

静电场作用下双势阱分子隧道效应的猝灭 及能级裂距的非线性特性研究

曹冬梅^{1,2)} 李永放¹⁾ 毕冬艳¹⁾ 王利强¹⁾ 成延春¹⁾

¹⁾ 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

²⁾ 延安大学物理学院, 延安 716000)

(2003 年 9 月 25 日收到, 2003 年 11 月 4 日收到修改稿)

讨论了在静电场作用下, 双势阱分子中波函数随外加静电场定域的动态过程, 以及能级裂距与外加静电场的关系. 证明了静电场作用后, 能级裂距既受隧道效应的影响, 又受外加静电场的影响. 所加静电场较小时与外场强度呈非线性关系, 当外加静电场较大时, Stark 效应对能级裂距的影响占了主导地位, 使能级裂距随外加静电场线性地增大.

关键词: 双势阱, 静电场, 隧道效应, 能级裂距

PACC: 0365G, 3345B, 3520J

1. 引 言

对于 NH_3 , HF 等分子而言, 势能曲线为双势阱型, 一维势函数通常可表示为

$$V(x) = bx^2 + cx^4, \quad (1)$$

式中 $b < 0$, $c > 0$. 在这种势阱中, 由于隧道效应的存在导致了能级有微小的分裂, 同时对称的双势阱内存在非定域的对称和反对称的波函数. 在外加静电场作用下的一维势函数可写为

$$V(x) = ax + bx^2 + cx^4, \quad (2)$$

式中 a 的大小直接与外加静电场有关. $a = 0$ 对应无外场作用, 势阱为对称双势阱. 由于双势阱是偶极反平行的, 在静电场的作用下变成不对称势阱, 且 a 值越大说明场强越强, 势阱的对称性越差. 当 $a \neq 0$ 且 a 较小时, 不对称势阱与对称势阱在形式上十分相似, 而阱内波函数则完全不同. 这时对称势阱波函数呈现非定域效应, 而不对称势阱内波函数则出现了定域情形. 从而表明在外场的作用下导致了隧道效应的减弱和猝灭效应. 而隧道效应的减弱必然对能级裂距的大小产生影响, 同时能级裂距还直接受外场的影响, 所以有外场作用时的能级裂距不仅与隧道效应有关, 而且与外场附加能量有关. 因此, 在

外场和定域波函数及能级裂距之间必然存在着一定的关系.

有关对双势阱的研究大多集中在无外场^[1,2]或周期场作用下^[3-5]双势阱的本征问题. Burrows 等^[6]利用数值计算, 对静电场作用下双势阱中本征函数的定域效应进行了研究. 其哈密顿量写为(采用自然单位, $\hbar = 1$)

$$H = -\frac{1}{2}D^2 + V(x), \quad (3)$$

$$V(x) = C^3 Sx - \frac{C^2}{2}x^2 + \frac{x^4}{4}. \quad (4)$$

势阱为对称双势阱时势垒高度恰好为 $\frac{C^4}{4}$. 所以 C 与势垒高度有关, 较小的 C 值对应较浅的势阱, 较大的 C 值对应较深的势阱. 1996 年, Bemish 等^[7]研究了 HF 双原子分子在静电场作用下隧道效应的猝灭效应, 同时在分子振动带间的分子辐射中观察到了能级裂距的变化, 并指出能级裂距与外场有关.

本文根据薛定谔方程的解析解详细讨论了波函数在外加静电场作用下从非定域到刚刚完全定域的动态过程, 即在静电场作用下隧道效应的减弱和猝灭过程, 以及能级裂距与外场的关系. 全面解释了文献 [7] 中的图 1 所示的实验现象, 并与文献 [7] 中图 4 描述的实验结果符合很好.

† 通讯联系人.

2. 理论模型及动态定域过程

利用方程(3)的哈密顿量形式,选择能量最低的一对基态作为研究对象,取试探波函数为

$$\Psi(x) = a\Phi_L(x) + b\Phi_R(x), \quad (5)$$

式中

$$\Phi(x) = \sqrt{\frac{2^{1/4} \sqrt{C}}{\sqrt{\pi}}} e^{-\sqrt{2}Cx/2},$$

$$\Phi_L(x) = \Phi(x + C),$$

$$\Phi_R(x) = \Phi(x - C).$$

这里 Φ_L, Φ_R 分别为左、右阱的波函数. 由于隧道效应而导致在左、右阱间形成叠加态,其波函数分别为对称态

$$|1\rangle = a_1\Phi_R(x) + b_1\Phi_L(x)$$

和反对称态

$$|2\rangle = a_2\Phi_R(x) + b_2\Phi_L(x).$$

把方程(3)(4)(5)代入定态薛定谔方程 $\hat{H}\Psi = E\Psi$, 以 Φ_L, Φ_R 为基矢, 方程可写为矩阵形式

$$\begin{pmatrix} H_{LL} - \Delta H_{LR} & H_{LR} - \Delta H_{RR} \\ H_{LR} - \Delta H_{LL} & H_{RR} - \Delta H_{LR} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E(1 - \Delta^2) \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \quad (6)$$

式中

$$\begin{pmatrix} W - F - \Delta^2 f - E(1 - \Delta^2) & \Delta f - \Delta(W + F) \\ \Delta f - \Delta(W - F) & W + F - \Delta^2 f - E(1 - \Delta^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0. \quad (7)$$

求解方程(7)得出两组本征矢 $\begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix}$ 和 $\begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \end{pmatrix}$,

$$a_1 = -\frac{F + \sqrt{F^2 + B}}{\sqrt{A + (F + \sqrt{F^2 + B})^2}}, \quad (8)$$

$$b_1 = \sqrt{\frac{A}{A + (F + \sqrt{F^2 + B})^2}};$$

$$a_2 = -\frac{F - \sqrt{F^2 + B}}{\sqrt{A + (F - \sqrt{F^2 + B})^2}}, \quad (9)$$

$$b_2 = \sqrt{\frac{A}{A + (F - \sqrt{F^2 + B})^2}}.$$

(8)(9)式中 $A = (W - f - F)^2 \Delta^2$; $B = (W - f)^2 \Delta^2$. 由于左、右阱重叠积分 Δ 是十分小的物理量, 因此在上式中利用了近似关系 $1 - \Delta^2 \approx 1$. 经归一化后,

$$H_{LR} = \Phi_L |H| \Phi_R,$$

$$\Delta = \Phi_L | | \Phi_R = \exp(-\sqrt{2}C^3),$$

$$H_{LL} = -C^4 S - \frac{C^4}{4} + \frac{C}{\sqrt{2}} + \frac{3}{32C^2},$$

$$H_{RR} = C^4 S - \frac{C^4}{4} + \frac{C}{\sqrt{2}} + \frac{3}{32C^2},$$

$$H_{LR} = \left(-C^4 + \frac{C}{4\sqrt{2}} + \frac{3}{32C^2} \right) \Delta,$$

其中 Δ 代表左、右阱重叠积分, 它的值非常小. H_{LR} 为左、右阱能级间的隧穿效应, 它的大小与能级裂距有关. Δ 和 H_{LR} 的大小只与 C 的取值有关. H_{LL} 和 H_{RR} 分别代表左、右阱的能级高低, 它既与 C 有关, 又与 S 有关.

令

$$F = C^4 S,$$

$$f = -C^4 + \frac{C}{4\sqrt{2}} + \frac{3}{32C^2},$$

$$W = -\frac{C^4}{4} + \frac{C}{\sqrt{2}} + \frac{3}{32C^2},$$

就有

$$H_{LR} = f\Delta,$$

$$H_{RR} = W + F,$$

$$H_{LL} = W - F.$$

这里, F 为外加静电场作用项, W 在数值上只与 C 值有关. 这样, 方程(6)变形为

粒子在左、右阱出现的概率分别可以写为

$$a_1^2 = \frac{(F + \sqrt{F^2 + B})^2}{A + (F + \sqrt{F^2 + B})^2}, \quad (10)$$

$$b_1^2 = \frac{A}{A + (F + \sqrt{F^2 + B})^2};$$

$$a_2^2 = \frac{(F - \sqrt{F^2 + B})^2}{A + (F - \sqrt{F^2 + B})^2}, \quad (11)$$

$$b_2^2 = \frac{A}{A + (F - \sqrt{F^2 + B})^2}.$$

对已归一化的波函数, a_1^2, a_2^2 分别为 $|1\rangle, |2\rangle$ 态在左阱的概率, 同样 b_1^2, b_2^2 分别为 $|1\rangle, |2\rangle$ 态处于右阱的概率. 为了满足双势阱条件, 要求 $S^2 < \frac{4}{27}$. 因为势阱的不对称性的大小是由 S 值的大小决定, 过

大的 S 值会使得双势阱变为单势阱, 故 S 的取值较小. 当 $W - f \gg F$ 时, 会有 $A = (W - f - F)^2 \Delta^2 \approx (W - f)^2 \Delta^2$, 因此 $A \approx B$. 从而 $|1\rangle, |2\rangle$ 态处于右阱的概率可以写为

$$b_1^2 = \frac{B}{B + (F + \sqrt{F^2 + B})^2}, \quad (12)$$

$$b_2^2 = \frac{B}{B + (F - \sqrt{F^2 + B})^2}. \quad (13)$$

当势阱一定时, B 为常数. 这样, 两能态处于右阱概率的变化分别由两因子 $(F + \sqrt{F^2 + B})^2$ 和 $(F - \sqrt{F^2 + B})^2$ 的变化所决定. 由上述定义可知, F 正比于 S , 表明了 F 随外加电场的变化. 因此 S 的变化直接影响了粒子的布居和定域问题.

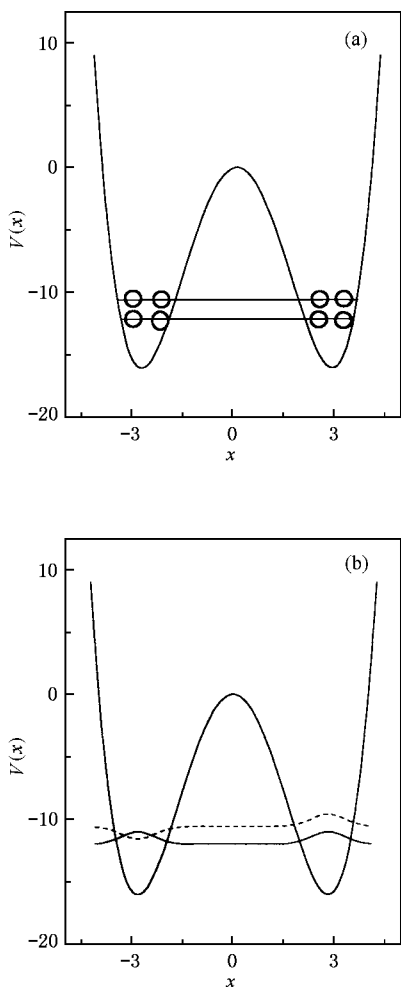


图 1 粒子和波函数的非定域状态 ($C = 2\sqrt{2}, C^3 S = 0$) (a) 为非定域情形时粒子在左、右阱内出现的概率相等 (b) 为非定域情形时的波函数

1) 对 (12) (13) 式而言, 它分别代表能量较低的能态 $|1\rangle$ 和能量较高的能态 $|2\rangle$ 处于右阱的概率. S

$= 0$ 时, 外加静电场作用项 $F = 0$ 这时 $b_1^2 = \frac{1}{2}, b_2^2 = \frac{1}{2}$. 表明能态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 处于非定域情形, 粒子由于隧道效应在左、右阱中振荡. 图 1(a) 表示非定域情形下粒子在左、右阱间穿行, 两阱内粒子出现概率相等. 图 1(b) 为非定域情形时的波函数.

2) 随着 S 的逐步增加, 外场作用项 F 的值在不断增大, 这时双势阱变得不再对称, 左阱下降, 右阱上升. 从 (12) (13) 式可以看出, 随着 S 的增大 $(F + \sqrt{F^2 + B})^2$ 的值单调增加, 则 b_1^2 持续减小, 表明能态 $|1\rangle$ 处于右阱的概率在持续减小. 对能态 $|2\rangle$, 随着 S 的增加, F 和 $\sqrt{F^2 + B}$ 两者都单调增加, 但 F 较 $\sqrt{F^2 + B}$ 增大得更快, 又因为 $F < \sqrt{F^2 + B}$, 则两者差值的平方表现为随 S 单调减小, 故 b_2^2 持续增加. 表明能态 $|2\rangle$ 处于右阱的概率在持续增大. 图 2 所示为部分定域情形时的波函数. 对能量较低能态的粒子在左阱概率大于右阱; 对能量较高能态的粒子在右阱概率大于左阱.

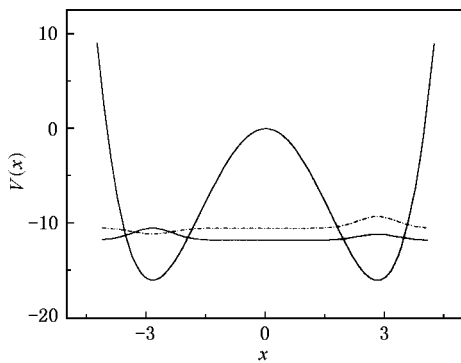


图 2 粒子和波函数处于部分定域状态 ($C = 2\sqrt{2}, C^3 S = 0.001$)

3) 当 S 的值较大时, 但满足 $S^2 < \frac{4}{27}$ 时, $F^2 \gg B$, 把 $\sqrt{F^2 + B}$ 以 $\frac{B}{F^2}$ 为变量展开 (只取前两项),

$$\sqrt{F^2 + B} \approx F \left(1 + \frac{B}{2F^2} \right). \quad (14)$$

在此近似下, $b_1^2 \approx 0$, 表明对应于能量较低能态 $|1\rangle$ 的粒子在右阱的概率为零, 说明粒子已完全定域于左阱. 同样, 此时 $b_2^2 \approx 1$, 说明在能量较高能态 $|2\rangle$ 中粒子在右阱的概率为 1, 如图 3 所示. 图 3(a) 为粒子分布图, 处于能量较低能态的粒子全部布居在左阱, 处于能量较高能态的粒子全部布居在右阱. 图 3(b) 为完全定域时波函数的图像, 能量较低能态的波函数

完全定域于左阱,能量较高能态的波函数此时完全定域于右阱.这时隧道效应完全猝灭.

从 $S = 0$, 两能态的非定域情形 ($b_1^2 = b_2^2 = \frac{1}{2}$), 到较大的 S 值时, 两能态的完全定域情形 ($b_1^2 = 0, b_2^2 = 1$), 整个过程是随着 S 的增大, 两能态的定域效应逐步增强的过程.

4) 选取参数 $C = 2\sqrt{2}$, S 为 $0-6 \times 10^{-14}$ 时, 对于能态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$, 粒子在左、右阱出现的概率如图 4

和图 5 所示. 当 $S = 0$ 时, 粒子在两阱中的两能态上的概率均为 0.5, 即呈现非定域情形. $S > 0$ 后, 两能级随着 S 的增大定域效应明显增强. 在能量较低的能态中粒子在左阱中的概率曲线从 0.5 “缓慢”上升为 1, 同时在右阱中的概率从 0.5 逐渐下降到零(图 4). 图 5 描述的是对应于能量较高的能态 $|2\rangle$, 随着 S 的增大分别在左、右阱中定域效应增强的过程. 左阱中的概率曲线从 0.5 “缓慢”下降为零, 同时右阱中的概率曲线从 0.5 逐渐上升到 1.

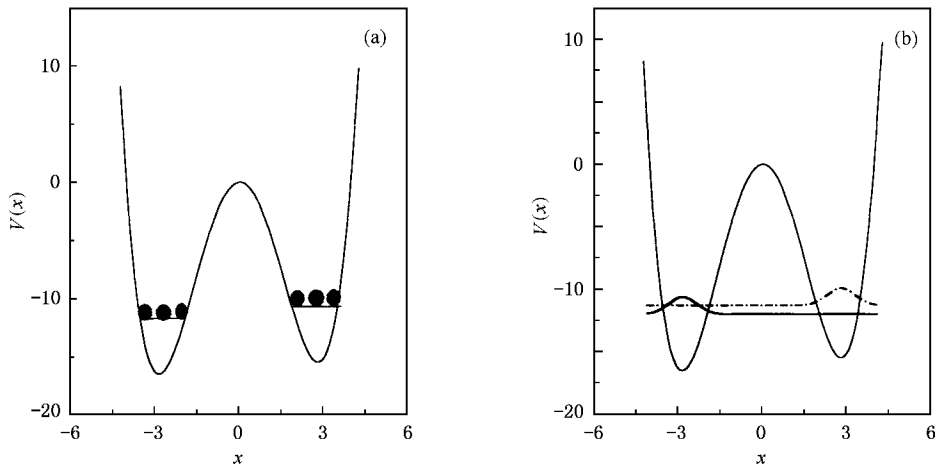


图 3 粒子和波函数处于完全定域状态 ($C = 2\sqrt{2}, C^3 S = 0.01$) (a) 为粒子在左、右阱的分布 (b) 为完全定域时波函数的图像

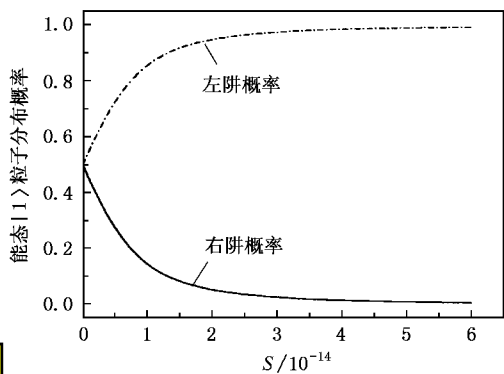


图 4 粒子在能级 $|1\rangle$ 存在的概率随外加静电场 S 的改变

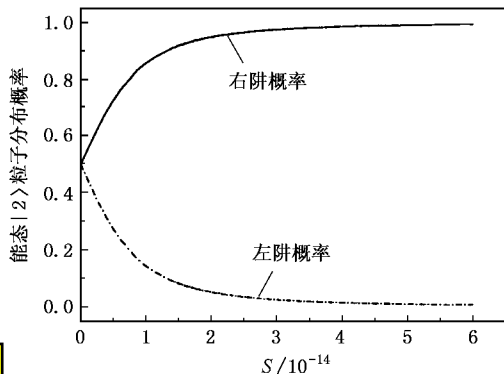


图 5 粒子在能级 $|2\rangle$ 存在的概率随外加静电场 S 的改变

总之定域效应随外场的增加而增强, $S = 0$ 对应非定域情形, S 增大到 5.21×10^{-14} 时已出现完全定域情形. 在整个定域的动态过程中, 定域效应并非与外场强度呈线性关系. 因为 $F = C^4 S$ 与外场成线性关系, 而两能态在右阱的概率由 (12) 和 (13) 式的变化决定, 与 F 为非线性关系. 所以在一定的 S 值范围内, 对于能态 $|1\rangle, |2\rangle$, 粒子处于右阱的概率与外场呈非线性关系, 即定域效应并非与外场强度呈线性关系. 从图 4、图 5 中可以看到, 随着外场强度由

小到大, 对定域效应的影响也由弱到强. 外场对波函数定域的非线性作用过程, 必将导致对隧道效应影响的非线性.

3. 静电场和隧道效应对能级裂距的影响

在双势阱内由于受隧道效应的影响形成的近简并能级之间有一定的裂距, 在外场作用下能级裂距

将随外场的变化而变化. 根据方程(7),可以得到系统的本征值,从而可以计算出能级裂距

$$\delta E = \frac{2\sqrt{(f-W)^2\Delta^2 + F^2(1-\Delta^2)}}{1-\Delta^2}. \quad (15)$$

由于 Δ^2 非常小,可以忽略.这样(15)式可以简化为

$$\delta E = 2\sqrt{B + F^2}. \quad (16)$$

从 δE 的解析表达式可知,能级裂距既与势垒深度有关,又与外场有关.与势垒深度有关即与隧道效应有关,因此能级裂距受隧道效应和外场的共同影响,不是简单的线性关系.

1)当 $S=0$ 时,外场作用项 $F=0$, $\delta E=2\sqrt{B}$,即此时的能级裂距完全由隧道效应产生.而且对一定的势阱而言,特定能级对的能级裂距在没有外场时是一个定值,如图6中 P 点,它的值只与势垒深度有关.且随着势垒的加深,特定能级对的能级裂距在减小.

2)随着 S 的增加,外场作用项 F 的值在不断增大,但不满足 $F^2 \gg B$ 时,则由(16)式可知,能级裂距 δE 与 S 为非线性关系.取 $C=2\sqrt{2}$, S 从0增大到 8×10^{-15} ,能级裂距与外场的非线性关系如图6所示,且曲线的曲率变化从大到小.显然,对定域效应影响的非线性导致了能级裂距在外场作用下的非线性变化.

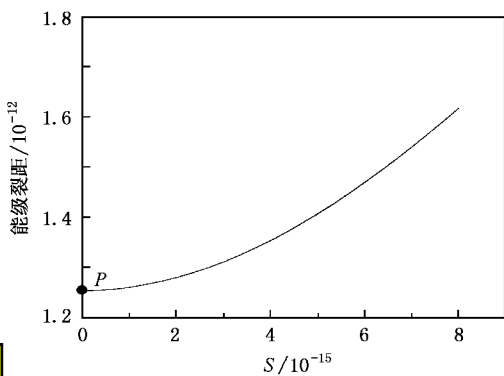


图6 能级分裂随外加静电场的变化(S 相对较小)

3)当 S 的值较大,满足 $F^2 \gg B$ 时,采用(14)式近似(16)式变为

$$\delta E = 2F + \frac{B}{F} \Rightarrow \delta E \approx 2F,$$

即对较大的 S 值,能级裂距与外场呈现出近乎严格的线性关系,如图7所示.

所得结果与文献[7]中图4描述的实验结果完

全一致.无外场时,两者都有确定的能级裂距.随着外场的增强,波函数定域效应增强,隧道效应会有所减弱,则它对能级裂距的影响也会随之减弱,另一方面外场对能级的 Stark 效应越来越强.所以在二者的共同作用下,能级裂距与外场呈现出复杂的非线性关系,当外场较强时,对应于线性区域.此时波函数呈现完全的定域情形,隧道效应近乎消失,外场对能级裂距的直接影响占了主导地位,相当于一级 Stark 效应,所以此时的能级裂距与外场强度呈现出近乎严格的线性关系.

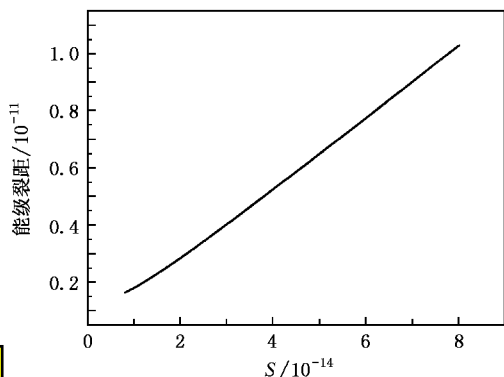


图7 能级分裂随外加静电场的变化(S 相对较大)

总之,双势阱内的能级裂距在外场的作用下,既受隧道效应的影响,又直接受外场强度影响,而隧道效应也受外场强度的影响.所以在特定阶段(即非定域到完全定域阶段)是复杂的非线性关系,只有外场较强时(已经完全定域后)才会呈现简单的线性关系.

4. 结 论

本文对外加静电场作用下的一对基态能级进行了分析,得出了静电场作用下双势阱波函数定域的动态过程.从 $S=0$ 到一定的 S 值,对应非定域情形到刚刚完全定域的过程,是隧道效应的减弱和猝灭过程.同时对能级裂距与外场的关系作了分析,其中包含非线性与线性两个区域.最后得出了外场作用下的动态定域过程与能级裂距的对应关系.进一步解释了文献[7]中 HF 分子在外场中的红外振动谱.由于定域使选择定则的变化,完全定域后能级裂距与外场的线性关系,导致两个振动带从相隔一定‘距离’到最终的重叠.

- [1] Burrows B L , Cohen M 1998 *Chem. Phys. Lett.* **295** 389 516
- [2] Liu Y T , Ho K C , Lo C F *et al* 1996 *Chem. Phys. Lett.* **256** 153 [6] Burrows B L , Cohen M , Feldmann T 1998 *Canadian J. Phys.* **76** 129
- [3] Grossmann F , Jung P , Dittrich T *et al* 1991 *Z. Phys. B :Cond. Mat.* **84** 315 [7] Bemish R J , Chan M C , Miller R E 1996 *Chem. Phys. Lett.* **251** 182
- [4] Grossmann F , Hanggi P 1992 *Europhys. Lett.* **18** 571
- [5] Grossmann F , Dittrich T , Jung P *et al* 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67**

The study on quenching of the tunneling and nonlinear characteristic of energy splitting in double-well molecules with dc electric fields

Cao Dong-Mei^{1,2)} Li Yong-Fang¹⁾ Bi Dong-Yan¹⁾ Wang Li-Qiang¹⁾ Cheng Yan-Chun¹⁾

¹⁾*College of Physics and Information Technology , Shaanxi Normal University , Xi'an 710062 ,China)*

²⁾*College of Physics , Yan'an University , Yan'an 716000 ,China)*

(Received 25 September 2003 ; revised manuscript received 4 November 2003)

Abstract

In this paper we investigate the dynamic process of the localized wave function in double-well molecules using dc electric field and the relation between energy splitting and dc electric field. It is demonstrated that the energy splitting is affected by the tunneling and dc electric field , and the splitting of energy-level shows nonlinear characteristics when the dc electric field is very small. The Stark effect is dominant for the energy splitting as the intensity of the dc electric field becomes large , and the energy splitting increases linearly with the increase of the intensity of dc electric field.

Keywords : double-well , dc electric field , tunneling , energy splitting

PACC : 0365G , 3345B , 3520J