

碳分子线  $C_5$  在激光场中的含时密度泛函理论研究\*王志萍<sup>†</sup> 陈健 吴寿煜 吴亚敏

(江南大学理学院, 无锡 214122)

(2013年1月16日收到; 2013年3月2日收到修改稿)

运用含时密度泛函理论和分子动力学相结合的方法, 研究了  $C_5$  分子线在强激光场中的电离激发. 研究发现, 当考虑激光强度对  $C_5$  分子线激发的影响时, 激光强度越强, 分子吸收的能量越多, 电离也越早, 最终电离的电子也越多, 而且沿激光极化方向的偶极矩的变化及峰值也越大. 关于激光极化方向对  $C_5$  分子线激发的影响的研究表明, 当激光极化方向沿着  $C_5$  分子线轴向时, 分子的电离大大增强,  $x$  方向的激光脉冲仅能激发起  $x$  方向的偶极振荡, 而  $y$  方向的激光脉冲仅能激发起  $y$  方向的偶极振荡, 而且  $x$  方向的激光脉冲激发的偶极振荡强. 研究还表明, 当激光极化方向沿着  $C_5$  分子线轴向时, 尽管由于电离增强而导致  $C_5$  分子线 C—C 键振动的同步性变差, 但在两种激光极化方向情况下,  $C_5$  分子线的振动模式与中性  $C_5$  分子线的振动模式相同.

**关键词:** 含时密度泛函理论, 分子动力学, 分子电离, 碳分子线

**PACS:** 33.20.-t, 31.15.E-, 34.50.Gb, 36.40.Vz

**DOI:** 10.7498/aps.62.123302

## 1 引言

自 1991 年 Iijima 发现碳纳米管以来, 碳原子团簇从富勒烯分子到微小的  $C_2$ ,  $C_3$  分子都是人们广泛研究的对象<sup>[1-5]</sup>. 碳原子团簇的结构随着碳原子数目的增加, 也会从最初单一的线形结构逐渐趋向于多元化. 作为一类特殊的低维有机分子, 碳分子线的性质成为广泛关注的对象. 它不仅在天体物理及燃烧学中有着重重要的应用<sup>[5,6]</sup>, 而且随着纳米技术和分子合成技术的发展, 利用碳分子线做成电子器件无疑将为未来的电子电路开辟新的领域. 先前人们对碳分子线的理论研究除了解释已有的实验结果外主要是研究它们的几何结构、线形与环形结构的相对稳定性及振动谱等<sup>[7-12]</sup>. 最近, 人们开始研究碳分子线的形变特性, 如 Ravagnan 等<sup>[13]</sup> 基于密度泛函理论研究了  $sp$  杂化的碳分子线的轴向扭曲变形特性, Cahangirov 等<sup>[14]</sup> 采用第一性原

理研究了碳分子线的基态及其在应力作用下的特性. 此外, 碳分子线在外场作用下激发态的研究是一个新兴的研究领域<sup>[15,16]</sup>. 这是因为在研究碳分子线的伏安特性时, 不可避免地要将分子线处于外场之中, 而分子线在外场作用下可能产生能量较高的激发态和次级电子, 进而能量较高的激发态和次级电子会发生一系列的化学变化, 如化学键的断裂、新的激发态生成等<sup>[17]</sup>. 因此, 分子线在外场中的激发动力学的研究对分子线伏安特性及特殊功能分子器件的制备有着十分重要的意义. 徐国亮等<sup>[18]</sup> 在对碳分子线进行基态特性研究的基础上, 又采用含时密度泛函理论 (time dependent density functional theory, TDDFT) 研究了不同外电场对碳分子线不同激发态的激发能、振子强度、电偶极矩等的影响规律. 本文将含时密度泛函理论、分子动力学及模守恒赝势结合, 通过将离子自由度和电子自由度完全非绝热自洽耦合的方法研究  $C_5$  分子线在激光场中的动力学特性.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61178032)、中央高校基本科研业务费 (批准号: JUSRP11A21) 和江苏省高等教育学会“十一五”教育科学规划 (批准号: JS053) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: zpwang03247@163.com

## 2 理论方法

TDDFT<sup>[19]</sup> 的主要物理思想就是在构造  $N$  个电子相互作用系统的运动方程时, 以空间和时间相关的密度  $n(\mathbf{r}, t)$  为自变量. 使用原子单位  $m_e = e = \hbar = 1$ , 根据 Kohn-Sham 定理<sup>[19]</sup>, 无相互作用的单粒子波函数  $\phi_j(\mathbf{r}, t)$  满足含时 Kohn-Sham (TDKS) 方程:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_{\text{KS}} \phi_j(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r}, t)] \right) \phi_j(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

其中, 系统的电子密度  $n(\mathbf{r}, t) = \sum_j \phi_j^*(\mathbf{r}, t) \phi_j(\mathbf{r}, t)$ .

(1) 式中  $V_{\text{eff}}$  表示 Kohn-Sham 有效势, 表示为

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ion}}(\mathbf{r}, t) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + V_{\text{H}}[n(\mathbf{r}, t)] + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}, t)], \quad (2)$$

它由四个部分组成.  $V_{\text{ion}}(\mathbf{r}, t)$  为离子的背景势, 采用模守恒赝势. 在对多原子分子的计算中, 赝势的具体形式采用了 Goedecker 等<sup>[20]</sup> 的形式.  $V_{\text{H}} = \int d^3 r' \frac{[n(\mathbf{r}', t)]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  为电子的库仑势. 交换关联势  $V_{\text{xc}}$  是电子密度的唯一泛函, 这里采用了局域密度近似. 实际运用中, 采用 Perdew 和 Wang<sup>[21]</sup> 的参数化形式. 此外, 为了考虑自洽相互作用修正, 本文采用了简单的平均密度自洽相互作用修正<sup>[22]</sup>.  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  是外场势. 在本文中, 就是激光外场. 对于激光场, 在其强度低于  $10^{18} \text{ W/cm}^2$  时, 激光的磁场分量与电场分量相比很小, 而可以忽略, 又由于激光的波长比分子线度大得多, 激光传播时在分子线度内的相移非常小, 忽略激光场传播时在分子线度内的相移, 也就是说对激光场采用电偶极矩近似<sup>[23]</sup>, 这样线性极化的激光场的电场部分可以用一个高频振荡电场描述:

$$E(t) = \hat{e} E_0 f(t) \cos(\omega t), \quad (3)$$

其中,  $E_0$  正比于  $\sqrt{I}$ ,  $I$  是激光强度,  $\omega$  是激光频率,  $f(t)$  是脉冲波包,  $\hat{e}$  是极化方向. 本文采用  $\cos^2$  型脉冲波包.

考虑离子的运动, 可以用分子动力学来描述. 离子所受的力包括来自电子的作用 (通过赝势来描述) 和其他离子的作用. 如果考虑外场, 还应包括外场的作用力. 对于第  $I$  个离子, 它的运动方程<sup>[24]</sup> 可

以表示为

$$\dot{\mathbf{P}}_I = -\nabla_{\mathbf{R}_I} E, \quad \dot{\mathbf{R}}_I = \nabla_{\mathbf{P}_I} E = \frac{\mathbf{P}}{M_I},$$

其中,  $\mathbf{P}$  表示离子的动量,  $M_I$  表示第  $I$  个离子的质量,  $\mathbf{R}_I$  表示第  $I$  个离子的坐标,  $E$  是离子的能量.

激光诱导的电子偶极矩<sup>[25]</sup> 可以表示为  $D(t) = \int m(\mathbf{r}, t) d^3 r$ . 逃逸的电子数定义为<sup>[26]</sup>  $N_{\text{esc}} = N_{t=0} - \int_V d^3 r m(\mathbf{r}, t)$ , 其中  $N_{t=0}$  是初始时刻系统总的电子数,  $V$  是数值计算空间的大小.

## 3 计算结果及讨论

$\text{C}_5$  分子线共有 5 个碳原子和 20 个共价电子 (其中每个碳原子考虑 4 个共价电子). 图 1 为  $\text{C}_5$  分子线原子结构图及激光极化方向示意图, 其中  $\theta$  角为激光极化方向与  $x$  轴之间 (即分子的轴向) 的夹角. 在计算过程中,  $\text{C}_5$  分子线放置于立方体计算盒子里, 其中 5 个碳原子处在  $x$  轴上, 中间的碳原子处于坐标原点即分子的质心处于立方体的体心. 立方体计算盒子的大小为  $29a_0 \times 29a_0 \times 29a_0$ , 被划分为  $72 \times 72 \times 72$  个网格, 网格的间距为  $0.412a_0$ . 计算采用了吸收边界条件. 在电子波函数和离子演化过程中采用相同的时间步长  $\Delta t = 0.0125 \text{ a.u.}$ . 激光脉冲的半峰高宽 (FWHM) 为 15 fs, 激光选用了实验常用的频率为 800 nm 的激光, 即  $\omega = 1.55 \text{ eV}$ , 该频率远低于  $\text{C}_5$  分子线的光吸收谱的共振频率. 图 1 中  $b_1, b_2, b_3$  和  $b_4$  分别代表  $\text{C}_5$  分子线的四个键, 其中  $b_1 = b_4 = 1.265 \text{ \AA}$ ,  $b_2 = b_3 = 1.258 \text{ \AA}$ , 该值与 Massó 等<sup>[26]</sup> 计算得到的 1.2909 和 1.279  $\text{\AA}$  的相对误差分别为 2.01% 和 1.64%, 这表明  $\text{C}_5$  分子线原子的基态结构是稳定的. 图 2 为计算得到的三个平面内的  $\text{C}_5$  分子线基态电子密度等高线图, 图中黑色的圆点表示的是碳原子. 由图 2(b) 可以看出,  $\text{C}_5$  分子线的基态电子都分布在立方体体心周围区域内, 因此本文选用的计算空间是足够大的.

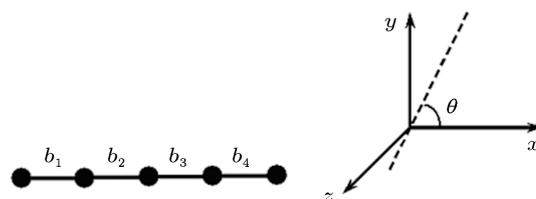


图 1  $\text{C}_5$  分子线原子结构图及激光极化方向示意

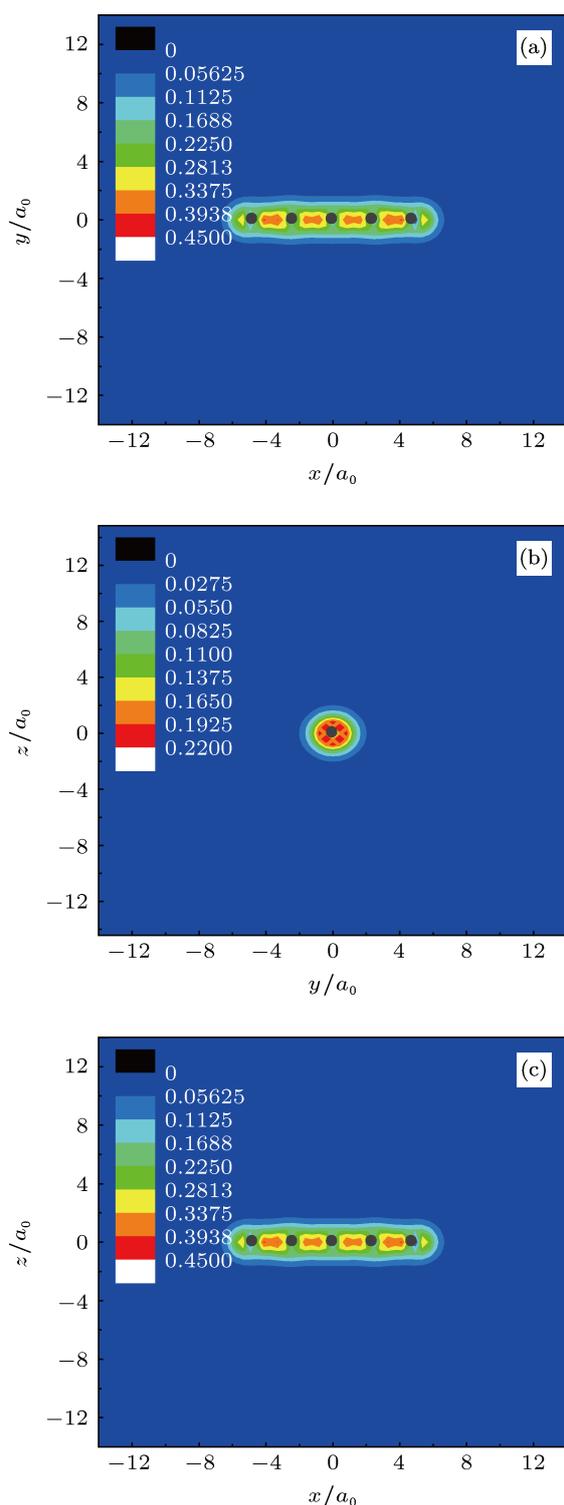


图2 C<sub>5</sub>分子线基态电子密度图 (a)xy平面; (b)yz平面; (c)xz平面

### 3.1 激光强度 $I$ 的影响

为了考虑激光强度对 C<sub>5</sub> 分子线激发的影响, 本文采用了三种强度的激光, 分别为  $I = 1 \times 10^{13}$ ,

$1 \times 10^{14}$  及  $3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . 激光的极化方向沿着  $x$  轴, 即沿着 C<sub>5</sub> 分子线的轴向,  $\theta = 0^\circ$ . 图 3 给出了  $\cos^2$  型激光脉冲波包的包络图. 从图 3 可以看出, 激光在 30 fs 时被关闭, 在 15 fs 时达到最大值. 图 4(a) 是不同激光强度下 C<sub>5</sub> 分子线沿激光极化方向偶极矩  $D_x$  随时间演化图, 其中实线对应  $I = 1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , 虚线对应  $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , 点线对应  $I = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . 为了跟踪分子的电子和离子在弛豫过程中的行为, 实际计算在激光脉冲关闭后都进行至 45 fs. 由图 4(a) 可以看出, 在三种强度的激光脉冲作用下, C<sub>5</sub> 分子线的偶极矩  $D_x$  随时间演化关系与图 3 中的激光脉冲包络都是很相似的, 即当激光达到峰值时,  $D_x$  变化也达到峰值, 脉冲关闭后,  $D_x$  也趋近于零. 这表明在这三种强度的激光作用下, 分子的激发还处于线性响应. 比较图 4(a) 中的三条曲线还可以发现, 激光强度越大,  $D_x$  的变化及峰值也越大.

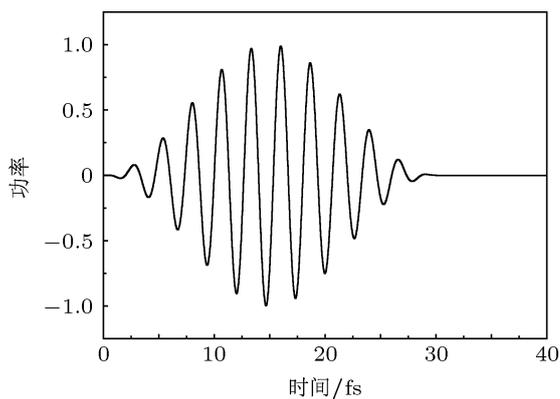


图3  $\cos^2$ 型激光脉冲波包的包络图

图 4(b) 给出了三种激光强度下 C<sub>5</sub> 分子线的电离随时间演化图. 首先, 由图 4(b) 可以发现, 当  $t = 45 \text{ fs}$  时, 三种激光强度下, C<sub>5</sub> 分子线电离总数分别为 0.12, 0.61 和 2.48. 这表明 C<sub>5</sub> 分子线的电离随着激光强度的增大而增强. 其次, 仔细观察图 4(b) 还可以发现, 当激光脉冲作用于 C<sub>5</sub> 分子线时, 一开始并没有电子被电离. 随着激光作用时间的增加, 在  $I = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  情况下, 最早有电子被电离, 这表明激光强度越大, 分子吸收的能量越多, 电离也越早. 在 5 fs 以后, 三种情况下, 分子的电离都迅速增加, 并在 20 fs 左右达到饱和 (即在激光脉冲关闭前已经到达饱和).

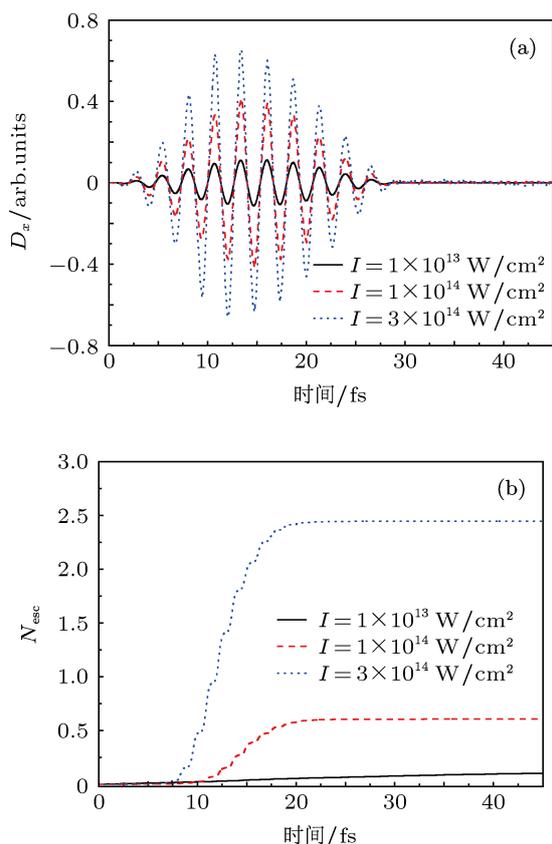


图4 激光强度对  $C_5$  分子线的偶极矩和电离的影响 (a) 不同激光强度下,  $C_5$  分子线沿激光极化方向偶极矩随时间演化; (b) 不同激光强度下,  $C_5$  分子线的电离随时间演化

### 3.2 激光极化方向的影响

为了考虑激光极化方向对  $C_5$  分子线激发的影响, 本文采用两种极化方向的激光脉冲, 分别是极化方向沿着  $x$  轴 ( $\theta = 0^\circ$ ) 和极化方向沿着  $y$  轴 ( $\theta = 90^\circ$ ). 图 5 给出了两种极化方向下  $C_5$  分子线的电离随时间演化, 其中实线和虚线分别对应  $\theta = 0^\circ$  和  $\theta = 90^\circ$ , 激光的其他参数在图中也一并给出. 在当前的激光参数下,  $C_5$  分子线的有质动能  $U_p = eI/4m\omega^2$  为 5.95 eV, 其中  $e, m$  分别为电子的电量和质量. 本文计算所得的  $C_5$  分子线的电离能  $I_p$  为 10.15 eV, 则 Keldysh 参数  $\gamma = \sqrt{I_p/2U_p}$  为 0.92, 该值小于 1. 因此在当前的激光作用下,  $C_5$  分子线的电离为遂穿电离. 由图 5 可以看出,  $C_5$  分子线的电离随时间演化的趋势与图 4(b) 是一致的. 但是不难发现, 在激光其他参数都相同的情况下, 当  $\theta = 0^\circ$  时,  $C_5$  分子线最终有 0.61 个电子被电离, 而当  $\theta = 90^\circ$  时, 最终有 0.3 个电子被电离. 这表明, 当激光极化方向沿着  $C_5$  分子线轴向时, 分子的电离大大增强. 图 6(a) 和 (b) 分别给出了两种极化方

向情况下  $C_5$  分子线  $x, y$  方向的偶极矩  $D_x, D_y$  随时间的演化. 由图 6(a) 可以看出, 当  $\theta = 0^\circ$  时,  $D_x$  随时间演化图与图 3 的激光脉冲包络很相似, 而当  $\theta = 90^\circ$  时,  $D_x$  几乎为零. 相反, 由图 6(b) 可以看出, 当  $\theta = 0^\circ$  时,  $D_y$  几乎为零, 当  $\theta = 90^\circ$  时,  $D_y$  随时间演化图与图 3 的激光脉冲包络很相似. 因此, 结合图 6(a) 和 (b) 可以得出,  $x$  方向的激光脉冲仅能激发起  $C_5$  分子线  $x$  方向的偶极振荡而  $y$  方向的激光

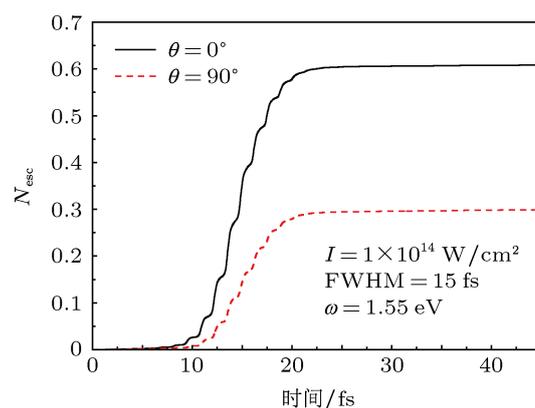


图5 两种极化方向情况下  $C_5$  分子线电离随时间演化图

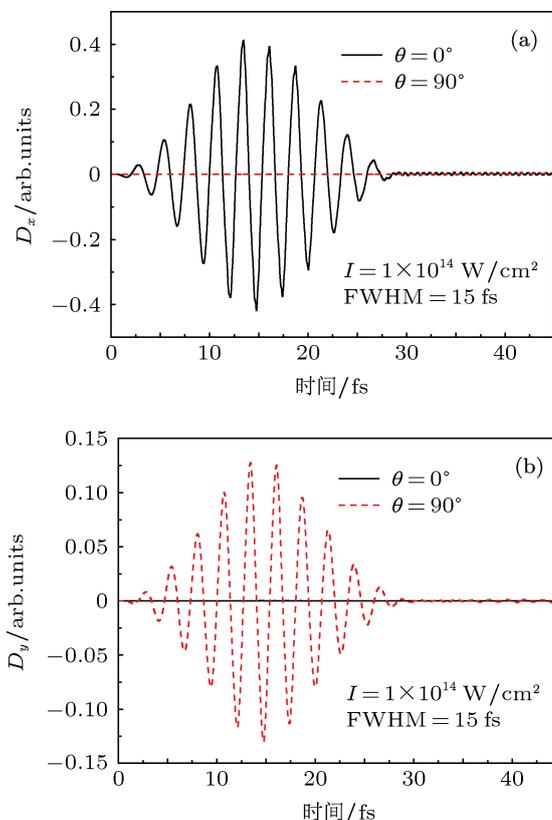


图6 激光极化方向对  $C_5$  分子线偶极矩的影响 (a)  $C_5$  分子线  $x$  方向偶极矩随时间演化; (b)  $C_5$  分子线  $y$  方向偶极矩随时间演化

脉冲仅能激发起  $y$  方向的偶极振荡. 此外, 比较图 6(a) 中实线的最大振幅和图 6(b) 中虚线的最大振幅还可以得出,  $x$  方向的激光脉冲激发的分子的偶极振荡强, 这与图 5 中当  $\theta = 0^\circ$  时  $C_5$  分子线的电离强是符合的.

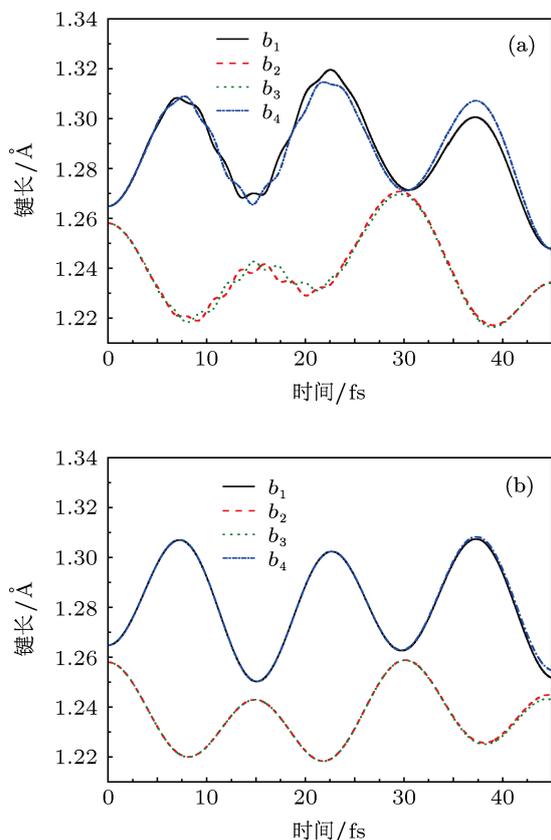


图 7 两种激光极化方向情况下  $C_5$  分子线键长随时间演化 (激光参数与图 6 相同) (a)  $\theta = 0^\circ$ ; (b)  $\theta = 90^\circ$

图 7 给出了在图 6 的激光参数下,  $C_5$  分子线四个 C—C 键键长随时间的演化, 图中每个键的标示与图 1 中键长的标示是相同的. 首先, 由图 7 可以看出, 两种极化方向的情况下, 在激光作用时间内和弛豫时间内,  $C_5$  分子线的四个键都是保持伸缩

振动而没有断裂. 不难发现, 两种情况下  $C_5$  分子线的振动模式是相似的, 即同步的  $b_1$  和  $b_4$  键的伸缩振动, 同步的  $b_2$  和  $b_3$  键的伸缩振动和反对称的  $b_1$  和  $b_2$  的伸缩振动. 通过对两种情况下 C—C 键伸缩振动频率的计算发现, 两种情况下 C—C 键的伸缩振动的频率都约为  $2075 \text{ cm}^{-1}$ , 该值与 Bernath 等 [27] 得到的  $2169 \text{ cm}^{-1}$  的相对误差为 4.32%, 这表明在逐穿电离情况下  $C_5$  分子线虽有电离, 但其振动模式仍与中性  $C_5$  分子线的振动模式相同. 此外, 仔细比较图 7(a) 和 (b) 还可以发现, 在  $\theta = 0^\circ$  情况下 C—C 键振动的同步性没有  $\theta = 90^\circ$  情况下的同步性好, 这主要是由于当  $\theta = 0^\circ$  时  $C_5$  分子线的电离强, 使得离子之间的库仑相互作用增强而导致 C—C 键振动的同步性稍有变化.

## 4 结论

本文运用含时密度泛函理论和分子动力学相结合的方法, 研究了  $C_5$  分子线在强激光场中的电离激发. 研究发现, 当改变激光强度时, 随着激光强度的增强,  $C_5$  分子线吸收的能量增多, 电离也越早, 最终电离的电子也越多, 而且沿激光极化方向的偶极矩的变化及峰值也越大. 当改变激光的极化方向时, 研究发现, 当激光极化方向沿着  $C_5$  分子线轴向时, 分子的电离增强,  $x$  方向的激光脉冲仅能激发起  $x$  方向的偶极振荡, 而  $y$  方向的激光脉冲仅能激发起  $y$  方向的偶极振荡, 而且沿分子线轴向的激光脉冲激发的偶极振荡强. 此外研究还表明, 当激光极化方向沿着  $C_5$  分子线轴向时, 尽管由于电离强而导致  $C_5$  分子线 C—C 键振动的同步性变差, 但两种激光极化方向情况下,  $C_5$  分子线的振动模式仍与中性  $C_5$  分子线的振动模式相同.

[1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162  
 [2] Prinzbach H, Weiler A, Landenberger P, Wahl F, Wörth J, Scott T L, Gelmont M, Olevano D, Issendorff B V 2000 *Nature* **407** 60  
 [3] Orden A V, Saykally R J 1998 *Chem. Rev.* **98** 2313  
 [4] Massó H, Senent M L 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 12404  
 [5] Thaddeus P, McCarthy M C 2001 *Spectrochim. Acta A* **57** 757  
 [6] Maier J P, Walker G A H, Bohlender D A 2004 *Astrophys. J.* **602** 286  
 [7] Senent M L, Hochlaf M 2010 *Astrophys. J.* **708** 1452  
 [8] Galli G, Martin R M, Car R, Parrinello M 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 555

[9] Lu Z Y, Wang C Z, Ho K M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2329  
 [10] Massó H, Senent M L, Rosmus P, Hochlaf M 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 234304  
 [11] Chen X R, Bai Y L, Zhou X L, Yang X D 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 330  
 [12] Jones R O 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 5189  
 [13] Ravagnan L, Manini N, Cinquanta E, Onida G, Sangalli D, Motta C, Devetta M, Bordoni A, Piseri P, Milani P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 245502  
 [14] Cahangirov S, Topsakal M, Ciraci S 2010 *Phys. Rev. B* **82** 195444

- [15] Lang N D, Avouris P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 358  
 [16] Wang B, Wei Y D, Wang J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 035414  
 [17] Jaroń-Becker A, Becker A, Faisal F H M 2004 *Phys. Rev. A* **69** 023410  
 [18] Xu G L, Zhang X Z, Sun J F, Xie A D, Zhu Z H 2006 *J. Atom. Mol. Phys.* **23** 164 (in Chinese) [徐国亮, 张现周, 孙金锋, 谢安东, 朱正和 2006 原子与分子物理学报 **23** 164]  
 [19] Gross E K U, Kohn W 1990 *Adv. Quant. Chem.* **21** 255  
 [20] Goedecker S, Teter M, Hutter J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 1703  
 [21] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244  
 [22] Legrand C, Suraud E, Reinhard P G 2002 *J. Phys. B* **35** 1115  
 [23] Faisal F H M 1987 *Theory of Multiphoton Processes* (New York: Plenum)  
 [24] Hairer E, Lubich C, Wanner G 2003 *Acta Numerica* **12** 399  
 [25] Calvayrac F, Reinhard P G, Suraud E, Ullrich C A 2000 *Phys. Rep.* **337** 493  
 [26] Massó H, Veryazov V, Malmqvist P Å, Roos B O, Senent M L 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 154318  
 [27] Bernath P T, Hinkle K H, Keady J J 1989 *Science* **244** 562

## Study of carbon atomic wire $C_5$ in the laser field by time-dependent density functional theory\*

Wang Zhi-Ping<sup>†</sup> Chen Jian Wu Shou-Yu Wu Ya-Min

(School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

(Received 16 January 2013; revised manuscript received 2 March 2013)

### Abstract

Combining the time-dependent density functional theory with molecular dynamics of ions the excitation of the carbon wire  $C_5$  is explored. It is found that the stronger the laser intensity, the more energies are absorbed by  $C_5$  and the earlier the ionization takes place and the more electrons are emitted when considering the effect of the laser intensity on the excitation of the carbon wire  $C_5$ . The study of the influence of the polarization of the laser pulse on the excitation of  $C_5$  indicates that the ionization is enhanced and the dipole moment along the laser polarization is strengthened when the laser polarization is along the molecular axis, and the  $x$ -direction polarized laser pulse can only excite the dipole oscillation along the  $x$  axis, and the  $y$ -direction polarized one can only excite  $D_y$ . Furthermore, it is found that the synchronicity of the vibration of carbon bonds changes a little due to the enhanced ionization when the laser polarization is along the molecular axis, while the vibration modes of ionized carbon wire  $C_5$  are the same as those of the neutral carbon wire  $C_5$ .

**Keywords:** time-dependent density functional theory, molecular dynamics, ionization of molecules, carbon atomic wire

**PACS:** 33.20.-t, 31.15.E-, 34.50.Gb, 36.40.Vz

**DOI:** 10.7498/aps.62.123302

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61178032), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. JUSRP11A21), and the "Eleven Five" Planning Issues for Higher Education of Jiangsu Province, China (Grant No. JS053).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zpwang03247@163.com