水分子在激光场中的密度泛函理论研究

王志萍^{①②*}, 张丰收^②, 王菁^②

① 江南大学理学院, 无锡 214122;

② 北京师范大学核科学与技术学院, 北京 100875

* 联系人, E-mail: zpwang03247@163.com

2012-09-11 收稿, 2013-01-16 接受

国家自然科学基金(61178032)、中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP 11A21)和江南大学科研启动基金资助

摘要 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脉冲长度的激光场中的电离和动力学行为. 计算结果表明, 选择适中的激光强度, 在同一激光频率的情况下, 激光脉冲长度越长, 水分子的电离越强; 在相同脉冲长度时, 激光频率越高, 水分子电离越强. 此外, 当激光频率处于分子共振频率范围内时, 长脉冲激光能够增强分子的电离, 导致分子解离, 从而导致电子分布更加集中. 当激光频率小于分子共振频率时, 长脉冲激光也能够增强分子的电离, 从而导致电子分布的变化, 但对离子运动的影响很小.

关键词

含时密度泛函
分子动力学
电离

水是所有生物分子的自然介质, 它广泛参与多种重要的生物物理和化学过程. 很久以来, 水一直受到人们的重视, 这不仅是因为它在地球上大量存在, 还因为它对生命的存在与延续所起到的重大作用^[1]. 近半个世纪以来, 对水的研究多集中在分子水平上. 自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^[2-5]. 各种理论计算和实验研究都表明, 在自然条件下水是以水分子团簇的形式存在的. 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, 水分子簇结构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^[9,10]、Car-Parrinello 分子动力学模拟 CPMD^[11]等), 从而揭示了液态水分子簇存在的结构、稳定能量、力学机制等特点. 水的微观结构的形成和改变与水分子的运动有密切关系. 高正虹等人^[12]采用波长 10.6 μm 的 CO_2 激光垂直照射到水体表面, 发现经过激光照射的蒸馏水的电导率发生了变化, 从而说明激光使水产生的共振吸收和电离辐射效应, 影响了水分子的微观运动状态, 破坏了

水分子间的氢键, 改变了水分子簇的微观结构. 最近, 张文华等人^[13]采用密度泛函的方法研究了水分子在氧覆盖 Au 表明活化氧化 CO 的机理. Petretti 等人^[14]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. 这些研究向人们展示了最新的水分子的化学活性和在激光场中激发的性质.

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单个水分子在不同脉冲长度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, 我们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非常重要的理论和实验指导意义.

1 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 $n(\vec{r}, t)$ 为自变量. 使用原子单位 $m_e = e =$

引用格式: 王志萍, 张丰收, 王菁. 水分子在激光场中的密度泛函理论研究. 科学通报, 2013, 58: 1407-1413

Wang Z P, Zhang F S, Wang J. TDDFT studies of water molecule in laser field (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 1407-1413, doi: 10.1360/972012-243

$\hbar=1$, 根据 Kohn-Sham 定理^[15], 无相互作用的单粒子波函数 $\phi_j(\vec{r}, t)$ 满足含时 Kohn-Sham(TDKS)方程:

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

其中, 系统的电子密度 $n(\vec{r}, t) = \sum_j \phi_j^*(\vec{r}, t)\phi_j(\vec{r}, t)$. (1)

式中 V_{eff} 表示 Kohn-Sham 有效势, 可表示为

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

它由 4 个部分组成. $V_{\text{ion}}(\vec{r}, t)$ 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 等人^[16]的形式. $V_{\text{H}} = \int d^3\vec{r}' \frac{[n(\vec{r}', t)]}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$

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^[17]. 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^[18]. $V_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$ 是外场势. 在本文中, 就是激光外场.

对于激光场, 根据经典电磁场理论并忽略磁场部分, 它可以用一个高频振荡电场描述如下:

$$E(t) = E_0 f(t) \cos(\omega t), \quad (3)$$

其中 E_0 正比于 $\sqrt{I}$, I 是激光强度, ω 是激光频率, $f(t)$ 是脉冲包络.

逃逸的电子数定义为

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

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

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

其中 N_{el} 为总电子数.

2 计算结果及讨论

计算所采取的空间为长方体空间, 大小为 $30a_0 \times 30a_0 \times 26a_0$. 在电子波函数和离子演化过程中采用相同的时间步长 $\Delta t = 0.0125$ 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 $0.412a_0$.

图 1 给出了水分子的分子结构示意图. 它处于 xy 平面, O 原子在 x 轴上, 两个 H 原子关于 y 轴对称. 分子的质心坐标为 $(0.3a_0, 0, 0)$. 水分子共有 10 个共价电子. 图 2 给出了计算得到的水分子基态的电子密度等高图. 从图 2 中可以看出, 在 xy, xz 平面内, O 原子周围电子密度较大, 因此电子主要分布在 O 原子附近. 在 yz 平面内, 电子密度关于原点对称. 此外, 由图 2 还可以发现, 电子密度在 xz 平面弥散比在 xy, yz 平面内的弥散要大, 但电子密度分布的半径都不超过 $1.5a_0$. 因此从电子密度分布可以看出, 计算采用的空间是足够大的.

图 1 水分子结构示意图

图 2 水分子基态电子密度等高图

图 3(a)和(b)分别给出了两种频率下, 激光脉冲长度对水分子电离的影响. 这里考虑两种情况, 激光的频率分别是 $\omega=8.16$ eV(激光频率不在水分子的共振频率范围内)和 $\omega=13.6$ eV(激光频率在共振频率范围内). 激光强度为 $I=1\times 10^{14}$ W/cm², 激光脉冲的长度分别取 20 和 100 fs. 对于长度为 20 fs 的激光脉冲, 在脉冲关闭之后继续跟踪离子和电子运动, 直到 45 fs. 首先, 从图 3(a)可以看出, 当 $T_{\text{pulse}}=20$ fs 时, 在激光脉冲关闭之前分子电离已经达到饱和, 约有 0.08 个电子被电离; 而当 $T_{\text{pulse}}=100$ fs 时, 从大约 20 fs 开始, 电子开始逃逸, 且 N_{esc} 增长的速度基本保持不变. 从大约 75 fs 开始, N_{esc} 增长速度逐渐变缓, 电离有趋于饱和的趋势, 在激光脉冲关闭时, 约有 0.52 个电子被电离. 因此, 从图 3(a)可以看出, 长激光脉冲导致水分子的电离增强. 在图 3(b)中, 激光频率为 13.6 eV, 当 $T_{\text{pulse}}=20$ fs 时, 在激光脉冲于 20 fs 关闭时分子电离并没有完全达到饱和, 但是在脉冲关闭之后, 由于没有外场的影响, 电离逐渐趋向于饱和, 在大约 50 fs 时, 约有 0.5 个电子被电离; 而当 $T_{\text{pulse}}=100$ fs 时, 从大约 20 fs 开始, 电子开始电离, 且 N_{esc} 开始匀速地缓慢增长, 但从 40 fs 开始, N_{esc} 迅速增加, 直到大约 72 fs 时, 分子电离迅速达到饱和. 之后, N_{esc} 保持不变, 表明电离趋向饱和. 在整个 100 fs 过程中, 总共有 2.5 个电子被电离. 因此, 在激光频率为 13.6 eV 时, 长激光脉冲同样增强了水分子的电离.

图 4 和 5 分别给出了在图 3 情况下, 水分子各离子坐标及电子分布的均方根半径随时间的演化图. 首先, 对于 $\omega=8.16$ eV 情况, 从图 4(a)~(c)可以看出, 当 $T_{\text{pulse}}=20$ fs 时, 在 x, y, z 三个方向上, 所有离子几

乎没有运动; 当 $T_{\text{pulse}}=100$ fs 时, 在 y 方向上, 两个 H 离子在 60 fs 以后有略微的运动, 而在其他两个方向, 离子的运动也都不明显. 对于 rms_{el} , 从图 4(d)可以看出, 在 $t=10$ fs 时, rms_{el} 达到局域最大值, 该时刻也就是激光场达到最大值的时刻. 由于电离很小, 离子几乎没有运动, 因此在激光场关闭之后, rms_{el} 趋于稳定, 与初始值很接近. 这说明在 $\omega=8.16$ eV, $T_{\text{pulse}}=20$ fs 情况下, 电子系统的行为类似于经典的受迫振动系统. 在图 4(h)中, 当 $T_{\text{pulse}}=100$ fs 时, 从大约 20 fs 开始, rms_{el} 逐渐增大, 之后由于电离的增强与离子运动的影响, 导致电子分布剧烈变化, rms_{el} 出现剧烈的震荡. 当脉冲关闭时, rms_{el} 相对初始值要减小, 说明水分子有电子电离而且电子分布更集中了, 这与图 3(a)中当 $T_{\text{pulse}}=100$ fs 时, 有大约 0.5 个电子被电离是吻合的. 因此, 由以上分析可以得出, 在 $\omega=8.16$ eV 情况下, 激光脉冲长度对离子运动的影响不是很大, 但是对电子分布有影响. 长脉冲的激光能够导致水分子电子分布的剧烈变化.

对于 $\omega=13.6$ eV 情况, 从图 5(a)~(c)可以看出, 当 $T_{\text{pulse}}=20$ fs 时, 在 x 方向上, O 离子只有微弱的运动, 而两个 H 离子从大约 13 fs 开始同步地向 O 离子运动. 在脉冲关闭之后, H 离子继续保持运动, 在大约 35 fs 时, 它们到达偏离初始平衡位置最远处, 之后它们作回复运动; 在 y 方向上, O 离子没有发生运动, 而两个 H 离子绕初始平衡位置作简谐振动; 在 z 方向, 所有离子都没有发生运动. 因此, 水分子是在 xy 平面内作呼吸振动. 而对于 rms_{el} , 从图 5(d)可以看出, 从大约 5 fs 开始, rms_{el} 迅速增大, 之后由于离子的运动, rms_{el} 出现震荡. 当脉冲于 20 fs 关闭后, 在弛豫时间

图 3 不同长度的激光脉冲作用下, 水分子电离随时间变化图
激光极化沿 x 方向, 激光强度为 $I=1\times 10^{14}$ W/cm². (a) $\omega=8.16$ eV; (b) $\omega=13.6$ eV

图 4 当 $\omega=8.16$ eV 时, 在不同脉冲长度情况下, 水分子各离子坐标及电子分布的均方根半径随时间演化图

内, 由于电离达到饱和, 尽管离子在运动, 但是电子系统只是作振荡, 因此 rms_{el} 逐渐趋向于稳定. 当 $T_{pulse}=100$ fs 时, 从图 5(e)~(g)可以看出, 在 x 方向上, 从大约 40 fs 开始, O 离子作绕其平衡位置的小幅振动, 而两个 H 离子则同步地向 x 轴正方向运动, 而且运动速度基本保持不变, 在 100 fs 时, 它们已经偏离各自的平衡位置约 $9a_0$; 在 y 方向上, O 离子没有发生运动,

而两个 H 离子则各自以相同的速率向远离 O 离子的方向运动, 而且运动速度较大, 在大约 60 fs 时, 它们已经偏离各自的平衡位置大约 $8a_0$; 在 z 方向上, 所有的离子都没有发生显著运动. 由以上分析可知, 在 $T_{pulse}=100$ fs 情况下, 水分子在 xy 平面内发生了解离, 即 $H_2O \rightarrow H^+ + H^+ + O^{0.5+} + 2.5e$. 对比图 3(b)中的虚线, 不难理解当 $t=72$ fs 后, N_{esc} 很快达到稳定, 电离趋于

图5 当 $\omega=13.6$ eV 时, 在不同脉冲长度情况下, 水分子各离子坐标及电子分布的均方根半径随时间演化图

饱和, 这是因为两个 H 离子已经运动到计算空间外, 而计算空间内只剩下作小幅振动的 O 离子. 由图 5(h) 可以看出, 对于 rms_{el} , 从大约 14 fs 开始, rms_{el} 开始增加, 由于电子的电离和离子的运动, rms_{el} 在大约 60 fs 达到最大值. 之后由于水分子被解离, rms_{el} 迅速减小, 并逐渐趋向稳定. 最终当脉冲关闭时, rms_{el} 小于初值, 这表明剩余的电子分布更集中, 而且主要分布在 O 离子周围.

由以上讨论可知, 在 $\omega=13.6$ eV 情况下, 激光脉冲

的长度对离子运动的影响比较大. 长脉冲的激光能够导致水分子的解离, 即 $H_2O \rightarrow H^+ + H^+ + O^{0.5+} + 2.5e$, 从而导致电子分布更集中.

图 6 给出了在 3 种不同激光频率的激光场中, 水分子电离与激光脉冲长度的依赖性关系. 从图 6 可以看出, 当激光脉冲的频率相同时, 水分子的电离随脉冲长度的增加而呈线性增加. 此外, 对于同一长度的激光脉冲, 随着激光频率的增加, 分子的电离也增强.

图 6 水分子电离与激光脉冲长度的依赖性关系

坐标采用对数坐标, 激光强度为 $I=1 \times 10^{14}$ W/cm², 极化沿 x 方向

3 结论

本文通过将含时密度泛函理论和分子动力学非绝热耦合的方法, 研究了水分子在不同脉冲长度的激光场中的电子和离子的激发动力学. 计算结果表明, 在激光强度适中的情况下, 选择相同的激光频率时, 激光脉冲长度越长, 水分子的电离越强; 在选择相同的激光脉冲长度时, 激光频率越高, 水分子电离越强. 此外研究还发现, 当激光频率处于分子共振频率范围内时, 长脉冲激光能够增强水分子的电离而导致水分子解离, 剩余电子分布更加集中; 当激光频率小于分子共振频率时, 长脉冲激光虽然能够增强水分子的电离, 但对离子运动的影响很小.

参考文献

- Lo S Y, Li W C, Huang S H. Water clusters in life. *Med Hypoth*, 2000, 54: 948–953
- Lue L, Blankschtein D. Application of integral equation theories to predict the structure, thermodynamics, and phase behavior of water. *J Chem Phys*, 1995, 102: 5427–5437
- Burda K, Bader K P, Schimid G H. An estimation of the size of the water cluster present at the cleavage site of the water splitting enzyme. *FEBS Lett*, 2001, 491: 81–84
- Auer B M, Skinner J L. Water: Hydrogen bonding and vibrational spectroscopy, in the bulk liquid and at the liquid/vapor interface. *Chem Phys Lett*, 2009, 470: 13–20
- Bour P. A cluster model of liquid water and its IR spectroscopic response. *Chem Phys Lett*, 2002, 365: 82–88
- Kryachko E S. Ab initio studies of the conformations of water hexamer: Modelling the penta-coordinated hydrogen-bonded pattern in liquid water. *Chem Phys Lett*, 1999, 314: 353–363
- Qian P, Song W, Lu L, et al. Ab initio investigation of water clusters (H₂O)_n ($n=2-34$). *Int J Quant Chem*, 2010, 110: 1923–1937
- Suzuki K. Monte Carlo simulation on the water micro cluster in the detailed balance. *Atmosph Res*, 1998, 46: 371–382
- Estrin D A, Paglieri L, Corongiu G, et al. Small clusters of water molecules using density functional theory. *J Phys Chem*, 1996, 100: 8701–8711
- 赵朋, 刘德胜. 多氮/硼掺杂带帽碳纳米管分子结电子输运性质. *科学通报*, 2012, 57: 995–998
- Geissler P L, Dellago C, Chandler D, et al. Ab initio analysis of proton transfer dynamics in (H₂O)₃H⁺. *Chem Phys Lett*, 2000, 321: 225–230
- 高正虹, 刘蓓, 吴芹, 等. CO₂ 激光辐射对水及水溶液物性的影响. *应用激光*, 2001, 21: 250–253
- 张文华, 李震宇, 罗毅, 等. O/Au(111)表面水活化氧化 CO 机理的密度泛函研究. *科学通报*, 2009, 54: 1150–1153
- Petretti S, Saenz A, Castro A, et al. Water molecules in ultrashort intense laser fields. *Chem Phys*, 2013, doi: 10.1016/j.chemphys.2012.01.011
- Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev*, 1965, 140: A1133–A1138
- Goedecker S, Teter M, Hutter J. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys Rev B*, 1996, 54: 1703–1710
- Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13244–13249
- Legrand C, Suraud E, Reinhard P G. Comparison of self-interaction-corrections for metal clusters. *J Phys B*, 2002, 35: 1115–1128

TDDFT studies of water molecule in laser field

WANG ZhiPing^{1,2}, ZHANG FengShou² & WANG Jing²

¹ School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

² Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

In the framework of the time-dependent density functional theory (TDDFT) coupled non-adiabatically to molecular dynamics, the ionization and dynamic behaviors of the water molecule in laser fields with the different pulse lengths are investigated. It is found that when the laser intensity is in the mediate region, the laser field with the longer pulse length can result in the stronger ionization of the water molecule. With the same pulse length, the higher the laser frequency the stronger the ionization takes place. Furthermore, it is found that when the laser frequency is in the resonant region, the long pulse length can result in the dissociation of the water molecule and the distribution of residual electrons is more concentrated. When the laser frequency is out of the resonant region, although the long pulse length enhances the ionization of the water molecule, it effects less on the dynamics of ions.

TDDFT, molecular dynamics, ionization

doi: 10.1360/972012-243