H⁻ 在金属面附近光剥离的波包动力学研究*

王姗姗 王德华* 黄凯云 唐田田

(鲁东大学物理学院,烟台 264025) (2011年1月6日收到;2011年1月13日收到修改稿)

利用波包演化和自关联函数方法对 H⁻ 在金属面附近光剥离的波包动力学进行了研究.结果表明,金属面附近 光剥离电子的波包演化和回归结构与 H⁻ 到金属面的距离、激光脉冲的脉冲宽度和初始动量都有一定的关系.因 此,可以通过改变离子表面距离和激光脉冲的参数对光剥离电子的动力学性质进行调控研究.除此之外,光剥离电 子的镜像态寿命对波包的演化和自关联函数也会产生一定的影响:考虑镜像态寿命的影响时,随着时间的演化,波 包概率密度的振幅逐渐减小,波包整体上有明显的衰减,寿命对波包演化过程中的干涉有削弱的作用;通过对电子 波包的自关联函数研究,发现无限长寿命的电子波包有很好的量子回归现象,而当考虑寿命因素后光剥离电子波 包随着时间的演化会发生周期性的坍塌和扩散,经过一段时间后,该回归现象消失.本文的理论研究可以为表面附 近电子波包动力学的实验研究提供一定的参考价值.

关键词:波包,演化和回归,自关联函数,金属面 PACS: 34.35. + a, 32. 80. Gc, 32. 80. Qk

1. 引 言

近年来,处于高激发里德堡态的离子、原子和 分子受外场和环境影响的光剥离和光吸收问题引 起了人们的广泛关注.由于氢负离子是一个重要的 理论和模型体系,关于氢负离子在外场中的光剥离 问题的研究,许多人采用了不同的理论方法进行了 分析和研究.1988 年,Rau 和 Wong 利用坐标变换理 论对氢负离子在均匀电场中光剥离截面的振荡结 构进行了研究^[1]. 后来, Du 等人提出了闭合轨道理 论,利用该理论可以对外场中负离子光剥离截面的 振荡结构给出一个清晰的物理图像解释^[2].该理论 提出以后,引起了人们的极大关注.此后,氢负离子 在金属面、金属面和电场、平行电场和磁场、垂直电 场和磁场、电场和磁场成任意夹角的光剥离研究 等^[3—8],都可以利用该理论进行研究,研究结果相继 被报道.此外,强激光技术的飞速发展极大地推动 了激光与原子、分子、离子的相互作用的研究. 1995—2003 年, Du, Wang 和 Peng 等人讨论了激光 脉冲对 H⁻ 在强电场和磁场中光剥离截面的影 响^[9-12]. Du 利用闭合轨道理论推导出了 H⁻在电场 和平行电场和磁场中的单脉冲和双脉冲光剥离谱, 并且讨论了激光脉冲的参数对光剥离截面的影 响^[9,11]. Wang 和 Peng 等人利用脉冲激光对 H⁻在平 行和交叉的电场和磁场中的光剥离截面进行了相 干控制研究,并且利用量子力学方法和半经典方法 对光剥离截面进行了计算^[10,12]. 在这些研究中,人 们主要讨论的是脉冲激光对 H⁻在外场中光剥离截 面的影响. 最近,随着激光技术和表面物理学的发 展,电子在表面附近波包动力学性质的研究引起了 人们广泛的关注. 该研究对于理解电子在表面的散 射、电荷在界面间转移、电子器件设计等过程都会 起到很大的作用.

随着激光与锁相脉冲技术的迅速发展,里德伯 原子、离子与短脉冲激光的相互作用成为研究波包 动力学的一种重要手段.围绕波包动力学,近年来 许多人从理论上和实验上分别作了大量的研究工 作.1990年,Michael等人运用量子态展开的方法给 出了自关联函数的表达式^[13].1992年,Noordam等 人提出利用双脉冲激光研究波包动力学^[14].1993 年,Beims 和 Alber等人设计了两束短脉冲激光构成

^{*}国家自然科学基金(批准号:11074104,10604045)和山东高校科技计划(批准号:J09LA02)资助的课题.

[†]通讯联系人. E-mail:jnwdh@sohu.com

^{©2011} 中国物理学会 Chinese Physical Society

的激发-探测型实验来制备里德伯电子波包,用来模 拟抗磁开普勒问题^[15]. Broers 等人也于 1993 年采 用双脉冲技术测量了 Rb 原子在静电场情况下的自 动关联函数[16]. 在光抽运探测中,观测到的电离信 号和自动关联函数密切联系,通过分析电离信号就 可以得到体系的基本性质[17]. 1997 年 Höfer 等人研 究了金属表面时间分辨相干光电子光谱,从实验上 观察到了波函数相邻本征态间的干涉[18,19]. 2009 年, Wang 和 Yang 等人对在强电场和弹性界面共存 的情况下氢负离子的自关联函数进行了计算,此外 他们还对金属表面附近光剥离电子的波包动力学 进行了研究^[20-22].但是,在他们的研究中,在计算剥 离电子的波函数时采用了近似方法,把金属面看做 是一个弹性表面外加一个电场的形式,并没有给出 金属面附近光剥离电子波函数的精确表达式.2010 年,Wang 对氢负离子在电介质表面附近光剥离电 子的波包动力学性质进行了研究^[23].在此工作基础 上,我们采用量子力学的方法,给出了金属面附近 光剥离电子波函数的精确表达式,然后利用波包演 化和自关联函数方法对金属面附近氢负离子光剥 离电子的波包动力学性质进行了研究.结果表明. 金属面附近光剥离电子的波包演化和回归结构与 H⁻到金属面的距离、激光脉冲的脉冲宽度和初始动 量都有一定的关系,研究还发现镜像态的寿命对电 子波包的时间演化和自关联函数有很大的影响.我 们的结果可以对实验研究原子或离子体系在表面 附近光剥离电子的波包动力学性质提供一定的参 考价值.

2. 理论公式推导

氢负离子可以看成是一个电子被松散地囚禁在 一个短程的球对称势中 $v_b(r)$,其中r为电子到原 点(氢原子呆在原点)的距离.为了研究激光脉冲对 H⁻在金属面附近光剥离电子波包的动力学性质,假 定金属面放置在z = -d的地方并垂直于z轴.当电 子远离核时,短程的束缚势 $v_b(r)$ 可忽略.金属面附 近剥离电子的势能可以记为 $v = v_e + v_i$,其中, v_e 是 剥离电子与氢原子之间的相互作用势能,它是一个 短程势, v_i 是剥离电子与像电子之间相互作用势能

$$v_{\rm i} = -\frac{1}{4(d+z)}$$

1

因此剥离电子在金属面附近运动的哈密顿量可 以写为(采用柱坐标系和原子单位制)^[24,25]

$$H = \frac{1}{2} \left(P_{\rho}^2 + \frac{L_z^2}{\rho^2} \right) + \frac{1}{2} P_z^2 - \frac{1}{4(d+z)} + \frac{1}{4d}.$$
(1)

通过求解哈密顿运动方程,可以发现电子在 x, y 方 向的运动是自由运动,因此剥离电子的运动可以分 解为垂直 z 轴平面的自由运动和沿 z 轴方向运动的 合成.电子沿 z 轴方向运动所满足的本征值方程为

$$-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dz^2}\psi(z) - \frac{1}{4(z+d)}\psi(z) = E_n\psi(z), (2)$$

相应的波函数为

$$\psi_{n}(z) = A e^{-\frac{z+d}{4n}} F(1-n,2,\frac{z+d}{2n}),$$

$$n = 1,2,3,\cdots$$
(3)

其中 A 是归一化常数, $F\left(1 - n, 2, \frac{z+d}{2n}\right)$ 是合流超

几何函数. 假设z方向的初始波函数为

$$\psi(z,0) = \left(\frac{2}{\pi\sigma^2}\right)^{1/4} e^{-(z-z_0)^2/\sigma^2} e^{ip_0(z-z_0)}, \quad (4)$$

 z_0 和 p_0 分别是z方向的初始位置和初始动量, σ 是高斯脉冲的宽度,计算中取 $z_0 = 0$.当一束激光照射到H⁻体系上时,就会产生一个能把剥离电子激发到一些量子本征态上的波包.任何非定态的波包可以写成其能量本征态的线性叠加

$$\psi(z,t) = \sum_{n} C_{n}(t)\psi_{n}(z) e^{-iE_{n}t/\hbar}, \qquad (5)$$

与时间相关的因数 $C_n(t) = c_n e^{-t/2\tau_n}$, 其中系数 $c_n = \langle \psi_n(z) | \psi(z,0) \rangle$. τ_n 是相应本征态的寿命.

由短脉冲激光激发的波包,其动力学性质也可 以用自动关联函数来表征,并且自动关联函数是个 非常重要的可以通过抽运实验直接测量的信号.自 关联函数表示 t 时刻波函数与初始态的重叠 $\langle \psi(t) | \psi(0) \rangle$,在研究束缚态体系量子波包的时 间演化问题中有着广泛的应用,它测量的是定域波 包与所有波包的叠加,随着时间的演化,定域波包 开始从原子核向各个方向传播,原子核附近波包的 强度随着时间演化而迅速减少.波包在演化过程 中,在外场势的作用下,有一部分出射波发生返回, 返回波包与出射波包干涉形成了振荡结构.

电子波包沿 z 方向传播时,自关联函数定 义为^[6]

$$A(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(z,t) \psi(z,0) dz$$
$$= \sum_{n=1}^{\infty} |C_n(t)|^2 e^{-iE_n t/\hbar}, \qquad (6)$$

从(6)式可以看出自关联函数与能量谱有直接的关系.把能量以某个 n₀态为中心进行泰勒展开为

$$E_{n} \approx E_{n_{0}} + E'_{n_{0}}(n - n_{0}) + \frac{1}{2}E''_{n_{0}}(n - n_{0})^{2} + \frac{E'''_{n_{0}}}{6}(n - n_{0})^{3} + \cdots,$$
(7)

其中, E_n 是相应的能量本征值, $E_n = -\frac{\alpha^2}{2n^2}$, n = 1,

2,3,… (其中 $\alpha = \frac{1}{4}$). $E'_{n_0} = \left(\frac{\mathrm{d}E_n}{\mathrm{d}n}\right)_{n=n_0}, E''_{n_0} = \left(\frac{\mathrm{d}E'_n}{\mathrm{d}n}\right)_{n=n_0}, E'''_{n_0} = \left(\frac{\mathrm{d}E''_n}{\mathrm{d}n}\right)_{n=n_0}$. 我们定义了三个时间

尺度: $T_{\rm el} = \frac{2\pi\hbar}{|E'(n_0)|}, T_{\rm rev} = \frac{2\pi\hbar}{|E''(n_0)|/2}$ 和 $T_{\rm super} =$

 $\frac{2\pi\hbar}{|E'''(n_0)|/6}$.其中, T_{cl} , T_{rev} , T_{super} 分别称为经典周期, 回归周期和超级回归周期, T_{cl} 决定着波包的初始状态, T_{rev} 影响着波包的回归和部分回归,并且满足 $T_{cl} < T_{rev} < T_{super}$.因此我们可以保留(7)式的前四项. 自关联函数可表示为

 $A(t) = \sum_{n=1}^{\infty} |C_n(t)|^2$

 $\times e^{-it \left[E_{n_0} + \frac{2\pi}{T_{cl}} (n-n_0) + \frac{2\pi}{T_{rev}} (n-n_0)^2 + \frac{2\pi}{T_{sr}} (n-n_0)^3 \right] \hbar} . (8)$

Höfer 等人运用时间分辨的双光子光电效应产 生几个相干量子态来研究金属表面影像态的超快 电子动力学,从而确定了 Cu(100)面最的初六个影 像态的寿命^[18]. Chulkov 小组计算了铜表面影像态 的寿命^[22],Borisov 等人系统地计算了 Cu(111), Ag (111), Au(111), Be(0001)表面的影像态的寿命^[26],以上这些理论计算都与实验上测量结果保持一致.本文中具体取 Cu(100)晶体面进行研究,各个量子态的寿命遵循 n³ 定律.

3. 结果和讨论

3.1. 激光脉冲对波包演化过程的影响

里德堡原子被短脉冲激发产生径向定域波包,这 些波包的演化提供了原子分子动力学的"实时"测量. 利用(5)式,我们计算了体系中电子波包的时间演化.

首先,我们讨论电子到金属面之间的距离 d 对 波包演化的影响.计算结果如图 1 所示.

在图1中计算光剥离电子波包概率 $z^2 | \psi(z,t)|^2$ 在时间和空间上的演化时,我们采用以n = 5态为中 心的3个量子态,由此讨论了不考虑寿命的情况下 剥离电子到金属面的距离d对波包演化的影响.其 中 $p_0 = 0.1a.u., \sigma = 1.5a.u.$ 计算结果表明:当d= 50a.u.时,波包演化过程中的干涉效应非常强,



图 1 剥离电子到金属面的距离取不同值时,剥离电子在金属面附近波包演化的函数图像,波包由以n = 5为中心的 3 个量子态组成,离子到金属面的距离如下:(a) d = 50a.u.;(b) d = 100a.u.;(c) d = 150a.u.;(d) d = 200a.u.;



图 2 光剥离电子波包在表面量子阱中随时间演化的概率分布 $|\psi(z,t)|^2$ 图(波包包含以 n = 5 为中心的三个量子态,回归周期 $T_{rev} = 1005.3$ fs) (a) t = 0; (b) $t = \frac{1}{6}T_{rev}$; (c) $t = \frac{1}{3}T_{rev}$; (d) $t = \frac{1}{2}T_{rev}$; (e) $t = \frac{2}{3}T_{rev}$; (f) $t = \frac{5}{6}T_{rev}$; (g) $t = T_{rev}$; (h) $t = \frac{7}{6}T_{rev}$;

波峰和波谷非常明显,随着 d 的增大,镜像势的 影响随之减小,波包演化过程中的干涉效应相应的 减弱,波包的起伏现象变得越来越不明显,特别是 当 d 增大到 200a. u. 时,所研究的负离子趋近于自 由粒子,镜像势的影响消失,此时波包的演化图变 非常平滑.由此可知,在整个波包演化过程中随着 d 的增大,干涉效应的不断减弱使得波包的空间演化 变得越来越简单.

当距离 d 给定时,我们讨论了在一个回归周期 内光剥离电子波包的概率密度随时间演化的图像, 结果如图 2 所示. 假设每个态的寿命都是无限长的, 其中 $p_0 = 0.06a.u.d = 50a.u.\sigma = 1.5a.u..$ 计算 结果表面,由于叠加态的相消干涉,波包的整体幅 度随着时间的演化发生了坍塌和扩散,当 t 分别为 $\frac{1}{2}T_{rev}$ 和 $\frac{5}{6}T_{rev}$ 时,波包出现了部分恢复,此后又发 生了周期性的坍塌和扩散.

我们进而研究了高斯脉冲的宽度 σ 对波包时 间演化的影响,如图 3 所示. 假设每个态的寿命都是 无限长的,其中 $d = 50a.u., p_0 = 0.06a.u.$ 当高斯 脉冲的带宽比较大时,可以同时激发几个相干的 态. 与图 3(a)相比,图 3(b)的高斯脉冲的带宽值变 大,把电子激发到更高的量子态,量子态的干涉效 应加强,激发的波包数目增多,会有更激烈的空间 分布,波包的演化更加复杂.结果表明,适当地调节 激光脉冲可以产生更加复杂的波包演化现象,因此 可以通过改变所用激光脉冲的脉冲宽度来对波包 进行调控.



图 3 金属面附近的氢负离子在 σ 取不同值时的波包演化(其中波包由 n = 5 态为中心的 3 个量子态组成) (a) $\sigma = 1.5a.u.;$ (b) $\sigma = 3.0a.u.$

除了激光脉冲到金属面的距离,激光脉冲的宽 度和初始动量等参数对电子波包动力学会产生影 响外,金属面附近各镜像态的寿命也是一个非常重 要的因素.图4讨论了镜像态寿命对波包演化的影 响.计算中采用了以n=5为中心的3个量子态,其 中 $d = 50a.u., \sigma = 1.5a.u., p_0 = 0.06a.u.$.我们 把量子数 n = 2 的量子态的寿命取为 $\tau = 120$ fs,其他态以该态为基准遵循 n^3 定律.通过比较图 4(a)和(b)可看出:由于寿命的影响,随着时间的演化,波包演化概率的振幅逐渐减小,波包整体上有明显的衰减,寿命对波包演化过程中的干涉有削弱的作用.



图 4 镜像态寿命对处在金属面附近 H⁻的波包演化的影响(其中波包由 *n* = 5 态为中心的 3 个量子态组成) (a)不考虑 寿命的影响;(b)考虑寿命的影响

3.2. 激光脉冲对自关联函数的影响

里德伯波包是研究经典与量子力学之间的关系的一个理想体系,由于波包在演化过程中会产生 坍塌和回归现象,因此真实体系的波包动力学性质 是非常复杂的.由短脉冲激光激发的波包,其动力 学性质可以用自动关联函数来表征,并且自动关联 函数在实验上是一个可观测量.利用(8)式,我们计



算了本体系中电子波包的自关联函数.

图5中主要研究的是n为7和8两个量子态叠加时形成波包的自关联函数,并且考虑了其本征态的寿命对自关联函数的影响.图5(a)为不考虑寿命时的情况,在所取的10个经典周期*T*_{el}内,波包作周期演化,呈现了很好的回归现象.图5(b)为考虑寿命时的情况,可以看出,随着时间的演化,由于各个态有限的寿命,自关联函数振荡的振幅逐渐减小,最后振荡消失.



图 5 金属面附近的光剥离电子的自关联函数随时间变化的图像(其中波包由 n 为 7 和 8 两个量子态组成) (a)不考虑 寿命的影响;(b)考虑寿命的影响





图 6 以 n = 8 态为中心的 5 个量子态形成的波包所对应的自关联函数随时间演化的函数图像 (a)为不考虑寿命时,在 10 个经典周期内自关联函数的变化; (b)是 1 个回归周期内,不考虑寿命影响下的自关联函数;(c)为 1 个回归周期内,考 虑寿命的影响时,自关联函数随着时间的演化.

图 6 给出了以 n = 8 态为中心的 5 个量子态形 成的波包所对应的自关联函数随时间演化的函数 图像. 此时经典周期 $T_{el} = 1.23 \text{ ps}$, 回归周期 $T_{rev} =$ 6.588 ps. 图 6(a) 是不考虑寿命时自关联函数在 10 个经典周期内的演化图像,由图可看出波包大约在 t =6.6 ps 时发生了部分恢复. 图 6(b) 是 1 个回归周 期内,不考虑寿命影响下的自关联函数.结果表明, 在短时间内,波包发生了坍塌和扩散,但是大约经 过1个回归周期(T_{rev} = 6.588 ps)时,波包又重新 回到了最初的波形结构.图 6(c)是1个回归周期 内,考虑寿命时的自关联函数随着时间的演化.结 果表面:在开始的一段时间内波包发生了坍塌和扩 散,最后回归现象消失.研究发现激光脉冲的寿命 对自关联函数的影响相当明显,不考虑寿命时,自 关联函数有明显回归峰.但是加上寿命以后,回归 峰逐渐变宽,由于相邻峰间的相消干涉,这种对应 关系最终消失.

4. 结 论

利用波包演化和自关联函数方法,我们对氢负

离子的光剥离电子在金属面附近的波包动力学性 质进行了研究.我们讨论了氢负离子到金属面之间 的距离、激光脉冲的宽度以及镜像态寿命等因素对 波包演化和回归的影响.结果表明.随着氢负离子 到金属面之间距离 d 的增大,镜像势的影响减小,干 涉效应减弱,波包的空间演化结构变得越来越简 单.激光脉冲的宽度增大时,会把电子激发到更高 的量子态,量子态的干涉效应加强,波包的演化结 构更加复杂.考虑镜像态的寿命以后,寿命对波包 演化和回归过程中的干涉效应有削弱的作用,随着 时间的演化,波包演化概率的振幅逐渐减小,波包 整体上有明显的衰减,自关联函数振荡的振幅逐渐 减小,波包发生了坍塌和扩散,最后回归现象消失. 脉冲激光作用下的光剥离电子波包的演化和回归 问题,目前的研究还处于探索阶段,还有必要对该 理论进行进一步的推广和完善.希望我们的结果对 实验研究原子或离子体系在表面附近光剥离电子 的波包动力学性质提供一定的参考价值.

- [1] Rau A R P, Wong H Y 1988 Phys. Rev. A 37 632
- [2] Du M L, Delos J B 1988 Phys. Rev. A 38 1896
- [3] Peters A D, Jaffe C, Delos J B 1997 Phys. Rev. A 56 331
- [4] Peters A D, Delos J B 1993 Phys. Rev. A 47 3020
- [5] Liu Z Y, Wang D H 1997 Phys. Rev. A 55 4605
- [6] Du M L 2006 Eur. Phys. J. D 38 533
- [7] Wang D H and Yu Y J 2008 Chin. Phys. B 17 1231
- [8] Huang K Y, Wang D H 2010 Acta Phys. Sin. 59 933 (in Chinese)[黄凯云、王德华 2010 物理学报 59 933]
- [9] Du M L 1995 Phys. Rev. A 52 1143
- [10] Wang Q L, Starace A F 1995 Phys. Rev. A 51 1260
- [11] Du M L 2003 Commun. Thero. Phys. 39 705
- [12] Peng L Y, Wang Q L, Starace A F 2006 Phys. Rev. A 74 023402
- [13] Nauenberg M 1990 J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 23 L385
- [14] Noordam L D, Duncan D I, Gallagher T F 1992 Phys. Rev. A 45 4734

- [15] Beims M W, Alber G 1993 Phys. Rev. A 48 3123
- [16] Broers B, Christian J F 1993 Phys. Rev. Lett. 71 344
- [17] Alber G, Ritsch H, Zoller P 1986 Phys. Rev. A 34 1058
- [18] Hofer U, Shumay I L, Reub Ch, Thomann U, Wallauer W, Fauster Th 1997 Science 277 1480
- [19] Hofer U 1999 Appl. Phys. B 68 383
- [20] Wang L F, Yang G C 2009 Chin. Phys. B 18 2523
- [21] Wang L F, Wang Y W, Ran S Y, Yang G C 2009 J. Chem. Phys. 130 174706
- [22] Chulkov E V, Sarria I, Silkin V M, Pitarke J M, Echenique P M 1998 Phys. Rev. Lett. 80 4947
- [23] Wang D H 2010 Chin. Opt. Lett. 8 6
- [24] Zhao H J, Du M L 2009 Phys. Rev. A 79 023408
- [25] Rui K K, Yang G C 2009 Surf. Sci. 603 632
- [26] Borisov A G, Chulkov E V, Echenique P M 2006 Phys. Rev. B 73 073402

Wave packet dynamics of the photodetachment of H^- near a metal surface *

Wang Shan-Shan Wang De-Hua[†] Huang Kai-Yun Tang Tian-Tian (College of Physics, Ludong University, Yantai 264025, China) (Received 6 January 2011; revised manuscript received 13 January 2011)

Abstract

The wave packet dynamics of the photodetachment of H^- near metal surface is studied by using the wave packet evolution and the autocorrelation function. The results show that the evolution and the revival structure of the detached electron depend not only on the ion-surface distance, but also on pulse width and initial pulse momentum. Therefore, we can control the wave packet dynamics of H^- near a metal surface by changing the ion-surface distance and the parameter of the pulse laser. Besides, the electronic image state lifetime can also affect the wave packet evolution and the autocorrelation function. We find that with considering the electronic state lifetime, the amplitude of the quantum probability decreases gradually with time, the whole wave packet structure has a significant attenuation and the autocorrelation function of electronic wave packet, we find that the wave packet evolution. Through the research on the autocorrelation function of electronic wave packet, we find that the wave packet exhibits a good revival structure without considering the lifetime of the state lifetime; however, with considering the lifetime of the state lifetime, the wave packet periodically collapses and expands with time, but after a period of time, the revival structure disappears. We hope that our theoretical study will provide some references for the experimental research of wave packet dynamics of negative ion near surfaces.

Keywords: wave packet, evolution and revival, autocorrelation function, metal surface **PACS**: 34. 35. + a, 32. 80. Gc, 32. 80. Qk

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074104, 10604045) and the University Science & Technology Planning Program of Shandong Province, China (Grant No. J09LA02).

[†] Corresponding author. E-mail:jnwdh@ sohu.com