

基于含时密度泛函理论的表面等离激元研究进展

张红 尹海峰 张开彪 林家和

Progress of surface plasmon research based on time-dependent density functional theory

Zhang Hong Yin Hai-Feng Zhang Kai-Biao Lin Jia-He

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 077303 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.077303

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077303>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

石墨烯基双曲色散特异材料的负折射与体等离激元性质

Negative refraction and bulk polariton properties of the graphene-based hyperbolic metamaterials

物理学报.2015, 64(6): 067301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067301>

三角缺口正三角形纳米结构的共振模式

Resonance mode of an equilateral triangle with triangle notch

物理学报.2014, 63(12): 127301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.127301>

含有凹口的金属纳米环形共振器的本征模式分裂

Splitting of transmission modes in a nanoscale metal ring resonator with a notch

物理学报.2014, 63(1): 017301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.017301>

介观尺寸原子链中的等离激元: 紧束缚模型

Plasmonic excitations in mesoscopic-sized atomic chains: a tight-binding model

物理学报.2013, 62(17): 177301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.177301>

专题: 表面低维结构的电子态调控

基于含时密度泛函理论的表面等离子激元研究进展*

张红[†] 尹海峰 张开彪 林家和

(四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

(高能量密度物理及技术教育部重点实验室, 成都 610065)

(2014年11月18日收到; 2014年12月16日收到修改稿)

纳米粒子的局域表面等离子激元 (LSP) 由于其新颖的光学特性成为目前国内外研究的热点之一. 本文利用含时密度泛函理论 (TDDFT) 对金属团簇及石墨烯纳米结构中的等离子激元激发及调制的物理本质进行了研究. 和宏观大小的材料相比, 由于纳米结构的尺寸和量子受限效应, 纳米结构的等离子激元具有一些不同的特征. 在低能共振区, 光谱线发生展宽, 并且发生劈裂. 由于纳米单体间的电磁耦合作用, 使聚合的纳米结构表现出了与单体不同的光学性质. 这些结果为等离子激元的调控提供了坚实的理论指导.

关键词: 表面等离子激元, 团簇, 含时密度泛函理论**PACS:** 73.20.Mf, 73.21.-b, 78.67.-n**DOI:** 10.7498/aps.64.077303

1 引言

表面等离子激元 (SPPs) 是费米能级附近导带上的自由电子在电磁场的驱动下在金属表面发生集体振荡. 由于其能够突破衍射极限, 并具有很强的局域场增强特点, 而且其共振频率可通过改变其尺寸、形状、周围环境、激发条件等进行调制. 这些特性决定了金属纳米粒子的等离子激元在光波导、生物传感、光电器件及场增强谱等领域都有广泛的应用前景. 随着纳米科技的不断发展, 等离子激元器件的制备和应用在朝着更微观的方向发展. 目前, 利用扫描隧道显微镜针尖可以操纵表面原子形成不同的人造原子结构^[1-4], 这为理论研究提供了理想的模型系统. 但由于量子限制效应, 这些小尺寸结构将具有类分子的电子结构, 连续的响应光谱也会发生劈裂成为许多分立的模式. 在这种情况下, 等离子激元的激发从理论上已经不能用经典电磁场理论来解释了, 要认清其物理本质必须引入量子的概念. 其中基于量子理论的含时密度泛函理论 (TDDFT) 是较为理想的一种数值方法, 这种方法

将多体相互作用包含在交换-关联势中, 具有精度高, 成本低的优点, 在小尺度纳米结构的等离子激元特性的模拟研究中已得到了广泛的应用.

我们课题组对碱金属钠原子团簇 (钠原子环、钠原子环二聚物)^[5-7]、金纳米管阵列中等离子激元的耦合特性进行了系统的研究, 同时也对一些新的等离子激元材料如石墨烯、黑磷烯等小体系中等离子激元共振的物理机理进行了研究.

2 理论与计算方法

含时密度泛函理论已经成为计算多电子体系中电子激发态最常用的方法之一. 含时密度泛函理论是密度泛函理论的延伸, 同样从电子密度的角度来研究体系的物理性质. 含时密度泛函理论是建立在 Runge-Gross 定理^[8]的基础之上, 该定理表述为: 如果两个外势场相差不止一个纯的时间函数, 则对于体系相同的初态, 在这两个外势场的作用下开始演化的两个电子密度分布不相同. 含时的 Kohn-Sham 方程类似于密度泛函理论中的 Kohn-Sham 方程. 由 Runge-Gross 定理, 含时的

* 国家自然科学基金 (批准号: 11474207, 11464023) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: hongzhang@scu.edu.cn

Kohn-Sham 势和含时的电子密度是一一对应的。

原则上, 基于含时密度泛函理论可以采用两种方式计算光吸收谱. 一种方式是在外场激发下, 含时演化波函数方法; 另外一种方式是在频率空间求解 Casida 方程. 本文采用第一种方法. 体系的运动方程是电子波函数 $\psi_i(r, t)$ 服从的含时 Kohn-Sham 方程

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi_i(r, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}(\mathbf{r}, t)\right]\psi_i(r, t), \quad (1)$$

其中, $V_{KS}(\mathbf{r}, t)$ 为 Kohn-Sham 势. 在体系的基态计算得到电子的占据态信息后, 可以通过时间演化波函数的方法来计算电子的激发态. 在时间 $t = 0$ 时刻, 使所有波函数有个瞬时的相位移动

$$\psi_i(\mathbf{r}, \delta t) = \exp(i\mathbf{k}_0 z)\psi_i(r, 0), \quad (2)$$

其中, \mathbf{k}_0 为对沿 z 方向所加的微扰外场动量. 这相当于加 $\mathbf{E}(\mathbf{T}) = \mathbf{k}_0\delta(t)$ 的微扰外场. 然后, Kohn-Sham 波函数进行时间演化, 可以得到含时偶极距 $\mathbf{d}(t)$. 通过对偶极距求傅里叶变换得到动态极化率 $\alpha(\omega)$. 吸收光谱可以用偶极子强度函数 $S(\omega)$ 来表示, 它与极化率的关系为 $S(\omega) = (2\omega/\pi)\text{Im}\alpha(\omega)$.

3 碱金属钠原子团簇的表面等离子激元研究

首先, 我们对钠原子环等离子激元激发的演变规律做了深入的研究^[5]. 随着钠原子环半径的改变, 其主要的吸收峰会发生劈裂 (plasmon fragmentation), 如图 1 所示. 这类似于 Broglia 及其同事在研究球形钠团簇中电子的聚集共振时所发现的现象一样, 他们的结果表明随着球半径的改变, 主要的光谱吸收峰也会发生劈裂^[9-12]. 这种现象被称为朗道阻尼 (Landau damping), 其反映了电子的相干振动和单电子运动之间的耦合. 对于环形钠团簇的研究再次表明, 在小金属团簇中朗道阻尼的重要性. 我们分别考虑了沿平行于钠原子环平面和垂直于钠原子环平面两个方向的电子聚集激发的特性. 沿平行于钠原子环平面方向, 随着纳米环半径的增大, 一个主要的共振吸收峰演化为两个主要的共振吸收峰. 这两个聚集激发模式按照 Nordlander 等人的提出的杂化模式^[13], 可以分别称为低能成键模式 (LEB) 和高能反键模式 (HEA). 对于高能反键模式, 我们也称之为反向双偶极模式. 该等离子激元共振模式的形成主要是基于外场的诱导和电子的屏蔽作用, 其激发模式可以看作是长

程电荷转移激发模式和高能激发模式的耦合. 同时, 反向双偶极等离子激元激发模式还会受到纳米环尺寸的影响. 在钠原子环的半径比较大时, 反向双偶极等离子激元激发模式实际上就是准高能激发模式. 随着钠原子环半径的增大, 与低能成键模式不同, 反向双偶极等离子激元激发的能量共振点的移动不是一个连续的过程. 我们认为这种现象的出现是由于量子尺寸效应. 沿垂直于钠原子环平面的方向, 主要有一个共振吸收峰, 其对应的等离子激元共振模式为高能激发模式, 该模式主要来自于几乎简并的单电子激发的相互耦合.

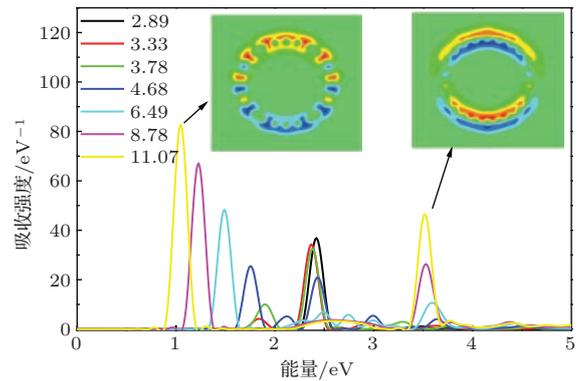


图 1 沿钠原子环所在平面方向激发时, 钠原子环的吸收光谱. 图中数字表示的是钠原子环的半径, 单位为埃 (Å); 箭头所指的是纳米环半径为 11.07 Å 时, 在能量共振点 1.05 eV 和 3.52 eV 的傅里叶变换诱导电荷密度分布

其次, 研究了随着间隙改变时, 钠原子环二聚物的等离子激元模式、以及由等离子激元共振引起的局域电场增强的演变规律^[6]. 当两个钠原子环同轴放置如图 2 所示时, 对于大的环间隙, 二聚物中两个纳米环之间存在电容性的相互作用, 这种情况下二聚物中的等离子激元共振模式用 BDP (dimer plasmon mode) 来进行标记. 当间隙减小时, 由于两个纳米环之间的势垒降低, 电子可以隧穿势垒在两个纳米环之间来回运动. 对于小的间隙, 光吸收谱以及通过间隙的电流表明^[6], 在钠原子环二聚物中存在三种主要的等离子激元共振模式, 包括一种长程电荷转移激发模式 (CTP) 和两种杂化等离子激元共振模式. 其中, 一种杂化等离子激元共振模式 (CTP1) 是 BDP 等离子激元共振模式和 CTP 等离子激元共振模式相互耦合的结果; 另外一种杂化等离子激元共振模式 (CTP2) 是 CTP 等离子激元共振模式和多极共振模式相互耦合的结果. 这些等离子激元共振模式的共振能量点和在空间的分布各不相同. 空间各点的局域电场增强依赖于等离子激元的共振模式和两个纳米环之间的间隙^[6], 如图 3 所示. CTP,

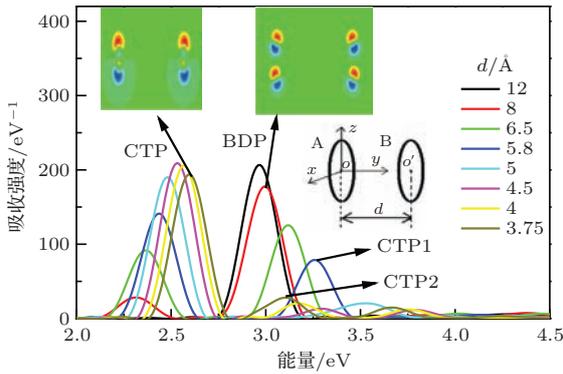


图2 沿轴线 oo' 方向激发时, 钠原子环二聚物的吸收光谱. 图中的数字表示的是钠原子环二聚物中两个环之间的距离, 单位为埃 (\AA). 插图分别为钠原子环二聚物的结构示意图; 箭头所指的是在垂直于钠原子环所在的平面内, 两个纳米环之间的间隙分别为 $d = 8 \text{ \AA}$ 和 $d = 3.75 \text{ \AA}$ 时, 在等离子体能量共振点 3 eV 和 2.6 eV 的傅里叶变换诱导电荷密度分布

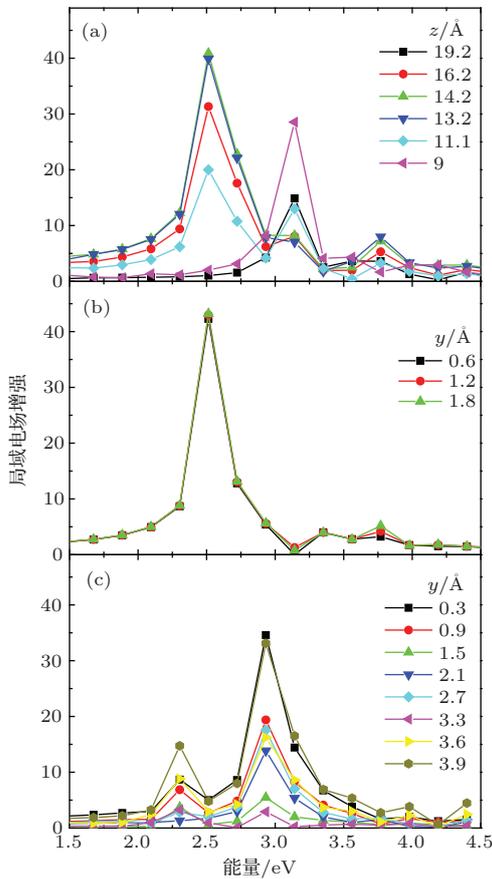


图3 (a) 在纳米环二聚物间隙处, 当间隙 $d = 3.72 \text{ \AA}$ 时, 沿直线 $|y - 1.86| + |x| = 0$ 各点, 体系的等离子体共振引起的局域电场增强分布; (b) 当间隙 $d = 4 \text{ \AA}$ 时, 沿直线 $|z - 14.2| + |x| = 0$ 各点, 体系的等离子体共振引起的局域电场增强分布; (c) 当间隙 $d = 8 \text{ \AA}$ 时, 沿直线 $|z - 14.2| + |x| = 0$ 各点, 体系的等离子体共振引起的局域电场增强分布

CTP1 以及 BDP 等离子体共振引起的局域电场增强的最大值主要分布在两个纳米环所在的圆柱面

附近. 而对于 CTP2 等离子体共振模式来说, 由于其中部分电子沿着纳米环径向振动, 所以由其引起的局域电场增强的极大值位于两个纳米环所在圆柱面的内外区域. 对于小的间隙, 沿轴线方向, 局域电场增强的大小基本上一样; 而对于较大的间隙, 沿轴线方向局域电场增强发生非线性的变化. 对于由 CTP 等离子体共振引起的局域电场增强, 在两个环之间有一个极大值; 而由 BDP 等离子体共振引起的局域电场增强, 在两个环之间有三个极大值. 此外, 以上两种等离子体共振引起的局域电场增强的极大值都位于两个纳米环间隙的中部.

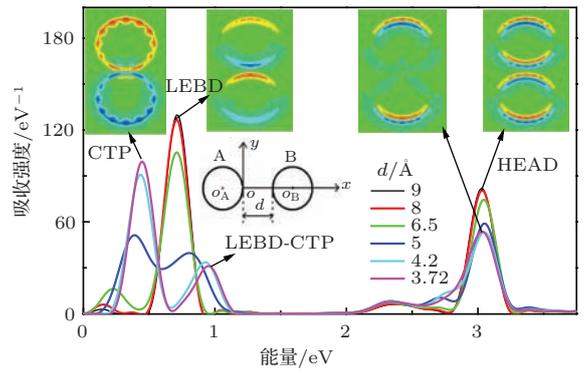


图4 沿轴线 o_Ao_B 方向激发时, 钠原子环二聚物的吸收光谱. 图中的数字表示的是钠原子环二聚物中两个环之间的距离, 单位为埃 (\AA) (插图分别为钠原子环二聚物的结构示意图; 箭头所指的是在平行于钠原子环所在的平面内, 纳米环二聚物的间隙 $d = 8 \text{ \AA}$ 时, 在等离子体共振能量点 0.71 eV 和 3.03 eV 的傅里叶变换诱导电荷密度分布, 以及间隙 $d = 3.72 \text{ \AA}$ 时, 在等离子体共振能量共振点 0.45 eV 和 3.03 eV 的傅里叶变换诱导电荷密度分布)

接下来, 研究了纳米环二聚物中两个环在同一个平面放置时体系的等离子体激发^[7], 如图4所示. 当两个纳米环相距较远时, 间隙处的势垒较大, 两个纳米环之间主要通过电容性相互作用. 在纳米环二聚物中存在两种等离子体共振模式分别是 LEBD 模式和 HEAD 模式. LEBD 等离子体共振模式来自于两个纳米环中低能成键模式 (LEB) 电容性耦合的结果, 而 HEAD 等离子体共振模式则来自于两个纳米环中高能反键模式 (HEA) 电容性耦合的结果. 随着间隙的减小, 电子可以隧穿势垒. 纳米环二聚物的吸收光谱、诱导电荷密度分布以及依赖于共振频率的电流分布表明^[7], 在纳米环二聚物中存在三种等离子体共振模式, 分别是长程电荷转移激发 (CTP) 模式、HEAD 模式以及杂化的 LEBD-CTP 模式. LEBD-CTP 等离子体共振模式是 CTP 共振模式和 LEBD 共振模式的耦合结果. 随着间隙的减小, 虽然两个纳米环之间的耦合

方式改变了,但是高能模式HEAD的共振能量仍然约为3.03eV.这主要是因为HEAD等离子激元激发是由几乎简并的单电子激发相互耦合而形成的高能激发模式,类似于线性原子链中电子的横向聚集激发^[14,15].等离子激元共振在空间引起的局域电场增强依赖于两个纳米环的间隙和各种不同的共振模式^[7].

当间隙比较大时,在钠原子环表面,LEBD等离子激元共振引起的局域电场增强有一个极大值.对于HEAD等离子激元模式,其共振引起的局域电场增强在间隙的中间区域取得极大值.CTP模式和LEBD-CTP模式共振引起的局域电场增强在空间的分布和LEBD模式共振引起的局域电场增强分布类似,只是它们引起的局域电场增强值相对小一些.随着间隙的进一步降低,越来越多的电子在两个纳米环之间来回运动,这促使所有等离子激元共振模式在间隙处引起的局域电场增加都减小.这些研究结果为设计纳米等离子体光电器件,尤其涉及到金属纳米颗粒之间的耦合特性方面,具有一定的理论参考价值.

4 金纳米管阵列中局域表面等离子激元的耦合效应

在等离子激元器件中,金属纳米粒子一般是以阵列或聚集体的形式存在的.由于纳米粒子间场增强引起的耦合作用,会使等离子激元共振发生红移或蓝移.为了研究金属纳米阵列结构中等离子激元耦合的物理本质,我们选择金纳米管聚集体进行研究^[16],一方面因为这种空心结构有较大的比表面积,另一方面因为这种结构有各向异性的特征,而且实验上和理论上已证实了单壁和多壁金纳米管结构的稳定性^[17-25].

首先,我们对比较研究了金纳米管单体、并排的二聚体和三聚体中的等离子激元特性.当激发光的偏振方向与纳米管间的连线平行时,与等离子激元共振所对应的吸收峰随纳米管数目的增加发生了红移.而当激发光的偏振方向与纳米管间的连线垂直时,吸收峰随纳米管数目的增加发生了蓝移.如图5所示.这一结果和Jain等人在纳米棒聚集体中观察到的趋势是相同的^[26].根据他们的观点,吸收峰移动是由纳米管之间的电磁耦合相互作用引起的.

为了进一步解释电磁耦合的物理本质,图6给出了金纳米管二聚体和三聚体在不同方向激发下的诱导电荷密度图.从图中可以看出,在共振条件下,金纳米管中的电子会沿激发电场方向发生集体振荡而形成等离子激元.此时每个金纳米管可以看作一个电偶极子,纳米管之间的相互作用就表现为电偶极子的相互作用.根据偶极相互作用理论^[27],偶极子之间的吸引作用会导致等离子激元共振频率红移,反之,排斥作用会导致共振频率蓝移.当激发光的偏振方向与纳米管连线平行时(图6(a),(b)),金纳米管间的偶极相互作用表现为吸引力,而且随纳米管数目的增加吸引作用增强,从而使等离子激元共振峰随纳米管数目增加而红移.而当激发光的偏振方向与纳米管连线垂直时(图6(c),(d)),管间的排斥作用导致等离子激元共振频率发生蓝移.

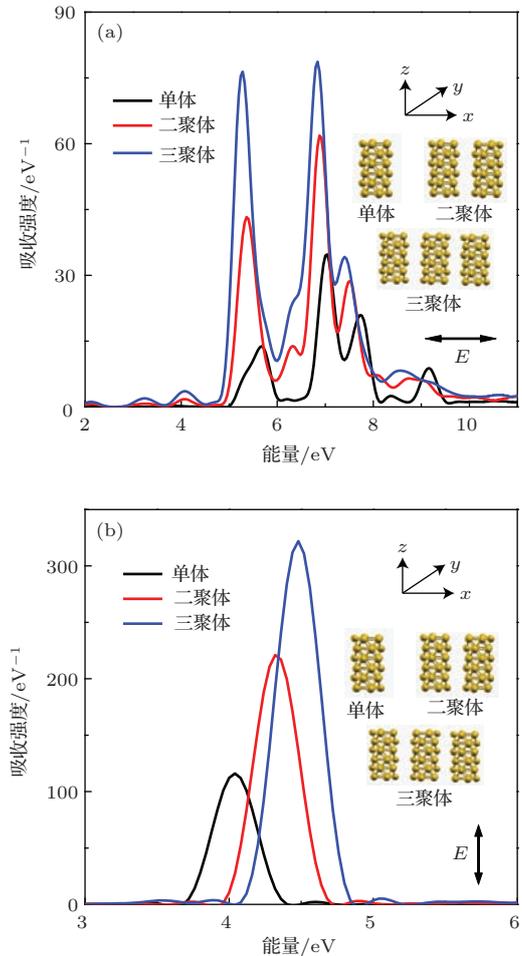


图5 金纳米管单体、二聚体和三聚体的吸收谱 (a)沿轴线方向(x方向)激发;(b)沿垂直轴线方向(z方向)激发

随后,我们又对金纳米管间距对等离子激元共振特性的影响进行了研究.结果发现在两个不同的激

发方向上, 间距的变化对等离激元共振产生了不同的影响趋势, 如图 7 所示. 当激发光的偏振方向与纳米管连线平行时 (图 7(a)) 等离激元共振频率随纳米管间间距减小而红移, 按偶极相互作用原理, 在这种激发方式下管间的偶极作用表现为吸引作用并随间距的减小而增强, 从而导致共振频率随间

距减小而红移, 而反之, 当激发方向与纳米管连线垂直时, 管间的偶极相互作用表现为斥力且随间距减小而增强. 从面导致共振频率随之蓝移. 这种变化趋势与纳米环 [26]、纳米棒 [25] 及纳米盘 [28] 的实验结果是相同的, 因为这些结构和纳米管一样, 都具有各向异性的特征.

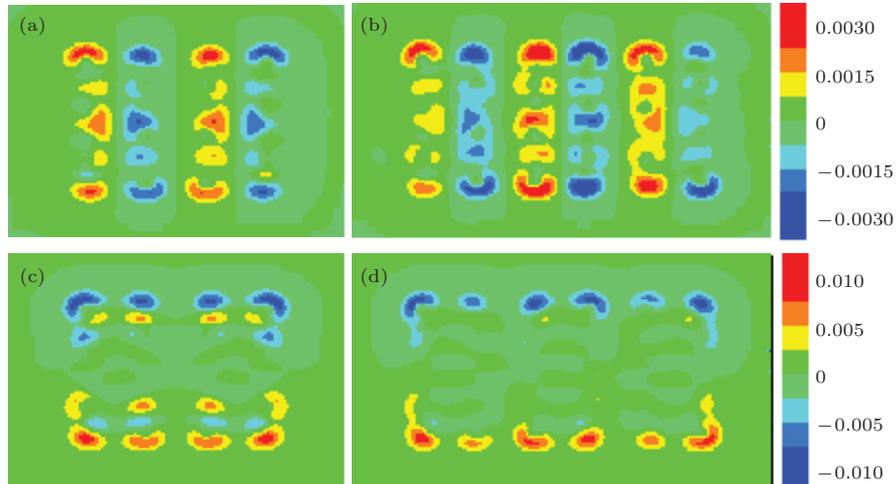


图 6 (a) 沿 x 方向激发时, 金纳米管二聚体的诱导电荷密度图; (b) 沿 x 方向激发时, 金纳米管三聚体的诱导电荷密度图; (c) 沿 z 方向激发时, 金纳米管二聚体的诱导电荷密度图; (d) 沿 z 方向激发时, 金纳米管三聚体的诱导电荷密度图

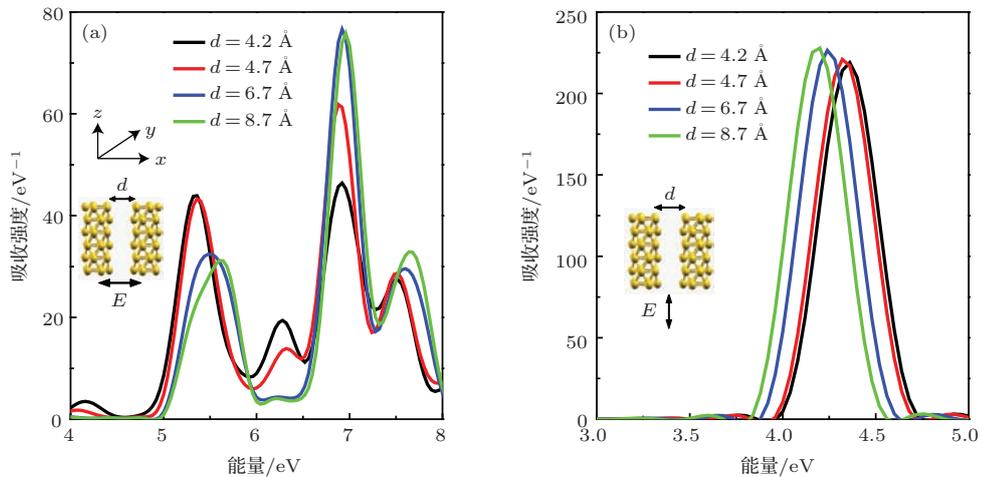


图 7 金纳米管二聚物在不同间距时的吸收谱 (a) 沿轴线方向 (x 方向) 激发; (b) 沿垂直轴线方向 (z 方向) 激发

除了并排结构, 纳米管还可以首尾相连进行排列, 我们对这种排列方式中的等离激元特性也进行了研究, 如图 8 所示. 在首尾排列结构中, 与等离激元相对应的光吸收仍然表现出了各向异性的特征. 当激发沿 x 方向时 (图 8(a)), 纳米管之间的偶极作用表现为引力. 因此相对于纳米管单体, 这种管间吸引作用使用使纳米管二聚体的共振频率发生了红移, 而且管间间距越小, 引力作用越强, 红移量越大. 当激发沿 z 方向时 (图 8(b)), 管间偶极相互作用为斥力, 从而导致二聚体的等离激元共

振频率蓝移, 且由于斥力随间距减小而增大, 因此蓝移量随间距增大. Gluodenis 等人曾预言在柱形的金纳米粒子对中存在这种频移特性 [29], 我们的模拟结果证实了这两种耦合模式会导致相反的频移的预言.

从以上结论可以看出, 金属纳米粒子聚集体或阵列中的等离激元与单体相比有明显的不同. 对于各向异性的结构, 除了尺寸和形状, 还可以通过粒子数目、粒子间距、排列方式以及激发光的偏振方向对其等离激元特性进行调控.

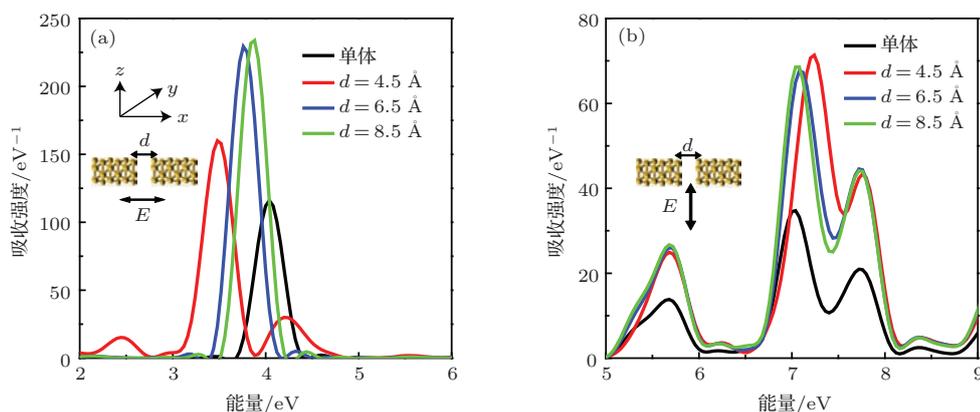


图8 首尾排列的金纳米管二聚物在不同间距时的吸收谱 (a) 沿轴线方向(x方向)激发; (b) 沿垂直轴线方向(z方向)激发(其中将金纳米管单体的吸收谱用黑色曲线在图中给出以作为对比)

5 石墨烯纳米结构的表面等离子激元研究

石墨烯是由碳六元环组成的二维周期蜂窝状点阵结构. 目前, 石墨烯的可控制备、新奇物理特性的揭示, 以及它们的新应用探索等研究内容备受关注. 石墨烯表面等离子激元方面的研究就是其中之一 [30,31]. 由于量子尺寸效应, 同宏观材料相比, 石墨烯量子点具有不一样的光电特性. 这些小尺度的量子点可以应用于生物等离子激元成像、医学治疗、量子信息传输等领域. 随着现代技术的发展, 实验上已经可以制造出不同形状和掺杂的石墨烯量子点 [32].

我们研究了不同形状纯石墨烯纳米结构的表面等离子激元激发 [33]. 首先, 沿石墨烯纳米结构所在的平面方向, 体系中有两个主要的表面等离子激元共振带. 其中, $\pi + \sigma$ 等离子激元共振带位于能量点 16 eV 附近; 而 π 等离子激元共振带位于能量点 5 eV 附近, 如图 9 所示. 在低能共振区, 和宏观大小的石墨烯相比, 石墨烯纳米结构的吸收光谱带发生了展宽, 甚至在近红外 1 eV 附近都有较强的吸收峰; 并且光谱线发生了劈裂. 这些现象的发生, 主要是由于纳米结构的尺寸效应和量子受限效应. 在可见光光谱范围内, 石墨烯纳米结构有强度很大的吸收光谱. 其次, 边界的构型对石墨烯纳米结构的等离子激元激发有着重要的作用. 沿扶手椅型边界进行激发时, 在低能共振区, 石墨烯纳米结构具有相对较大的吸收光谱带; 并且, 矩形纳米结构的宽度对体系中电子的聚集激发也有一定的影响. 再次, 在低能共振区, 沿激发方向随着石墨烯纳米结构边长的增加, 体系的等离子激元共振模式发生红移. 这种结果

表明, π 等离子激元共振激发是一种长程电荷转移激发. 大部分低能共振能量点对应的诱导电荷基本分布在纳米结构的边缘区域, 这和 Mishchenko 等人的研究结果一致 [34]. 此外, 由于六角形石墨烯的对称性较高, 沿石墨烯纳米结构所在平面的不同方向激发时, 体系的等离子激元共振模式相同.

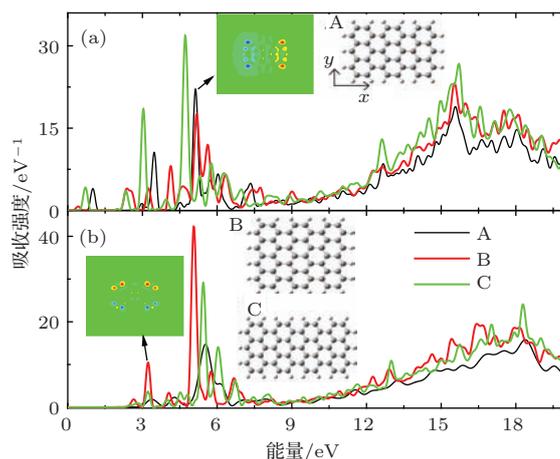


图9 分别沿扶手椅型边界(a)和Z字形边界(b)激发时, 矩形石墨烯纳米结构的吸收光谱. 插图矩形为矩形石墨烯纳米结构的示意图(箭头所指的是在平行于石墨烯纳米结构所在的平面内, 在等离子激元能量共振点 5.13 eV 和 3.37 eV 的傅里叶变换诱导电荷密度分布)

我们还研究了掺杂氮石墨烯纳米结构中的等离子激元激发 [35]. 按照氮掺杂石墨烯结构稳定性的密度泛函理论研究结果, 选取的氮掺杂构型是稳定的石墨烯纳米结构 [36]. 首先研究了不同嘧啶型掺杂氮石墨烯纳米结构的吸收光谱. 结果表明, 嘧啶型掺杂氮石墨烯纳米结构的吸收光谱和纯石墨烯纳米结构的吸收光谱, 不但线形一样, 主要吸收峰的位置也基本相同. 这种现象类似于吡啶分子和苯分子的吸收光谱 [37]. 其次, 研究了取代氮掺杂六角形石墨烯纳米结构的等离子激元激发. 与纯六角石墨

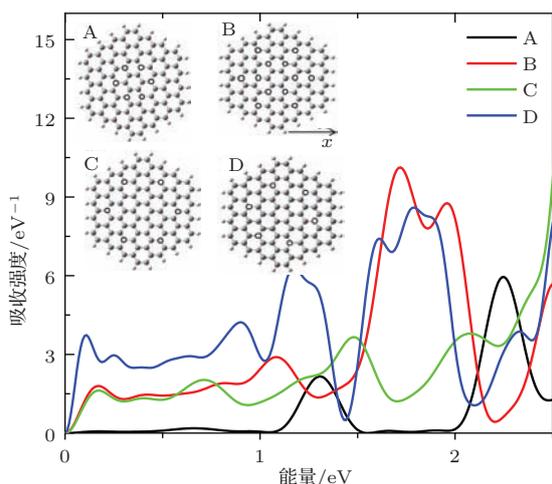


图10 沿X轴向激发时,不同氮掺杂六角石墨烯的吸收光谱(插图为不同氮掺杂六角石墨烯的结构示意图)

烯纳米结构不同,沿一定的激发的方向,在近红外光谱范围内,取代氮掺杂六角石墨烯纳米结构有强度很大的吸收光谱带,如图10所示.在图中,浅灰色球表示氢原子,灰色球表示碳原子,小圆环表示氮原子.这种近红外等离激元激发是一种多极共振激发模式,该共振模式主要的正负诱导电荷密度分别分布在纳米结构的中心和边缘区域.并不是所有的取代氮掺杂六角石墨烯纳米结构,在近红外光谱范围内都有吸收光谱带.只有当氮掺杂在靠近六角石墨烯纳米结构的边界时,体系在近红外光谱范围内才有吸收光谱带;并且,稳定氮掺杂构型六角石墨烯纳米结构吸收光谱的吸收强度较大.在边界掺杂氮之后,继续在六角石墨烯纳米结构的中心区域掺杂氮、增加氮掺杂的浓度时,体系在近红外光谱范围内的吸收强度并不增加,即体系在近红外的吸收光谱带和吸收强度只依赖于氮在边界的掺杂和掺杂的构型.此外,氮掺杂六角石墨烯纳米结构的近红外等离激元激发还依赖于纳米结构尺度的大小.

参考文献

- [1] Wallis T M, Nilius N, Ho W 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 236802
- [2] Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M 1993 *Science* **262** 218
- [3] Nilius N, Wallis T M, Ho W 2002 *Science* **297** 1853
- [4] Crain J N, Prece D T 2005 *Science* **307** 703
- [5] Yin H F, Zhang H 2012 *International Journal of Quantum Chemistry* **112** 2816

- [6] Yin H F, Zhang H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 061906
- [7] Yin H F, Zhang H, Cheng X L 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 113107
- [8] Runge E, Gross E K U 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 997
- [9] Yannouleas C, Broglia R A, Brack M, Bortignon P F 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 255
- [10] Yannouleas C, Broglia R A 1991 *Phys. Rev. A* **44** 5793
- [11] Yannouleas C, Vigezzi E, Broglia R A 1993 *Phys. Rev. B* **47** 9849
- [12] Bernath M, Yannouleas C, Broglia R A 1991 *Phys. Rev. A* **156** 307
- [13] Prodan E, Roadloff C, Halas N J, Nordlander P 2003 *Science* **302** 419
- [14] Yan J, Yuan Z, Gao S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 216602
- [15] Yan J, Gao S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 235413
- [16] Zhang K B, Zhang H 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 635
- [17] Bilalbegovic G 2003 *Vacuum* **71** 165
- [18] Yang J H, Li B, Zhang Q J, Chen L 2012 *Physics Letters A* **376** 2707
- [19] Senger R T, Dag S, Ciraci S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 196807
- [20] Zhu L Y, Wang J L, Ding F 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 064706
- [21] Hendren W R, Murphy A, Evans P, O'Leary D, Wurtz G A, Zayats A V, Atkinson R, Pollard R J 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 362203
- [22] Wang H W, Shieh C F, Chen H Y, Shiu W C, Russo B, Cao G Z 2006 *Nanotechnology* **17** 2689
- [23] Bridges C R, Di-Carmine P M, Seferos D S 2012 *Chem. Mater.* **24** 963
- [24] Kohl J, Fireman M, O'Leary D M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 235118
- [25] Oshima Y, Onga A, Takayanagi K 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 205503
- [26] Jain P K, Eustis S, El-Sayed M A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 18243
- [27] Tsai C Y, Lin J W, Wu C Y, Lin P T, Lu T W, Lee P T 2012 *Nano Lett.* **12** 1648
- [28] Jain P K, Huang W Y, El-Sayed M A 2007 *Nano Lett.* **7** 2080
- [29] Gluodenis M, Foss C A 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 9484
- [30] Grigorenko A N, Polini M, Novoselov K S 2012 *Nature Photonics* **6** 749
- [31] Javier Garcia de Abajo F 2013 *Science* **339** 917
- [32] Li M, Wu W, Ren W, Cheng H M, Tang N J, Zhong W, Du Y. W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 103107
- [33] Yin H F, Zhang H 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 103502
- [34] Mishchenko E G, Shtyov A V, Silvestrov P G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 156806
- [35] Yin H F, Zhang H, Yue L 2014 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **30** 1049
- [36] Xiang H J, Huang B, Li Z Y, Wei S H, Yang J L, Gong X G 2012 *Phys. Rev. X* **2** 011003
- [37] Bene J D, Jaffé H H 1986 *J. Chem. Phys.* **48** 1807

SPECIAL ISSUE — Control of electronic states in surface low-dimensional structures

Progress of surface plasmon research based on time-dependent density functional theory*

Zhang Hong[†] Yin Hai-Feng Zhang Kai-Biao Lin Jia-He

(College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Key Laboratory of High Energy Density Physics and Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 18 November 2014; revised manuscript received 16 December 2014)

Abstract

Localized surface plasmon (LSP) of nanoparticles has become one of the world's research hotspots due to its novel optical properties. Based on the time-dependent density functional theory (TDDFT), this paper studies the physical nature of plasmon excitation which is modulated in metal clusters and graphene nanostructures. Compared with the plasmon in the macroscopic material, the plasmon in nanostructures has some different properties due to the effects of the size and the dimensional confinement. In lower-energy resonance zone, the spectral band is greatly broadened, and the photoabsorption strength line splits. Because of the electromagnetic coupling between the nano-monomers, aggregated nanostructures exhibit different optical properties. For plasmon regulation and control, these results provide a solid theoretical guidance.

Keywords: surface plasmon, clusters, time-dependent density functional theory

PACS: 73.20.Mf, 73.21.-b, 78.67.-n

DOI: [10.7498/aps.64.077303](https://doi.org/10.7498/aps.64.077303)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474207, 11464023).

[†] Corresponding author. E-mail: hongzhang@scu.edu.cn