

# 准一维纳米体系中的等离激发

余亚斌, 武 霁

(湖南大学 物理与微电子科学学院, 410082 长沙)

**摘 要:** 采用准一维电子气模型, 研究了准一维纳米结构体系中的等离激发. 利用线性响应理论和电磁场理论等方法, 推导出该体系的等离振荡的本征方程, 并数值计算该体系的等离激发能谱. 结果表明, 有限尺度体系中的等离激发能谱表现为分立的形式, 并与体系的尺度有很强的依赖关系. 各级等离激发的能量随着体系的尺度增加而减小, 但等离激发频率个数随体系尺度的增大而增加, 等离激发能级间距变得越来越密. 此外, 等离激元激发能随着电荷密度增加而增大, 这和宏观体系的结论定性一致.

**关键词:** 等离激元; 纳米结构; 准一维体系

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2013)09-0113-04

## Plasmon excitations in quasi one-dimensional nano-scale systems

YU Yabin, WU Ji

(School of Physics and Microelectronics Science, Hunan University, 410082 Changsha, China)

**Abstract:** Using a quasi-one-dimensional electron gas model, we investigate the plasma excitation of quasi-one-dimensional nanostructure systems. The Eigen-equation of plasma oscillation in the quasi-one-dimensional systems is deduced based on the linear-response and electromagnetic theory. Numerical calculation for the plasmon spectrum is presented. The results show that the excitation spectrum of the finite-scale systems is discrete and depending on the size of systems strongly. As the size of system increases, the number of plasmon increases, the excitation spectrum decreases, and the mutual spacing becomes denser. In addition, the excitation spectrum increases with the electron density of the systems increasing, which is qualitatively consistent with the conclusion of macroscopic systems.

**Key words:** plasmon; nanostructures; quasi-one-dimensional systems

由几十个或几百个原子组成的低维纳米体系中, 对等离激元的研究吸引了广泛关注<sup>[1]</sup>. 因等离激元共振而引起的局部场强增强, 能显著提高光学过程效率, 从而实现对于单个分子信号的检测<sup>[2]</sup>, 为实现纳米尺度上的光操控提供了一种可能, 逐步显示出其应用潜力. 等离激元共振与纳米结构的形状、尺寸、组分有关<sup>[3-4]</sup>, 且有较强的尺寸效应和能量量子化效应. 文献[5]利用等离子体杂交模式并用时域差分法计算其激发能谱, 显示等离子二聚体是成键与反键的组合. 其纳米颗粒二聚体能够预测出复杂纳米结构的能量, 并且提供出其能

量随偶极矩变化的实物图片. 本文构建准一维有限长度的准一维电子气模型, 在线性响应理论的基础上, 得出等离激元普适的本征方程, 便于广泛研究其他理想介观模型对外场的动态响应. 利用此本征方程, 计算出准一维电子气分立的激发能谱, 从而得知等离激元的最低激发能不为零. 随着体系尺度的增大等离激元最低激发能会逐渐趋近于零, 且等离激发能级数目逐渐增加. 同一能级的等离激发能(频率)则会随着体系尺度的增大而减小; 同时体系电荷密度的增加也会使等离激发能增大, 这与宏观体系有一致的结论.

### 1 模型与公式推导

采用有限长度的准一维电子气虚晶格模型, 假设电子在宽度为 $2a$ 、长度为 $(N+1)a$ 的二维无

收稿日期: 2013-01-12.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10774041).

作者简介: 余亚斌(1959—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 武霁, wuji19870902@163.com.

限深势阱中运动,  $a$  为虚晶格常数, 该体系的电子波函数为  $\psi_m = \frac{2}{\sqrt{(N+1)a}} \sin \frac{m\pi x}{(N+1)a} \sin \frac{\pi y}{2a}$ . 假

设有一外加电势场  $V_{nm}^{\text{ex}}(\omega, \vec{r}) e^{-i\omega t}$  (可理解为势场的傅里叶分量) 作用在该体系上.

基于自洽场理论研究介观体系动态响应<sup>[6]</sup>的方法, 按照线性响应理论和无规相近似, 系统内部产生的诱导电荷分布为

$$\rho^{in}(\vec{r}, \omega) = e^2 \int \prod(\vec{r}, \vec{r}') (V^{\text{ex}}(\omega, \vec{r}') + V^{in}(\omega, \vec{r}')) d\vec{r}'.$$

式中:  $V^{in}(\omega, \vec{r}')$  为诱导电荷产生的内势;  $e$  为电荷单位;  $\prod(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  为 Lindhard 函数, 其 Lindhard 函数可写为

$$\prod(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = 2 \sum_{mn} \frac{f(E_m) - f(E_n)}{E_m - E_n - \omega - i\gamma} \cdot \psi_m(x, y) \psi_n(x, y) \psi_n(x', y') \psi_m(x', y').$$

式中:  $f(E)$  为费米函数;  $\gamma$  为衰减因子;  $E_m, E_n$  分别为本征态  $\psi_m$  和  $\psi_n$  对应的本征能量;  $V_{nm}^{in}(\vec{r}, \omega)$  为诱导电荷  $\rho^{in}(\vec{r}, \omega)$  产生的诱导电势. 根据电磁学理论又可表示为

$$V_{nm}^{in}(\vec{r}, \omega) = 2e \sum_{mn} \frac{f(E_m) - f(E_n)}{E_m - E_n - \omega - i\gamma} \cdot \int d\vec{r}' \frac{\rho_{mn}(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} [eV_{nm}^{\text{ex}}(\omega) + eV_{nm}^{in}(\omega)].$$

其中

$$\rho_{mn}(\vec{r}) = \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}),$$

$$V_{nm}(\omega) = \int d\vec{r}' \rho_{nm}(\vec{r}') V(\vec{r}', \omega).$$

体系满足玻色统计, 粒子具有交换对称性, 为了减少变量个数, 对  $\{V_{nm}(\omega), m, n = 1, 2, \dots\}$  做如下变换:

$$V_{nm}(\omega) = \int d\vec{r} \rho_{nm}(\vec{r}) V(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{(N+1)a^2} \cdot \int dx dy V(x, y, \omega) \sin \frac{m\pi x}{(N+1)a} \sin \frac{n\pi x}{(N+1)a} \cdot \sin^2 \frac{\pi y}{2a} = \frac{1}{(N+1)a^2} \int_0^{Na} dx \int_0^{2a} dy V(x, y, \omega) \cdot \sin^2 \frac{\pi y}{2a} \left[ \cos \frac{(n-m)\pi x}{(N+1)a} - \cos \frac{(n+m)\pi x}{(N+1)a} \right] = U(n-m, \omega) - U(n+m, \omega).$$

定义

$$U(l, \omega) = \frac{2}{(N+1)a^2} \int dx dy V(x, y, \omega) \cdot \sin^2 \frac{\pi y}{2a} \cos \frac{l\pi}{(N+1)a} x.$$

于是在低温极限下, 取零温费米函数为

$$V^{in}(\vec{r}, \omega) = \frac{2e^2}{a} \left[ \sum_m \sum_{l=1-m}^{N-m} \left( \frac{1}{-\epsilon_{1lm} + \omega + i\gamma} + \frac{1}{-\epsilon_{1lm} - \omega - i\gamma} \right) \cdot (v_l(\vec{r}) - v_{l+2m}(\vec{r})) - \sum_{m=1}^{N_m} \sum_{l=1+m}^{N+m} \left( \frac{1}{\epsilon_{2lm} + \omega + i\gamma} + \frac{1}{\epsilon_{2lm} - \omega - i\gamma} \right) \cdot (v_{l-2m}(\vec{r}) - v_l(\vec{r})) \right] U(l, \omega). \quad (1)$$

式中:  $N_m$  为系统能级填充数, 相当于系统有  $2N_m$  个电子.

$$v_l(\vec{r}) = \frac{2}{N+1} \int_0^{N+1} dx' \int_0^2 dy' \frac{\sin^2(\pi y'/2) \cos(l\pi x'/(N+1))}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2}}.$$

$$\epsilon_{1lm} = l(l+2m)\pi^2/(2m_e a^2 N^2).$$

$$\epsilon_{2lm} = l(2m-l)\pi^2/(2m_e a^2 N^2).$$

式中  $m_e$  为电子的有效质量, 将式(1) 两边分别乘以  $\sin^2(\pi y'/2) \cos(l'\pi x'/(N+1))/(N+1)$ , 并对  $x, y$  进行积分, 便可得到体系的自洽电势响应方程为

$$U^{in}(l', \omega) = \sum_l A(l', l, \omega) U(l, \omega).$$

式中:  $A(l', l, \omega)$  为电势的响应矩阵, 其表达式比较繁杂, 故在此省略. 总势场由内部产生的电场和外加电场组成, 即  $U(l, \omega) = U^{in}(l, \omega) + U^{\text{ex}}(l, \omega)$ , 于是内势  $U^{in}(l', \omega)$  的自洽方程为

$$U^{in}(l', \omega) = \sum_l A(l', l, \omega) [U^{in}(l, \omega) + U^{\text{ex}}(l, \omega)]. \quad (2)$$

当体系不存在外加电场时, 即  $U^{\text{ex}}(l, \omega) = 0$ , 由式(2) 可得体系的本征方程为

$$(\delta_{l'l} - \sum_l A(l', l, \omega)) U^{in}(l, \omega) = 0.$$

只有  $U^{in}(l, \omega)$  的非零解才对应系统的等离子激元, 因此等离子激元频率可求得

$$\det[\delta_{l'l} - A(l', l, \omega)] = 0. \quad (3)$$

由于衰减因子  $i\gamma$ , 式(3) 中的行列式具有实部和虚部, 所以它的解  $\omega$  通常是一个复数, 其中实部代表等离子激元的频率, 虚部代表阻尼或等离子激元的寿命. 对于理想体系  $i\gamma = i0^+$ , 式(3) 可以严格成立, 并给出实数解. 在实际数值计算中  $\gamma$  通常取一个有限的小量, 并用  $\text{Re}\{\det[\delta_{l'l} - A(l', l, \omega)]\} = 0$  给出实数解作为等离子激元频率, 并且相应的  $\text{Im}\{1/\det[\delta_{l'l} - A(l', l, \omega)]\}$ .

在该频率处出现峰值. 而事实上, 系统阻尼的存在是不可避免的, 所以这种确定等离激元频率的方法具有一般性.

2 结果与讨论

对于无限大体系而言, 等离激元能谱是连续谱, 表现为随波矢  $\vec{k}$  变化的色散关系  $\omega = \omega(\vec{k})$ , 其色散关系确定了波在空间中传播的特性<sup>[7]</sup>. 本文所计算的自由电子体系是长度有限的准一维体系, 其等离振荡频率将是一些分立的数值. 取不同的原子数目  $N$  和电子数  $N_e$  进行计算, 把所求得的等离激元能谱结果标注在笛卡尔坐标中, 如图 1 所示.

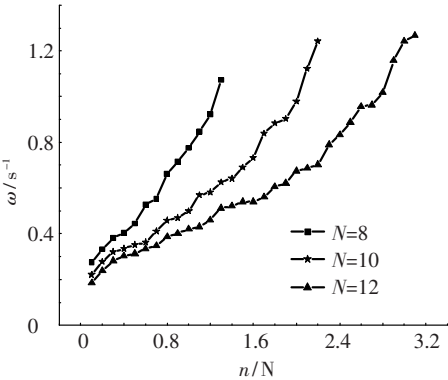


图 1 不同尺度体系的等离激元能谱, 虚晶格常数  $a$  为 0.35 nm

图 1 中的 3 条曲线表示体系原子数  $N$  分别为 8、10、12 的等离激发能谱, 其相应电子数  $N_e$  分别为 8、10、12, 曲线电荷密度  $N_e/N$  都固定为 1. 其中, 横坐标按照  $n/N$  进行标度 (体系的准波矢为  $n\pi/(N+1)a$ ,  $n=1, 2, 3, \dots$  代表等离激发的能级数), 各体系等离激发能 (频率) 按相应的能级排列, 能量均以  $\pi^2\hbar^2/2m_e a^2$  为单位来标度.

由图 1 可知, 准一维体系的等离激发能谱表现为分立的激发能谱, 且每条能谱相应的最低激发态不为零. 无论是尺度大的体系还是尺度小的体系, 能谱中激发频率都与该点的序数呈一个近似的线性关系<sup>[8]</sup>, 这种线性关系将会趋近于无限大体系激发能谱的色散关系. 体系的“波矢”越大, 等离激元激发频率就越高<sup>[9]</sup>. 对比这 3 条激发能谱, 激发频率数值上总体有向下移动的趋势, 即同一能级的等离激发频率会随体系尺度的增大而减小, 同时最低激发能将逐渐趋于零值.

图 2 为当体系电荷密度分别是 1.0、0.4 时, 等离激元第 1 激发频率 ( $n=1$ ) 随体系尺度的变化. 图 2 中横坐标按照原子数  $N$  从小到大依次排列. 如图 2 所示, 曲线呈线性递减的关系. 在体系

尺度 (原子数) 不断增加的过程中实则对应着波矢的不断减小, 等离激发频率也不断减小, 与图 1 讨论相符. 且电荷密度越大, 等离激发能 (频率) 就越大, 与宏观体系等离激元的性质相同<sup>[10]</sup>. 这是由于在等离激发的过程中, 随着电子浓度的增加, 有越来越多的电荷参与到集体振荡过程当中, 使得体系赖以产生的等离振荡恢复力增加, 从而增大振荡的频率.

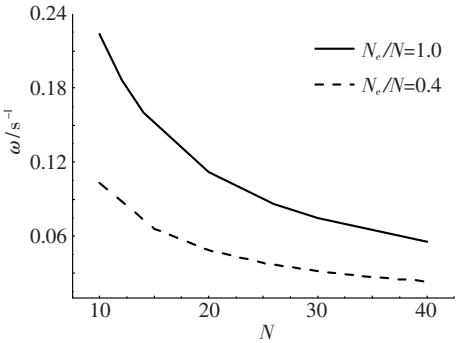


图 2 第 1 等离激发频率随体系尺度的变化

上述讨论中都涉及等离激发频率与波矢的变化关系, 认为等离激发频率会随着体系波矢的不断减小而减小. 为了更加直观的了解“波矢”与等离激元之间的变化关系, 在图 3 中画出  $n/N$  分别为 1/4 和 1/6 的等离激发频率随体系长度的变化关系. 从图 3 中可直观的看到, “波矢”较小的等离激发频率数值上总体小于“波矢”较大的等离激发频率. 即体系的“波矢”越大, 等离激元激发频率就越高.

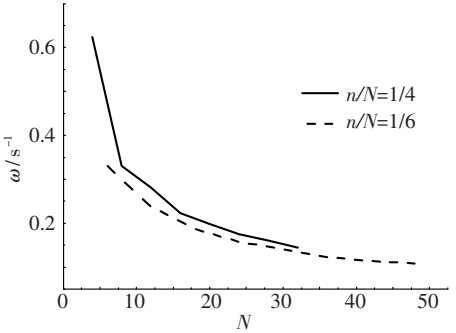


图 3  $n/N$  分别为 1/4 和 1/6 的等离激发频率随体系尺度的变化

从图 3 中还可看出, “波矢”为 1/4 的等离激元在体系尺寸较小时, 激发频率数值随体系尺度逐渐增大时变化较大, 体现在图 3 中的是体系的原子个数从 5 增加至 15 时的这段曲线较为陡峭. 之后随着体系长度的逐渐增加, 激发频率数值上的变化逐渐减小, 曲线也趋于平缓. 这表明等离激元有较强的尺寸效应.

通过图 4 具体讨论等离激元激发能谱的尺寸效应. 固定  $n/N$  为 1/5, 且电荷密度分别为 0.4、0.8 时等离激元的色散关系, 虚晶格常数为

0.35 nm. 从图 4 中可知, 激发频率在体系尺度较小时随系统尺度变化非常大, 表现在图 4 中的曲线较为陡峭, 随着体系的逐渐增大, 激发频率数值变化差别不大, 表现在图 4 中的曲线就变得较为平缓. 随着体系尺度的不断增大, 最终将趋近于无限大体系等离激元激发频率. 这也再次说明, 在低维体系中等离激元有较强的尺寸效应.

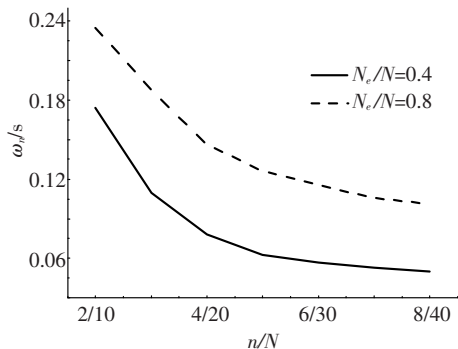


图 4 电荷密度为 0.4 与 0.8 时等离激元的变化

假设电荷密度固定不变 (固定  $N_e/N$  的比值). 在图 5 中  $n/N = 1/5$ ,  $N_e/N$  的比值固定为 0.4, 体系的晶格常数分别为 0.35 nm 和 0.50 nm 时等离激元能谱.

仔细观察两条能谱可知它们是基本重合的, 虚晶格常数对于体系的等离激发基本无影响. 这里可做定性的判断, 已知本文是以  $\pi^2 \hbar^2 / 2m_e a^2$  作为能量单位的, 即在晶格常数变小时, 较大尺寸的等离激发能实际是增加的, 也就是说在单位晶格电子数密度不变时, 虚晶格常数的增加实际上代表电子密度的增加, 所以等离振荡频率应该增加. 这与文献[11]利用纳米结构的紧束缚模型得到的结果一致.

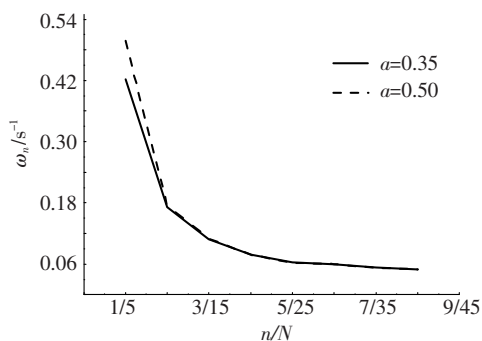


图 5 不同虚晶格常数的等离激元能谱

### 3 结 论

1) 构建准一维虚晶格电子气模型, 利用线性响应理论和无规相近似, 得出了体系等离振荡的本征方程, 并通过数值计算得到等离激发能谱. 计算结果表明等离激元激发有很强的尺寸效应.

2) 体系中等离激发表现为分立的激发能谱,

最低激发能态不为零, 但在体系尺度逐渐增大时有趋近于零的趋势. 同一能级的等离激发能会随体系尺度的增大而减小, 但能谱的等离激发数模会随体系尺度的增大而增加.

3) 激发能的大小随电荷密度增加而增大, 这和宏观体系有一致的结论. 此外, 把体系的激发能谱按照随系统准波矢增加而增加的顺序排列起来, 可得到一个类似于无限大体系的色散关系的大致平滑的曲线.

### 参考文献

- [1] HALINEN J, APAJA V, SAARELA M. Effect of external screening on plasmons [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2003, 18(1/3): 346–347.
- [2] YAN Jun, GAO Shiwu. Plasmon resonances in linear atomic chains [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(23): 235413.
- [3] SARMA S D, LAI W Y. Screening and elementary excitations in narrow-channel semiconductor microstructures [J]. *Physical Review B*, 1985, 32(2): 1401–1404.
- [4] HWANG E H, SARMA S D. Plasmon modes of spatially separated double-layer graphene [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(20): 205405–205409.
- [5] NORDLANDER P, OUBRE C. Plasmon hybridization in nanoparticle dimers [J]. *Nanoletters*, 2004, 4(5): 899–903.
- [6] YU Yabin, LIU Quanhui, QUAN Jun. Self-consistent theory for dynamic responses of mesoscopic systems [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(11): 115329–115337.
- [7] 李正中. 固体理论 [M]. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2000: 91.
- [8] YIN Haifeng, ZHANG Hong. Collectivity of plasmon excitations in small sodium clusters with planar structure [J]. *Physical Review B*, 2012, 407(3): 416–420.
- [9] CASSIDY A, GRIGORENKO I, HAAS S. Formation of collective excitations in quasi-one-dimensional metallic nanostructures: size and density dependence [J]. *Physical Review B*, 2008, 77(24): 245404–245408.
- [10] HWANG E H, DAS SARMA S. Plasmon dispersion in dilute two-dimensional electron systems: quantum-classical and Wigner crystal-electron liquid crossover [J]. *Physical Review B*, 2001, 64(16): 16540–16545.
- [11] MUNIZ A R, HAAS S. Plasmonic excitations in tight-binding nanostructures [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(4): 045413–045421.

(编辑 张 红)