

纳米尺度上的表面电子动力学

马薇 焦扬 丁子敬 孟胜

揭示物质结构、物质间相互作用及其运动规律是物理学永恒的主题。经过百多年来的努力，人们已明确了常见物质的基本结构：普通物质是由分子、离子、原子等组成。而作为基本单元的原子又是由电子和原子核两部分结合而成；欲了解物质结构和运动规律就不得不深入地认识原子核周围的电子分布和电子运动形式。原子的运动在相当程度上也是由它们的电子结构和运动规律所决定和驱动的。所以，电子动力学的研究对于理解基本物质组成和动力学规律、探索新奇的物理现象、发展新材料有着举足轻重的影响。

电子动力学的过程具有超快的时间尺度和超小的空间尺度的特点。通常人们使用玻恩-奥本海默近似描述原子体系的运动规律。这一近似由德国科学家玻恩和他的学生奥本海默于 1927 年共同提出：他们认为由于原子核的质量一般比电子质量大很多，约大 3~4 个数量级，在相同的相互作用力下，原子核的速度要比电子的小很多，所以当原子核的分布发生微小变化时，电子能够迅速调整其运动状态以适应新的库仑场，而核对电子的轨道变化却不敏感。所以体系中的电子永远处于由原子构型所决定的基态势能面上，也就是说原子的运动形式唯一决定了电子的运动。在玻恩-奥本海默近似下，求解薛定谔方程时，各粒子相互作用中的势能项中原子核的坐标可视为常数，分子波函数就可以分解成电子波函数和原子核波函数两部分。研究体系中原子核与电子运动的问题，就变为电子在固定的原子核电场中的运动问题。并且电子是质量、电荷、自旋等特征完全相同的粒子，对于分子结构的研究就由原来的多粒子体系简化为 N 个全同粒子体系的研究，大大简化了多粒子体系的复杂度。然而，在一些情况下，例如一些超快过程和涉及电子激发态的过程，玻恩-奥本海默近似不再适用。电子的动力学不再唯一决定于该时刻的原子核构型，而还与电子体系本身的演化历史、电子和原子核耦合相关。无论是从理论上还是实验上，对于电子动力学性质的精确描述和解释遇到了极大的挑战。

为了研究的方便，加上很多重要应用中电子动力学都在表面上进行，人们关注表面电子动力学。表面电子动力学是电子动力学在凝聚态表面体系的具体体现，是电子动力学的一个重要分支，主要研究分子和纳米体系与固体表面间的相互作用时的电子运动规律。它在各种实际应用如催化、生物传感器、纳米电子学以及太阳能电池等，发挥着重要的作用。然而，由于表面体系的复杂性，即使对于一些最简单的体系比如水分子和表面的作用，至今也没有基于量子力学描述的全面理解。近几年，大量的科研工作致力于研究分子水平上的界面微观结构，和其中电子间的相互作用，以及界面上的动力学行为，特别是界面处电子的超快、实时动力学。在表面科学领域，该方向上的研究蓬勃兴起、进展迅速。

本文主要从三个方面：能源转化中的电子动力学，利用表面电子动力学实现光学逻辑器件和表面电子动力学的超快测量出发，初步了解和认识表面上电子相互作用的动力学过程。

一、能源转化过程中的表面电子动力学

表面电子动力学有着丰富的研究内容和应用前景，一个重要的例子就是它在能源转化光电器件中的应用。下面，我们首先以染料敏化太阳能电池（dye-sensitized solar cell, DSSC）为例，介绍表面电子动力学的研究进展。

进入 21 世纪，随着不可再生资源的逐渐耗竭，人类对于规模化可扩展的新能源需求越来越迫切。传统的硅太阳能电池虽然拥有很高的能量转换率，但是成本太高，不适用于大规模生产。自瑞士科学家格兰泽尔（Grätzel）教授于 1991 年提出染料敏化太阳能电池的概念之后，它越来越受到人们的关注。染料敏化太阳能电池是一种廉价的薄膜太阳能电池，它是基于光敏电极（由吸收可见光的分子和透明但便宜的半导体，通常是 TiO_2 组成）和电解质，将光能转化为电能电化学装置。相对于传统高纯度、高成本的硅基太阳能电池，其制作材料价格低廉，制作工艺简单，并且柔韧性好，可被制成软片，

机械强度大,更有发展前景。这种装置的基本原理如图 1: 纳米晶体 TiO_2 多孔薄膜作电子传输介质和衬底, 将有机染料分子(敏化剂, 可吸收光, 类似于绿叶中的叶绿素)吸附在 TiO_2 上, 使其受光激发后产生电子和空穴, 光激发电子从染料分子的激发态注入到 TiO_2 的导带, 然后扩散到导电基底后流入外电路; 另一方面, 电解质作为空穴传输介质将空穴传输到对电极上, 形成回路。

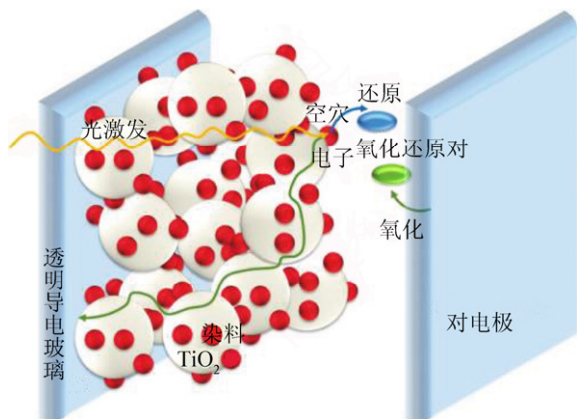


图 1 DSSC 的基本原理

在 DSSC 中, 光生电子和光生空穴的动力学过程如图 2 所示: 染料分子吸收光, 产生电子-空穴对, 电子从染料分子的基态跃迁到激发态上。由于分子激发态和 TiO_2 的导带间的强电耦合作用, 激发态上的部分电子注入到 TiO_2 的导带(过程 ①)。目前实验上观测到这个过程的时间尺度是从真空条件下最快的 3 飞秒(1 飞秒= 10^{-15} 秒)到器件中可能达到的 100 皮秒(1 皮秒= 10^{-12} 秒)。另外一部分电子则以热耗散的形式弛豫到分子基态上(过程 ②), 其时间尺

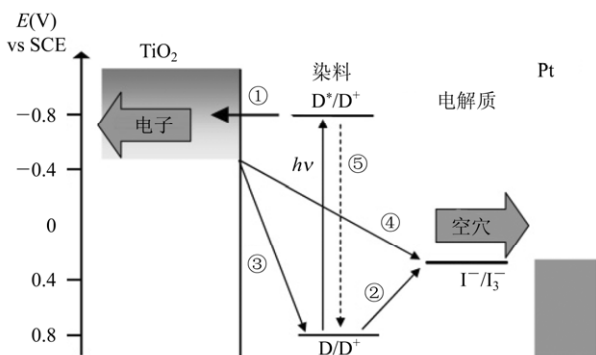


图 2 电子动力学过程

度为皮秒到纳秒(1 纳秒= 10^{-9} 秒)量级。注入到 TiO_2 导带上的电子, 一部分被传输到导电基底(时

间为微秒(1 微秒= 10^{-6} 秒)到毫秒(1 毫秒= 10^{-3} 秒)量级), 另一部分则同染料分子基态上的空穴(过程 ③, 微秒量级)或者电解质中的空穴发生复合(过程 ④, 毫秒量级), 造成能量损失。另一方面, 失去电子的染料分子被电解质溶液中的还原剂还原(纳秒量级), 电解质作为空穴传输介质将空穴传输到对电极上(过程 ⑤), 构成一个循环。在这个动力学过程中, 光激发产生的电子从染料分子激发态注入到 TiO_2 导带上, 然后再传输到导电基底上, 这两个过程对于光能转换为电能是有效的。若电子没有及时地注入到 TiO_2 上, 则这部分热电子很可能以热耗散形式或者与周围的空穴发生复合的方式而将所吸收的光能损失掉。同样, 若处在 TiO_2 导带上的电子没有及时传输出去, 也很有可能与染料分子基态的空穴或者电解质中的空穴发生复合而将吸收的光能损失掉。所以, 电子的注入和传输过程的快慢直接影响着光电能量转换效率(即太阳能电池输出的电能与所吸收的光能的比值), 而电子的热弛豫以及电子空穴的复合则阻碍转换效率的提高。为了减少复合, 必须保证光激发产生电子和空穴后, 电子和空穴能够迅速分离并且有效快速地注入和传输。图 3 描述了用量子力学计算得到的花青素/ TiO_2 界面处的超快电子空穴分离过程: 在 $t = 0$ 时, 光激发产生电子和空穴, 约 100 fs 后激发态的电子注入到 TiO_2 导带上, 同时空穴仍稳定的局域在染料分子中。这说明, 电子和空穴在发生复合前, 已经被有效的分离。

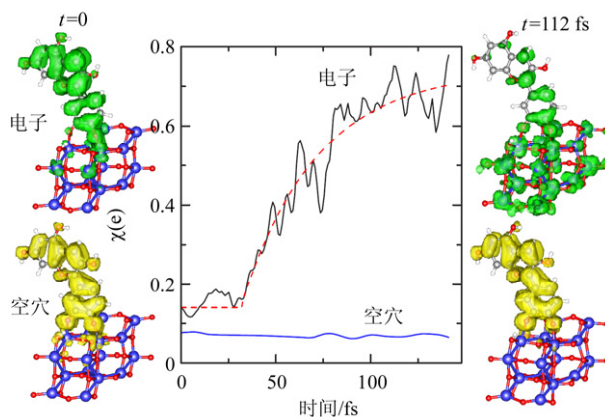


图 3 分子和 TiO_2 界面处的载流子动力学
虚线是按指数衰减动力学过程拟合的结果。左边和右边的图分别表示, 光激发($t = 0$)和电子空穴分离($t = 112$ fs)时的电荷密度分布图(等值面取为 $0.004e/\text{\AA}^3$)

近年来, 用量子点取代有机染料分子作为光敏化剂受到越来越多人的关注。量子点是由数十个原

子构成的准零维纳米材料，其内部电子在空间三个维度的运动都受到限制，使其光电特性介于具有连续特性的块体半导体材料和分立特性的分子之间，呈现量子行为，所以被称为量子点。传统的有机分子染料，长时间受光照射容易分解，用无机的量子点作为光敏化剂，光稳定性更好，并且大小不同的量子点吸收不同能量的光波，利用其尺寸效应可使得光吸收区域覆盖整个太阳光谱。量子点和半导体接触界面处的电子动力学更为丰富、有趣，甚至可以利用量子力学效应突破传统的能量转化效率极限。早在 1961 年，肖克利 (Shockley) 和奎塞尔 (Queisser) 考虑了细致平衡和单阈值吸收后，计算出太阳能的热力学转化效率最高为 31%，即著名的 Shockley-Queisser (SQ) 极限。造成 SQ 极限的一个主要原因是，吸收的光子能量超过带隙的部分通过电声子散射和发射声子的形式，最终以热的方式损失掉。提高 SQ 极限的一个方法就是利用热电子传输，即在电子热弛豫到导带底之前就将其传输出去。另外一个方法就是多激子的产生，即一个光子激发出多个电子-空穴对。由于被激发的电子和空穴之间存在着相互吸引的库仑作用，电子和空穴被束缚形成粒子对，所以电子-空穴对又被称为“激子”。

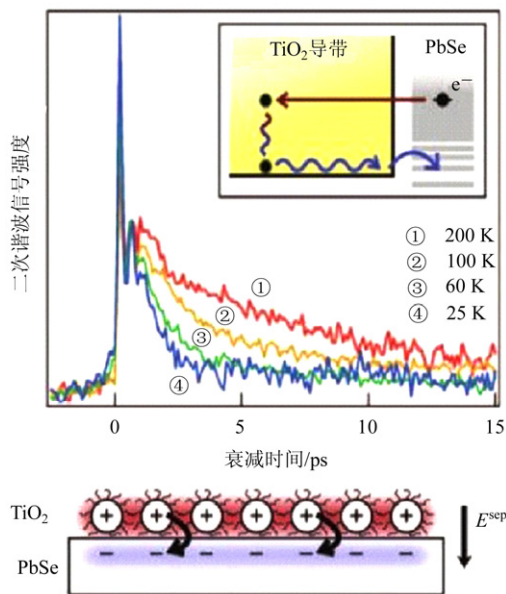


图 4 不同温度下泵浦诱导的二次谐波信号 (second harmonic generation, SHG) 增强随时间的衰变。图下部分所示为电子和空穴在 PbSe-TiO₂ 界面上的分离产生界面电场。这种界面电场激发二次谐波响应，SHG 信号强度可以反映电子的分离和注入过程。图中尖锐的信号峰对应于电子从 PbSe 到 TiO₂ 注入的过程；随后缓慢的衰减信号对应于热电子弛豫过程

2010 年威廉 (William) 等人将 PbSe 量子点胶体吸附在 TiO₂ 薄膜上，并对其表面进行化学钝化处理，减缓其热电子弛豫，并使界面电子注入加速。通过时间分辨的光二次谐波产生方法，在实验上首次观测到热电子传输。图 4 显示光激发 PbSe 量子点产生电子后，处于高激发态的电子被迅速地注入到 TiO₂ 薄膜上 (<50 fs)，证实确实发生了热电子传输。

同年，贾斯汀 (Justin) 等人采用 PbS 量子点吸附于 TiO₂ 单晶的光电化学体系，通过强电子耦合，在产生适当的 PbS 量子点和 TiO₂ 能级排列的情况下，加速电子从激发态到 TiO₂ 单晶导带上的注入，减少复合，从实验上证实了可以用单个光子产生多个激子并收集起来。图 5 显示当入射光子的能量 E_{hv} 超过 2.5 倍的量子点带隙 E_g 时有多个光电子 (100% ~ 200%) 被收集，证明有多激子产生。然而，到目前为止，采用量子点为敏化剂的敏化太阳能电池在转化效率和稳定性方面都不如传统的 DSSC。而理论上，量子点与 TiO₂ 表面的相互作用机制和细节 (如量子点的吸附构型，电子和空穴的分离、注入和传输过程等) 仍然不清楚。

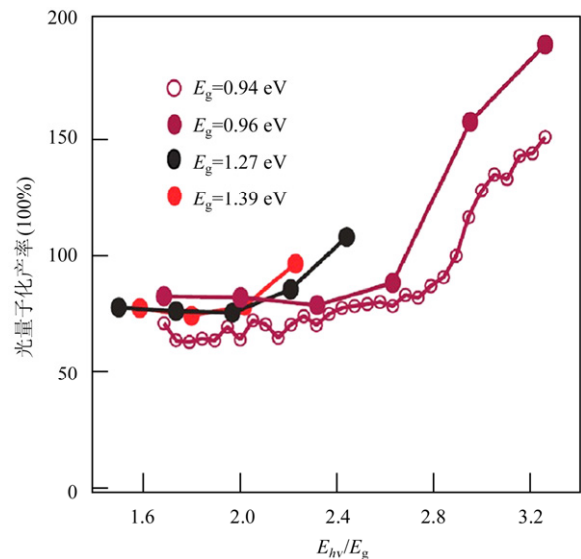


图 5 光量子化产率与入射光子能量的关系
横坐标表示入射光子的能量 E_{hv} 与量子点带隙 E_g 的比值，
纵坐标表示光量子产率，即吸收一个光子产生的激子数

二、表面电子动力学实现光学逻辑计算

除了在太阳能电池中的丰富应用，过去的十年中，金属纳米体系里电子运动和光子运动耦合形成的表面等离激元成为纳米研究的核心之一。表面等离激元，即在金属表面存在的自由振动的电子与光

子相互作用产生的沿着金属表面传播的电子疏密波，是一种能够自持的电子集体激发模式，而且这一集体激发是由于金属中价电子的长程库仑相互作用所引起的。其独特的特性使得其在电化学，单分子探测，生物治疗，表面催化，传感和新型光源等领域获得广泛的应用。

一个有趣的应用例子就是利用纳米尺度上等离子体激发实现光学逻辑计算。如今的电脑都是利用电子在晶体管上的流入和流出实现逻辑计算，然而，由于以半导体为基础的电子器件本身存在互联延迟和大量的热产生，导致计算效率有限。光子凭借更高的信息承载量以及低热负荷特征，可以取代电子应用于未来的逻辑计算，提高计算效率。然而，光衍射极限导致光逻辑元件尺寸无法达到电子元件那么小，限制了光子元件的发展。表面等离子体，能够突破衍射极限，并且具有很强的局域场增强特点，可以实现纳米尺度的光信息传输与处理，从而解决光子元件的尺寸问题。2011年，中科院物理所的徐红星等人利用一个有四个端点的银纳米线，将激光打在不同的输入端，激发等离子振荡，通过调节入射激光的强度、相位以及极化，产生不同的多波束等离子体干涉模式，实现了或门、非门以及或非门逻辑元件。图6所示的就是不同极化的入射光激发的等离子振荡荧光光谱成像，反映了在金属纳米线上传播

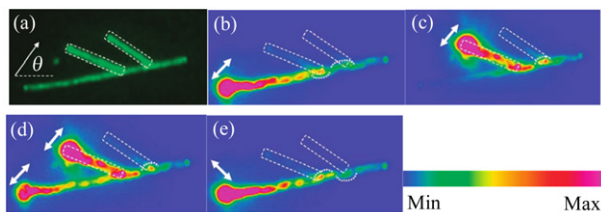


图6 等离子体振荡荧光光谱成像

(a) 是银纳米线（直径约为300纳米）的宽场荧光图像；(b)、(c) 显示纳米线不同输入端的光场输入导致的等离子体振荡模式；(d) 显示在两个输入端同时输入光信号时产生的等离子体振荡。(b)、(c) 展示不同极化方向（白色箭头所示，极化角 θ 分别为 40° 和 130° ）的光输入会导致不同的等离子体振荡分布。(b) ~ (d) 即展示了类似于“或”门的逻辑操作

的等离子体的近场电磁场分布。图6(a)所示是用宽场照射的纳米线荧光光谱成像，白色虚线显示纳米线的各枝端。图6(b) ~ (e) 中，白色箭头表示入射光场的极化方向。分别在纳米线的不同枝端输入端加上光场，并且调节光场的极化方向，通过等离子体振荡，可以在金属纳米线的末端得到不同的等

离子体干涉模式，实现或门、非门以及或非门逻辑计算。比如图6(b) ~ (d) 展示：如果把四端纳米线器件的左边两端当作两个输入端，光在一端照射即在该输入端产生等离子体振荡，对应于数值1（而没有照射的一端，亦没有等离子信号，即为0值）；若把最右枝端交接处当作输出端，有传输到此的等离子体振荡即对应于输出信号为1，那么无论哪个输入端有光照射，即输入1（图6(b) (c)），或者两端均输入1（图6(d)），在最右端均观察到等离子信号输出，对应于输出为1。这就构成了一个“或”逻辑门操作。改变光极化，等离子体振荡呈现不同的传输模式，特别是在右端交接处（图6(e)），可能对应于别的逻辑门操作。

三、表面电子动力学的超快测量

由于在纳米尺度，表面上的分子特别是电子的动力学过程极快（飞秒到纳秒量级），所以迫切需要开发新的方法来精确地探测纳米结构的瞬态电子或空穴等载流子动力学。2010年，日本的康彦（Yasuhiko）等人利用脉冲激光扫描隧道显微镜，基于脉冲选择技术，使用一种新的时间延迟调制方法，实现了对实空间中的超快载流子动力学过程的

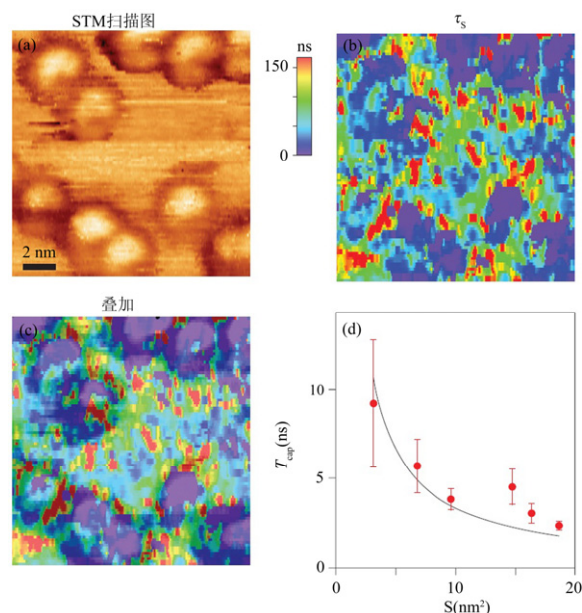


图7 Co/GaAs 界面处的空穴捕获实空间成像

(a) Co 纳米颗粒在 GaAs(110) 面上的 STM 扫描图。(b) Co/GaAs(110) 体系的时间分辨二维实空间成像。其中不同深浅颜色对应不同的空穴传输速率。不同部位空穴传输速率不同。(c) (a) 图和 (b) 图的叠加。可以看出，在 Co 纳米颗粒周围空穴传输得很快。(d) 空穴捕获速率与半导体颗粒尺寸的关系。横坐标是 Co 纳米颗粒横截面积，纵坐标是空穴捕获时间

实验测量。他们将两个同步激光器发出的光脉冲，利用脉冲选择器和同轴对齐，产生时间延迟为 t_d 的对脉冲序列。由于延迟时间 t_d 的大小将直接影响样品激发态的衰减寿命以及隧穿电流，通过调节 t_d ，测量表面上每一个位置的隧穿电流衰减时间特征，就可以实现对超快载流子动力学过程的实空间成像。他们用这种新的方法，成功实现对 Co/GaAs (110) 界面处空穴捕获速率的实空间成像 (图 7)，并分析了纳米颗粒尺寸对于空穴捕获速率的影响。

四、结束语

表面电子动力学过程丰富、有趣，在许多现代技术应用中起着关键作用。了解微观尺度的表面电子动力学，对于新技术的开发和新材料的研究有着

举足轻重的影响。然而，表面上电子的动力学过程具有超小的空间尺度和超快的时间尺度等特点，激发态上的电子动力学又常常取决于电子运动和离子运动的耦合，玻恩-奥本海默近似不再适用，这些都导致描述和观测电子动力学性质非常困难，理论和实验都需要进一步的发展。目前，虽然对表面上电子相互作用及其动力学过程有了一些初步的了解和应用，但是仍然有诸多问题悬而未决。我们期望进一步的工作能够帮助我们更加深入地理解纳米尺度上的表面电子动力学，从而更好地应用于实际生活中。

(中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室 100190)

科苑快讯

新生恒星的紫外辐射

有时，太阳会妨碍我们了解其他恒星的诞生过程，特别是天文学家想要观测银河系的恒星形成区域，这里放射出名为赖曼 α 的紫外辐射，因为他们认为这是恒星托儿所必备的关键条件。赖曼 α 由氢原子发出，波长为 121.6 纳米，但是太阳光照射着从上部涌入太阳系的气体，使观测效果非常模糊。幸运的是，美国宇航局于 1977 年发射了一对旅行者号探测器 (图中标示了其路线)，现在它们已双双离开太阳的势力范围：旅行者 1 号在 11 月中旬距太阳已是日地距离的 118.9 倍，

旅行者 2 号则为 96.9 倍，这是冥王星到太阳距离的 2 倍多。

天文学家在《科学》杂志上发表了文章，报道了旅行者号探测器侦测到银河系内部恒星形成区域的赖曼 α 辐射。因为已知附近恒星托儿所的特征，这些数据将有助于天文学家了解恒星正在形成的遥远星系的情况。因为不断膨胀的宇宙红移使辐射波长更长，以致太阳光不再影响观测，所以赖曼 α 辐射更易被探测。

(高凌云编译自 2011 年 12 月 1 日 www.science-mag.org)

