

飞秒强激光场中水分子的电离激发*

王志萍[†] 吴亚敏 鲁超 张秀梅 何跃娟

(江南大学理学院, 无锡 214122)

(2012年11月24日收到; 2012年12月10日收到修改稿)

本文运用含时密度泛函理论和分子动力学非绝热耦合的方法, 研究了水分子在不同极化方向的激光场中的电离和动力学行为. 计算结果表明, 对应相同的极化方向, 随着激光强度的增加, 水分子的电离增强; 对于相同强度的激光, 当激光极化方向沿水分子对称轴方向时, 水分子的电离最强, 当激光极化方向垂直水分子对称轴方向时, 水分子电离受到最大程度的抑制. 对水分子偶极矩的研究表明, 当分子处于线性响应区域时, x 方向的激光只能激发起 x 方向的偶极振动而 y 方向的激光只能激发起 y 方向的偶极振动. 对水分子的键长和键角的研究表明, 在激光场中水分子的键长变长, 键角变大, 但变化幅度随着激光极化角的增大而减小. 此外, 研究还发现, 虽然在不同极化方向的激光脉冲的驱动下, 水分子 OH 键的振动频率与激光频率相当, 在脉冲关闭后, 振动频率减小, 但激光场的极化方向对水分子振动模式具有选择性.

关键词: 含时密度泛函理论, 分子动力学, 水分子, 电离

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

DOI: 10.7498/aps.62.073301

1 引言

水是所有生物分子的自然介质, 它广泛参与了多种重要的生物物理和化学过程^[1,2]. 近半个世纪以来, 人们对水的研究多集中在分子水平上. 自从红外光谱与激光技术运用于分子结构的研究以来, 水的微观结构及其功能一直是人们研究的热点^[3-5]. 随着光谱科学和微观测试技术的发展以及分子轨道理论的介入使得人们对水的研究进入了量子时期, 各种相关理论和计算方法相继出现(如从头计算法^[6,7]、蒙特卡罗模拟^[8]、密度泛函理论^[9]、Car-Parrinello 分子动力学模拟 (Car-Parrinello molecular dynamics, CPMD)^[10] 等等). 近年来, 人们开始研究结构和静电效应对水和水团簇电子结构和光学吸收谱的影响^[11-14]. 另外, 随着激光脉冲技术的不断发展, 实验上已经很容易获得超强超短激光场^[15], 这为研究强场与原子分子相互作用提供了很好的技术手段. 由于分子比原子具有

更多的自由度, 强激光驱动分子体系能够展现更为丰富的动力学过程^[16-18]. 最近, Wong 等人研究了在 800 nm 和 1300 nm 激光场中水分子高次谐波的产生^[19], Zhao 等人采用 SFA 和 QRS 理论研究了气相水分子的高次谐波的产生^[20]. Son 等人采用新的时间相关的 Voronoi-Cell 有限差分方法研究了多原子分子在激光场中的与取向相关的多光子电离^[21]. Petretti 等人则通过求解在单电子激发近似下的三维含时的薛定谔方程研究了水分子在超短激光脉冲下的激发^[22]. 这些研究向人们展示了最新的水分子在激光场中激发的性质.

本论文采用将含时密度泛函理论和分子动力学非绝热耦合的方法研究单个水分子在不同极化方向的激光场中的电离激发. 水分子参与生命活动的过程是非常复杂的, 本论文以单个水分子为研究对象, 在简单的模型分子以及生物小分子基础上寻找一定规律对于研究复杂的生物体系的行为具有重要的理论和实验指导意义.

* 国家自然科学基金(批准号: 61178032), 中央高校基本科研业务费专项资金(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.

[†] 通讯作者. E-mail: zpwang03247@163.com

2 理论方法

含时密度泛函理论 (time-dependent density functional theory, TDDFT) 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^[23], 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_{eff} 表示 Kohn-Sham 有效势, 它表示为

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

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^[24] 的形式. $V_{\text{H}} = \int d^3 \mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ 为电子的库仑势. 交换关联势 V_{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 的参数化形式^[25]. 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^[26]. $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ 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} 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的多, 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^[27], 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, ω 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. 激光场与分子相互作用表示为 $V_{\text{laser}}(t) = -\mathbf{D} \cdot \mathbf{E}(t)$, 其中 \mathbf{D} 是分子的电偶极矩.

逃逸的电子数定义为

$$N_{\text{esc}} = N_{t=0} - \int_V d^3 r n(\mathbf{r}, t), \quad (4)$$

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. 电子分布的均方根半径为

$$\text{rms}_{\text{el}}(t) = \sqrt{\int d\mathbf{r} r^2 n(\mathbf{r}, t) / N_{\text{el}}}, \quad (5)$$

其中 N_{el} 为总电子数.

3 计算结果及讨论

图 1 为水分子结构示意图和坐标示意图. 水分子处于 xy 平面, 水分子的对称轴为 x 轴, 即 O 原子在 x 轴上, 两个氢原子关于 y 轴对称. 图 1 中 θ 角为激光的极化方向与水分子对称轴之间的夹角, 而且激光的极化方向在水分子平面内. 计算采用立方体计算空间, 大小为 $30 a_0 \times 30 a_0 \times 30 a_0$. 在电子波函数和离子演化过程中采用相同的时间步长 $\Delta t = 0.0125 \text{ a.u.}$. 计算边界采用吸收型边界条件, 三个方向上的吸收边界宽度为 $4a_0$. 计算空间采用的网格大小为 $0.412a_0$. 在进行激光作用于水分子的动力学演化前, 首先要得到水分子的基态. 本文计算得到的水分子基态的两个 OH 的键长为 $1.801a_0$, 键角 $\varphi = 104.15^\circ$ 与实验值 $1.808a_0$ 和 104.5° ^[28] 的相对误差分别为 0.39% 和 0.33%. 因此, 水分子的基态结构是与实验比较符合的.

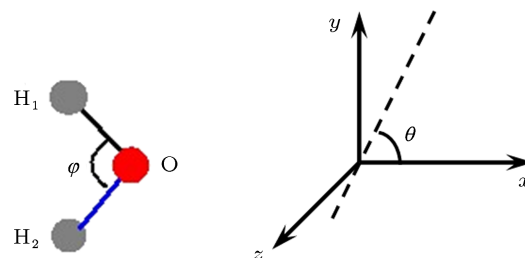


图 1 水分子结构示意图

为研究激光极化方向对水分子激发的影响, 本文主要考虑了水分子平面内三种极化方向的激光, 分别是 θ 为 0, 即激光极化方向沿着水分子的对称轴, $\theta = \pi/4$ 和 $\theta = \pi/2$. 图 2 给出了三种不同的激光极化方向下水分子电离随时间演化关系图. 激光强度为 $I = 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 频率为 $\omega = 1.55 \text{ eV}$, 即实验室常用的频率为 800 nm 的激光. 脉冲波包的半高全宽 FWHM = 15 fs, 激光脉冲在 30 fs 时刻被关闭. 为了更好的研究水分子在弛豫时间内的动力学行为, 所有的计算都跟踪至 50 fs. 由于强激光-原子作用过程准静态解释的本质参数是由激光强

度和频率决定的^[29]. 在当前的激光参数下, 水分子的有质动能 $U_p = eI/4m\omega^2$ 为 29.76 eV, 其中 e, m 分别为电子的电量和质量. 本文计算所得的水分子的电离能 I_p 为 13.68 eV, 则区分强场中遂穿电离和多光子电离过程的参数——Keldysh 参数 $\gamma = \sqrt{I_p/2U_p}$ 为 0.479, 该值小于 1. 因此在当前参数下, 水分子的电离为遂穿电离. 首先, 由图 2 可以发现, 分别在三种极化方向的激光作用下, 水分子从大约 9 fs 开始逐渐有电离, 在之后的 10 fs 内电离迅速增加 (这个时间段也是激光脉冲逐渐达到幅值的阶段), 之后在脉冲于 30 fs 关闭前都迅速达到饱和, 而且在弛豫时间内没有多余的电子被电离. 比较图 2 中三条曲线, 不难发现, 当 θ 为 0 时, 水分子的电离最大, 最终有 0.46 个电子被电离. 随着 θ 增大, 水分子电离减少. 当 θ 取 $\pi/2$ 时, 电离明显被抑制, 最终只有 0.29 个电子被电离.

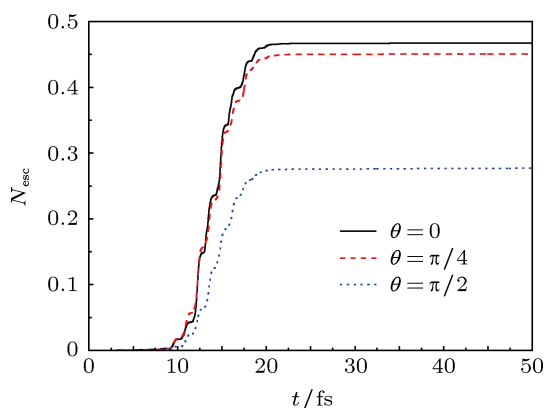


图 2 三种不同的激光极化方向下水分子电离随时间演化关系图 (激光强度为 $I = 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 频率为 $\omega = 1.55 \text{ eV}$, FWHM = 15 fs)

图 3 给出了在图 2 情况下水分子沿 x 方向的偶极矩 D_x (图 3(a)) 和沿 y 方向偶极矩 D_y (图 3(b)) 随时间演化关系图. 首先, 由图 3(a) 可以看出, 三种情况下, D_x 随时间演化与激光脉冲波包很相似, 即当激光脉冲达到幅值时 D_x 也达到幅值 (该时间段也是分子电离最快的时间段), 这说明在目前的激光参数下, 水分子的激发还处于线性区. 其中, 当 θ 为 0 和 $\pi/4$ 时, 在弛豫时间内电子系统继续做周期较长的偶极谐振动, 这表明在这两种情况下, 水分子的激发强, 这与图 2 中这两种情况下水分子的电离强是相符合的. 比较图 3(a) 中的三条曲线也不难发现, D_x 的幅值随着 θ 的增大而减小, 其中当 θ 取 $\pi/2$ 时, D_x 的幅值几乎为零. 其次, 对于 D_y , 由图 3(b) 可以看出, D_y 随时间演化与激光脉冲波包也很

相似, 但是 D_y 的幅值随着 θ 的增大而增大, 其中当 $\theta = 0$ 时, D_y 几乎为零. 因此, 综合图 3(a) 和 (b) 可以得出: 当分子处于线性响应区域时, x 方向的激光只能激发起 x 方向的偶极振动而 y 方向的激光只能激发起 y 方向的偶极振动.

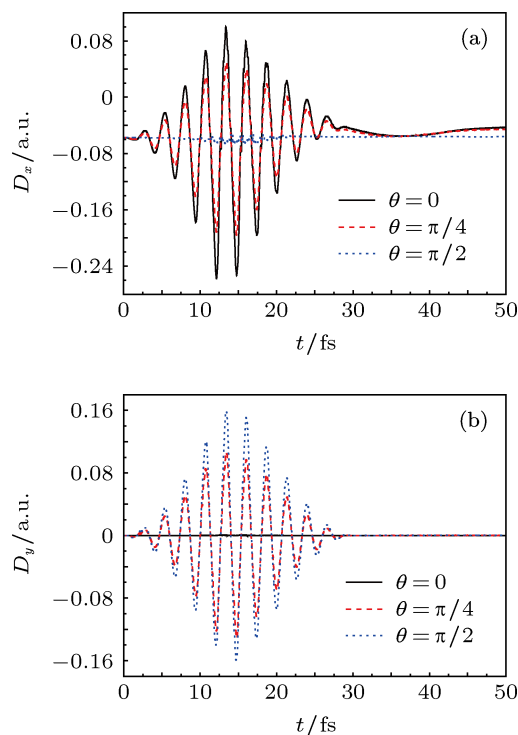


图 3 三种不同的激光极化方向下水分子偶极矩随时间演化关系图 (激光参数与图 2 相同)

图 4 给出了在图 2 情况下水分子电子的均方根半径随时间演化关系图. 由图 4 可以看出, 在激光作用的 30 fs 内, 三种情况下电子分布的趋势都是与激光场场强的变化趋势紧密相连的, 但由于电子被电离 (对应于图 2 中的 N_{esc}), 最终当脉冲关闭后, rms_{el} 达到新的稳定值, 其中当 $\theta = 0$ 和 $\pi/4$ 时, rms_{el} 的新稳定值小, 而且很接近. 这是因为对于 θ 为 0 和 $\pi/4$ 情况, 水分子的电离数相近, 而且比 $\theta = \pi/2$ 情况下电离的多, 这样剩余电子就分布的更加集中.

图 5 和图 6 分别分别给出了在图 2 的激光参数下, 三种不同的激光极化方向情况下水分子键长及键角 ϕ 随时间演化关系图. 为了区别两个 OH 键, 图 5 中黑色线表征 OH_1 键, 蓝色线表征 OH_2 键, 水分子的结构图也在图 5 和图 6 中给出. 首先, 对于水分子的键长, 当 $\theta = 0$ 时, 由图 5(a) 可以看出, 无论是在激光脉冲作用过程中还是在弛豫时间内, 两个

OH 键的始终保持同步的伸缩振动, 即对应水分子的对称伸缩振动模式 $\nu_1^{[30]}$. 在激光脉冲作用过程中, OH 键振动快而强, 且振动周期大约为 2.62 fs, 对应的振动频率为 1.57 eV, 该频率值与激光脉冲频率很相近; 在弛豫时间内, 振动慢周期变为大约 7.55 fs, 即振动频率变为 0.55 eV. 当 $\theta = \pi/4$ 时, 由图 5(b) 可以看出, 整个 50 fs 内, 两个 OH 键的振动也是伸缩振动, 但是不同步, 而且 OH_2 键的振动强度大. 从振动频率看, 在激光作用时间内, 两个 OH 键的振动频率大约为 1.58 eV, 也与激光频率相当, 而在弛豫时间内振动也变慢, 频率为 0.56 eV. 当 $\theta = \pi/2$ 时, 由图 5(c) 可以看出, OH 键的振动模式与前面两种情况完全不同, 这表现在: 在激光作用时间段内, 即 0—30 fs 内, 两个键的振动虽不同步, 但是成反对称的, 而且振幅相同, 该振动模式可以对应于水分子的反对称伸缩振动模式 ν_2 , 振动频率还是大约 1.55 eV; 而在脉冲关闭之后, 两个 OH 键的振动又完全变为同步了, 即振动模式又变为对称伸缩振动模式 ν_1 , 频率变为 0.55 eV 左右. 此外比较图 5(a), (b) 和 (c) 还可以发现, 在弛豫时间内, OH 键振动都很稳定, 但是 OH 键键长的平衡值比基态的 OH 键的键长大. 这表明激光脉冲作用后, 水分子的 OH 键键长变大了, 其中 $\theta = 0$ 情况下, OH 键长增加的最大, 而 $\theta = \pi/2$ 情况下, OH 键长增加的最小.

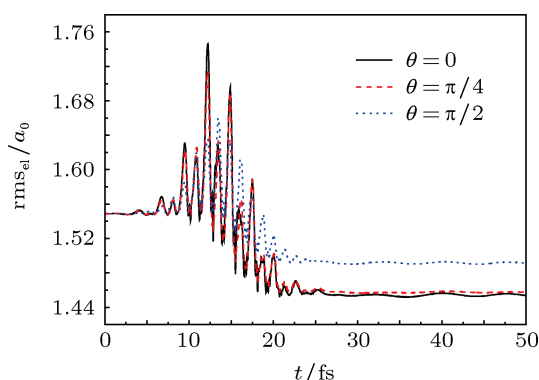


图4 三种不同的激光极化方向下水分子电子的均方根半径随时间演化关系图(激光参数与图2相同)

对于水分子的键角, 从图 6 不难发现, 当 $\theta = 0$ 和 $\pi/4$ 时, 键角随时间变化趋势很相近, 即一开始键角变化与脉冲波包相似 (即两个 OH 键在做摆动), 之后从 15 fs 开始键角逐渐增大, 到 25 fs 达到幅值, 之后又逐渐减小. 在脉冲关闭后, OH 键继续保持大幅的摆动, 而且新的稳定的键角值已经增大了. 而对于 $\theta = \pi/2$ 情况, 整个 50 fs 内, 键角围绕

初值变化稳定, 而且振动幅度相对前两种情况小.

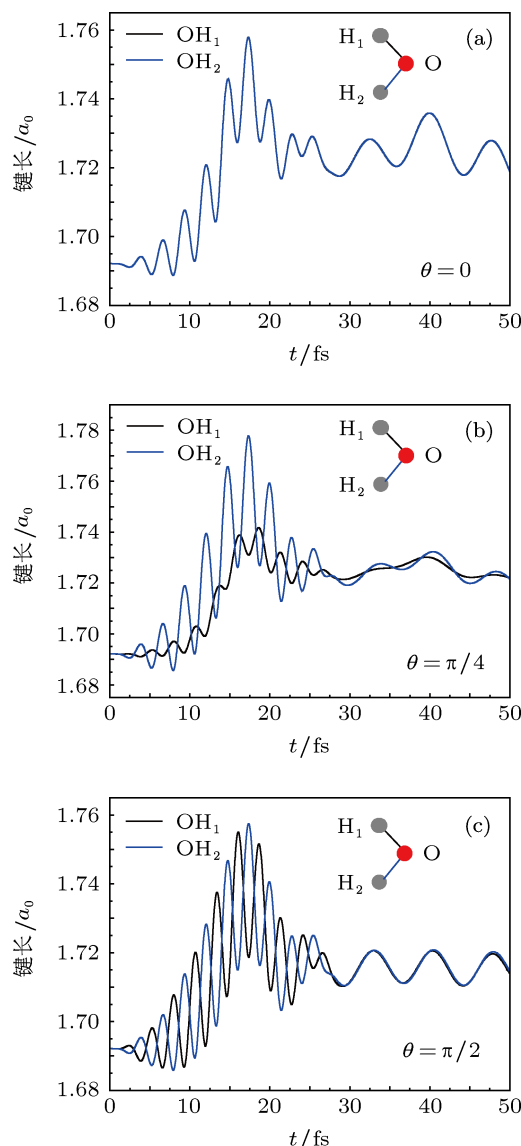


图5 三种不同的激光极化方向情况下水分子键长随时间演化关系图(激光参数与图2相同)

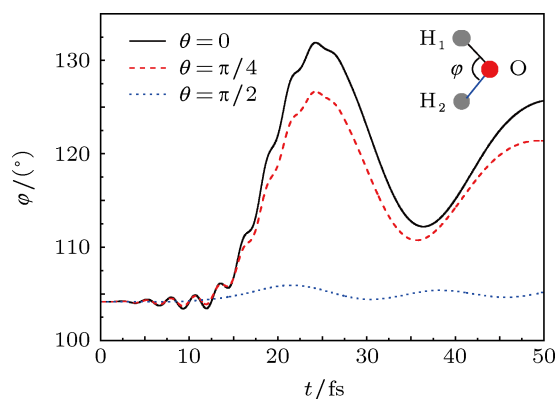


图6 三种不同的激光极化方向情况下水分子键角 ϕ 随时间演化关系图(激光参数与图2相同)

综合图 5 和图 6, 我们可以得出: 在三种不同激光极化方向的激光场中, 水分子的键长变长, 键角变大, 但变化幅度随着 θ 的增大而减小; 水分子 OH 键的振动频率在激光作用过程中与激光频率很相近, 而在弛豫时间内振动频率变小, 大约都为 0.55 eV. 然而, 水分子的振动模式在三种情况下截然不同. 当 $\theta = 0$ 时, 水分子的振动模式始终为对称伸缩振动模式 ν_1 和两个 OH 键在水分子平面内对称摆动模式 ν_2 的合成; 当 $\theta = \pi/4$ 时, 水分子两个键的伸缩振动不对称而且 OH₂ 键的振动强度大, 此外两个 OH 键在水分子平面内有摆动模式 ν_3 ; 当 $\theta = \pi/2$ 时, 在激光作用过程中, 水分子的振动模式为反对称伸缩振动模式 ν_3 和两个 OH 键在水分子平面内对称摆动模式 ν_2 的合成, 而在脉冲作用结束后, 水分子的振动模式变为对称伸缩振动模式 ν_1 和平面内对称摆动模式 ν_2 的合成.

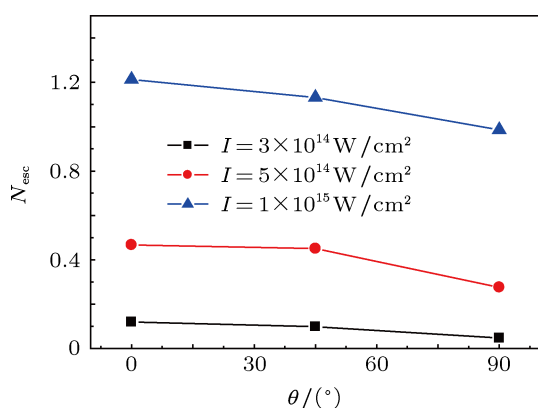


图 7 不同激光强度和激光极化方向情况下水分子电离与极化方向的关系图 (激光频率 $\omega = 1.55 \text{ eV}$, FWHM = 15 fs)

图 7 为不同激光强度和激光极化方向情况下

水分子电离与极化方向的关系图, 其中激光频率 $\omega = 1.55 \text{ eV}$, FWHM = 15 fs. 由图 7 可以看出, 对应相同的极化方向, 随着激光强度的增加, 水分子的电离增强; 对于相同强度的激光, 当激光极化方向沿水分子对称轴方向时, 水分子的电离最强, 当激光极化方向垂直水分子对称轴方向时, 水分子电离受到最大程度的抑制.

4 结论

本文采用将含时密度泛函理论和分子动力学非绝热耦合的方法, 研究了单个水分子在不同极化方向的激光场中的电离和动力学行为. 计算结果表明, 采用相同的激光极化方向水分子的电离随着激光强度的增加而增强; 采用相同强度的激光, 当激光极化方向在水分子平面内沿水分子对称轴方向时, 水分子的电离最强, 当激光极化方向垂直水分子对称轴方向时, 水分子电离受到最大程度的抑制. 对水分子偶极矩的研究表明, 当分子处于线性响应区域时, x 方向的激光只能激发起 x 方向的偶极振动而 y 方向的激光只能激发起 y 方向的偶极振动, 即电子的偶极振动对激光极化方向表现出较强的依赖性. 此外, 研究还发现, 虽然在不同极化方向的激光脉冲的驱动下, 水分子的键长变长, 键角变大而且水分子 OH 键的振动频率与激光频率相当, 在脉冲关闭后, 振动频率减小, 但键长和键角变化幅度随着 θ 的增大而减小而且激光场的极化方向对水分子振动模式也具有选择性.

[1] Bukowski R, Szalewicz K, Groenenboon G C, Avoird Ad van der 2007 *Science* **2** 1249
 [2] Lo S Y, Li W C, Huang S H 2000 *Medi. Hypoth* **54** 948
 [3] Burda K, Bader K P, Schimid G H 2001 *FEBS Letters* **491** 81
 [4] Auer B M, Skinner J L 2009 *Chem. Phys. Lett.* **470** 13
 [5] Bour P 2002 *Chem. Phys. Lett.* **365** 82
 [6] Kryachko E S 1999 *Chem. Phys. Lett.* **314** 353
 [7] Qian P, Song W, Lu L 2010 *Inter. J. Quan. Chem.* **110** 1923
 [8] Suzuki K 1998 *Atmospheric Research* **46** 371
 [9] Estrin D A, Paglieri L, Corongiu G 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 8701
 [10] Geissler P L, Dellago C, Chandler D 2000 *Chem. Phys. Lett.* **321** 225
 [11] Garbuio V, Cascella M, Reining L, Del Sole R, Pulci O 2006 *Phys. Rev. Letters* **97** 137402
 [12] Hahn P H, Schmidt W G, Seino K, Preuss M, Bechstedt F, Bernholc J

2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 037404
 [13] Hermann A, Schmidt W G, Schwerdtfeger P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 207403
 [14] Garbuio V, Cascella M, Pulci O 2009 *J. Phys. : Condens. Matt.* **21** 033101
 [15] Tajima T, Mima K, Baldis H 2000 *High-Field Science* (New York: Kluwer Academic/Plenum)
 [16] Xiong D L, Wang M S, Yang C L, Tong X F, Ma N 2010 *Chin. Phys. B* **19** 103303
 [17] Wang S F, Qin Y D, Yang H, Wang D L, Zhu C J, Gong Q H 2001 *Chin. Phys.* **10** 735
 [18] Chen D Y, Zhang S, Xia Y Q 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3073
 [19] Wong M C H, Brichta J P, Bhardwaj V R 2010 *Optics Letters* **35** 1947
 [20] Zhao S F, Jin Chen, Lucchese R R, Le Anh-Thu, Lin C D 2011 *Phys.*

- Rev. A **83** 033409
- [21] Son S K, Chu S I 2009 *Chem. Phys.* **366** 91
- [22] Petretti S, Saenz A, Castro A, Decleva P 2012 *Chem. Phys.*
doi:10.1016/j.chemphys.2012.01.011
- [23] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [24] Goedecker S, Teter M, Hutter J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 1703
- [25] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [26] Legrand C, Suraud E, Reinhard P G 2002 *J. Phys. B* **35** 1115
- [27] Faisal F H M 1987 *Theory of Multiphoton Processes* (New York: Plenum)
- [28] Benedict W S, Gailar N, Plyler E K 1956 *J. Chem. Phys.* **24** 1139
- [29] Corkum P B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1994
- [30] Lemus R 2004 *J. Mol. Spectrosc.* **225** 73

Irradiation of the water molecule by the femtosecond laser field*

Wang Zhi-Ping[†] Wu Ya-Min Lu Chao Zhang Xiu-Mei He Yue-Juan

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

(Received 24 November 2012; revised manuscript received 10 December 2012)

Abstract

By means of the time-dependent density functional theory (TDDFT) (applied to valence electrons), coupled with non-adiabatically molecular dynamics of ions, the excitation and dynamics of water molecules in a laser field with different polarizations have been explored. It is found that for the same polarization, the water molecule ionization can be enhanced with increasing laser intensity, while the laser intensity keeps constant, the ionization shows a maximum when the polarization is along the molecular symmetry axis, and the ionization is suppressed maximally when the polarization is perpendicular to the symmetry axis of the water molecule. The study of the dipole moment indicates that when the molecule is in the linear response region, there is only the oscillation of D_x for the case of the polarization along the x axis, while there is only the oscillation of D_y for the case of the polarization along the y axis. The bond lengths and the bond angle of H₂O molecules are enlarged, while their magnitudes decrease with increasing polarization angle. Furthermore, it is found that in different polarization cases the vibration frequency of OH bonds is almost the same as the laser frequency during the action of the laser field, and it decreases after the laser pulse is switched off; however, the vibration mode of H₂O molecule is sensitive to the laser polarization.

Keywords: TDDFT, molecular dynamics, water molecule, ionization

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

DOI: 10.7498/aps.62.073301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61178032), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 11A21), and the "Eleven Five" Planning Issues for Higher Education of Jiangsu Province (Grant No. JS053).

[†] Corresponding author. E-mail: zpwang03247@163.com