

CO:LiCl(001)-(1X1)表面电子激发态及其随时演化

陈武超, 王能平*

(宁波大学 物理科学与技术学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 采用多体摄动理论研究 CO:LiCl(001)-(1X1)表面的激发态性质、CO 分子激子态随时演化及其寿命. 首先用局域密度近似的密度泛函理论计算 CO 分子吸附在 LiCl(001)-(1X1)表面的几何结构; 随后运用 GW 近似研究 LiCl 块体、LiCl(001)-(1X1)干净表面以及 CO:LiCl(001)-(1X1)表面的准粒子能带结构, 引入电子-空穴相互作用, 求解二粒子格林函数的 Bethe-Salpeter 方程(BS 方程), 并得出其电子-空穴激发态及光学吸收谱, 将计算得到的光吸收谱与实验数据进行比较; 最后基于吸附系统 CO:LiCl(001)-(1X1)的 BS 方程的解, 求解含时薛定谔方程得出的分子激发态的随时演化. 因衬底和吸附分子之间的耦合作用, CO 分子激子态在随时演化的初始阶段呈现非常快的衰减, 其寿命仅为 0.75 fs. CO 分子激子态的空穴大幅度地向衬底转移, 而激子态的电子仍然滞留在 CO 分子上.

关键词: 准粒子能带结构; GW 近似; 电子激发态; BS 方程; 随时演化

中图分类号: O485

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2020) 01-0101-09

电子激发态及其随时演化的特性在物理和化学领域有着重要的应用^[1-3]. 描述电子激发态衰变的重要物理量之一是电子激发态的寿命, 电子激发态的寿命决定于电子与其他准粒子之间的相互作用, 如单粒子激发的电子、空穴, 以及集体激发的声子、磁振子、等离子体振子等. 在实验中光电子能谱^[4-6]可通过测量谱线形状和线宽占据态的衰变研究, 反光电子能谱^[7-8]、双光子光电子能谱^[9]和时间分辨双光子光电子能谱^[10-11]可测量非占据态谱线形状和线宽研究其衰变特性. 在理论上多体理论被用于研究金属中电子和空穴的动力学性质. Hedin 等^[12-13]研究的 GW 近似被广泛用来计算电子-电子散射对普通金属(顺磁介质)中单粒子态衰变率^[14-15]. 但对于铁磁金属, 精确的计算需要考虑 GW+T 矩阵近似^[16-17].

原子(或分子)吸附于金属表面电子激发态的衰变^[14,18-22], 以及吸附原子(或分子)上瞬时激发态的随时演化^[23-28]研究表明: 一方面衬底表面的电子因受到吸附分子的散射, 衬底表面的电子激发

态将发生衰变; 另一方面吸附分子上的电子也受到衬底的作用导致吸附分子上激发的电子或空穴转移到衬底上. 通常化学性质活泼的衬底和吸附分子之间的强键会导致单粒子态的较快衰减. 而绝缘体衬底因化学性质较惰性, 其电子与吸附分子上的电子之间不易发生共振, 阻碍了电子由分子跃迁到衬底, 因此限制了分子上单电子(空穴)态的衰减. 然而, 本研究发现, 即使分子上的单电子态的衰变被禁止, 这种阻碍对分子激子态的衰变并不存在; 对于 CO 吸附在 LiCl(001)-(1X1)表面的情形, CO 分子激发态的随时演化过程是一种在飞秒尺度范围内极速的二粒子态衰变过程.

电子激发态动力学性质的研究依赖于对系统电子能带结构的精确计算, 对激子态的随时演化探讨也有赖于电子-空穴激发能谱的精确计算. 对多粒子系统, 局域密度近似(LDA)的密度泛函理论(DFT)已被证明是计算基态性质的有效方法^[29-32], 利用该方法可得到系统的基态几何结构的可靠结果. 但是, 局域密度近似的密度泛函理论严重低估

收稿日期: 2019-07-29.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journal.g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金 (11074136) .

第一作者: 陈武超 (1990-), 女, 山东临沂人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 低维材料激发态. E-mail: 2283832766@qq.com

*通信作者: 王能平 (1961-), 男, 江西九江人, 研究员, 主要研究方向: 凝聚态理论及计算物理. E-mail: wangnengping@nbu.edu.cn

了半导体和绝缘体的带隙. 准粒子能带结构的精确计算方法是 GW 近似^[12-13]. GW 近似理论的突出特征是引入了非局域、能量相关的自能算符(该算符是单电子格林函数和动力学屏蔽的库仑相互作用的卷积), 以改进局域密度近似对电子交换关联的处理^[30-31,33-36]. 半导体和绝缘体的光激发受到电子-空穴相互作用的影响, 而该作用不能简单地用独立粒子图像来描述. 光激发的精确计算需要运用把电子-空穴相互作用考虑在内的二粒子格林函数方法, 求解二粒子格林函数的运动方程, 即 Bethe-Salpeter 方程(BS 方程)^[37-38], 进而得到电子-空穴激发态和光学吸收谱^[30,33-35,39]. 文献[40]报道了关于分子吸附在半导体表面的电子激发态衰变, 但有关分子吸附于绝缘体表面的电子激发态的随时演化研究较为鲜见. 目前还未见有关于 CO 吸附在 LiCl 表面的电子激发态随时演化的研究报道.

本研究利用局域密度近似的密度泛函理论, 计算了 CO 分子吸附于 LiCl(001)-(1×1)表面的几何结构; 并运用 GW 近似, 计算系统的准粒子能带结构. 引入电子-空穴相互作用, 求解了二粒子格林函数的 BS 方程, 进而计算光吸收谱. 在此基础上, 求解含时薛定谔方程, 研究了 CO 分子激子态的随时演化.

1 计算理论方法

1.1 电子基态性质

分子和晶体的基态性质可以用密度泛函理论来描述^[41-42], 在局域密度近似下可得有效的哈密顿本征方程, 即 KS(Kohn-Sham)方程^[42]:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{ps}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r})\right\}\psi_{n\vec{k}}^{\text{LDA}}(\vec{r}) = E_{n\vec{k}}^{\text{LDA}}\psi_{n\vec{k}}^{\text{LDA}}(\vec{r}), \quad (1)$$

式中: V_{ps} 、 V_{H} 和 V_{xc} 分别表示赝势、Hartree 势和交换关联势^[43].

本文采用 Hamann 模守恒 *ab initio* 赝势^[44], 对于 Li 的赝势, Li 的 1s 态和 2s 态都纳入价带中; 对于 Cl 的赝势, 与通常处理方法一样, 仅将 Cl 的 3s 和 3p 态作为价电子态. 以高斯函数为基函数, 将局域密度近似密度泛函理论的波函数表示为高斯基函数的线性组合^[45]. 高斯基函数都含有 s, p, d, s*

这 4 个轨道, 其中 Li 的衰减常数为 0.15、0.50、1.80 和 6.00; Cl 的衰减常数为 0.20、0.60、1.20 和 3.60; C 的衰减常数为 0.15、0.67 和 3.00; O 的衰减常数为 0.25、1.00 和 3.70. 高斯基函数也应用文中 GW 自能运算.

1.2 准粒子能带结构

为了改进局域密度近似对于绝缘体和半导体电子交换关联的处理, 在多元摄动理论框架下, 利用非局域能量相关的自能算符 $\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', E)$ 替代局域密度近似的交换关联势, 则准粒子有效哈密顿量本征方程为^[12-13]:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{ps}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r})\right\}\psi_{n\vec{k}}^{\text{OP}}(\vec{r}) + \int \sum (\vec{r} \vec{r}') E_{n\vec{k}}^{\text{OP}} \psi_{n\vec{k}}^{\text{OP}}(\vec{r}') d^3 \vec{r}' = E_{n\vec{k}}^{\text{OP}} \psi_{n\vec{k}}^{\text{OP}}(\vec{r}), \quad (2)$$

式中: $E_{n\vec{k}}^{\text{OP}}$ 代表准粒子的能量; $\psi_{n\vec{k}}^{\text{OP}}(\vec{r})$ 为准粒子的波函数.

GW 近似的自能算符定义为^[12-13]:

$$\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', E) = \frac{i}{2\pi} \int e^{-i\omega 0^+} G_1(\vec{r}, \vec{r}', E - \omega) W(\vec{r}, \vec{r}', \omega) d\omega, \quad (3)$$

式中: G_1 为单粒子的格林函数; W 表示屏蔽库仑势; $[\Sigma(E) - V_{\text{xc}}]$ 算符描述 GW 近似对局域密度近似的修正.

1.3 光致电子激发态

虽然 GW 近似可精确计算半导体和绝缘体的准粒子能带结构, 但由于光激发过程中存在电子-空穴相互作用, GW 近似的独立粒子物理图像不能描述光致电子激发态, 即电子-空穴激发态. 光致电子激发态可用二粒子格林函数理论来描述. 在 Tamm-Dancoff 近似下, 光致激发态波函数可表示为^[37-38]:

$$\chi_s(\vec{r}_h, \vec{r}_e) = \sum_{\vec{k}} \sum_v \sum_c^{\text{hole elec}} A_{v\vec{k}}^S \psi_{v\vec{k}}^*(\vec{r}_h) \psi_{c, \vec{k}+\vec{Q}}(\vec{r}_e), \quad (4)$$

式中: S 表示电子-空穴激发态的量子数; $\vec{Q}$ 则是电子-空穴激发态的动量, 也就是所吸收光子的动量; $\psi_{v\vec{k}}(\vec{r}_h)$ 表示占据态的单粒子态函数; $\psi_{c, \vec{k}+\vec{Q}}(\vec{r}_e)$ 表示非占据态的单粒子波函数.

引入电子-空穴相互作用, 运用二粒子格林函数理论, 可得 BS 方程^[37-38], 即电子-空穴有效哈密

顿量 H^{eh} 的本征方程:

$$(E_{c,\vec{k}+\vec{Q}}^{\text{QP}} - E_{v,\vec{k}}^{\text{QP}})A_{v\vec{k}}^S + \sum_{\vec{k}'} \sum_{v'} \sum_{c'}^{\text{hole elec}} \langle v\vec{k} | K^{\text{eh}} | v'\vec{k}' \rangle A_{v'\vec{k}'}^S = \Omega_S A_{v\vec{k}}^S, \quad (5)$$

式中: K^{eh} 表示电子-空穴相互作用; Ω_S 表示电子-空穴激发态 S 的激发能.

理论上, 宏观横向介电函数的虚部 $\varepsilon_2(w)$ 描述材料的光吸收谱. 在完成方程(5)的对角化运算后, 利用 $A_{v\vec{k}}^S$ 的结果, $\varepsilon_2(w)$ 可表示为^[34,46]:

$$\varepsilon_2(w) = \frac{16\pi^2 e^2}{w^2} \sum_s \left| \sum_{\vec{k}} \sum_v^{\text{hole}} \sum_c^{\text{elec}} A_{v\vec{k}}^s \cdot \left\langle v\vec{k} \left| \vec{\lambda} \cdot \vec{v} \right| c\vec{k} \right\rangle \right| \delta(w - \Omega_s), \quad (6)$$

式中: $\vec{\lambda}$ 表示入射光线的极化方向, 即光电场的方向; 速度算符 $\vec{v}$ 定义为 $\vec{v} = i[H^{\text{sp}}, \vec{r}] / \hbar$, 其中 H^{sp} 为单粒子有效哈密顿量算符.

在忽略电子-空穴相互作用的情况下, 宏观横向介电函数的虚部可近似地写为:

$$\varepsilon_2^0(w) = \frac{16\pi^2 e^2}{w^2} \sum_s \sum_v^{\text{hole}} \sum_c^{\text{elec}} \left| \left\langle v\vec{k} \left| \vec{\lambda} \cdot \vec{v} \right| c\vec{k} \right\rangle \right|^2 \delta(w - (E_c - E_v)), \quad (7)$$

其中: $\varepsilon_2(w)$ 与 $\varepsilon_2^0(w)$ 的差值描述电子-空穴相互作用对光吸收谱的影响.

1.4 电子-空穴激发态的随时演化

对于 CO:LiCl(001)-(1X1)表面, 含时薛定谔方程可写为:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = H^{\text{eh}} |\Psi(t)\rangle, \quad (8)$$

式中: $|\Psi(t)\rangle$ 表示电子-空穴激发状态的波函数; H^{eh} 表示电子-空穴有效哈密顿量, 其本征方程为:

$$H^{\text{eh}} |S\rangle = \Omega_S |S\rangle, \quad (9)$$

含时薛定谔方程(8)的形式解为:

$$|\Psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H^{\text{eh}} t\right) |\Psi(t=0)\rangle, \quad (10)$$

将初始波函数 $|\Psi(t=0)\rangle$ 用系统电子-空穴有效哈密 H^{eh} 本征函数系展开得:

$$|\Psi(t=0)\rangle = \sum_S \langle S | \Psi(t=0) \rangle |S\rangle, \quad (11)$$

将式(11)代入式(10), $|\Psi(t)\rangle$ 变为:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_S \langle S | \Psi(t=0) \rangle e^{(-\frac{i}{\hbar} \Omega_S t)} |S\rangle. \quad (12)$$

为研究 CO 分子激子态在 LiCl(001)-(1X1)表面的随时演化, 定义初始二粒子波函数 $|\Psi(t=0)\rangle$ 为瞬时 CO 分子激子态(例如 $|^1\Pi\rangle$), 见后面的计算结果, 利用式(12)可研究分子激子态在衬底作用下随时演化的特性.

2 LiCl 块体及 LiCl(001)-(1X1)干净表面的电子激发

LiCl 块体具有岩盐结构, 运用局域密度近似的密度泛函理论计算其基态能量, 分析基态能量对晶体结构常数的依赖关系, 得出基态能量最低时的晶体结构常数为 0.503 nm. 该理论值接近其晶格常数的实验值 0.513 nm, 相对偏差仅为 2%. 为了与实验结果相比较, 在后面计算中均采用实验晶体结构常数.

通过自洽迭代求解 KS 方程, 计算 K 空间布里渊区高对称点的本征能量, 可获得电子的本征能量与波矢的关系, 即能带结构. LiCl 的价带包括 Li 1s 带, Cl 的 3s 和 3p 带, 局域密度近似的能带结构见图 1. 从图 1 可知, 最低的导带主要是 Li 2s 轨道的贡献(包括很少的 Cl 元素轨道的贡献), 最低的导带被近似地标为 Li 2s. LiCl 具有 Γ - Γ 直接带隙 5.9 eV. 关于带隙, 局域密度近似的密度泛函理论结果明显低于实验测量值 9.4 eV^[47].

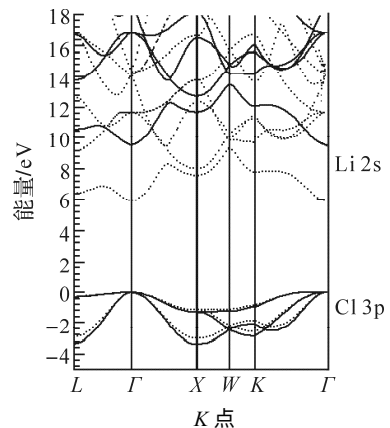


图 1 LiCl 块体的局域密度近似能带结构(点线)与 GW 近似能带结构(实线)

基于局域密度近似的密度泛函理论的计算结果, 运用 GW 近似求解方程(2), 计算 K 空间布里渊区高对称点的本征能量, 可得 GW 准粒子能带结

构(图1中实线). GW近似的 Γ - Γ 直接带隙是9.5 eV, 与实验结果9.4 eV^[47]相符. 另外, 在局域密度近似下, Cl 3p带和Li 2s带的宽度约为3.0 eV和3.3 eV, 而在GW近似下其宽度分别增加到3.4 eV和4.1 eV. GW近似下, Cl 3s带位于-14~-13 eV之间, Li 1s带位于-52 eV. Li 1s带和Cl 3s带能量太低, 为提高能带图的清晰度, 这2个价带未在图1中显示.

利用GW近似的理论结果, 并引入电子-空穴相互作用, 求解方程(5), 可得到光致激发态的激发能和波函数; 再运用式(6), 可计算得出光吸收谱. 在运算中考虑了Cl的3s和3p价带, 以及9个最低的导带; 因Li 1s能带太低, 其对激发能不高于13 eV范围的光吸收谱的影响可忽略, 故在运算中未考虑. K 空间布里渊区内取500个 K 点, 计算得到LiCl光吸收谱(图2(a)中实线). 此外, 通过尝试增加导带的数量或增加 K 点的数目展开计算, 发现在不大于13 eV的较低激发能范围内, 所得到的LiCl光学吸收谱保持一致, 表明所纳入计算的能带数量和 K 点数目对于所求的光学吸收图谱已满足收敛性要求. 光吸收谱的第1个吸收峰位于8.85 eV的激发能处, 是最低的激子态, 其激发能比准粒子带隙约低0.65 eV, 即最低激发态的束缚能为0.65 eV. 2个吸收峰位于激发能为9.75 eV处, 该吸收峰的激发能大于准粒子带隙, 所对应的激发态不是真正的激子态, 而是共振激子态.

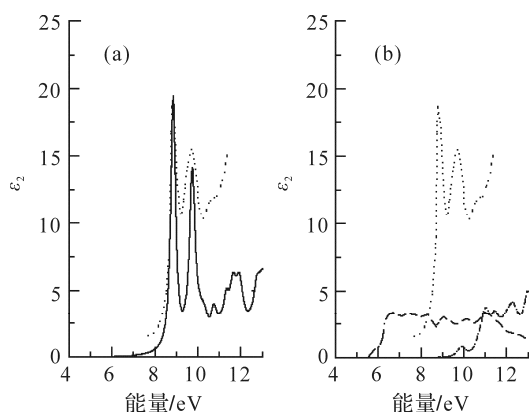


图2 LiCl块体的光吸收谱

LiCl光吸收谱的实验结果^[48]见图2中点线. 从图2(a)可看出, 在GW近似基础上引入电子-空穴相互作用, 并由二粒子格林函数理论计算得出的数值结果与实验结果相符, 理论结果能较好地再现实验所观测到的两大吸收峰和曲线的基本走势.

为了分析电子-空穴相互作用对LiCl光吸收谱的影响, 在GW近似的准粒子能带结构和波函数结果的基础上忽略电子-空穴相互作用, 利用式(7)计算独立粒子近似的光吸收谱(图2(b)中点划线). 文献[49]利用局域密度近似的密度泛函理论所得出的能带结构和波函数, 并忽略电子-空穴相互作用, 得出了LiCl光吸收谱(图2(b)中长虚线). 本文利用GW近似所得的独立粒子光吸收谱的吸收边比文献[49]利用局域密度近似得到的独立粒子光吸收谱的吸收边约高3.8 eV, 这是因为局域密度近似严重低估了LiCl的带隙所致. 但这2个独立粒子近似的光吸收谱在吸收边附近都无强吸收峰, 与实验结果^[48]偏离很大, 所以LiCl中的电子-空穴相互作用对光吸收谱的影响显著, 必须考虑.

对LiCl(001)-(1 $\times$ 1)干净表面, 采用包含6层原子和1.2 nm厚真空层的周期性超晶胞, 利用局域密度近似的密度泛函理论, 计算表面原子受力并优化LiCl(001)-(1 $\times$ 1)表面的几何结构, 发现表面原子的弛豫幅度很小, Li原子向里弛豫0.005 nm, Cl原子向外弛豫0.003 nm.

对弛豫后的LiCl(001)-(1 $\times$ 1)表面, 利用局域密度近似计算表面的能带结构(图3(a)). 从图3(a)可看出, Γ - Γ 直接带隙约为5.9 eV. 再运用GW近似, 求解准粒子有效哈密顿量本征方程, 计算得到GW近似准粒子能带结构(图3(b)), Γ - Γ 直接带隙约为9.9 eV. GW修正使带隙增大了约4 eV.

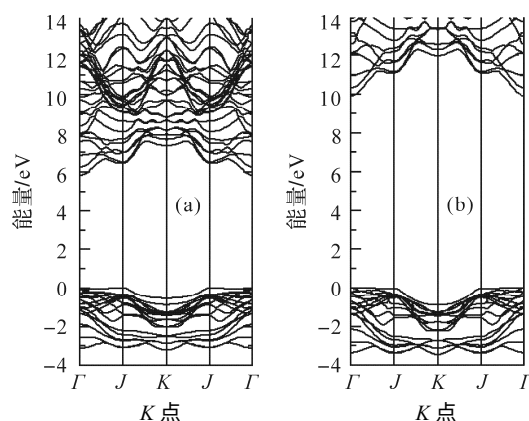


图3 LiCl(001)-(1 $\times$ 1)干净表面的能带

3 CO:LiCl(001)-(1 $\times$ 1)表面的电子激子态

对于CO分子在LiCl(001)-(1 $\times$ 1)表面上的吸附特性, 本文不考虑温度的影响, 只考虑接近绝对零

度时的吸附结构. 所采用的周期性超晶胞包含 1 个 CO 分子层、6 层衬底原子(6 个 LiCl 原子层), 以及 1.2 nm 厚的真空层. 首先, 考虑 CO 分子竖直放置, 且 O 原子在 C 原子正上方, 而 C 原子吸附在衬底 Cl 原子正上方、Li 原子正上方以及 Li 原子和 Cl 原子之间空位的上方; 然后考虑 CO 分子倒过来(C 原子竖直位于 O 原子正上方), 而 O 原子吸附于上述衬底的 3 个位置上; 最后考虑 CO 分子的倾斜吸附. 对于上述每种吸附, 利用局域密度近似的密度泛函理论计算原子受力, 优化衬底原子的竖直位置以及 CO 分子的键长, 使所有原子的受力小到可以忽略为止, 并计算系统的总能量. 比较不同种吸附时系统的总能量发现, CO 分子垂直吸附, 且 C 原子吸附在 Li 原子的正上方时, 系统的总能量最低. 此时 C—O 键长为 0.113 nm, C—Li 键长为 0.213 nm. 吸附结构如图 4 所示.

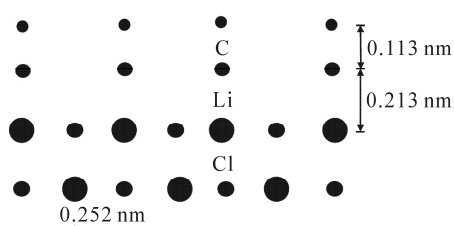


图4 CO分子吸附 LiCl(001)-(1X1)表面几何结构侧视图

运用 GW 近似, 计算 CO:LiCl(001)-(1X1)表面的准粒子能带结构, 结果如图 5(b)所示. 图 5(b)中竖线表示 LiCl 块体能带对(001)面的投影. 将 CO:LiCl(001)-(1X1)表面的超晶胞中所有衬底原子层移去, 得到对应的孤立 CO 分子层的周期性超晶胞. 为了弄清孤立 CO 分子层的能带, 利用孤立 CO 分子层的周期性超晶胞, 计算孤立 CO 分子层的 GW 近似的准粒子能带结构, 计算结果如图 5(a)所示. 由于分子层在表面内的周期性, 以及邻近 CO 分子之间的距离只有 0.356 nm, 故孤立 CO 分子层的 GW 能带呈现出明显的色散关系.

在图 5(a)中, CO 分子的价带 4 σ 位于 -9.7 eV, 价带 1 π 位于 -6.9~-6.1 eV 之间, 价带 5 σ 能量在 -4.2~-3.4 eV 之间, 未占据带 2 π^* 能量在 11~12.9 eV 范围. CO 分子的 HOMO-LUMO 能隙约是 14 eV. 对比图 5(a)与图 5(b), CO 分子的价带和最低的未占据带与衬底 LiCl 的能带基本分开; 在吸附后, CO 分子的价带移动较小, 但 CO 分子的未占据带 2 π^*

移动较大, 约下移 1.6 eV.

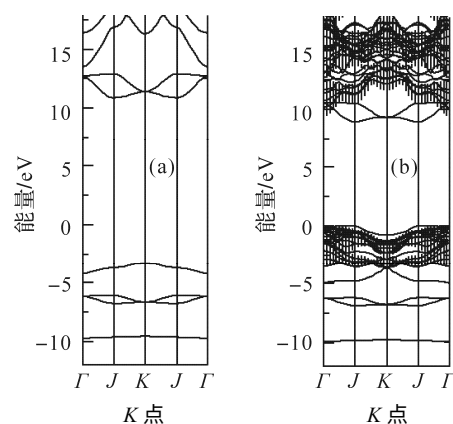


图5 孤立 CO 分子层和 CO:LiCl(001)-(1X1)表面的能带

基于孤立 CO 分子层和 CO:LiCl(001)-(1X1)表面各自 GW 近似数值结果, 并考虑电子-空穴相互作用, 分别求解其各自对应的 BS 方程, 可得到各自的光致激发态和光吸收谱. 在孤立 CO 分子层计算中, 考虑 4 个最高的价带和 3 个最低的导带, 并在二维 K 空间的布里渊区内取 36 个 K 点. 孤立 CO 分子层的光吸收谱计算结果如图 6(a)所示, 在激发能为 8.7 eV 处出现第 1 个吸收峰, 该吸收峰所对应的激发态是孤立 CO 分子层的最低激子态 $|^1\Pi\rangle$, 主要描述 CO 分子 5 σ 态的电子吸收光后跃迁到 CO 分子的 2 π^* 态的电子激发. 孤立 CO 分子层的带隙约为 14 eV, 分子层内电子-空穴相互作用的效应使最低激发态的激发能下降了 5.3 eV, 孤立 CO 分子层的最低激子态 $|^1\Pi\rangle$ 的束缚能达到 5.3 eV.

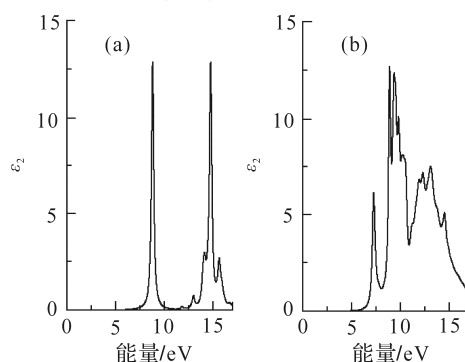


图6 孤立 CO 分子层光吸收谱(a)与 CO:LiCl(001)-(1X1)表面的光吸收谱(b)

对于 CO:LiCl(001)-(1X1)表面的 BS 方程, 考虑最高的 28 个价带(其中有 24 个价带属于衬底带, 另有 4 个价带是 CO 分子带)和最低的 27 个导带(包含 24 个衬底导带和 3 个 CO 分子导带). 求解 BS

方程,并得出光致激发态的激发能和波函数,即可计算 CO:LiCl(001)-(1X1)表面的光吸收谱,其结果如图 6(b)所示.当激发能为 7.3 eV 时,出现第 1 个吸收峰,此最低激子态主要描述衬底 Cl 原子的 $3p_z$ 态到 CO 分子 $2\pi^*$ 态的跃迁,即由衬底到 CO 分子的电荷转移.

4 在 CO:LiCl(001)-(1X1)表面上分子激子态的随时演化

假设初始时刻,在 CO:LiCl(001)-(1X1)表面的 CO 分子上瞬时地产生了激发态 $|^1\Pi\rangle$,即孤立 CO 分子层的最低激子态,利用方程(8)~(12),可以研究该激发态在衬底作用下如何演化.将 $|\Psi(t=0)\rangle = |^1\Pi\rangle$ 代入方程(12),可得任意时刻二粒子波函数 $|\Psi(t)\rangle$ 的空间分布.然而,此波函数涉及电子的空间坐标和空穴的空间坐标,将涉及 6 维空间分布.为直观起见,在研究二粒子激发态的电子分布时,将空穴的坐标固定;而在分析二粒子激发态的空穴分布时,将电子坐标固定.由此将电子的坐标固定在 CO 分子的 C 原子上,选取 $t=0, 0.5, 1, 2$ fs, 计算 $|\Psi(t)\rangle$ 模的平方,得出分子激子态的空穴分布侧视图(图 7).

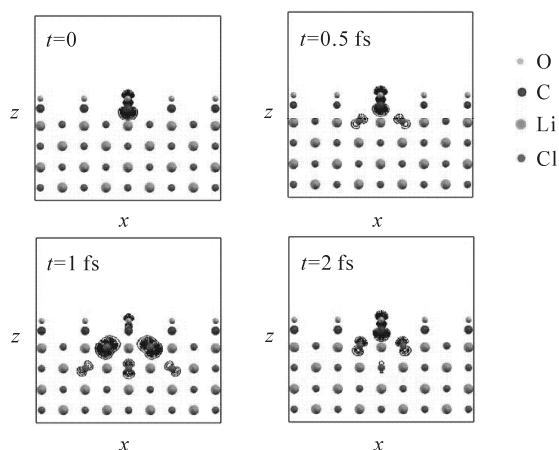


图 7 孤立 CO 分子激子态 $|^1\Pi\rangle$ 空穴密度分布的随时演化

从图 7 不难看出,当 $t=0$ 时,CO 分子激子态的空穴几乎全部存在 CO 分子上,该密度分布即为 CO 的 5σ 态的密度分布.然而,随着时间的推进,分子激子态的空穴开始跃迁到衬底层 Cl 原子的 $3p$ 轨道上.当 $t=0.5$ fs 时,已有相当幅度的空穴移到衬底,在 $t=1$ fs 时,绝大部分空穴已移到衬底,在 $t=2$ fs 时,空穴触及衬底下表面后发生反射.类似

地,将空穴的坐标固定在 CO 分子的 C 原子上,可计算分子激子态的电子分布的随时演化,但发现分子激子态的电子始终分布在 CO 分子上,不向衬底移动.

为了更清楚地看出分子激子态的电子和空穴沿垂直于表面方向的传播,定义电子和空穴 z 坐标的关联函数为:

$$\chi(z_e, z_h, t) = \int |\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h, t)|^2 dx_e dx_h dy_e dy_h, \quad (13)$$

其中: z_e 和 z_h 分别表示电子和空穴沿垂直于表面方向上的坐标; $\chi(z_e, z_h, t)$ 是在与表面平行的方向上对二粒子波函数模的平方进行平均,所以 $\chi(z_e, z_h, t)$ 描述了激子态的电子和空穴沿垂直于表面方向上分布的关联性.

选取 $t=0, 0.5, 1, 2$ fs, 计算关联函数 $\chi(z_e, z_h, t)$, 结果如图 8 所示.图 8 的每一个小图中顶部 2 条水平线表示 CO 分子的 O 原子和 C 原子的 z_h 坐标,另外 6 条水平线表示 6 层衬底原子的 z_h 坐标;每一个小图中最左边的 6 条竖直线表示 6 层衬底原子的 z_e 坐标,最右边的 2 条竖直线表示 CO 分子的 C 原子和 O 原子的 z_e 坐标.从图 8 可见,在 $t=0$ 时激子态的电子和空穴都分布在分子层;在 $t=0.5$ fs 时,已有部分空穴移到衬底的第 1 层原子上;在 $t=1$ fs 时,绝大部分空穴已移到衬底的第 1 层和第 2 层原子上;在 $t=2$ fs 时,空穴已到达衬底底部,并沿 z 方向向上传播.

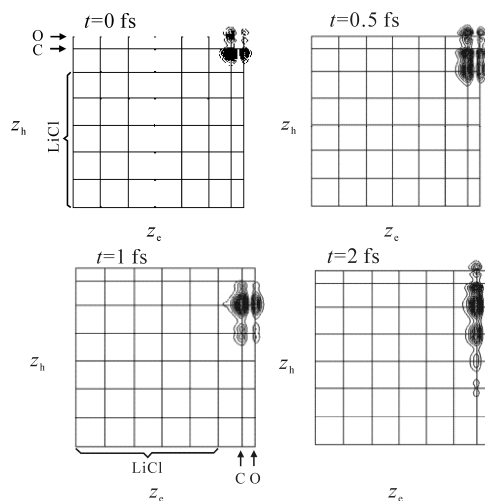


图 8 电子-空穴波函数的 z_e - z_h 关联性

CO 分子激子态的存活率是定量描述该激子态衰变过程的量,其定义为:

$$A_{|{}^1\Pi\rangle}^{\text{survival}} = \langle \Psi(t=0) | \Psi(t) \rangle = \langle {}^1\Pi | \Psi(t) \rangle. \quad (14)$$

利用式(12)和(14), 计算瞬时产生的 CO 分子激子态 $|\Psi(t=0)\rangle = |{}^1\Pi\rangle$ 在 LiCl(001)-(1X1)表面随时演化过程中每一时刻的存活率, 结果如图 9 所示. 图 9 中实线表示 CO 分子激子态存活率的随时变化, 虚线表示 $\exp(-t/0.75)$. 从图 9 可发现, 在初始时间($t \leq 1$ fs), 分子激子态几乎按指数规律衰变, 而且衰变很快, 寿命 $\tau = 0.75$ fs. 当 $t = 1$ fs 时, 存活率衰减到大约 20%. 1 fs 以后, 分子激子态的存活率表现出小幅振荡. 结合图 8 可知, CO 分子激子态的空穴由 CO 分子往衬底传播, 触及衬底的下表面会往回传播.

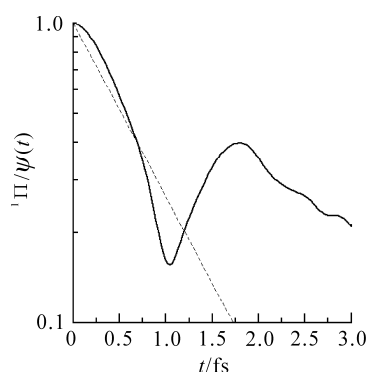


图 9 CO 分子激子态存活率的随时变化

由式(10)(12)和(14)可知, 如果初始二粒子波函数 $|\Psi(t=0)\rangle$ 数是复合系统 CO:LiCl(001)-(1X1)表面的电子-空穴有效哈密顿的本征态波函数, 则随着时间推移, 此激发态仅相位发生改变, 而其存活率不应发生衰减. 但是, 由图 9 可知, 瞬时产生的分子激子态 $|\Psi(t=0)\rangle = |{}^1\Pi\rangle$ 在衬底 LiCl(001)-(1X1)表面作用下快速衰变, 寿命仅为 0.75 fs, 表明 CO 分子激子态 $|{}^1\Pi\rangle$ 不是 CO:LiCl(001)-(1X1)表面电子-空穴有效哈密顿的本征态.

5 结语

本文利用多体摄动理论的 GW 近似计算了 LiCl 块体的准粒子能带结构, 得到的带隙与实验吻合; 再运用二粒子格林函数理论引入电子-空穴相互作用, 并求解 BS 方程, 计算 LiCl 块体的光吸收谱, 其数值结果很好地再现了实验所观测的吸收峰对应的激发能和强度.

利用局域密度近似的密度泛函理论计算了 CO

分子吸附于 LiCl(001)-(1X1)表面的几何结构. 在此基础上运用 GW 近似, 计算了 CO:LiCl(001)-(1X1)表面的准粒子能带结构, 并在二粒子格林函数理论框架下考虑电子-空穴相互作用, 求解 BS 方程, 计算 CO:LiCl(001)-(1X1)表面的电子-空穴激发态和光吸收谱.

研究了瞬时激发的 CO 分子激子态 $|{}^1\Pi\rangle$ 受衬底 LiCl(001)表面作用下的随时演化, 发现 CO 分子激子态在初始时间呈指数快速衰减, 寿命仅为 0.75 fs, 而且 CO 分子激子态的空穴快速向衬底转移, 但 CO 分子激子态的电子却始终保持在 CO 分子上.

参考文献:

- [1] Pietzsch A, Föhlisch A, Beye M, et al. Towards time resolved core level photoelectron spectroscopy with femtosecond X-ray free-electron lasers[EB/OL]. [2019-03-04]. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/10/3/033004/pdf>.
- [2] Chulkov E V, Borisov A G, Gauyacq J P, et al. Electronic excitations in metals and at metal surfaces[J]. Chemical Reviews, 2006, 106(10):4160-4206.
- [3] Shibuta M, Hirata N, Matsui R, et al. Charge separation at the molecular monolayer surface: Observation and control of the dynamics[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3(8):981-985.
- [4] Reinert F, Huefner S. Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications[EB/OL]. [2019-03-04]. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/7/1/097/pdf>.
- [5] Kirkegaard C, Kim T K, Hofmann Ph. Self-energy determination and electron-phonon coupling on Bi(110)[EB/OL]. [2019-03-04]. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/7/1/099/pdf>.
- [6] Matzdorf R. Investigation of line shapes and line intensities by high-resolution UV-photoemission spectroscopy—Some case studies on noble-metal surfaces[J]. Surface Science Reports, 1998, 30(4/5):153-206.
- [7] Dose V. Momentum-resolved inverse photoemission[J]. Surface Science Reports, 1985, 5(8):337-378.
- [8] Smith N V. Inverse photoemission[EB/OL]. [2019-03-04]. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/51/9/003/pdf>.
- [9] Giesen K, Hage F, Himpsel F J, et al. Two-photon photoemission via image-potential states[J]. Physical Review Letters, 1985, 55(3):300-303.

- [10] Schoenlein R W, Fujimoto J G, Eesley G L, et al. Femtosecond studies of image-potential dynamics in metals[J]. *Physical Review Letters*, 1988, 61:2596-2599.
- [11] Gütde J, Höfer U. Femtosecond time-resolved studies of image-potential states at surfaces and interfaces of rare-gas adlayers[J]. *Progress in Surface Science*, 2005, 80: 49-91.
- [12] Hedin L. New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem[J]. *Physical Review*, 1965, 139:A796-A823.
- [13] Hedin L, Lundqvist S. Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids[M]. New York: Academic Press Incorporated, 1969:1.
- [14] Sarria I, Osma J, Chulkov E V, et al. Self-energy of image states on copper surfaces[J]. *Physical Review B*, 1999, 60:11795-11803.
- [15] Yi Z, Ma Y, Rohlfing M, et al. Quasiparticle band structures and lifetimes in noble metals using Gaussian orbital basis sets[EB/OL]. [2019-03-04]. <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.81.125125>.
- [16] Springer M, Aryasetiawan F, Karlsson K. First-principles T-matrix theory with application to the 6 eV satellite in Ni[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 80:2389-2392.
- [17] Zhukov V P, Chulkov E V, Echenique P M. GW+T theory of excited electron lifetimes in metals[EB/OL]. [2019-03-04]. <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.72.155109>.
- [18] Shumay I L, Höfer U, Reuß Ch, et al. Life times of image-potential states on Cu(100) and Ag(100) measured by femtosecond time-resolved two-photon photoemission [J]. *Physical Review B*, 1998, 58:13974-13981.
- [19] Borisov A G, Gauyacq J P, Kazansky A K. Scattering by alkali adsorbates as a decay mechanism for image potential states on Cu surfaces[J]. *Surface Science*, 2002, 505:260-270.
- [20] Kevan S D. Direct measure of surface impurity scattering by angle-resolved photoemission[J]. *Physical Review B*, 1986, 33:4364-4366.
- [21] Wang X Y, Paiella R, Osgood R M Jr. Two-dimensional electron-scattering processes on Na-dosed Cu(111): A two-photon photoemission study[J]. *Physical Review B*, 1995, 51:17035-17039.
- [22] Wallauer W, Fischer R, Fauster Th. Influence of adsorbates on the image states of Pd(111)[J]. *Surface Science*, 1996, 364:297-302.
- [23] Boger K, Weinelt M, Fauster Th. Scattering of hot electrons by adatoms at metal surfaces[EB/OL]. [2019-03-04]. <https://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.92.126803>.
- [24] Fauster Th, Weinelt M. Carrier dynamics on surfaces studied by two-photon photoemission[J]. *Surface Science*, 2005, 593:1-11.
- [25] Borisov A G, Gauyacq J P, Kazansky A K, et al. Long-lived excited states at surfaces: Cs/Cu(111) and Cs/Cu(100) systems[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86:488-491.
- [26] Borisov A G, Gauyacq J P, Chulkov E V, et al. Lifetime of excited electronic states at surfaces: Comparison between the alkali/Cu(111) systems[EB/OL]. [2019-03-04]. <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.65.235434>.
- [27] Gauyacq J P, Borisov A G. Excited electron transfer between a core-excited Ar^{*}(2p_{3/2}-14s) atom and the metal substrate in the Ar/Cu(111) system[EB/OL]. [2019-03-04]. <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.69.235408>.
- [28] Vijayalakshmi S, Foehlich A, Hennies F, et al. Surface projected electronic band structure and adsorbate charge transfer dynamics: Ar adsorbed on Cu(111) and Cu(100) [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 427:91-95.
- [29] 孔维孟, 杨宗献, 张喜林, 等. 单原子 Pt 增强 α -Mo₂C(0001)抗硫中毒特性机理的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2018, 35:383-388.
- [30] 梁冬梅, 冷霞, 马玉臣. 多体格林函数方法对 g-CN 激发态特性的研究[J]. *中国科学: 化学*, 2016, 46(1):126-132.
- [31] Onida G, Reining L, Rubio A. Electronic excitations: Density-functional versus many-body Green's-function approaches[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2002, 74: 601-659.
- [32] 周晓林, 宗江琴, 王海燕, 等. Ne-CH₄ 分子间相互作用势的局域密度近似计算[J]. *原子与分子物理学报*, 2004, 21:525-528.
- [33] Hahn P H, Schmidt W G, Bechstedt F. Bulk excitonic effects in surface optical spectra[EB/OL]. [2019-03-04]. <https://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.88.016402>.
- [34] Wang N P, Rohlfing M, Krüger P, et al. Quasiparticle band structure and optical spectrum of LiF(001)[EB/OL]. [2019-03-04]. <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.67.115111>.
- [35] 黄美纯. 激发态过程的多体理论方法[J]. *发光学报*, 2005, 26(3):273-284.
- [36] 潮晴, 王能平. 锂的卤化物 LiX(X=F, Cl, Br, I)的镜像势

- 态[J]. 宁波大学学报(理工版), 2019, 32(4):73-80.
- [37] Strinati G. Dynamical shift and broadening of core excitons in semiconductors[J]. Physical Review Letters, 1982, 49:1519-1522.
- [38] Strinati G. Effects of dynamical screening on resonances at inner-shell thresholds in semiconductors[J]. Physical Review B, 1984, 29:5718-5726.
- [39] 潘播, 王能平. 基于多体摄动理论的 CaO 电子能带结构及光吸收谱的研究[J]. 宁波大学学报(理工版), 2017, 30(1):94-98.
- [40] Wright S, Hasselbrink E. Photodesorption of disilane-physisorbed on hydrogen terminated Si(100) and the dramatic consequences of weak molecular chemisorption [EB/OL]. [2019-03-04]. <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.1359521>.
- [41] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical Review, 1964, 136:864-871.
- [42] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review, 1965, 140:1133-1138.
- [43] Ceperley D M, Alder B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method[J]. Physical Review Letters, 1980, 45:566-569.
- [44] Hamann D R. Generalized norm-conserving pseudo-potentials[J]. Physical Review B, 1989, 40:2980-2987.
- [45] Rohlfing M, Krüger P, Pollmann J. Efficient scheme for GW quasiparticle band-structure calculations with applications[J]. Physical Review B, 1995, 52:1905-1917.
- [46] Rohlfing M, Louie S G. Electron-hole excitations and optical spectra from first principles[J]. Physical Review B, 2000, 62:4927-4944.
- [47] Kunz A B. Study of the electronic structure of twelve alkali halide crystals[J]. Physical Review B, 1982, 26:2056-2069.
- [48] Eby J E, Teegarden K J, Dutton D B. Ultraviolet absorption of alkali halides[J]. Physical Review, 1959, 116:1099-1105.
- [49] Ching W Y, Gan F, Huang M Z. Band theory of linear and nonlinear susceptibilities of some binary ionic insulators [J]. Physical Review B, 1995, 52:1596-1611.

The excited electronic state and its time evolution of CO adsorbed on LiCl(001)-(1X1)

CHEN Wuchao, WANG Nengping*

(School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The many-body perturbation theory is used to study the properties of excited electronic states of the CO molecule adsorbed on LiCl(001)-(1X1) surface, and further investigate the time evolution of the CO exciton state as well as the lifetime of the exciton state. At first, density-functional theory within local density approximation is used to calculate the ground state geometry of CO adsorbed on LiCl(001)-(1X1) surface. Next, the quasiparticle band structures of bulk LiCl, of the LiCl(001)-(1X1) surface, and of CO adsorbed on the surface are evaluated within the GW approximation. Moreover, by taking the electron-hole interaction into consideration, the electron-hole excitation states and their optical spectra are obtained from the solution of the Bethe-Salpeter equation within the theory of the two-particle Green function. The obtained optical spectra are compared with available experimental results. Finally, based on the solution of the BSE for the adsorbate system CO:LiCl(001)-(1X1), the time evolution of the CO exciton state is studied using the time-dependent Schrödinger equation. At the initial stage, the CO exciton state exhibits a very fast decay due to the coupling of the adsorbate with the substrate, and the lifetime of the CO exciton state is only 0.75 fs. The electron of the molecule exciton state remains on the molecule while its hole is mostly transferred into the LiCl substrate.

Key words: quasiparticle band structure; GW approximation; excited electronic states; BSE; time evolution

(责任编辑 史小丽)