

## 异质结线性吸收谱中的等离激元效应\*

谭姿 王鹿霞†

(北京科技大学数理学院物理系, 北京 100083)

(2013年4月27日收到; 2013年8月20日收到修改稿)

将染料分子与半导体表面所组成的异质结与金属纳米粒子的耦合系统作为研究对象, 考虑分子的振动态, 在偶极-偶极近似下研究其线性吸收谱及相关的电荷转移动力学过程. 对金属纳米粒子作用下吸收谱变宽及相关的电子转移增强过程作了仔细的分析 and 讨论, 理论分析了金属纳米粒子的表面等离激元对异质结中超快电子转移的影响.

**关键词:** 金属纳米粒子, 等离激元, 异质结电荷转移**PACS:** 73.63.-b, 73.20.Mf**DOI:** 10.7498/aps.62.237303

## 1 引言

近年来由于能源短缺、环境污染等问题的相继出现, 促使许多科学家致力于太阳能电池的研究, 作为一种生态可持续性能源, 高效率太阳能电池的开发和应用成为科学技术领域发展的一个重要方向, 其中提高太阳能电池的光伏效率、降低生产成本, 提高产品的寿命成为研制太阳能电池的关键因素. 目前大部分商业化的太阳能电池板是在纳米晶体硅中掺杂有毒的重金属材料组成的, 其寿命终结后的回收和处理、制作过程的污染问题是制约其发展的重要因素. 由染料分子和具有多孔纳米结构的  $\text{TiO}_2$  半导体材料组成的异质结结构是染料太阳能电池的主要组成部分. 染料太阳能电池具有生产成本低、无污染、无毒的特点, 再加上其内部的超快电荷转移过程和超薄的导电膜可使染料太阳能电池在低光低温条件下工作, 因此染料太阳能电池自出现以来就一直受到科学界的广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 目前制约染料太阳能电池应用的重要因素是其只有约 10% 的光伏效率, (纳米晶硅材料的光伏效率约为 30%), 由于染料太阳能电池中各个部分间有较强的耦合作用, 单单改变一种因素不足以提高其整体光伏效率. 在提高光伏效率的各种方案中, 实验上证明应用金属纳米粒子在光激发作用下产生的

表面等离激元与染料分子相互作用的增强效应对提高染料太阳能电池的效率是切实有效的, 如多层结构模型<sup>[4]</sup>、核-壳纳米粒子模型<sup>[5]</sup>等. 具体的金属纳米粒子在光激发作用下表面等离激元的非线性吸收谱<sup>[6]</sup>, 利用表面等离激元共振技术测不同薄膜的厚度<sup>[7,8]</sup>等问题已有相关的实验研究. 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<sup>[9,10]</sup>. 理论上文献<sup>[11, 12]</sup>应用含时自洽密度泛函紧束缚近似模拟了两种结构的金属纳米粒子参与的电荷注入过程.

由于染料太阳能电池中的电子转移过程在飞秒量级, 对超快电子转移过程的吸收谱研究是实验上的主要手段, 本文作者之一曾用  $\text{TiO}_2$  的宽带连续模型计算了染料分子与不同桥分子结合吸附在半导体表面的线性吸收谱并得到了与实验结果一致的结果<sup>[13,14]</sup>, 从而获得了染料分子的主要振动能级、分子与半导体的耦合强度等信息. 文献<sup>[15, 16]</sup>理论研究了金属纳米粒子与分子及超分子复合体相互作用下由于金属等离激元的作用, 使得其吸收谱变宽, 在染料分子与半导体的异质结结构中, 如果分子与金属纳米粒子相耦合, 能否使得分子到半导体表面的超快电荷转移增强, 其线性吸收谱在金属纳米粒子参与前后有什么变化等都是值得进一步研究的课题.

本文将建立异质结与金属纳米粒子耦合的理

\* 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: luxiaowang@sas.ustb.edu.cn

论模型, 针对金属纳米粒子和分子互相靠近, 并吸附在半导体表面的系统 (如图 1), 在共振激光的作用下金属纳米粒子激发形成表面等离子激元, 分子激发形成分子激发态, 并考虑分子的振动能级, 通过求解含时的薛定谔方程, 计算电荷的输运过程, 分析金属纳米粒子的增强效应.

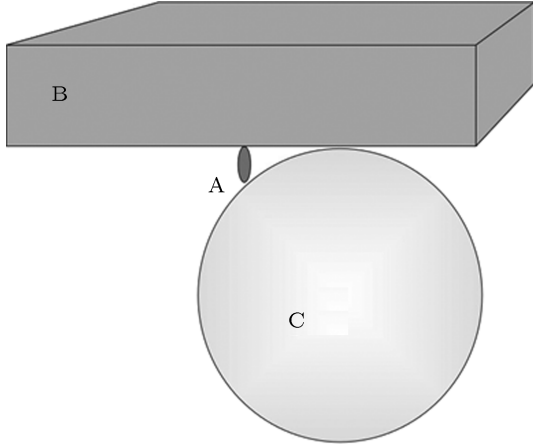


图 1 金属纳米粒子与染料分子-半导体异质结系统示意图 (染料分子 A 位于  $\text{TiO}_2$  半导体 B 表面中央, 金属纳米粒子 C 靠近半导体表面并与分子接近)

## 2 理论模型及相关公式

在染料分子、金属纳米粒子和半导体组成的异质结结构中, 其整体的哈密顿量可以写为<sup>[16,17]</sup>

$$H(t) = H_{\text{mol-sem}} + H_{\text{MNP}} + H_{\text{mol-MNP}} + H_{\text{field}}(t), \quad (1)$$

其中第一部分为分子和半导体组成的哈密顿量<sup>[18]</sup>

$$H_{\text{mol-sem}} = \sum_{a=g,e,k} (\hbar\varepsilon_a + H_a) |\phi_a\rangle \langle \phi_a| + \sum_k (V_{ke} |\phi_e\rangle \langle \phi_k| + \text{h.c.}), \quad (2)$$

代表在半导体宽带模型下染料分子与半导体连续导带相耦合的分子半导体系统. 其中电子态包括分子基态  $|\phi_g\rangle$ , 分子激发态  $|\phi_e\rangle$ , 以及电荷转移到半导体导带后形成的电离态  $|\phi_k\rangle$ ,  $H_a$  为相应的振动哈密顿量, (2) 式中的第二部分为分子激发态与连续带的耦合项,  $V_{ke}$  为耦合强度, 在计算中我们取其平均值  $\bar{V}_e$ <sup>[18]</sup>.

金属纳米粒子 (MNP) 的哈密顿量可以写为

$$H_{\text{MNP}} = \hbar\Omega_0 |0\rangle \langle 0| + \sum_I \hbar\Omega_I |I\rangle \langle I|. \quad (3)$$

包括金属纳米粒子的基态  $|0\rangle$  和空间三维简并的集体激发态等离激元  $|I\rangle$ , 其中  $I = x, y, z$ .

分子与金属纳米粒子耦合部分的哈密顿量为

$$H_{\text{mol-MNP}} = \sum_I V_{Ie} |\phi_g\rangle \langle I| \langle 0| \langle \phi_e| + \text{h.c.} \quad (4)$$

表示分子被激发后与金属纳米粒子之间的能量转移,  $V_{Ie}$  为耦合强度, 在偶极-偶极近似下  $V_{Ie}$  与分子-金属纳米粒子质心间的距离、分子的偶极矩及金属纳米粒子的偶极矩相关<sup>[19,20]</sup>.

外场与分子-金属纳米粒子系统的耦合项具体形式为

$$H_{\text{field}}(t) = -\mathbf{E}(t) \hat{\mu} = -\mathbf{E}(t) (\mathbf{d}_{\text{mol}} |\phi_e\rangle \langle \phi_g| + \mathbf{d}_I |I\rangle \langle 0| + \text{h.c.}), \quad (5)$$

其中外场  $\mathbf{E}(t)$  为随时间变化的激光脉冲,  $\mathbf{d}_{\text{mol}}$  和  $\mathbf{d}_I$  分别为染料分子和金属纳米粒子的偶极矩. 外场可以引起分子和金属纳米粒子的同时激发. 系统的波函数可以按照振动电子态进行展开, 写为

$$|\varphi(t)\rangle = \sum_{a=g,e,k} \sum_{\mu} C_{a\mu}(t) |\chi_{a\mu}\rangle |\phi_a\rangle |0\rangle + \sum_I \sum_{\mu} C_{I\mu}(t) |\chi_{g\mu}\rangle |\phi_g\rangle |I\rangle. \quad (6)$$

我们设整个系统的电子基态为  $|\phi_g\rangle |0\rangle$ , 本文中只考虑系统的单激发态为  $|\phi_e\rangle |0\rangle$ ,  $|\phi_e\rangle |I\rangle$  和  $|\phi_k\rangle |0\rangle$ ,  $C_{a\mu}(t)$  和  $C_{I\mu}(t)$  为随时间变化的展开系数.

我们引入半导体导带态密度  $N(\omega)$  (其中  $N(\omega) = \delta(\omega - \omega_k)$ <sup>[18]</sup>, 在计算中为了简便而取其平均值  $\bar{N}$ .  $\hbar\omega$  为半导体导带能量, 这样可以将与位矢有关的展开系数  $C_{\mathbf{k}\mu}(t)$  按照其对应的能级  $\omega (\in [0, \omega_{\text{max}}])$  进行正交多项式展开,  $C_{\mu}(\omega, t) = \sum_r u_r(\omega) C_{\mu}^{(r)}(t)$ ,  $r$  的取值范围从 0 到无穷大, 正交系  $u_r(\omega)$  化为勒让德多项式, 这样得到以下关于展开系数的耦合运动方程:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_{g\mu}(t) = (\hbar\varepsilon_{g\mu} + \hbar\Omega_0) C_{g\mu}(t) - \mathbf{E}(t) \cdot \left( \mathbf{d}_{\text{mol}}^* \sum_{\nu} \langle \chi_{g\mu} | \chi_{e\nu} \rangle C_{e\nu}(t) + \mathbf{d}_I^* \sum_{\nu} C_{I\nu}(t) \right), \quad (7)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_{e\mu}(t) = (\hbar\varepsilon_{e\mu} + \hbar\Omega_0) C_{e\mu}(t) - \mathbf{E} \cdot \mathbf{d}_{\text{mol}}(t) \sum_{\nu} \langle \chi_{e\mu} | \chi_{g\nu} \rangle C_{g\nu}(t) + \sum_{\nu} \bar{N} \bar{V}_e \sqrt{\omega_{\text{max}}} \langle \chi_{e\mu} | \chi_{\text{ion}\nu} \rangle C_{\nu}^{(0)}(t) + \sum_{I\nu} \langle \chi_{e\mu} | \chi_{g\nu} \rangle V_{eI} C_{I\nu}(t), \quad (8)$$

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_{I\mu}(t) = & -i\gamma_{\text{pl}} C_{I\mu}(t) \\
 & + (\hbar\varepsilon_{g\mu} + \hbar\Omega_I) C_{I\mu}(t) \\
 & + \sum_{\nu} \langle \chi_{g\mu} | \chi_{e\nu} \rangle V_{Ie} C_{e\nu}(t) \\
 & - \mathbf{E} \cdot \mathbf{d}_{Ig}(t) \sum_N \langle \chi_{I\mu} | \chi_{g\nu} \rangle C_{g\nu}(t), \quad (9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_{\mu}^{(r)}(t) = & \left( \hbar\varepsilon_c + \frac{\hbar\omega_{\text{max}}}{2} + \hbar\Omega_0 + \hbar\omega_{\mu} \right) C_{\mu}^{(r)}(t) \\
 & + \frac{\hbar\omega_{\text{max}}}{2} (\alpha_r C_{\mu}^{(r-1)}(t) + \alpha_{r+1} C_{\mu}^{(r+1)}(t)) \\
 & + \delta_{r,0} \sqrt{\omega_{\text{max}}} \sum_{Nj} \bar{V}_e \langle \chi_{\text{ion}\mu} | \chi_{e\nu} \rangle \\
 & \times C_{e\nu}(t). \quad (10)
 \end{aligned}$$

由于等离激元子一般具有约 10 fs 的寿命, 我们需要在方程 (9) 中引入耗散系数  $\gamma_{\text{pl}}$ , 更为精确的计算应该引入密度矩阵描述等离激元的耗散过程, 这也将是本文的后续工作. 解耦合方程 (7)–(10), 我们会得到染料分子各能级, 等离激元态及分子电离态随时间变化的电荷分布<sup>[13]</sup>. 如果电荷注入过程不是很快, 等离激元的耗散过程在动力学过程中将会起主要作用, 然而金属纳米粒子的强光吸收以及与分子间较强的能量转移必将会增强电荷的注入效率, 下面我们将通过线性吸收谱研究金属纳米粒子在异质结电子转移中的作用.

分子的线性吸收谱是吸收截面的函数, 为偶极-偶极相干函数的傅里叶变换的实部<sup>[21]</sup>

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega n}{\hbar c} \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} C_{d-d}(t). \quad (11)$$

我们只关注共振激发, 因此相干函数为

$$C_{d-d}(t) = \text{tr} \{ \hat{\mu} U(t) \hat{\mu} | \varphi_{g0} \rangle \langle \varphi_{g0} | U^+(t) \}, \quad (12)$$

其中  $\hat{\mu}$  为偶极算符,  $U(t)$  为系统的演变函数,  $\varphi_{g0}$  为系统的基态函数, 若考虑系统被超快短脉冲激发, 偶极-偶极跃迁函数为

$$\begin{aligned}
 C_{d-d}(t) = & \sum_{A,B,\mu} \mathbf{d}_A^* \cdot \mathbf{d}_B \langle \chi_{g0} | \chi_{A\mu} \rangle \\
 & \times \langle \varphi_{A\mu} | U(t) | \varphi_B \chi_{g0} \rangle e^{i\varepsilon_{g0} t}. \quad (13)
 \end{aligned}$$

我们定义  $C_{A\mu}(t; B) = \langle \varphi_{A\mu} | U(t) | \varphi_B \chi_{g0} \rangle$ , 表示以 B 电子态为初始态的含时演变函数, 在我们所研究的系统中可以是分子的电子基态或金属纳米粒子的 3 个空间激发态. 这样系统的吸收谱可以写为

$$\begin{aligned}
 \alpha(\omega) = & \frac{4\pi\omega n}{\hbar c} \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i(\omega + \varepsilon_{g0})t} \\
 & \times \sum_{A,B,\mu} \mathbf{d}_A^* \cdot \mathbf{d}_B \langle \chi_{g0} | \chi_{e\mu} \rangle C_{A\mu}(t; B). \quad (14)
 \end{aligned}$$

具体的可以写为

$$\begin{aligned}
 \alpha(\omega) = & \frac{4\pi\omega n}{\hbar c} \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i(\omega + \varepsilon_{g0})t} \\
 & \times \left\{ \sum_{\mu} \langle \chi_{g0} | \chi_{e\mu} \rangle \left( \mathbf{d}_{\text{mol}}^* \cdot \mathbf{d}_{\text{mol}} C_{e\mu}(t; e) \right. \right. \\
 & \left. \left. + \sum_I \mathbf{d}_{\text{mol}}^* \cdot \mathbf{d}_I C_{e\mu}(t; I) \right) \right. \\
 & \left. + \sum_I \mathbf{d}_I^* \cdot \mathbf{d}_{\text{mol}} C_{I0}(t; e) \right. \\
 & \left. + \sum_{I,I'} \mathbf{d}_I^* \cdot \mathbf{d}_{I'} C_{I0}(t; I') \right\}, \quad (15)
 \end{aligned}$$

其中  $C_{e\mu}(t; e)$  和  $C_{e\mu}(t; I)$  为分别在分子激发和金属纳米粒子激发条件下分子激发态的演变系数, 同样,  $C_{I0}(t; e)$  和  $C_{I0}(t; I')$  分别为分子激发和金属纳米粒子激发条件下金属纳米粒子随时间变化的演变系数. 这样吸收谱中包括分子受激发后系统的演变函数及金属纳米离子激发后系统的演变函数的共同贡献.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 系统的物理参数选择

在我们的计算中采用与文献 [16] 一致的染料分子参数. 我们设整个系统的电子基态为  $|\phi_g\rangle|0\rangle$ , 因此  $\varepsilon_g = \Omega_0 = 0$ , 分子的电子激发态  $\hbar\varepsilon_c = 2.59$  eV, 我们假定金属纳米粒子与分子激发态具有共振激发  $\hbar\Omega_I = 2.59$  eV, 我们的讨论只限于中间态注入情况, 即半导体导带底能级比染料分子的激发态能级低 1 eV, 这样保证其较高的电荷转移效率, 其导带宽度为 2 eV, 分子与半导体能带的耦合我们设为常数,  $\hbar\Gamma = 48$  meV (其中  $\Gamma = \frac{1}{\hbar^2} \bar{N} |\bar{V}_e|^2$ ). 单振动坐标模型下, 我们取  $\hbar\omega_{\text{vib}} = 0.05$  eV. 分子的偶极矩  $d_{\text{mol}}$  取  $8D$ , 半径为 10 nm 的金属纳米粒子偶极矩  $d_I$  为  $2893 D$ , 分子与金属纳米粒子之间的耦合可以通过偶极-偶极近似得到, 若半径为 10 nm 的金属纳米粒子与分子靠近,  $V_{eI}$  在几个 meV 到 0.1 eV 之间, 我们取  $V_{eI} = 86$  meV, 等离激元的耗散系数取  $57$  meV<sup>[15]</sup>, 采用上述参数, 在没有金属纳米粒子参与的异质结系统中, 我们关于电子在各个能级的分布及相应的线性吸收谱均得到自洽的结果并与文献 [14] 的结果一致.

#### 3.2 短脉冲作用下系统的电子分布演变

我们引入一个脉冲宽度为 5 fs, 在 10 fs 处达

到最大值, 电场强度为  $10^6$  V/m 的脉冲, 图 2(a) 为只有分子激发和金属纳米粒子与分子同时激发 (图 2(b)) 下分子激发态、半导体导带以及金属纳米粒子的能级上的电荷分布随时间的演变情况. 图中我们看到相同电场条件下, 若只有分子激发的条件下, 仅有  $2.5 \times 10^{-7}$  的电子被激发至激发态, 虽然分子与半导体导带之间的电荷转移效率较高, 其电荷转移量在 100 fs 内也只达到  $3.8 \times 10^{-7}$ . 由于金属纳米粒子比分子的偶极矩大得多, 在相同条件下, 大量电子被激发至分子纳米粒子的激发态 (形成等离激元), 由于分子与金属纳米粒子之间存在较强的偶极-偶极相互作用, 等离激元的能量转移到分子, 使分子激发态的电荷转移量达到  $1.7 \times 10^{-2}$ , 从而在 100 fs 时转移到半导体导带的电荷为  $1.8 \times 10^{-2}$ . 与没有金属纳米粒子的异质结系统相比, 在第 100 fs 时的转移电荷的增强率为 47000 倍.

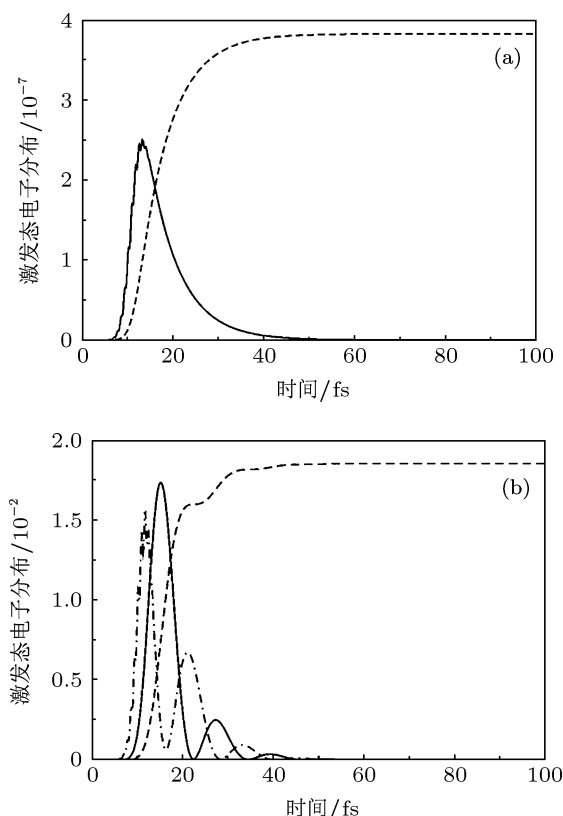


图 2 在没有金属纳米粒子参与 (a) 和有金属纳米粒子参与 (b) 的条件下, 分子激发态 (实线), 金属纳米粒子的等离激元态 (b 图点划线) 及转移到半导体 (虚线) 的电荷占据随时间的演变

为了观察在不同电场作用下金属纳米粒子激发引起的电荷转移增强现象, 我们在图 3 中给出了相同脉冲形状不同电场强度的电场启发的电荷转移增强率 (有金属纳米粒子参与的异质结中半导体导带的电荷占据/没有金属纳米粒子的半导体电荷

占据). 我们看到电场强度增加一个量级, 电荷转移增强率变化很小. 随着脉冲的加入, 电荷增强率逐渐增强, 在接近脉冲撤离的时刻, 电荷增强率达到最大, 然后趋于稳定, 在 30 fs 以后达到一个固定值.

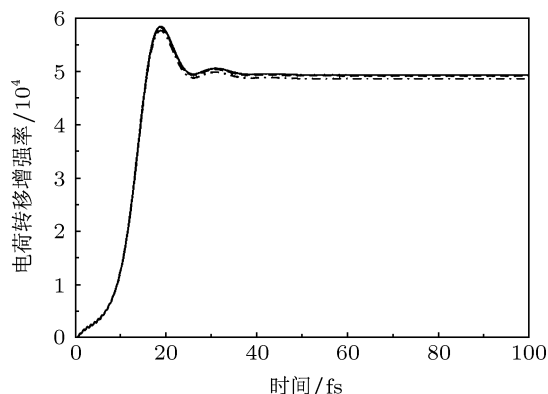


图 3 在不同电场强度下金属纳米粒子在分子-半导体异质结中的增强效应. 实线: 场强  $10^5$  V/m, 虚线:  $5 \times 10^5$  V/m, 点划线:  $10^6$  V/m

我们知道等离激元的寿命只有大约 10 fs, 我们在运动方程 (9) 中引入耗散系数, 更为精确的计算应该应用密度矩阵理论来考虑相互作用过程中等离激元寿命的影响, 这将是我们的以后的工作.

### 3.3 异质结系统的线性吸收谱

图 2 所示的超快电子转移随时间的实时演变过程在目前的实验条件下很难实现, 实验上一般通过吸收谱来获取电荷转移的动力学行为. 图 4 给出了孤立分子、分子与半导体系统, 分子与金属纳米粒子以及分子、金属纳米粒子及半导体组成的异质结的线性吸收谱, 为了在同一张图中比较, 我们将孤立分子及分子-半导体系统的吸收谱乘了  $10^4$  倍, 如图 4 所示. 由于计算中考虑了分子的振动, 我们看到孤立分子的吸收谱中有明显的 4 个峰, 两个峰之间的间距为 50 meV, 说明分子振动能级间的能级差为 50 meV, 电子很大概率地占据了分子的 4 个振动能级, 其中第一、二能级上电荷占据最大, 然后依次递减. 如果分子与半导体相耦合, 其吸收谱将大幅变宽, 如图中细虚线所示. 这是由于较强的分子与半导体导带的耦合作用下, 电子不能在分子振动能级上振荡, 而是迅速转移到半导体导带中, 吸收谱中分子振动态信息的消失说明从分子到半导体导带的转移时间小于电子在其振动态的振动周期. 图 4 中我们还给出了分子与金属纳米粒子耦合系统的吸收谱, 由于金属纳米粒子的激发态中我们没有考虑振动态, 同时其偶极矩是分子偶极矩的

几百倍,其吸收谱为单峰宽谱,在分子和金属纳米粒子的耦合作用下,其吸收谱在分子的第一、二振动能级处有清晰的变化.当分子及金属纳米粒子系统与半导体相连(分子与半导体间有直接耦合),分子振动态在吸收谱上的贡献不再显现,由于分子和金属纳米粒子之间的能量转移及分子与半导体之间的超快电子转移,其吸收谱为一光滑宽谱线.

图5给出了金属纳米粒子的激发态与分子激发态在非共振条件下的吸收谱,为了比较起见,孤立分子及分子半导体系统的吸收谱也在同一个图中给出.我们看到在金属纳米粒子激发态能级比分子激发态能级高0.05 eV的条件下,分子-金属纳米粒子系统的吸收谱和金属纳米粒子参与下异质结的吸收谱与共振情况(图4)相比均有小幅蓝移,但分子耦合所引起的金属纳米粒子谱线的改变仍位于分子的第一二振动能级处,其吸收谱的改变尺度与图4相比没有明显改变.我们的计算发现增强分子与金属纳米粒子的耦合,分子与金属纳米粒子的吸收谱上分子的贡献更加明显,反之,如果减小分子与金属纳米粒子的耦合强度至28 meV,分子在金属纳米粒子吸收谱上的贡献将观察不到.

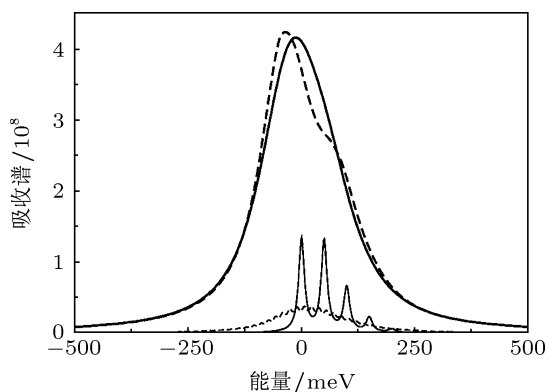


图4 孤立分子(细实线,乘 $10^4$ 倍)、分子与半导体系统(细虚线,乘 $10^4$ 倍)、分子与金属纳米粒子(粗虚线)以及分子、金属纳米粒子及半导体组成的异质结(粗实线)的线性吸收谱,横轴为 $\hbar(\omega - \omega_c)$ ,所用参数参见3.1

为了系统研究分子与半导体耦合强度对超快电子转移及吸收谱的影响,图6给出了在不同耦合强度下分子-半导体的吸收谱及金属纳米粒子参与下分子-半导体的吸收谱.我们看到在分子半导体组成的系统中,随着分子-半导体耦合强度的增加,其吸收谱逐渐变宽,在 $\hbar\Gamma = 31$  meV的耦合强度下已经看不到分子振动能级在吸收谱上的贡献.而在分子、金属纳米粒子及半导体组成的异质结系统中,如点线和虚线所示,在 $\hbar\Gamma = 31$  meV和 $\hbar\Gamma = 48$  meV的耦合强度下,分子对吸收谱的影

响在吸收谱中仍然可以观察得到,当耦合强度达到 $\hbar\Gamma = 69$  meV时,吸收谱线完全变宽,其宽度和谱线强度均远远大于分子与半导体组成的系统,说明在金属纳米粒子参与的异质结电子转移中,电子转移总量大大增强.但与分子-半导体组成的异质结系统相比,在弱耦合条件下( $\hbar\Gamma = 31$  meV),分子对吸收谱的贡献更加明显,说明在有无金属纳米粒子耦合的条件下,其电荷转移时间没有明显改变.

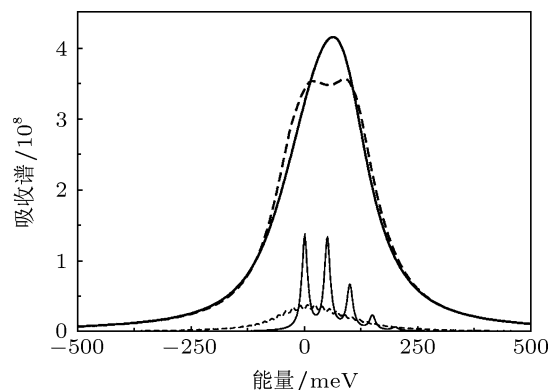


图5 孤立分子(细实线,乘 $10^4$ 倍)、分子与半导体系统(细虚线,乘 $10^4$ 倍)、分子与金属纳米粒子(粗虚线)以及分子、金属纳米粒子及半导体组成的异质结(粗实线)的线性吸收谱,横轴为 $\hbar(\omega - \omega_c)$ ,金属纳米粒子的激发能级为2.64 eV,其他参数参见3.1

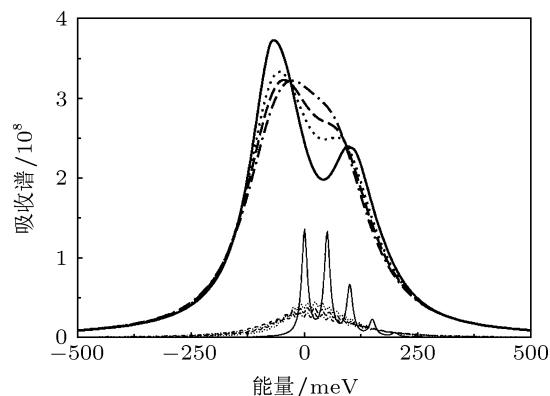


图6 分子与半导体系统(细线,乘 $10^4$ 倍),及分子、金属纳米粒子及半导体组成的异质结系统(粗线)的线性吸收谱,横轴为 $\hbar\omega - E_{cg}$ ,其中实线: $\hbar\Gamma = 0$ ,点线: $\hbar\Gamma = 31$  meV,虚线: $\hbar\Gamma = 48$  meV,点划线: $\hbar\Gamma = 69$  meV,其他参数参见3.1

## 4 结论

在染料分子和 $\text{TiO}_2$ 半导体组成的异质结系统中应用偶极-偶极近似和半导体宽带模型加入金属纳米粒子的耦合,考虑在光激发作用下金属纳米粒子和分子同时激发的电荷占据在各个能级的演变,发现金属纳米粒子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,其增强效率与所加脉冲、金属纳米粒子的

半径及金属纳米粒子与分子的耦合强度等因素有关,更加精确的计算应该应用密度矩阵理论.在分子和金属纳米粒子独立激发得到的线性吸收谱表明,金属纳米粒子与分子的相互作用使得分子的线性吸收谱大幅变宽,由于超快电子转移过程,分子与半导体导带的耦合系统中,线性吸收谱中分子的振动态信息消失,分子到半导体导带的转移时间短于电子在分子振动态的振荡周期.同时我们还研究

了分子与金属纳米粒子激发态在非共振条件下的吸收谱,及不同的分子与半导体耦合强度下的异质结的吸收谱,金属纳米粒子激发能小幅的改变使得线性吸收谱最大值发生偏移,对整体谱线的变宽尺度没有明显影响.分子与半导体耦合强度的增强,使得分子到半导体的电荷转移量增加,同时耦合强度的增加缩短了分子到半导体的转移时间.

- 
- [1] O'Regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [2] Bessho T, Yoneda E, Yum J H, Guglielmi M, Tavernelli I, Imai H, Rothlisberger U, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 5930
- [3] Grätzel M 2001 *Nature* **414** 338
- [4] Che H, Blaber M G, Standridge S D, DeMarco E J, Hupp J T, Ratner M A, Schatz G C 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 10215
- [5] Suteewong T, Sai H, Cohen R, Wang S, Bradbury M, Baird B, Gruner S M, Wiesner U 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 172
- [6] Fan G H, Qu S L, Guo Z Y, Wang Q, Li Z G 2012 *Chin. Phys. B* **21** 047804
- [7] Li S Q, Ye H A, Liu C Y, Dou Y F, Huang Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 077302
- [8] Huang Y, Ye H A, Li S Q, Dou Y F 2013 *Chin. Phys. B* **22** 027301
- [9] Hartland G V 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1421
- [10] Hagglund C, Apell S P 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1275
- [11] Oviedo M B, Zarate X, Negre C F A, Schott E, Arratia-Pérez R, Sánchez C G 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 2548
- [12] Negre C F A, Fuertes V C, Oviedo M B, Oliva F Y, Sánchez C G 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 14748
- [13] Zhao H M, Wang L X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1332 (in Chinese) [赵红敏, 王鹿霞 2009 物理学报 **58** 1332]
- [14] Wang L, Ernstorfer R, Willig F, May V 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 9589
- [15] Zelinskyy Y, May V 2011 *Chem. Phys. Lett.* **511** 372
- [16] Kyas G, May V 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 034701
- [17] Ramakrishna S, Willig F, May V 2000 *Phys. Rev. B* **62** R16330
- [18] Wang L, May V 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 8039
- [19] Gerchikov L G, Guet C, Ipatov A N 2002 *Phys. Rev. A* **66** 053202
- [20] Weick G, Molina R A, Weinmann D, Jalabert R A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 115410
- [21] May V, Kühn O 2003 *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (Berlin: WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH) pp234–263

# Plasmon effects on linear spectra related to heterogeneous electron transfer\*

Tan Zi Wang Lu-Xia<sup>†</sup>

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

(Received 27 April 2013; revised manuscript received 20 August 2013)

## Abstract

By considering the effect of molecular vibrational states, a system of dye semi-conductor coupled with metal nano-particle linear absorption spectra and its electron transfer dynamics are studied in dipole-dipole approximation. As the results of the coupling of metal nano-particle, a wider absorption spectrum and the enhancement of electron transfer have been achieved. Effects of nano-metal surface plasmons on the ultrafast heterogeneous electron transfer are discussed in detail.

**Keywords:** metal nano-particle, plasmons, heterogeneous electron transfer

**PACS:** 73.63.-b, 73.20.Mf

**DOI:** 10.7498/aps.62.237303

---

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

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: luxiwang@sas.ustb.edu.cn