

从文献中查得金、银、铜等金属的复介电常数，分析三种金属的纳米粒子的等离激元共振波长，并比较其等离激元共振区域的大小。

(1) 以下是从 Optical properties of metallic films for vertical cavity optoelectronic devices @page: 005 中查到的。

- 金、银、铜的复介电常数色散曲线，及相应的等离激元共振能量和波长

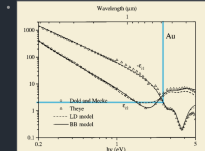


Fig. 2. Real and imaginary parts of the optical dielectric function of Au: solid curves, values that we calculated using the BB model; dashed curves, the LD model. Also shown are selected experimental data points from Dold and Mecke¹⁶ and Thiery¹⁰

- 金: $\hbar\omega_p = 9.03 \text{ eV}$, $\lambda_p = 137.3 \text{ nm}$
银: $\hbar\omega_{1SP} = \frac{9.03}{\sqrt{3}} = 5.21 \text{ eV}$, $\lambda_{1SP} = 237.97 \text{ nm}$

- 从数据图中， $\lambda_{1SP} = 490 \text{ nm}$ ，可能是 $\times n$ 后所得

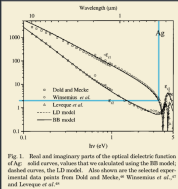


Fig. 3. Real and imaginary parts of the optical dielectric function of Ag: solid curves, values that we calculated using the BB model; dashed curves, the LD model. Also shown are the selected experimental data points from Dold and Mecke¹⁶ Wisnietzki et al.¹⁷ and Leveque et al.¹⁸

- 银: $\hbar\omega_p = 9.01 \text{ eV}$, $\lambda_p = 137.6 \text{ nm}$
银: $\hbar\omega_{1SP} = \frac{9.01}{\sqrt{3}} = 5.20 \text{ eV}$, $\lambda_{1SP} = 238.40 \text{ nm}$

- 从数据图中， $\lambda_{1SP} = 360 \text{ nm}$ ，可能是 $\times n$ 后所得

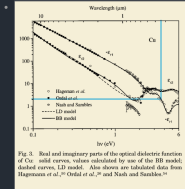


Fig. 3. Real and imaginary parts of the optical dielectric function of Cu: solid curves, values calculated by use of the BB model; dashed curves, LD model. Also shown are tabulated data from Hagmann et al.¹⁹ Goral et al.²⁰ and Nash and Samaluk²¹

- 铜: $\hbar\omega_p = 10.83 \text{ eV}$, $\lambda_p = 114.5 \text{ nm}$
铜: $\hbar\omega_{1SP} = \frac{10.83}{\sqrt{3}} = 6.25 \text{ eV}$, $\lambda_{1SP} = 198.37 \text{ nm}$

- 从数据图中， $\lambda_{1SP} = 330 \text{ nm}$ ，可能是 $\times n$ 后所得

(2) 根据下图，在银纳米表面等离激元(LSPR)共振波长处，Lorentz形式的无量纲散射截面达到极大0，且反比于入射光波矢 q^3 ，即 $\propto \lambda_{1SP}^3$

$$Q_{sca}^{Dip-Mie} \approx \frac{8}{3} \left(\omega^2 - \omega_{SP}^2 \right)^2 + 4/9 q^6 \omega_{SP}^4 q^4$$

- 因此，对于 $Q_{sca}^{Dip-Mie}$ 的大小，金>银>铜
- 所以，对于等离激元共振区域场的大小，金>银>铜
- 也可用 $E_{local} = \frac{3\epsilon_0}{\epsilon+2\epsilon_0} E_0$ 来判断，通过比较共振时的 ϵ 差更大

以下公式
$$\left\{ \begin{aligned} \sigma_{abs} &= \frac{4\pi\omega^2\epsilon_0^2}{3} \left| \text{Im} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{\epsilon - \epsilon_\infty + i\gamma} \right) \right| = \frac{2\pi}{3} \frac{\epsilon_0^2}{\omega} \left| \text{Im} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{\epsilon - \epsilon_\infty + i\gamma} \right) \right| \\ \sigma_{sca} &= \frac{12\pi\omega^2\epsilon_0^2}{3} \left| \frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{\epsilon - \epsilon_\infty + i\gamma} \right|^2 = \frac{8\pi^2}{3} \frac{\epsilon_0^2}{\omega^2} \left| \frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{\epsilon - \epsilon_\infty + i\gamma} \right|^2 \end{aligned} \right.$$
 给出了金属纳米粒子的光吸收截面和光散射截面

(3) 试根据公式说明金属纳米粒子发生表面等离激元共振的条件。

- 由上面两式可见，当 $\epsilon = -2\epsilon_0$ 时，或在空气中，当 $\text{Re}(\epsilon) = -2$ 时，消光截面 σ_{ext} 取得极值。
- 此时入射光激发金属结构的表面等离激元，与金属结构产生共振，此时的入射光频率即为金属结构的等离激元共振频率。

(4) 并分析随着纳米粒子尺寸的增加，在表面等离激元共振时散射截面与吸收截面相对贡献是如何演变的？

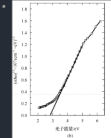
- 由于吸收截面正比于粒子体积 R^3 ，而散射截面正比于 R^6
- 因此对于小尺寸的金属纳米粒子，消光主要取决于吸收。随着粒子的增大，散射贡献增加，并逐渐成为消光成分。

试比较大块半导体晶体与半导体的纳米颗粒的光吸收系数—吸收波长 $\alpha - \lambda$ 依赖关系，说明如何通过光吸收获得光学带隙。

(1) 光吸收系数—吸收波长 $\alpha - \lambda$ 依赖关系

- 大块半导体晶体
 - 对于直接跃迁， $\alpha_s(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ ，其中 $\omega = \frac{2\pi\nu}{\lambda}$
 - 对于间接跃迁， $\alpha_i(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g \mp \hbar\Gamma)^2$ ，其中 $\omega = \frac{2\pi\nu}{\lambda}$
- 半导体纳米颗粒
 - 对于直接跃迁， $\alpha_d(\hbar\omega) = (B/\hbar\nu)(\hbar\nu - E_g)^n$ ，其中 $n = \frac{1}{2}$
 - 对于间接跃迁， $\alpha_i(\hbar\omega) = (B/\hbar\nu)(\hbar\nu - E_g \mp \hbar\Gamma)^n$ ，其中 $n = \frac{1}{2}$

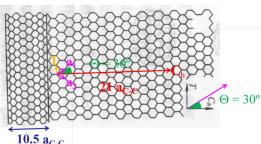
(2) 通过光吸收获得光学带隙的方法



- 以图示为例，将 $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2}$ 随 $\hbar\omega$ 的线性变化部分，外推到 $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2} = 0$ ，截距即光学带隙 E_g

如图为扶手椅型((n,n)型)SWNT的石墨薄片映射示意图。

扶手椅型 armchair



已知石墨场中单位矢量的长度 $a = 0.246 \text{ nm}$

(1) 试根据图确定n的具体数值。

- 从图中左侧的管壁侧面可知，碳纳米管的周长即螺旋向量 C_h 的大小
 - $|C_h| = (1 + 1 + 2 + 1 + 2 + 1 + 2 + \frac{1}{2}) \times 2 \cdot a_{C-C} = 21 \cdot a_{C-C} = \frac{21}{\sqrt{3}} \cdot a = 7\sqrt{3} \cdot 0.246 = 2.983 \text{ nm}$
 - 那么 $n = \frac{|C_h|}{\sqrt{3}a} = \frac{7\sqrt{3}a}{\sqrt{3}a} = 7$

(2) 给出该SWNT的直径。

- $d = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{2.983}{\pi} = 0.95 \text{ nm}$

(3) 并说明这种SWNT为金属性还是半导体性？

- 所有扶手椅型(n,n)SWNT都具有金属性
- 该扶手椅型(n,n)SWNT也不例外

高勒烯笼状结构的表面，包含五边形和六边形两种正多边形，试计算 C_{50} 表面的棱(C-C双键)数，以及多边形的个数

根据欧拉定理，封闭多面体中的面数 F 、顶点数 V 、棱数 E ，必须满足： $F + V = E + 2$

(1) 对于封闭的二十面体 C_{60} ，其面数 F 、顶点数 V 、棱数 E 满足： $32 + 60 = 90 + 2$

- 其32个面中，有20个是正六边形，剩下12个是正五边形

(2) 对于封闭的二十面体 C_{70} ，其顶点数 $V = 70$ ，已知

- 还已知的是，它与 C_{60} 一样
 - 每个点均同时连接到3条棱、3个点、3个面
 - 每个面也只成同时连接到5条棱、5个面、5个点，或同时连接到6条棱、6个面、6个点
 - 每条棱均同时连接到2个点、4条棱、2个面

那么有以下几种方式计算其面数 F 、棱数 E

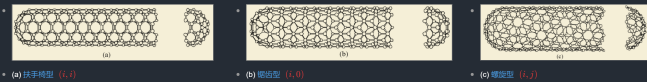
- 棱数 E ：每条棱被点共用2次=顶点数 $V = 70$ ：每个点被棱共用3次
 - 得到棱数 $E = 105$
 - 因此根据欧拉公式： $F + 70 = 105 + 2$ ，得到面数 $F = 37$
- 又正五边形数：每个面被点共用5次+正六边形数：每个面被点共用6次=顶点数 $V = 70$ ：每个面被点共用3次
 - 且正五边形数+正六边形数=面数 $F = 37$
 - 联立两式，得到正五边形数=12，正六边形数=25
 - 符合无孔且不包含负曲率的封闭的二十面体 C_{70} ，只含有12个正五边形(否则将引入负曲率)的拓扑学原理

单壁碳纳米管的结构可用结构指数 (n,m) 给出

(1) 试简述该指数的含义

- 该指数为石墨薄片晶点阵到圆柱形单壁碳纳米管SWNT点阵的映射参数
 - 即用石墨层中的平面格点对应的晶格向量 $C = n_1 \cdot a_1 + n_2 \cdot a_2$ ，构造的单壁碳纳米管的螺旋向量 $C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2$ ，以代表一个各参数均确定的SWNT

(2) 如图所示的三种SWNT，假定 $n = l$ (整数)，请给出对应的 m 的值。



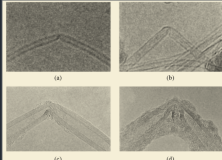
(a) 扶手椅型 (l,l)

(b) 锯齿型 (l,0)

(c) 螺旋型 (l,j)

试述SWNT是如何通过五元环/七元环对的引入，形成下述结构的

(1) TEM照片，显示了SWNT中的三角形结构



- 在超弹性形变后，碳纳米管通过Stone-Wales形变来改变形状以消除应力。计算表明，SWNT在一定的临界张力下，应变能超过阈值使完整六元晶格不能再能够保持，因此通过形变转变到低能量态。这种形变通过一个C-C键绕其中心旋转90°而达到，导致在六边形网络中出现一对拓扑缺陷，每个拓扑缺陷由相连的一个五边形和一个七边形组成，成为一个5-7缺陷。这种形变称为Stone-Wales形变。两个5-7缺陷最初是结合在一起的(5-7-5-7成对缺陷)，在应力场作用下，通过一系列的Stone-Wales形变使两对五边形/七边形缺陷分离，使位错得以移动(发生滑移)，释放应力，如下图所示。Stone-Wales形变是碳纳米管可发生较大塑性形变的原因。它使碳纳米管不仅具有极高的强度，而且具有特别好的柔韧性 @page: 294

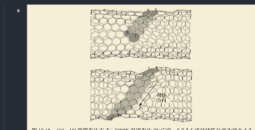


图 10.18 (10, 10) 碳管发生 $T = 3000 \text{ K}$ 温度发生 SW 转变，5/5-5 成对缺陷分离为两个 5-7 缺陷并经过一系列 Stone-Wales 形变相互分离，缺陷的分离为 5-7 缺陷的成对缺陷

- 简言之，通过六边形变形及两个六边形形成一对五边形/七边形来释放应力，弯折部位直径也发生连续的改变

(2) 显示了由(12,0)和(11,0)型SWNT连接形成竹节状纳米碳管。

- 七元环/五元环对的引入，在不产生旋转位错的情况下，可改变SWNT的连接、键连角，而形成特殊结构
- 如出现了相邻的一个五元环和一个七元环，就构成了这样一个竹节状纳米碳管

目录

纳米材料与技术 第四版

纳米材料与技术 - 韩民 - 作业 4 | 纳米材料与技术 - 韩民