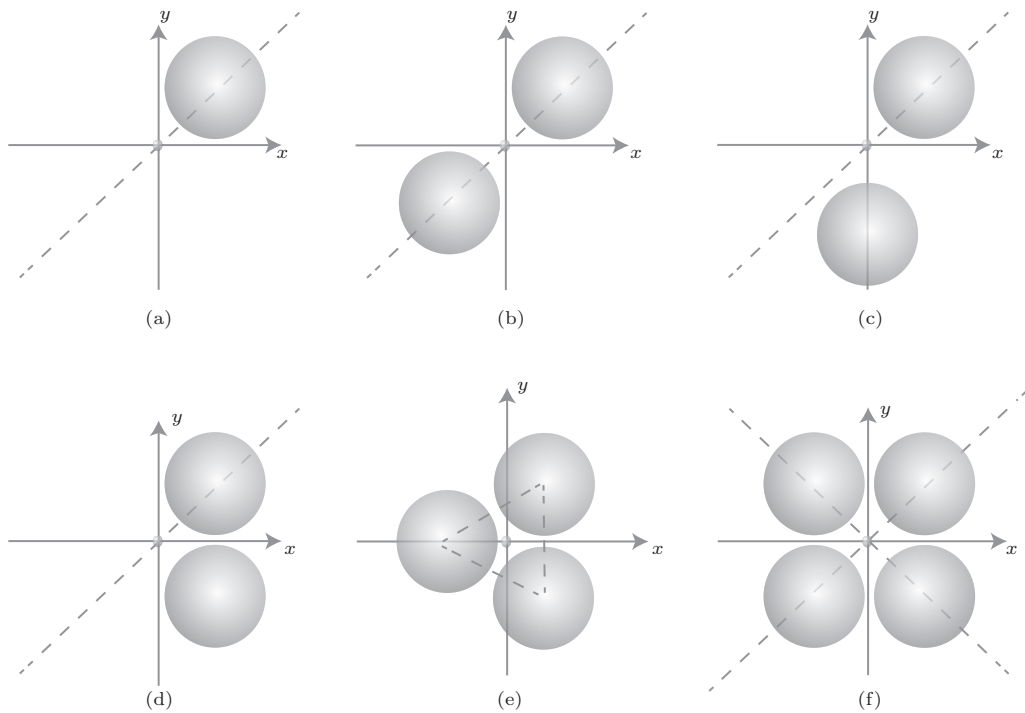


图1 MNP和分子沿 z 轴的俯视位形图, 染料分子质心为原点, 周围为MNP (a) 一个MNP在 $x-y$ 平面对角线放置; (b) 两个MNP在 $x-y$ 平面对角线关于原点对称放置; (c), (d) 固定(b)中的一个MNP, 另一个MNP绕以分子质心为圆点的MNP与分子质心间距离为半径的圆转动时选取的典型位形; (e) 三个MNP放置在以原点为中心的正三角形顶点; (f) 四个MNP在 $x-y$ 对角线关于原点对称放置

Fig. 1. Top view of the MNP(s) and the molecule along the z axis, the dye molecule is located on the origin of the $x-y$ coordinate, and the MNP(s) are around the dye molecule. (a) One MNP is placed on the diagonal of $x-y$ plane; (b) two MNPs placed on the diagonal of $x-y$ plane are symmetric about the origin; (c), (d) two typical configurations are shown, where one of the MNPs is located on the diagonal of $x-y$ coordinate and the other one move around the origin; (e) three MNPs are placed at the vertices of the equilateral triangle whose center is the origin; (f) four MNPs are located on the diagonal of $x-y$ plane and they are symmetric about the origin.

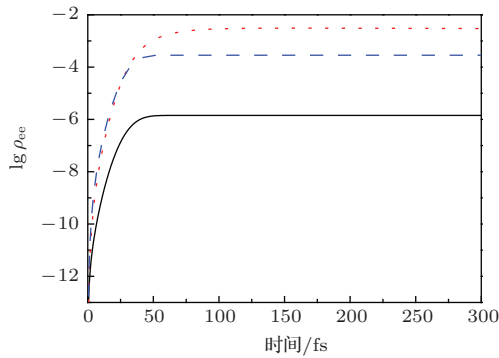


图2 (网刊彩色) 只有分子激发时(黑色实线)和MNP与分子同时激发时(红色点线表示1个MNP作用, 蓝色虚线表示2个MNP作用)分子激发态的电荷占据演变

Fig. 2. (color online) Evolutions of electron population in molecular excited state (black solid line, only the molecule is excited by external laser field; red dotted line, the molecule and one MNP are simultaneously excited by external laser field, blue dashed line, the molecule and two MNPs are simultaneously excited by external laser field).

((19)式, $m = 2$). 由此可见两个相同的MNP在 x - y 平面对角线关于原点对称放置而保持系统其他参数不变时, 两个金属纳米粒子引起的电荷转移增益也是很明显的, 但相比于单个金属纳米粒子的作用弱了很多. 这是因为多金属纳米粒子-单分子系统的相互作用中除了MNP和分子的耦合作用外还包括各个MNP间的库仑耦合作用, 其耦合强度与粒子间质心距离有反比关系(如(7), (9)式). 若两个MNP关于分子质心呈中心对称放置, 由于两个MNP之间的能量转移和MNP的强耗散作用, 分子从MNP中获得的能量相对减小, 因此与单金属纳米粒子-单分子系统相比, 双金属纳米粒子-单分子系统中分子的电荷转移增益反而减小. 为了进一步研究不同MNP位形对分子电荷转移增益的影响, 我们又设计了几种双MNP位形.

设各个MNP与分子间质心距离不变, 并固定其中一个MNP, 让另一个MNP的质心在以分子质心为圆心、MNP与分子间质心距离为半径的圆上连续转动. 这里我们选取其中三个典型的位形进行分析: 如图1(b)两MNP质心位置坐标(10.5, 10.5, 0) nm, (-10.5, -10.5, 0) nm, 图1(c)两MNP质心位置坐标(10.5, 10.5, 0) nm, (-14.5, 0, 0) nm, 图1(d)两MNP质心位置坐标(10.5, 10.5, 0) nm, (-10.5, 10.5, 0) nm. 很明显这三个位形中两MNP间的质心距离依次减小. 分子激发态电荷占据随时间的演变如图3所示. 当

MNP处于以上位形时, 分子激发态最大占据分别约为 2.85×10^{-4} (黑色点线), 1.75×10^{-4} (红色虚线), 0.3×10^{-4} (蓝色实线). 由此可见, 虽然MNP和分子间质心距离不变, 其间的耦合强度不变, 但随着各个MNP间距离的减小, 各MNP间的耦合强度增大, MNP之间的能量转移增大使其大于MNP与分子之间的能量转移, 这样分子从MNP获得的能量减小, 导致分子激发态的电荷占据降低.

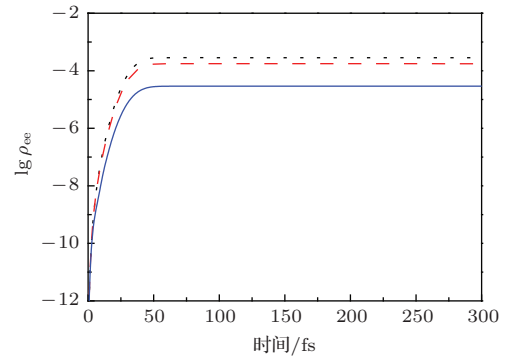


图3 (网刊彩色) 两个MNP与分子同时激发时分子激发态电荷占据随时间的演变(图1(b), 图1(c), 图1(d)所示位形分别对应黑色点线、红色虚线, 蓝色实线)

Fig. 3. (color online) Evolutions of electron population in molecular excited state, where the molecule and the two MNPs are simultaneously excited by the external field (the black dotted line, the red dashed line and the blue solid line are corresponding to the configurations of Fig. 1(b), (c) and (d) respectively).

上面的计算中均取 $\epsilon_e = \hbar\omega_0 = \hbar\omega_{mI} = 2.6$ eV, 即分子激发能和MNP激发能以及外场频率共振. 下面我们假设系统中MNP半径不变(MNP激发能 $\hbar\omega_{mI}$ 和耗散系数 γ_{MNP} 不变), 且分子激发能与外场频率值相等($\epsilon_e = \hbar\omega_0$)并连续变化的情况, 对应于取不同激发能的分子. 图4给出了图1(b), 图1(c)和图1(d)位形下分子激发态的电荷占据随分子激发能和电场频率改变而变化的情况, 分别对应黑色点划线、红色短虚线和蓝色实线. 我们发现, 随着两MNP质心间距离的减小, 分子激发态的电荷占据达到最大值时所对应的分子激发能和外场频率增大($\epsilon_e = \hbar\omega_0$). 例如蓝色实线所示的图1(b)位形, 两MNP间质心距离为21 nm, 分子激发态的电荷占据达到最大值时对应 $\epsilon_e = \hbar\omega_0 = 3.18$ eV, 远远偏离了2.6 eV. 这是因为两MNP间的耦合作用导致了等离激元能级杂化^[27,28], 杂化后能级劈裂为 $\hbar\Omega_{mI} + J_{pl}$ ($J_{pl} = \frac{d_{I0}^2}{R^3}$, R 是两MNP质心间的距离), 使MNP

等离激元共振能量偏离了 2.6 eV, 两 MNP 间的距离越小 (R 越小), 偏离的程度越大. 因此若不改变系统中原有的分子激发能和外场频率, MNP 激发态电荷占据率将随着 MNP 间距离的减小而减小, 直接影响到分子激发态的电荷占据 (如图 3 所示). 值得注意的是, 如图 4 所示, 若给定各个 MNP 与分子的距离, 改变外场及分子激发能, 使系统在 MNP 能级杂化后达到共振状态, 那么以上三种位形下分子激发态的电荷占据能达到的最大值基本相同, 如图 4 中约为 0.92×10^{-2} , $Enh^{(2)} = 6479$, 不会受两个 MNP 间距离大小的影响. 另外若分子的极化方向沿 x 轴偏转一定角度, 将会出现红移劈裂能级 (下同), 这部分工作仍在进行中.

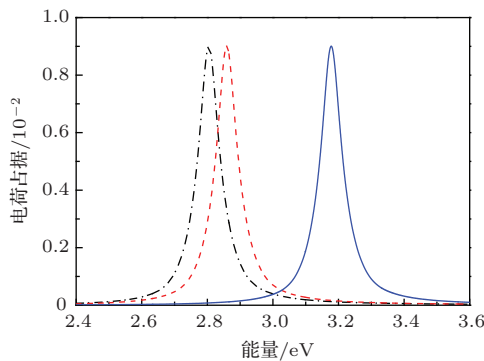


图 4 (网刊彩色) 两个 MNP 和分子同时激发, 保持各 MNP 和分子间距离不变, 变化分子激发能和外场频率时不同位形下分子激发态电荷占据的变化情况 (图 1(b), 图 1(c), 图 1(d) 所示位形分别对应黑色点划线、红色短虚线、蓝色实线)

Fig. 4. (color online) The electron population of excited state of molecule versus its energy as well as the excited energy of external laser field ($\epsilon_e = \hbar\omega_0$) for different configurations where molecule and two MNPs simultaneously excited (the black dotted line, the red short dashed line and the blue solid line are corresponding to configurations of Fig. 1(b), (c) and (d) respectively).

下面讨论 MNP 间的距离变化以及分子激发能和外场频率的变化对 $Enh^{(m)}$ 的影响. 设定两个 MNP 质心同时在 $x-y$ 平面对角线上关于原点对称向内移动 (位形如图 1(b) 所示), 这样 MNP 与分子间的距离以及两个 MNP 间的距离均逐渐减小. 图 5 给出了三个位置下 $Enh^{(2)}$ 的变化情况, 随 MNP 质心间距离减小, 我们看到 $Enh^{(2)}$ 的峰值对应的共振频率逐渐增大, 这同样是 MNP 等离激元杂化引起的. 同时又因为 MNP 与分子间距离变小, 其间的耦合强度变大, 分子从 MNP 获得的能量增大, $Enh^{(2)}$ 最大值也逐渐变大.

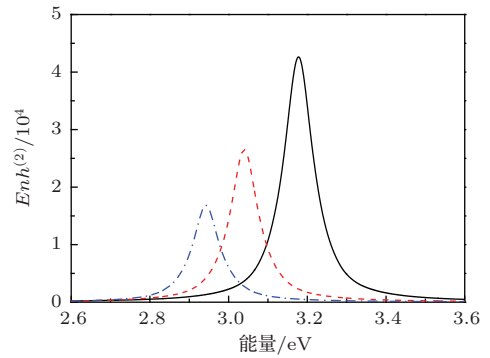


图 5 (网刊彩色) 两个 MNP 和分子同时激发时, 图 1(b) 所示位形下, 变化分子激发能和外场频率时电荷转移增益变化情况 (蓝色点划线, 红色短虚线和黑色实线分别表示两 MNP 质心距离为 25, 23 和 21 nm)

Fig. 5. (color online) The enhancement factor $Enh^{(2)}$ versus the energy of $\epsilon_e = \hbar\omega_0$ for the configuration shown in Fig. 1(b) where the molecule and two MNPs are simultaneously excited (the blue dash-dotted line, the red short dashed line and the black solid line are corresponding to three different centroid distances of two MNPs, they are 25 nm, 23 nm and 21 nm respectively).

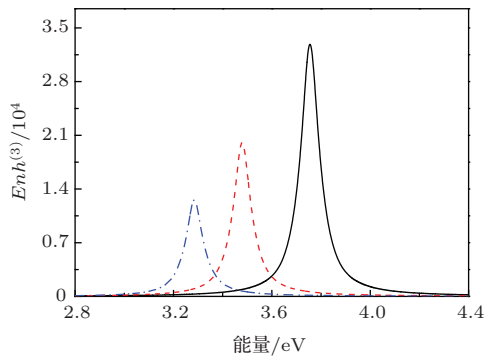


图 6 (网刊彩色) 三个 MNP 和分子同时激发时, 图 1(e) 所示位形不同位置下, 变化分子激发能和外场频率时电荷转移增益变化情况 (蓝色点划线表示两 MNP 质心距离为 25 nm, 红色短虚线表示两 MNP 质心距离为 23 nm, 黑色实线表示两 MNP 质心距离为 21 nm)

Fig. 6. (color online) The enhancement factor $Enh^{(3)}$ versus the energy of $\epsilon_e = \hbar\omega_0$ for the configuration shown in Fig. 1(e) where the molecule and three MNPs are simultaneously excited (the blue dash-dotted line, the red short dashed line and the black solid line are corresponding to three different centroid distances of two MNPs, they are 25 nm, 23 nm and 21 nm respectively).

我们用同样的方法研究了三个和四个金属纳米粒子分别在对称位形不同间距下的情况. 图 1(e) 表示的位形为三个金属纳米粒子质心放置在以原点为中心的等边三角形的顶点上, 图 6 给出了在这个位形下 $Enh^{(3)}$ 随 MNP 间距的变化情况. 我们看到 $Enh^{(3)}$ 随着 MNP 间的距离减小而增大, 其共振

频率也向高频方向移动, MNP 间的距离越大, 共振频率越接近单个 MNP 的共振频率. 这是由于 MNP 之间的相互作用出现了等离激元杂化, 随 MNP 质心间距离减小, 杂化能级增大, 因此共振频率出现蓝移. 对应于图 1(f) 的位形为四个金属纳米粒子质心在 $x-y$ 平面对角线上关于原点对称放置, 图 7(a) 给出了三个位置下 $Enh^{(4)}$ 的变化情况, 变化规律与图 5 和图 6 十分类似. 我们看到在 4 个 MNP 相互作用的情况下, MNP 的杂化能级同样出现. 以上的计算都是基于 MNP 与分子质心在同一平面上, 为

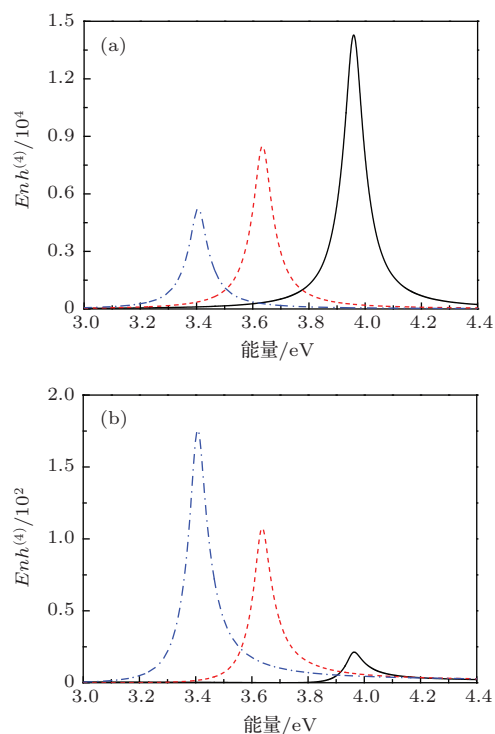


图 7 (网刊彩色) 4 个 MNP 和分子同时激发时, 图 1(f) 所示位形不同位置下, 变化分子激发能和外场频率时电荷转移增益变化情况 (蓝色点划线表示两 MNP 质心距离为 25 nm, 红色短虚线表示两 MNP 质心距离为 23 nm, 黑色实线表示两 MNP 质心距离为 21 nm) (a) 表示分子质心和 MNP 质心在同一平面内; (b) 表示 MNP 放置在分子质心所在的平面上 (4 个 MNP 的质心在距离 $x-y$ 平面 10 nm 处且与 $x-y$ 平面平行)

Fig. 7. (color online) The enhancement factor $Enh^{(4)}$ versus the energy of $\varepsilon_e = \hbar\omega_0$ for the configuration shown in Fig. 1(f) where the molecule and four MNPs are simultaneously excited (the blue dash-dotted line, the red short dashed line and the black solid line are corresponding to three different centroid distances of two MNPs, they are 25 nm, 23 nm and 21 nm respectively): (a) the centre of mass of the molecule and that of MNPs are on the same plane; (b) MNPs are located on the plane where the center of mass of the molecular stay (the centers of mass of 4 MNPs are on a plane which is parallel with $x-y$ plan and above it 10 nm).

了探究 MNP 在 z 方向的位置变化 (对应于分子和 MNP 都放置在某个平面上的情况) 对增益效应的影响, 我们在图 5、图 6 和图 7(a) 所对应的系统下将 MNP 的质心平面沿 z 轴正方向移动 10 nm (即把 MNP 的质心放置在 $x-y$ 平面上 10 nm 处), 得到 $Enh^{(m)}$ 的变化情况. 我们发现两个和三个 MNP 作用下, 改变其质心平面沿 z 轴的位置, $Enh^{(2)}$ 和 $Enh^{(3)}$ 的变化规律分别与图 5 和图 6 类似. 值得注意的是四个 MNP 的 $Enh^{(4)}$ 变化情况, 如图 7(b) 所示, 随着各个 MNP 间距离的减小, $Enh^{(4)}$ 最大值对应的共振频率同样逐渐增大 (蓝移), 但是 $Enh^{(4)}$ 在共振时的峰值却随距离的减小而减小. 这是因为若分子和 MNP 质心不在一个平面上, 使分子和 MNP 间的耦合大大减弱, 同时 4 个 MNP 间存在最近邻耦合同时也存在对角耦合, 耦合强度的增加使表面等离激元的整体能量转移和耗散增加, 这样 MNP 间的距离越小, 这种作用就越明显, 导致分子从 MNP 获得的能量减小, 分子激发态的电荷占据也就相应减小.

5 结 论

在金属纳米粒子与染料分子的耦合系统施加外场激发, 应用密度矩阵理论, 在偶极-偶极近似下, 研究不同数目和位形下的金属纳米粒子-单分子耦合系统中各激发态电荷转移的动力学过程. 此系统中由于 MNP 之间的耦合作用, 产生了 MNP 等离激元杂化能级, 使得 MNP 等离激元的共振频率与单个 MNP 等离激元不同, 我们发现共振频率随 MNP 间距离的减小而发生蓝移. 在两个 MNP 存在的条件下, 当分子与各个 MNP 保持质心相对距离不变时, MNP 间距离越小则等离激元的共振频率增大; 各个 MNP 间距离以及与分子间距离都同时减小时, 因为 MNP 与分子的耦合作用增大, 分子从 MNP 获得的能量增大, 导致分子激发态的电荷占据增大. 在多 MNP-单分子耦合系统中, 可以通过改变分子激发能和外场的频率, 找到不同位形系统所对应的共振频率, 从而使分子激发态的电荷占据达到最大. 本文只讨论了外场与分子极化方向相同的情况下 1—4 个的 MNP 关于分子对称放置时的电荷输运情况, 为以后研究更为复杂的 MNP 位形下分子与 MNP 间的相互作用提供了理论基础.

参考文献

- [1] Lance K K, Eduardo C, Zhao L L, George C 2003 *Phys. Rev. B* **107** 668
- [2] Reed M A, Frensley W R, Matyi R J, Randall J N, Seabaugh A C 1989 *Appl. Phys. Lett.* **54** 1034
- [3] Cavicchi R, Silsbee R 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 1453
- [4] Cao R X, Zhang X P, Miao B F, Sun L, Wu D, You B, Ding H F 2014 *Chin. Phys. B* **23** 38102
- [5] 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]
- [6] Ruppin R 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 1681
- [7] Chew H 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 1355
- [8] Anger P, Bharadwaj P, Novotny L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 113002
- [9] Kelley A M 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 224702
- [10] Marocico C, Knoester J 2009 *Phys. Rev. A* **79** 053816
- [11] Xie H, Chung H, Leung P, Tsai D 2009 *Phys. Rev. B* **80** 155448
- [12] Kyas G, May V 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 034701
- [13] Reil F, Hohenester U, Krenn J R, Leitner A 2008 *Nano Lett.* **8** 4128
- [14] Zhang J, Fu Y, Chowdhury M H, Lakowicz J R 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 11784
- [15] Zhang J, Fu Y, Lakowicz J R 2006 *J. Phys. Chem. C* **111** 50
- [16] Sun X F, Wang L X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 097301 (in Chinese) [孙雪菲, 王鹿霞 2014 物理学报 **63** 097301]
- [17] Encina E R, Coronado E A 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 3918
- [18] Atay T, Song J H, Nurmikko A V 2004 *Nano Lett.* **4** 1627
- [19] Olk P, Renger J, Wenzel M T, Eng L M 2008 *Nano Lett.* **8** 1174
- [20] Lin H Y, Huang C H, Chang C H, Lan Y C, Chui H C 2010 *Opt. Express* **18** 165
- [21] Citrin D S 2005 *Nano Lett.* **5** 985
- [22] Rütting F 2011 *Phys. Rev. B* **83** 115447
- [23] Rasskazov I L, Karpov S V, Markel V A 2014 *Phys. Rev. B* **90** 075405
- [24] Lindberg J, Lindfors K, Setälä T, Kaivola M 2007 *J. Opt. Soc. Am. A* **24** 3427
- [25] Zelinsky Y, May V 2011 *Nano Lett.* **12** 446
- [26] May V, Schreiber M 1992 *Phys. Rev. A* **45** 2868
- [27] Nordlander P, Prodan E 2004 *Nano Lett.* **4** 2209
- [28] Zou W B, Zhou J, Jin L, Zhang H P 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097805 (in Chinese) [邹伟博, 周俊, 金理, 张昊鹏 2012 物理学报 **61** 097805]

Theoretical study of photoinduced charge transfer in molecule and multi-metalnanoparticles system*

Gao Jing Chang Kai-Nan Wang Lu-Xia[†]

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

(Received 5 February 2015; revised manuscript received 18 March 2015)

Abstract

Photoinduced enhancement effect of the metal nanoparticle is one of the hot topics in the field of nanomaterial. Interaction between one molecule and a number of metal nanoparticles in different configurations in an applied external field is theoretically investigated in the scheme of density matrix theory, where the molecule and metal nanoparticles are excited simultaneously, and the subsequent charge transfer dynamics is simulated. Besides, the Coulomb interactions between the molecule and metal nanoparticles are calculated in the framework of dipole-dipole approximation. Parameters for metal nanoparticles with a 10 nm radius are used in the text and the polarization of the molecule has the same direction as that of external laser field. It is found that plasmon enhancement is closely related to the relative positions between the molecule and metal nanoparticles. Effects of enhancement due to the surface plasmon is discussed in detail for different configurations of the molecule and metal nanoparticles, and the surface plasmon hybridization, as well as the molecular excitation energy and the frequency of external field applied. Plasmon hybridization levels are formed when metal nanoparticles have strong enough interactions between themselves. The blue shift of the resonant frequency can be found for shorter distance of different metal nanoparticles. In the case that the centers of mass of metal nanoparticles and the molecule are on the same plane, it is found that the population in excited state of the molecule at a resonance frequency increases for a shorter distance between metal nanoparticles and the molecule. On the contrary, in the case that the centers of mass of four metal nanoparticles are located in a plane which is parallel to the x - y plane and above it by 10 nm, the population in the excited state of the molecule on resonant frequency will decrease at a shorter distance between the four metal nanoparticles.

Keywords: metal nanoparticle, plasmon enhancement, resonance frequency, charge transfer

PACS: 73.63.-b, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.64.147303

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174029), and the Fundamental Research Fund for Central University of China (Grant No. FRF-SD-12-018A).

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