

电场对球状纳米系统高能级分裂和谱线的影响^①

张 浩 波

重庆广播电视大学 理工学院, 重庆 400052

摘要: 探讨了电场作用下球状纳米系统电子的能级分裂规律和谱线分布, 以 CdS/HgS/CdS 球状纳米系统为例, 讨论了电场对高能级分裂和谱线的影响. 结果表明: ① 电场作用下球状纳米系统发生的斯塔克效应, 能级按 $1, 3, \dots, 2n-1$ 进行分裂, 与氢原子情况相同. 但各能级会发生能级位移; ② 电场引起的电子能级移动量与电场 E 的平方成正比; 它随线度的变化情况与能级有关, 有的能级的能级位移量随线度增大而减小, 而有的则相反; ③ 电场不仅使纳米系统的谱线条数增多, 而且谱线频率发生改变, 频率变化量随样品线度增大而减小, 但减小程度与能级有关.

关键词: 电场; CdS/HgS/CdS 球状纳米系统; 斯塔克线度效应; 谱线频率

中图分类号: O413.3

文献标识码: A

目前, 已有不少文献对球状纳米系统进行了研究. 文献[1]采用变分法研究了 $\text{CaAs-Ca}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 球状量子点的杂质能谱; 文献[2,3]先后制备了 CdS/HgS/CdS 封闭型和 HgS/CdS/HgS 开放型球状多层纳米系统, 研究了电子能谱随几何尺寸的关系; 作者在文献[4]中研究了多层柱状纳米系统电子能量和寿命. 这些研究未考虑层间作用和电子的概率分布; 文献[5,6]考虑了层间作用, 对无外场作用下 HgS/CdS/HgS 球状纳米系统电子能谱和概率分布进行研究; 文献[7,8]表明: 在电场作用下, 量子点和量子线也有斯塔克效应而且斯塔克能级移动量与外场和样品尺寸有关, 但未作理论研究; 2006 年文献[9]研究了 HgS/CdS/HgS 球状纳米系统低能级斯塔克效应, 但对高能级情况未研究, 更未研究谱线频率. 本文将在文献[9]的基础上, 探讨电场对球状纳米系统高能级分裂规律和谱线频率的影响.

1 球状纳米系统电子的能量和波函数

研究的三层球状纳米系统是由半径为 R_1 的内层和厚度 $L = R_2 - R_1$ 很小的中间层以及半径大于 R_2 的外层组成. 介质的介电常数分别为 $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, 具体模型见文献[9]. 设均匀外电场 E 作用于纳米系统, 方向沿 z 轴, 选取球心为坐标原点, 利用分离变量法求得电子的静电势 $V(r)$ 与电子电荷 q 的关系为

$$V(r, \theta, \varphi) \approx qE(Br + \frac{C}{r^2})\cos\theta \quad (1)$$

$$B = \frac{C}{R_1^3} \frac{\epsilon_3 + 2\epsilon_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1}, C = \frac{3\epsilon_1(\epsilon_2 - \epsilon_1)R_1^3 R_2^3}{[(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)(\epsilon_3 + 2\epsilon_2)R_2^2 + 2(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_2 - \epsilon_3)R_1^2]}$$

设电子有效质量为 μ , 将 $V(r)$ 作微扰, 用微扰法求得无电场时电子的能量本征值和波函数为

$$E_{n,l}^{(0)} \approx \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu L^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu R_0^2} \hbar^2 \quad (2)$$

$$\psi_{n,l,m}^{(0)} \approx \varphi_n^{(0)}(r) y_{l,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{1}{r} \sin \frac{n\pi(r-R_1)}{L} y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3)$$

式中的 $n = 1, 2, \dots; l = 0, 1, 2, \dots, (n-1); m = 0, \pm 1, \dots, \pm l, R_0$ 是有效回转半径, 由理论力学知

① 收稿日期: 2007-09-04

作者简介: 张浩波(1965-), 男, 四川南部人, 副教授, 主要从事电场与粒子作用的研究.

识求得

$$R_0^2 = \frac{(\rho_1 - \rho_2)R_1^5 + (\rho_2 - \rho_1)R_2^5}{(\rho_1 - \rho_2)R_1^3 + (\rho_2 - \rho_1)R_2^3} \quad (4)$$

考虑电场作用后, 利用微扰法, 很易求得能量一级修正为 0, 二级能量修正为

$$\Delta E_{n,l}^{(2)} = |V_{l,l-1}|^2 \sum_{n \neq n'} \frac{|V_{n,n'}|^2}{E_{n,l}^{(0)} - E_{n',l-1}^{(0)}} + |V_{l,l+1}|^2 \sum_{n \neq n'} \frac{|V_{n,n'}|^2}{E_{n,l}^{(0)} - E_{n',l+1}^{(0)}} \quad (5)$$

其中的矩阵元为^[8]

$$V_{n,n'} = \frac{qEL}{\pi^2} \frac{8m'}{(n^2 - n'^2)} \left[-B + C \frac{R_1^3 + R_2^3}{R_1^3 R_2^3} \right] \equiv V(R_1, R_2) \frac{m'}{(n^2 - n'^2)} qL \quad (6)$$

$$V(R_1, R_2) = \frac{8}{\pi^2} \left(-B + C \frac{R_1^3 + R_2^3}{R_1^3 R_2^3} \right) \quad (7)$$

$$V_{l,l+1} = -i \left[\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)} \right]^{1/2} \quad V_{l,l-1} = i \left[\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)} \right]^{1/2}$$

这里 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. 将(6)、(7)式代入(5)式, 得到

$$\Delta E_{n,l}^{(2)} = \frac{q^2 E^2 L^2}{48n^2 E_{n,0}^{(0)}} |V(R_1, R_2)|^2 (f_{n,l} + g_{n,l}) \quad (8)$$

$$f_{n,l} = \left(1 - \frac{15}{\pi^2 n^2} \right) (|V_{l,l-1}|^2 - |V_{l,l+1}|^2)$$

$$g_{n,l} = \left(\frac{1}{5} + \frac{1}{2\pi^2 n^2} - \frac{2l}{\pi^4 n^4} \right) \left(\frac{L}{R_0} \right)^2 \times [(l+1)|V_{l,l+1}|^2 - l|V_{l,l-1}|^2]$$

2 球状纳米系统在电场作用下的高能级分裂规律

文献[10]求得氢原子斯塔克效应低能级是由 1 条分裂为 3 条. 文献[9]根据简并微扰理论采用矩阵方法, 求得氢原子一级斯塔克效应的能级是按 1, 3, \dots , $2n-1$ 进行分裂. 下面证明: 球状纳米系统电场作用下的斯塔克效应与氢原子有相同的能级分裂规律.

三层球状纳米系统未受微扰体系哈密顿的解由(2)、(3)式表示, 零级近似下能级简并. 按照简并微扰论, 能量的一级修正由久期方程决定.

$$\det \| H'_{ii} - E'_1 \delta_{ii} \| = 0 \quad (9)$$

$$\text{其中: } H'_{ii} = \int \varphi_i^* \hat{H}' \varphi_i d\tau, \quad \delta_{ii} = \begin{cases} 1, & l = i \\ 0, & l \neq i \end{cases}$$

由此看出: 能量的一级修正 $E^{(1)}$ 的计算问题归为计算 n^2 个矩阵元 H'_{ii} .

由球谐函数的正交归一化性, 只有满足 $l = l' \pm 1, m = m'$ 时, H'_{ii} 才不为零, 并且

$$H'_{l(l+1)} = \int \psi_{n(l+1)m}^* qE \left(Br + \frac{C}{r^2} \right) \cos\theta \psi_{nlm} d\tau = H'_{(l+1)l} \quad (10)$$

又 $m = \pm m'$ 时, 相同 nl 的 ψ_{nlm} 与 $(-1)^m \psi_{nl,-m}$ 共轭, 由此可知与 $\pm m'$ 对应的矩阵元为

$$H'_{l(l+1),m} = \int \psi_{n(l+1),-m}^* qE \left(Br + \frac{C}{r^2} \right) \cos\theta \psi_{nl(l+1),-m} d\tau = H'_{(l+1)l,-m} \quad (11)$$

根据(10)、(11)可求出各能级对应的矩阵元. 很易求得基态能量的一级修正为 0.

1) 第一激发态($n=2$)时, 未受微扰的状态是 4 度简并的, 对应的简并波函数为

$$\varphi_1 = R_{20} Y_{00}, \quad \varphi_2 = R_{21} Y_{10}, \quad \varphi_3 = R_{21} Y_{11}, \quad \varphi_4 = R_{21} Y_{1,-1}$$

将式各函数分别代入式(10)、(11)得 $H'_{12} = H'_{21} = \int \varphi_1^* \hat{H}' \varphi_2 d\tau = -\frac{3}{16} BqEa_0$, 其余矩阵元为零. 久期方程为

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & H'_{12} & 0 & 0 \\ H'_{12} & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_2 & 0 \\ 0 & A_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$

有不为零的解,而且是重根,即是简并的. A_n 有 2 个不为零解的非重实根,所以 n^2 度简并的能级将与 A_1 对称地分裂为 $N = 2n - 1$ 个能级.

由上可知:三层球状纳米系统一级斯塔克效应能级分裂规律为: $n = 1$ 能级不分裂, $n = 2$ 能级分裂为 3 个, n 能级分裂为 $2n - 1$ 个,即能级按 1, 3, 5, 7, 9, 11, \dots , $2n - 1$ 进行分裂,与氢原子和类氢离子能级分裂规律相同.

3 电场对球状纳米系统高能级分裂规律的影响

首先,由(5)式看出:能级位移 $\Delta E_{n,l}^{(0)}$ 与电场 E 的平方成正比. 还看出: $R_1 \rightarrow \infty, R_2 \rightarrow \infty$ 时,不论外场取什么值都无量子跃迁. 可见,球状纳米系统发生斯塔克效应的条件是线度有限.

现以 CdS/HgS/CdS 球状纳米系统为例,讨论电场对斯塔克线度效应的影响. 文献[9]给出 $a_{CdS} = 0.5818$ nm, $a_{HgS} = 0.5851$ nm, $\epsilon_{CdS} = 9.1, \epsilon_{HgS} = 18.2, \mu_{CdS} = 0.2 m_0, \mu_{HgS} = 0.036 m_0$. 给定外电场 $E = 2 \times 10^4$ V/cm, 取 R_1, R_2 以不同的值和不同量子数 n_1, n_2 . 代入(1)式得到 B 和 C, 再代入(4)得到相应的 R_0 . 将所求的 B 和 C 等值代入(7)式求出 $V_{l, l \pm 1}$, 再将所求出的各值代入(1)、(8)式, 得到电场作用下系统电子的能级位移量 $\Delta E^{(2)}$, 其中的参量值见表 1, 而能级和能级位移量的计算数据见附表 1. 低能级的分裂情况见图 1, 而高能级的分裂情况见图 2, 图中的谱线从左至右的编号为 1, 2, \dots , 33, 比较图 1 和图 2 可以看出: ①高能级的能级分裂与低能级情况不同. ②未加电场时, 由 $n=1$ 到 $n=3$, 只有 6 个能级; 加电场后, 能级发生分裂, 有 10 个能级; ③不加电场时, 谱线有 12 条, 加电场后, 谱线变成 33 条.

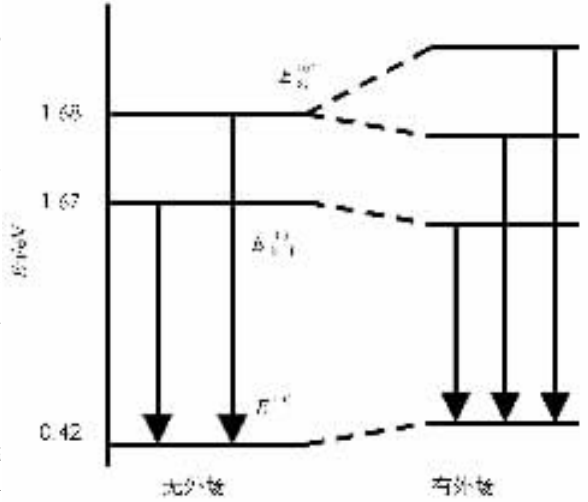


图 1 纳米系统低能级的能级分裂图

表 1 各参量计算值

R_1/nm	R_2/nm	R_0/nm	$c/\times 10^2 \text{nm}^2$	B	$V(R_1, R_2)$	$f_{1,0}$	$g_{1,0}$	$f_{2,0}$	$g_{2,0}$	$f_{3,0}$	$g_{3,0}/\times 10^{-3}$
15	20	22.971	5.286	0.783	-0.448	0.166 7	0.000 6	-0.208 3	0.002 4	-0.277 0	3.247 5
20	25	29.344	12.684	0.791	-0.441	0.166 7	0.000 4	-0.208 3	0.001 6	-0.277 0	1.990 1
25	30	35.745	24.877	0.796	-0.436	0.166 7	0.000 3	-0.208 3	0.001 2	-0.277 0	1.341 1
30	35	42.163	43.222	0.800	-0.432	0.166 7	0.000 2	-0.208 3	0.000 8	-0.277 0	0.963 9
35	40	48.591	68.930	0.804	-0.428	0.166 7	0.000 7	-0.208 3	0.000 3	-0.277 0	0.725 8

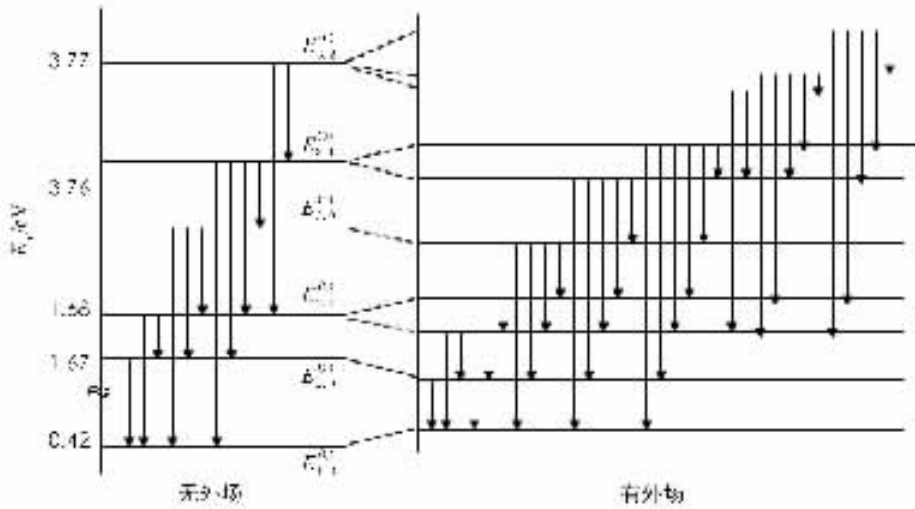


图 2 纳米系统的高能级分裂图

加电场后, 球状纳米系统不仅谱线条数增加, 而且电场作用会引起各能级发生位移, 能级位移量 $\Delta E^{(2)}$ 与能级位置和样品线度有关. (8)式的计算表明: 与不加外场的电子能级相比, 加外电场后, 有的能级的位移量随样品线度增大和能级的升高而减小, 而有的则相反(图 3). 为了比较, 表 2 列出了量子点 CdS 的能级位移量随粒子线度变化的实验值, 比较表 2 与图 3 看出, 本文计算的 CdS/HgS/CdS 球状纳米系统斯塔克能级移动随粒径 R_1 的变化与 CdS 量子点有相似的变化趋势且数量级相近, 另外, 实验[7]测出在电场 $E = 1.25 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 作用下, 对 $R_1 = 15 \text{ nm}$, $R_2 = 20 \text{ nm}$ 的 CdS/HgS/CdS 球状纳米系统的谱线频移 $\Delta\nu = 6 \times 10^9 \text{ Hz}$, 由此得知 $\Delta E \approx 2.48 \times 10^{-5} \text{ eV}$, 而本文计算值为 $\Delta E \approx 1.66 \times 10^{-5} \text{ eV}$, 说明本文理论计算与实验接近. 在电场 $E = 1.25 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 情况下, 几个能级的能级移动量随线度的变化见图 3.

表 2 在 $E = 1.25 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 情况下能级移动随粒径的变化

R/nm	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
$\Delta E/\text{MeV}$	-2.00×10^{-4}	-3.04×10^{-3}	-1.44×10^{-2}	-4.15×10^{-2}	-9.22×10^{-2}

由图 3 看出: 在电场 $E = 1.25 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 的情况下, 有的能级移动量随线度 R 的增大缓慢的减小, $R \rightarrow \infty$ 时几乎为常数; 而有的能级随线度 R 的增大而迅速增大.

4 电场对 CdS/HgS/CdS 球状纳米系统谱线频率的影响

在光波作用下, 系统中的电子将发生由 $|i\rangle$ 态 $\rightarrow |f\rangle$ 态的跃迁. 利用(2)、(5)式, 可得到^[8]:

1) 无电场时, 对同一主量子数 n (即 $n_f = n_i = n$) 的 l , 所有等间距吸收线的频率均为 $\omega_l = \hbar l / \mu R_0^2$; 加上电场后, 发生能级位移, 进而引起吸收或辐射线频率的变化. 对给定 n 和 l 为, 其值为

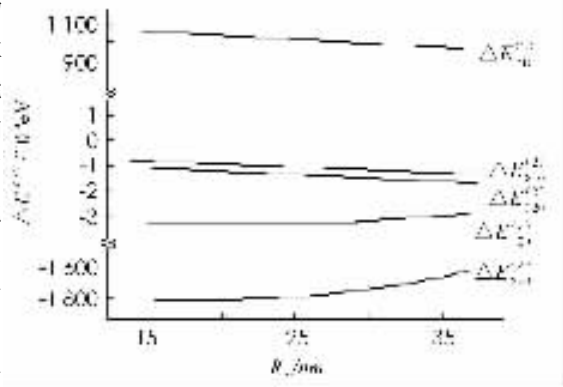
$$\Delta\omega = \frac{1}{\hbar} \left\{ \frac{\hbar^2}{\mu R_0^2} + \Delta E_{n, l+1}^{(2)} + \Delta E_{n, l-1}^{(2)} \right\} \quad (24)$$

2) 若 $R_1, R_2 \rightarrow \infty$ 时, $n_f = n_i$ 态间没有跃迁, 即量子跃迁存在的条件是样品尺寸要有限.

由能级计算公式和(24)式得到未加外电场(图中虚线)和加电场(实线)时谱线频率随线度的变化如图 4 所示, 图中 1、2、3 分别表示谱线 1、2、3. 由图 4 看出: ①未加电场时, 谱线的频率随样品线度的增大和能级的升高而减小; 加电场后, 谱线频率也随样品线度的增大和能级的升高而减小, 但有的比未加电场时的频率要大, 而有的则相反; ②加电场引起各谱线频率的变化量均随样品线度的增大而减小; ③纳米系统低能级分裂的能级只有 3 条, 谱线频率范围在 $7.2 \times 10^6 \sim -2.8 \times 10^8 \text{ Hz}$ 之间; 而高能级分裂能级的条数增加到 10 条, 谱线的频率范围在 $5.5 \times 10^5 \sim -3.0 \times 10^8 \text{ Hz}$ 之间.

5 结 论

- 1) 三层球状纳米系统一级斯塔克效应能级分裂规律为: $n = 1$ 能级不分裂, $n = 2$ 能级分裂为 3 个, \dots , n 能级分裂为 $2n - 1$ 个, 即能级按 1, 3, 5, 7, 9, 11, \dots , $2n - 1$ 进行分裂, 与氢原子能级分裂规律相同;
- 2) 电场作用下多层球状纳米系统也会发生斯塔克效应, 但能级移动量与电场大小、系统线度、样品材料等有关. 给定样品时, 能级移动量与电场平方成正比;



$E = 1.25 \times 10^4 \text{ V/cm}$

图 3 能级移动量随线度的变化

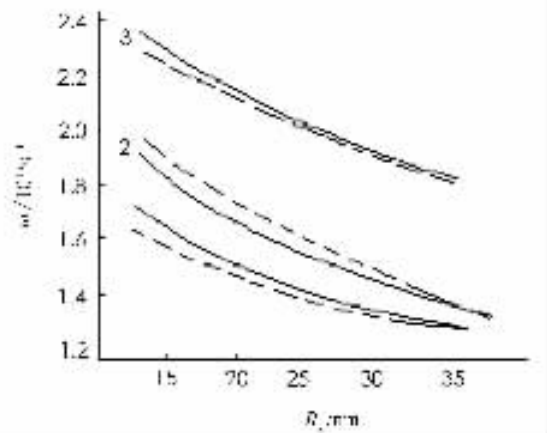


图 4 谱线频率随线度的变化

3) 电场引起的 CdS/HgS/CdS 球状纳米系统能级移动量有的随线度增大而减小, 而有的则相反. 当线度 $\rightarrow \infty$ 时, 斯塔克位移现象消失;

4) 电场不仅使纳米系统的谱线条数增多, 由原来的 12 条变为 33 条, 而且使谱线频率发生改变, 频率变化量随样品线度增大而减小, 但减小程度与能级有关. 其中, 低能级的谱线由 1 条变为 3 条, 频率范围在 $7.2 \times 10^6 \sim -2.8 \times 10^8$ Hz 之间; 而高能级的谱线由 11 条变为 30 条, 频率范围在 $5.5 \times 10^5 \sim -3.0 \times 10^8$ Hz 之间.

参考文献:

- [1] 陈 曦, 朱嘉麟. 量子点中浅施主的能谱结构 [J]. 物理学报, 1994, 43(2): 1008 - 1016.
- [2] schooss D, Eychmuller A, Weller H. Quantum-dot Quantum Well HgS/CdS/HgS Theory and Experiment [J]. Physical Review B, 1994, 15(2): 107072 - 107077.
- [3] Mews A, Kada Vanich A, Banin U, et al. Structural and Spectroscopic Investigation of HgS/CdS/HgS Quantum-dot Quantum well [J]. Physical Review B, 1996, 53(20): 13242 - 13249.
- [4] 张浩波. HgS/CdS/HgS 球状纳米系统中电子能量与寿命的探讨 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2003, 28(1): 84 - 89.
- [5] 郑瑞伦, 陈志谦, 张翠玲, 等. HgS/CdS/HgS 球状纳米系统电子的能量与寿命以及概率分布 [J]. 物理学报, 2003, 52(9): 2284 - 2289.
- [6] Nomura S, Kobayashi T. Sol Stat [J]. Commun, 1990, 74(10): 1152 - 1157.
- [7] ВААрутюн Размерх эффект Штарка и внутризонные переходы в полупроводниковом сферическом слое [J]. ФТТ, 2003, 45(7): 1280 - 1283.
- [8] 郑瑞伦, 文国知. CdS/HgS/CdS 球状纳米系统斯塔克线度效应 [J]. 物理学报, 2006, 55(2): 791 - 796.
- [9] 实用化学手册编写组. 实用化学手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 140.
- [10] 曾谨言. 量子力学 [M]. 北京科学出版社, 1981: 310 - 315.

The Influence of High-energy Split and Spectrum of Spherical Nanometric System by Electric Field

ZHANG Hao-bo

School of Science and Engineering, Chongqing TV University, Chongqing 400052, China

Abstract: Electronic energy level split and distribution of spectral line of spherical nanometric system in electric field is discussed. The results show that: ① spherical nanometric systems in electric field, Stark effect will happen. Energy are splitting at 1, 3, ..., $2n-1$, the law resembles as hydrogen atom, but with different displacement of energy levels; ② the vary of the displacement of energy level with the influence of linear will be acted by the energy level at some extent; ③ spectral line frequency of the sample-size decreased with the increase of linear, but the extent of reduction will be at the effect of level of energy.

Key words: electric field; CdS/HgS/CdS spherical nanometer system; stark effect; spectral line frequency

责任编辑 潘春燕