

## NaI 分子的非绝热效应\*

姚洪斌<sup>1)2)</sup> 郑雨军<sup>1)†</sup>

1) (山东大学物理学院, 济南 250100)

2) (新疆工业高等专科学校基础部, 乌鲁木齐 830091)

(2011年2月8日收到; 2011年6月30日收到修改稿)

利用含时波包法研究了 NaI 分子在飞秒脉冲激光作用下的动力学演化情况. 由于受非绝热效应的影响, 波包运动到势能面的交叉区域时发生分裂. 研究表明: 非绝热效应引起的波包分裂是分子解离的根源, 而且随着演化时间的增加非绝热效应变得越来越明显. 同时, 分别采用量子力学和经典力学理论探讨了 NaI 分子在非绝热过程中的演化规律以及解离概率随脉冲波长的变化关系.

**关键词:** 非绝热效应, NaI 分子, 飞秒脉冲, 含时波包

**PACS:** 82. 20. Gk, 33. 20. Tp, 82. 53. Eb

## 1. 引言

物理学、化学和生物分子体系中的非绝热效应是分子反应动力学研究领域的一个热点问题<sup>[1-4]</sup>. 随着实验技术的发展, 特别是近年来超快飞秒脉冲激光技术的出现, 为我们观察这些非绝热现象提供了一种有效的手段, 使得探测化学反应和分子振动的非绝热过程成为可能<sup>[5-9]</sup>. 与此同时, 受到实验方面的激励, 人们在理论上发展了各种动力学方法去探讨非绝热效应在物理和化学反应过程中的作用和意义<sup>[10-17]</sup>.

非绝热过程通常发生在多个电子态势能面之间的耦合区域内, 由于其耦合形式的多样性<sup>[18]</sup>, 分子所展现出的动力学特性也有很大的差异. NaI 分子是一个典型的可避免交叉分子, 其离子态  $\text{Na}^+ \text{I}^- (X^1\Sigma_0^-)$  势能面与共价态  $\text{Na} (^2S_{1/2}) \text{I} (^2P_{3/2})$  势能面在核间距  $R = 0.7 \text{ nm}$  附近发生了交叉, 并且在交叉区域附近存在非绝热耦合. 在绝热表象下, NaI 分子的基态和激发态势能面之间呈现出非交叉的形式. 由于这种特殊性质的存在, NaI 分子引起了人们的广泛关注. 自从 Zewail 等<sup>[19,20]</sup> 首次对 NaI 分子的动力学特性进行研究以来, 已有大量的实

验<sup>[21-23]</sup> 和理论<sup>[24-30]</sup> 研究 NaI 分子的动力学性质. 最为典型的是 Jouvét 等<sup>[21]</sup> 在 1997 年实现了 NaI 分子的飞秒分辨光电子实验, 并且得到了光电子能谱、分子电离后的离子动能分布以及离子态的产率分布等一系列实验结果. 随后, 人们对 NaI 分子的激发态动力学行为进行了深入的理论研究, 但是多数理论模型是基于分子的绝热势能面. 例如, Charron 等<sup>[25]</sup> 采用了旋转波近似条件下的量子力学方法对上述实验结果进行了模拟, 并且得到了光电离后  $\text{Na}^+$  与  $\text{NaI}^+$  的分支比; 随后, Miao 等<sup>[30]</sup> 采用含时波包法在理论上进行了研究. 上述这些理论计算忽略了电子态之间非绝热耦合的影响, 动力学性质的研究也仅局限在绝热势能面上. 这些基于绝热势能面的理论研究, 在一定程度上反映了 NaI 分子被激发后的振动信息, 但是随着分子振动演化时间的延长, 这些忽略了非绝热耦合的理论结果与实验结果的偏差随时间的增加而变大. 我们的计算结果表明, 这种偏差主要是由 NaI 分子的非绝热效应造成的. 因此, 在研究 NaI 分子的动力学性质 (尤其是讨论分子解离) 时, 非绝热效应是一个重要的因素, 并且随着演化时间的延长这种效应会变得越来越明显.

本文采用含时波包法, 讨论 NaI 分子被飞秒脉冲激发后波包在非绝热势能面下的演化规律及其

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10674083, 10874102) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yzheng@sdu.edu.cn

解离概率随演化时间和脉冲波长的变化关系,并与经典的计算结果做了比较,得出 NaI 分子第  $N$  次解离后解离概率的表达式.

## 2. 基本理论

本文选取二态模型(NaI 分子的基态势能面  $V_1$ 、激发态势能面  $V_2$ )来研究 NaI 分子的非绝热效应. NaI 分子的基态势能面和激发态势能面如图 1 所示.

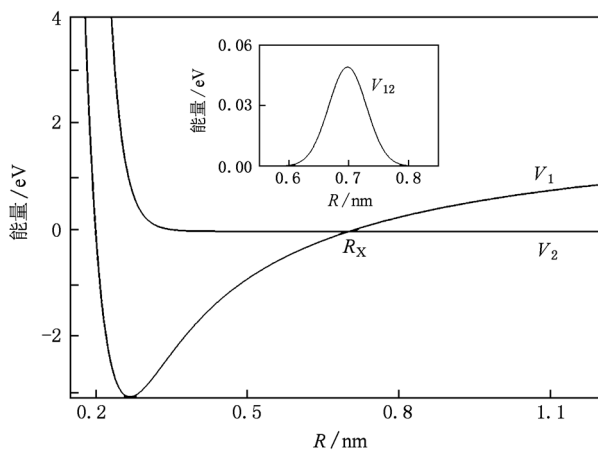


图1 NaI 分子的势能曲线 内插图为 NaI 分子的非绝热耦合项曲线

NaI 分子初始时处在基态势能面  $V_1$  ( $X^1\Sigma_0^-$ ) 上,一束飞秒脉冲激光将处在  $V_1$  态上的 NaI 分子激发到激发态势能面  $V_2$  ( $\text{Na}(^2S_{1/2})\text{I}(^2P_{3/2})$ ) 上. NaI 分子满足的含时薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi. \quad (1)$$

系统的哈密顿量  $H$  可以写成

$$H = T_n + V_d + H_e, \quad (2)$$

其中  $T_n$  是动能算符,  $V_d$  是势能算符,  $H_e$  是 NaI 分子与外场的相互作用算符. 对于此二态模型,核的波

函数可以写成如下列向量的形式:

$$\Psi = (\psi_1, \psi_2), \quad (3)$$

其中  $\psi_1$  和  $\psi_2$  分别是 NaI 分子的基态波函数和激发态波函数. 动能算符  $T_n$  可表示为

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

其中  $\mu$  是 NaI 分子的折合质量,  $R$  是核间距. 势能算符  $V_d$  可以表示为

$$V_d = \begin{pmatrix} V_1 & V_{12} \\ V_{21} & V_2 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

其中  $V_1$  和  $V_2$  分别是 NaI 分子的基态势能面和激发态势能面,  $V_{12}$  ( $V_{21}$ ) 是基态与激发态之间的非绝热耦合项. 系统与外场的相互作用算符  $H_e$  可以表示为

$$H_e = \begin{pmatrix} 0 & W_{12} \\ W_{21} & 0 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

其中基态与激发态在外场下的耦合  $W_{12} = W_{21} = \mu_{12}E(t)$ ,  $\mu_{12}$  是分子的跃迁偶极矩,  $E(t)$  是外加的激光场.  $E(t)$  可以表示为

$$E(t) = \varepsilon_0 f(t) \cos(\omega t) \hat{e}, \quad (7)$$

其中  $\varepsilon_0$  是外场的振幅,  $\omega$  是外场的角频率,  $f(t)$  是脉冲激光的包络. 高斯型的脉冲包络  $f(t)$  可以表示为

$$f(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2\right], \quad (8)$$

其中  $\tau$  是激光的脉冲宽度.

利用“分裂算符-傅里叶变换”方法<sup>[31-35]</sup>数值求解含时薛定谔方程(1). 一旦求得波函数  $\psi_i(R, t)$ , 便可以得到分子在各电子态上的概率<sup>[30,36,37]</sup>

$$P_i(t) = \int |\psi_i(R, t)|^2 dR \quad (i = 1, 2). \quad (9)$$

为了避免激发态波函数到达边界处后反弹,激发态波函数在每个时间间隔内乘以一个吸收函数,其表达式为

$$G_{\text{abs}}(R) = \begin{cases} 1 & (R \leq R_{\text{abs}}), \\ \exp\left[-0.02\delta t \left(\frac{R - R_{\text{abs}}}{\Delta R}\right)^4\right] & (R_{\text{abs}} < R < R_{\text{abs}} + \Delta R) \end{cases}. \quad (10)$$

在本文计算中,相关参量的取值如下:吸收函数的初始位置  $R_{\text{abs}} = 1.2$  nm,时间间隔  $\delta t = 0.1$  fs. NaI 分子的基态势能面和激发态势能面以及势

能面之间的非绝热耦合项采用文献[24,38]的表达式,NaI 分子的跃迁偶极矩  $\mu_{12}$  采用文献[25]的取值.

### 3. 结果及讨论

在非绝热表象下, NaI 分子的基态势能面  $V_1$  与激发态势能面  $V_2$  在核间距  $R = 0.7 \text{ nm}$  附近发生了交叉, 并且在交叉区域附近存在非绝热耦合. NaI 分子初始时刻全部处在电子态  $V_1$  的振动基态上, 一束飞秒脉冲激光(波长  $\lambda = 328 \text{ nm}$ , 宽度  $\tau = 50 \text{ fs}$ ) 将其激发到激发态  $V_2$  上. 处在激发态  $V_2$  上的分子随时间及核间距的演化如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 当激发态波函数传播到交叉区域时(大约  $200 \text{ fs}$ ), 其分裂成以下两部分: 一小部分波包仍在  $V_2$  态上沿着远离核的方向运动(图 2(b)), 而绝大部分的波

包在非绝热耦合的作用下传播到  $V_1$  态上(图 2(a)). 随着时间的推移, 处在  $V_2$  态上的分子最终解离成 Na 原子和 I 原子, 处在  $V_1$  态上的波包传播到最大核间距处(大约  $550 \text{ fs}$ ) 后被势能面反弹而往回传播. 当波包返回到交叉区域时(大约  $800 \text{ fs}$ ), 再次发生分裂. 分裂后处在  $V_1$  态和  $V_2$  态上波包的传播速度是不同的, 在  $V_2$  态上运动的波包再次返回交叉点的时间是  $1200 \text{ fs}$ , 而处在  $V_1$  态上运动的波包再次返回的时间是  $1100 \text{ fs}$ , 由此造成波包第三次经过交叉区域后, 处在  $V_1$  态和  $V_2$  态上的波包都是由两个包络组成, 而不再是一个局域性很好的包络. 因此, 随着演化时间的增加, NaI 分子的非绝热效应变得越来越明显.

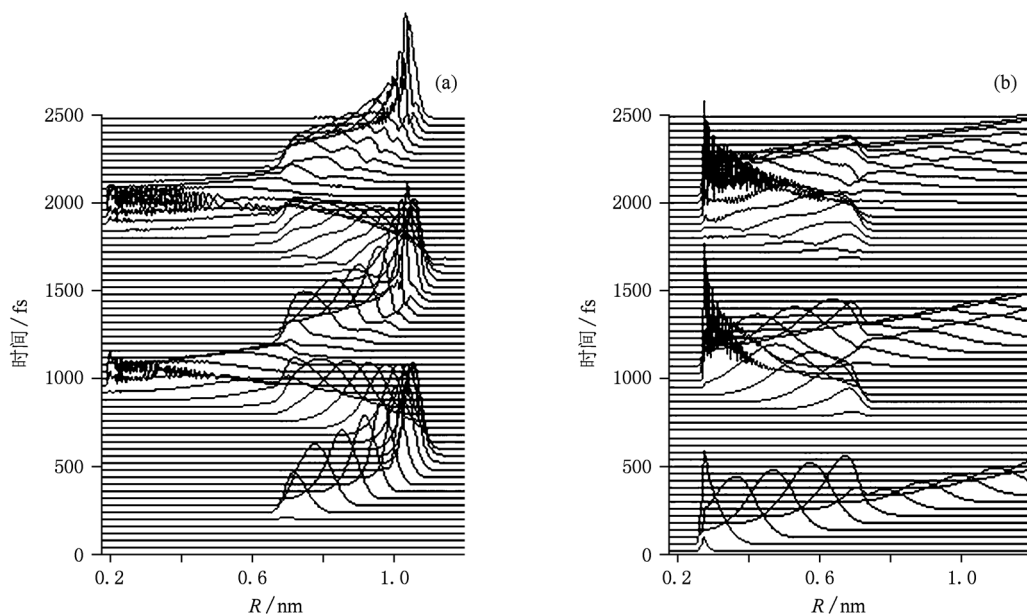


图 2 NaI 分子与脉冲激光作用后, 处在激发态上的分子波函数的模随时间及核间距  $R$  的演化  $\lambda = 328 \text{ nm}$ ,  $\tau = 50 \text{ fs}$ . (a) 波包发生分裂后在  $V_1$  态上的演化, (b) 波包发生分裂后在  $V_2$  态上的演化

下面我们分别用量子力学和经典力学理论计算 NaI 分子从  $V_2 \rightarrow V_1 \rightarrow V_2$  态演化过程中核间距  $R$  随时间  $t$  的变化关系. 核间距的平均值  $\langle R(t) \rangle$  可以由下式得到:

$$\langle R(t) \rangle = \frac{\int \psi_a^*(R, t) R \psi_a(R, t) dR}{\int \psi_a^*(R, t) \psi_a(R, t) dR}, \quad (11)$$

其中

$$\psi_a(R, t) = \begin{cases} \psi_2(R, t) & (R \leq R_x), \\ \psi_1(R, t) & (R > R_x). \end{cases}$$

经典的核间距  $R(t)$  可以由下列哈密顿正则方程得到:

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= \frac{\partial H(R, p)}{\partial p}, \\ \frac{dp}{dt} &= -\frac{\partial H(R, p)}{\partial R}, \end{aligned} \quad (12)$$

其中

$$H(R, p) = \begin{cases} p^2/(2\mu) + V_2(R) & (R \leq R_x), \\ p^2/(2\mu) + V_1(R) & (R > R_x). \end{cases}$$

根据(11)和(12)式计算得到了核间距的平均值  $\langle R(t) \rangle$  和经典的核间距  $R(t)$ , 结果如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 除了在演化时间  $1000$  和  $2000 \text{ fs}$  附近,  $\langle R(t) \rangle$  与  $R(t)$  都符合很好. 这是因为波包在平滑的势能曲线上运动时, 其经典的运动轨迹

能够准确描述量子波包的运动<sup>[18]</sup>. 当波包运动到势能面  $V_2$  左端的势垒处时(对应的的时间是 1000 和 2000 fs), 由于波包具有一定的宽度, 其核间距的平均值  $\langle R(t) \rangle$  要比经典的核间距  $R(t)$  大. 但是, 其碰撞后反向传播所需的时间比经典的运动时间长, 所以核间距的平均值  $\langle R(t) \rangle$  很快就与经典的核间距  $R(t)$  重合.

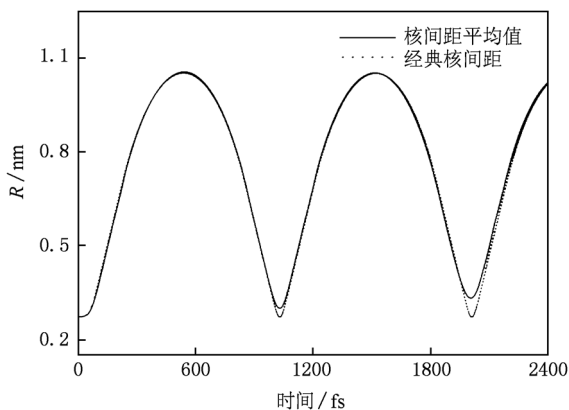


图3 NaI 分子与脉冲激光作用后, 被激发的 NaI 分子从  $V_2 \rightarrow V_1 \rightarrow V_2$  态上的运动轨迹  $\lambda = 328 \text{ nm}$ ,  $\tau = 50 \text{ fs}$

由于受非绝热效应的影响, NaI 分子与飞秒脉冲激光作用后, 处在激发态上的波包运动到交叉区域时会发生分裂. 假定转移到  $V_1$  态上的概率为  $P_{V_1}$ , 仍在  $V_2$  态上的概率为  $P_{V_2}$ , 根据 Landau-Zener 公式<sup>[39]</sup>可以得到分子的解离概率  $\gamma$ , 即

$$\gamma = \frac{P_{V_2}}{P_{V_1} + P_{V_2}} = \exp \left[ - \frac{2\pi V_{12}^2(R_x)}{\hbar v_x \left. \frac{\partial(V_2 - V_1)}{\partial R} \right|_{R_x}} \right], \quad (13)$$

其中  $v_x$  是波包运动到交叉点  $R_x$  时的速度. 由(13)式可知, 分子的解离概率与波包的传播速度有关.

当激发后的分子第一次经过交叉区域时, 解离概率随脉冲波长的变化关系如图 4 所示. 根据图 4 所示的计算结果可以得出, 随着脉冲波长的增加, 分子的解离概率呈减小的趋势. 这主要是因为波包的传播速度随着脉冲波长的增加而减小, 从而分子的解离概率也相应地减小.

随着演化时间的增加, 分子第  $N$  次经过交叉区域后处在  $V_1$  态上且  $R > R_x$  的概率可表示为

$$P_N = (1 - \gamma) [(1 - \gamma)^2 + \gamma^2]^{N-1}. \quad (14)$$

分子第  $N$  次分裂后的总解离概率为

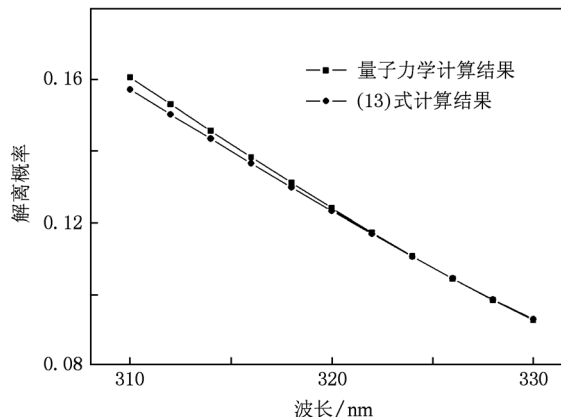


图4 NaI 分子与脉冲激光作用后, 被激发的 NaI 分子第一次经过交叉区域后的解离概率随脉冲波长的变化

$$P_{\text{tot}N} = 1 - P_N. \quad (15)$$

当脉冲激光的波长  $\lambda = 328 \text{ nm}$  时,  $\gamma = 0.1$ . 根据(14)式可以得出  $P_1 = 0.9, P_2 = 0.74, P_3 = 0.61$ . 这些数值与量子力学下的计算结果(图 5)符合很好. 从而, 我们可以直接利用(14)和(15)式求得 NaI 分子第  $N$  次分裂后处在  $V_1$  态上的概率以及总解离概率.

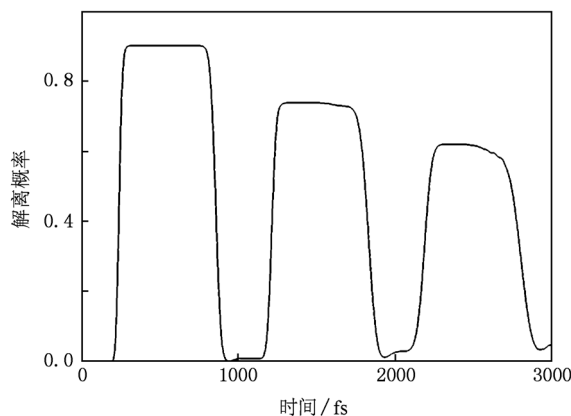


图5 NaI 分子与脉冲激光作用后, 被激发的 NaI 分子经过交叉区域后处在势能面  $V_1$  上且当  $R > R_x$  时的解离概率随演化时间的变化  $\lambda = 328 \text{ nm}$ ,  $\tau = 50 \text{ fs}$

## 4. 结 论

本文利用含时波包法研究了 NaI 分子被飞秒脉冲激光激发后, 波包在非绝热势能面下的演化规律. 由于受非绝热效应的影响, 波包传播到交叉区域时分裂成两部分, 其中一部分波包在  $V_1$  态上运动, 另一部分在  $V_2$  态上运动. 随着时间的推移, 处在  $V_1$  态上

的波包到达最大核间距后往回运动,而处在  $V_2$  态上的波包不可逆地朝着远离核的方向运动并最后解离.同时,本文分别采用量子力学和经典力学的方法计算了波包分裂后处在  $V_1$  态上的运动轨迹以及处在  $V_2$  态上的解离概率.结果表明,核间距的平均

值  $\langle R(t) \rangle$  与经典的核间距  $R(t)$  符合很好,解离概率随脉冲波长的增加而呈减小的趋势.我们还得到了 NaI 分子第  $N$  次分裂后总解离概率的表达式  $P_{\text{tot}N} = 1 - P_N$ .

- [1] Wyatt R E, Zhang H 1996 *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions* (New York: Marcel Dekker)
- [2] Nakamura H 1991 *Int. Rev. Phys. Chem.* **10** 123
- [3] Chu T, Han K 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 2431
- [4] Yan B, Pan S P, Wang Z G, Yu J H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1736 (in Chinese) [闫冰、潘守甫、王志刚、于俊华 2006 物理学报 **55** 1736]
- [5] Felker P M, Zewail A H 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 501
- [6] Jasper W A, Zhu C, Nangia S, Truhlar D G 2004 *Faraday Discuss.* **127** 1
- [7] Tully J C 2004 *Faraday Discuss.* **127** 463
- [8] Xu H F, Liu S L, Ma X X, Dai D X, Xie J C, Sha G H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 240 (in Chinese) [徐海峰、刘世林、马兴孝、戴东旭、解金春、沙国河 2002 物理学报 **51** 240]
- [9] Xu H F, Li Q F, Zhou X G, Dai J H, Liu S L, Ma X X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1759 (in Chinese) [徐海峰、李奇峰、周晓国、戴静华、刘世林、马兴孝 2004 物理学报 **53** 1759]
- [10] Teranishi Y, Nakamura H 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 2032
- [11] Chu T, Zhang Y, Han K 2006 *Int. Rev. Phys. Chem.* **25** 201
- [12] Hoffmann M R, Schatz G C 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9456
- [13] Kuppermann A, Abrol R 2002 *Adv. Chem. Phys.* **124** 283
- [14] Maiti B, Schatz G C 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 12360
- [15] Xu G L, Xia Y Z, Liu X F, Zhang X Z, Liu Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7762 (in Chinese) [徐国亮、夏要争、刘雪峰、张琨周、刘玉芳 2010 物理学报 **59** 7762]
- [16] Ma N, Wang M S, Yang C L, Ma X G, Wang D H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 023301
- [17] Xiong D L, Wang M S, Yang C L, Tong X F, Ma N 2010 *Chin. Phys. B* **19** 103303
- [18] Garraway B M, Suominen K A 1995 *Rep. Prog. Phys.* **58** 365
- [19] Zewail A H 1988 *Science* **242** 1645
- [20] Rose T S, Rosker M J, Zewail A H 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 6672
- [21] Jouvot C, Martrenchard S, Solgadi D, Dedonder-Lardeux C 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 2555
- [22] Cong P, Roberts G, Herek J L, Mohktari A, Zewail A H 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 7832
- [23] Grégoire G, Mons M, Dimicoli I, Piuze F, Charron E, Dedonder-Lardeux C, Jouvot C, Martrenchard S, Solgadi D, Suzor-Weiner A 1998 *Eur. Phys. J. D* **1** 187
- [24] Braun M, Meier C, Engel V 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 530
- [25] Charron E, Suzor-Weiner A 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 3922
- [26] Marquetand P, Materny A, Engel V 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5871
- [27] Gräfe C, Engel V 2004 *Chem. Phys. Lett.* **385** 60
- [28] Marquetand P, Meier C, Engel V 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 204320
- [29] Marquetand P, Engel V 2005 *Chem. Phys. Lett.* **407** 471
- [30] Miao X, Wang L, Song H 2007 *Phys. Rev. A* **75** 042512
- [31] Yao H B, Zheng Y J 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 8900
- [32] Meng Q, Yang G, Sun H, Han K, Lou N 2003 *Phys. Rev. A* **67** 063202
- [33] Hu J, Han K, He G 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 123001
- [34] Zhang H, Han K, Zhan Y, He G, Lou N 1997 *Chem. Phys. Lett.* **271** 204
- [35] Xie T, Zhao Y, Zhan M, Han K 2003 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 2034
- [36] Meier C, Engel V 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 3207
- [37] Sun Z, Lou N 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 023002
- [38] Rose T S, Rosker M J, Zewail A H 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 7415
- [39] Zhu C, Teranishi Y, Nakamura H 2001 *Adv. Chem. Phys.* **117** 127

## The non-adiabatic effects of NaI molecule<sup>\*</sup>

Yao Hong-Bin<sup>1)2)</sup> Zheng Yu-Jun<sup>1)†</sup>

1) (School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

2) (Department of Basic Courses, Xinjiang Polytechnical College, Urumqi 830091, China)

(Received 8 February 2011; revised manuscript received 30 June 2011)

### Abstract

We investigate the dynamic evolution of wave packet under the coupled diabatic potentials via employing the time-dependent wave packet approach. The wave packet splits in the crossing region due to the influence of non-adiabatic effects. In our studies, it is found that the non-adiabatic effects are very important to the dissociation of NaI molecule, and it becomes markedly with the increase of evolutionary time. Moreover, our study shows that the mean packet position  $\langle R(t) \rangle$  and the classical trajectory  $R(t)$  are nearly coincident and the dissociation probability is dependent on the laser wavelength.

**Keywords:** non-adiabatic effects, NaI molecule, femtosecond pulse, time-dependent wave packet

**PACS:** 82.20. Gk, 33.20. Tp, 82.53. Eb

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10674083, 10874102).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: yzheng@sdu.edu.cn