

文章编号: 1007-4627(2002)02-0157-04

碱金属团簇 Na_2 在重离子作用下的离化*

魏宝仁¹, 张丰收^{1, 2, 3}, 马新文¹, 王 锋⁴

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 兰州重离子加速器国家实验室原子核理论中心, 甘肃 兰州 730000;

3 中国高等科学技术中心, 北京 100080;

4 清华大学物理系原子分子纳米科学中心, 北京 100084)

摘 要: 在时间相关的局域密度近似理论框架下研究了重离子 Ar^{8+} 和碱金属团簇 Na_2 随时间演化的相互作用. 给出了电子系统的总能量, 产生 Na_2 的各种电荷态的几率和 Na_2 价电子的平均逃逸数等物理量随时间的演化, 进而得到了 Na_2 的离化几率. 在快重离子与团簇作用中, 可以得到低激发态的团簇离子.

关键词: 团簇; 重离子; 离化几率; 时间相关的局域密度近似

中图分类号: O571.5 **文献标识码:** A

1 引言

近几年, 高价态的金属团簇成为人们研究的热点, 并提出了用高能重离子产生高价态而低激发态的团簇^[1]. 特别是由于重离子加速器的发展, 高电荷态重离子可以直接由 ECR 源提供, 实验上已经对重离子与团簇相互作用进行了大量的研究^[2]. 团簇的激发方式通常有两种: 高能重离子和超短脉冲激光^[3]. 在前面的工作中已经对超短脉冲激光作用下的团簇 Na_2 进行了一些研究^[4]. 与超短脉冲激光相比, 重离子有其自身的特点: 用重离子与团簇作用, 可以获得低激发态的团簇离子^[3], 这是因为高能重离子速度大, 与团簇作用时间短, 一般发生在 $\text{fs}(1\text{fs}=10^{-15}\text{s})$ 尺度内, 能够直接剥掉团簇的电子而不会使团簇热化. 同时重离子作用可以使团簇的荷质比高于超短脉冲激光作用下的团簇^[5].

重离子与团簇的碰撞过程可以用时间相关密度泛函理论^[6] (TDDFT) 来描述, 在实际模拟中通常取时间相关的局域密度近似^[7, 8] (TDLDA). 目前, TDLDA 理论已广泛应用于团簇物理, 本文在 TDLDA 理论框架下对最简单的碱金属钠团簇 Na_2 在重离子作用下的离化进行了研究.

2 理论模型与计算细节

密度泛函理论 (DFT) 被认为是描述原子、分子、团簇和固体的电子结构的最有力的工具. 把 DFT 推广到描述电子的动力学过程就产生了 TD-DFT^[9]. TDDFT 可以用来处理所有含时间的多粒子问题, 包括强场 (重离子和超短脉冲激光) 作用下的原子体系. 在这种场合下相互作用的粒子在非常强的含时外场下运动, 必须进行非微扰量子力学描述. 考虑一个相互作用的多粒子体系在含时外场 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ 下运动, 由 Kohn-Sham 方程, 计算出体系的含时粒子密度 $n(\mathbf{r}, t)$, 这个含时的 Kohn-Sham 单粒子方程 (TDKS) 也包含着含时交换关联势 $V_{\text{xc}}([n])$, 它是 $n(\mathbf{r}, t)$ 的泛函. 在实际计算中也需要作必要的近似. 如果取 $V_{\text{xc}} = \text{de}_{\text{xc}}^{\text{hom}}(n)/\text{dn}|_{n=n(\mathbf{r}, t)}$ 仅是局域密度的函数, $e_{\text{xc}}^{\text{hom}}$ 为均匀电子气的交换关联能密度, 则就构成了 TDDFT 的一个最简单的近似 TDLDA, TDLDA 已经被成功地应用于描述团簇中电子的激发过程^[7-9].

使用原子单位 $m_e = \hbar = e = 1$, TDDFT 的主要物理思想就是在构造 N_e 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

收稿日期: 2002-03-11; 修改日期: 2002-04-16

* 基金项目: 中国科学院百人计划资助项目 (2001-2003)

作者简介: 魏宝仁 (1977-), 男 (汉族), 内蒙古阿鲁科尔沁旗人, 硕博连读生, 从事高电离态原子物理研究.

量, 而不以更复杂的多体波函数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, t)$ 为自变量. 根据 Kohn-Sham 定理^[8],

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^{N_e} |\phi_j(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (1)$$

$\{\phi_j(\mathbf{r}, t), j=1 \dots N_e\}$ 为一组正交归一的单粒子波函数, 它们满足时间相关的 Kohn-Sham 方程:

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

V_{eff} 是有效势, 它包含如下分量:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t[n]) = V_{\text{Coul}}(\mathbf{r}, t[n]) + \sum_i V_{\text{ps}}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|) + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}, t) + V_{\text{xc}}([n]), \quad (3)$$

其中 $V_{\text{Coul}}(\mathbf{r}, t[n])$ 是电子的库仑势

$$V_{\text{Coul}}(\mathbf{r}, t) = \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (4)$$

$V_{\text{xc}}([n])$ 是交换关联势, 它是电子密度的唯一泛函, 它的取法很多, 没有一个精确的形式, 如果取 $V_{\text{xc}}([n])$ 只是局域密度的函数, 此即为 TDLDA. (本文采用 $V_{\text{xc}}([n])$ 的最简单局域密度近似); V_{ps} 是 Na^+ 离子芯与价电子相互作用的模守赝势, 本文对 Na^+ 离子芯和价电子间相互作用赝势采用 Troullier-Martins^[10,11] 方案构造, R 是 Na^+ 离子芯间的距离; $V_{\text{ion}}(\mathbf{r}, t)$ 是重离子势^[3,5], 由于高能重离子速度快、质量大, 当它经过团簇时, 团簇对它的影响非常微弱, 作为一个很好的近似可以认为重离子是匀速直线运动. 以团簇质心为原点, 两原子连线为 x 轴建立直角坐标系, 重离子在 $x-z$ 平面 ($y=0$) 沿 x 轴方向运动, z 方向重离子到团簇距离, 即碰撞参数 b , b 要大于团簇的半径, 这样就可以把重离子看作真实的外场——迅速变化的库仑场, 则带有 Q 个电荷的重离子产生的势为

$$V_{\text{ion}} = -\frac{Qe^2}{\sqrt{[x - v_i(t - 0.5t_0)]^2 + y^2 + (z - b)^2}}, \quad (5)$$

其中 x, y 和 z 是我们所计算的点的空间坐标, v_i 是重离子的速度, b 碰撞参数, t 是重离子作用时间, t_0 为计算初值, 当 $(t - 0.5t_0) = 0$ 时重离子距离团簇

最近, 一般认为重离子在 x 方向与团簇距离大于 $100a_0$ 时就可以看作是无穷远^[3,5].

采取在三维实空间中实时演化波函数的方案, 为了积分 TDKS 方程, 使用一个简单的二级有限差分方法(SOD),

$$\phi_j(t_{n+1}) = -2\Delta t H_{\text{KS}}(t_n) \phi_j(t_n) + \phi_j(t_{n-1}), \quad (6)$$

其中 Δt 是积分时间步长. SOD 方法能使系统能量和波函数的模保持守恒, 它的传播误差累积在波函数的相位 $\theta(\propto \Delta t^3)$ 上. 模拟中采用了美国西北大学 John A. Pople 等编写的 Fhi96md 程序.

团簇由离子和价电子组成. 团簇的动力学当然包括离子的动力学、电子的动力学以及它们之间的耦合. 然而在重离子作用下, 在前 100 fs 电子弛豫时间内, 离子并无明显移动^[3]. 因为目前我们最感兴趣的是在这前 20 fs 内电子系统的动力学, 所以我们采用冻结离子近似, 只演化电子的动力学. 采用结合了 DFT 理论的 *ab initio* 分子动力学退火技术, 得到 Na_2 的基态(原子间距 $r_s = 5.789a_0$) 作为我们进一步计算的出发点. 取周期性边界条件, 放 Na_2 于简单立方(SC)超晶格上, 晶格常数必须取足够大以隔绝团簇间相互作用. Kohn-Sham 单粒子轨道 ϕ_j 被以平面波(PW)基矢在布里渊(Brillouin)区的 Γ 点展开, 取截断能量 8.01 Ry (1Ry = 13.605 8 eV) 晶格常数 $30 a_0$ ($1a_0 = 0.529 \text{ \AA}$) 就足以保证忽略团簇间相互作用, 这可通过比较布里渊区(非常小)不同点的能带结构, 晶体场劈裂消失而证明. 把包围团簇的超胞(计算盒子)划分成 $84 \times 84 \times 84$ 个网点. 时间步长 $\Delta t = 2.419 8 \times 10^{-5} \text{ fm}$.

首先定义几个物理观察量. 定义发射电子数 $N_{\text{esc}}(t) = N(t=0) - \int_v d\mathbf{m}(\mathbf{r}, t)$, v 为包围团簇的某一体积, 在其内的电子被定义为束缚电子, 在其外的为发射电子. 对 Na_2 来说 v 取半径为 $13 a_0$ 的球, 基态时 v 内包含了 1.998 13 个电子. 定义 3 个方向偶极矩的变化为 $\delta D_i(t) = D_i(t) - \int_v d\mathbf{r} x_i n(\mathbf{r}, t)$, $i=1, 2, 3$, 它的傅立叶分解可以得到电子系统在 3 个方向上的振动谱. 根据 Ullrich^[12] 的工作, 定义 Na_2 双电子系统各电离态的几率, 其中: $P^0(t) = N_1(t)N_2(t)$ 为中性 Na_2 的几率, $P^{1+}(t) = N_1(t)(1 - N_2(t)) + N_2(t)(1 - N_1(t))$ 为 Na_2^+ 的几率, $P^{2+}(t) = (1 - N_1(t))(1 - N_2(t))$ 为 Na_2^{2+} 的几率, 其中 $N_j(t) = \int_v d\mathbf{r} |\phi_j(\mathbf{r}, t)|^2 = \int_v d\mathbf{m}_j(\mathbf{r}, t)$ 为

单粒子 Kohn-Sham 轨道的束缚态占有几率。

3 结果与讨论

在本文计算中, 用 Ar⁸⁺ 与 Na₂ 碰撞, 取碰撞参数 $b=15a_0$, 速度 $v_1=12.5a_0/\text{fs}$, 是费米速度的一半(费米速度 $v_F=25a_0/\text{fs}$), $t_0=16\text{ fs}$, 则在 $t=0$ 时 Ar⁸⁺ 的位置是: $x=v_1(t-0.5t_0)=-100a_0$, $y=0$, $z=b=15a_0$. 对电子系统的动力学演化了 21 fs. 图 1 给出了重离子在团簇内产生的势 E_{ion} 随时间的演化和电子系统的总能量 E 随时间的演化. 其中上部的 E_{ion} 并不是重离子给团簇的全部能量, 它只是团簇内一个小范围内的重离子势随时间变化, 表征重离子对团簇的作用势的强度随时间变化. 从图 1 的下部可以看到, 电子系统的总能量 E 最初变化很缓慢, 当 $t \geq 6.5\text{ fs}$ 时, E 迅速下降, 下降的幅度也很大, 与之对应的是上部的重离子势迅速上升, 说明重离子已接近团簇, 带正电荷的重离子的势叠加在团簇上使势阱下降. 当 $t \geq 9.5\text{ fs}$, 重离子开始离开团簇, 重离子势下降, 而电子系统的总能量相应的上升, 最后又变的平缓. 这里重离子势用的是库仑形式, 关于 $t=8\text{ fs}$ 对称, 电子系统总能量也应对称, 但事实是在 $t \geq 10\text{ fs}$ 时, 总能量增加了, 这可能是因为体系被热化或有电子逃逸, 下面的讨论证明确有电子逃逸.

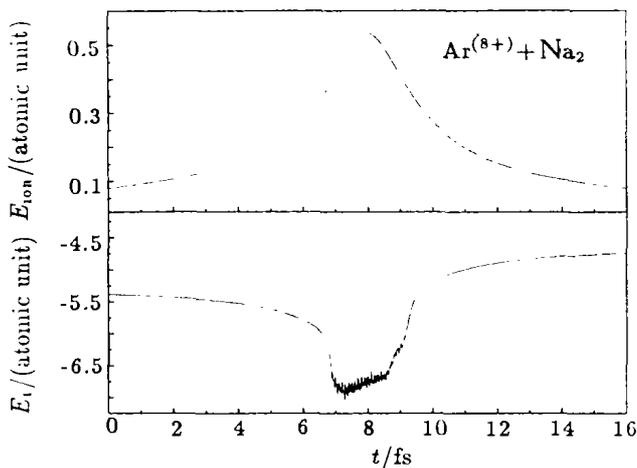


图 1 上图: 重离子势 E_{ion} 随时间的演化; 下图: 系统总能量 E 随时间的演化

图 2 中(a), (b)和(c)分别是偶极矩、Na₂ 的离化几率和逃逸电子数随时间的演化. 如图 2(a)是 3 个方向的偶极矩 d_x , d_y 和 d_z . 在 $t \leq 5\text{ fs}$ 时没有明

显变化, 在此之后, 重离子运动到团簇附近, d_x 和 d_z 逐渐变化, $t=8\text{ fs}$ 时重离子在 $x=0$ 处, d_x 关于 $t=8\text{ fs}$ 反方向对称, d_z 接近最大. 当 $t \geq 10\text{ fs}$ 时,

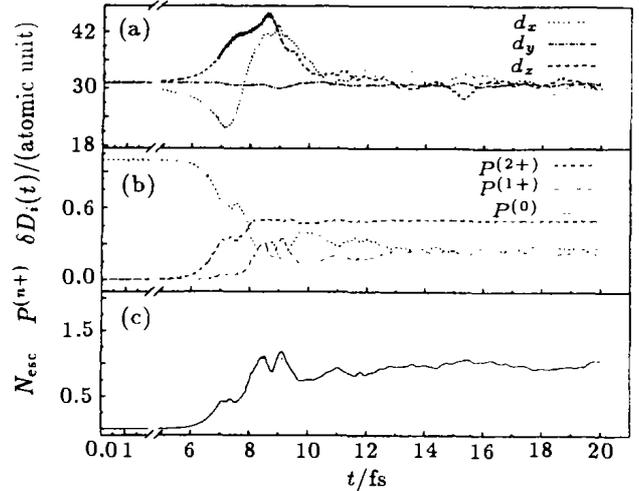


图 2 (a) 3 个方向偶极矩的变化 $\delta D_i(t)$ 随时间的演化; (b) Na₂ 的离化几率随时间的演化; (c) 逃逸电子数 N_{esc} 随时间的演化

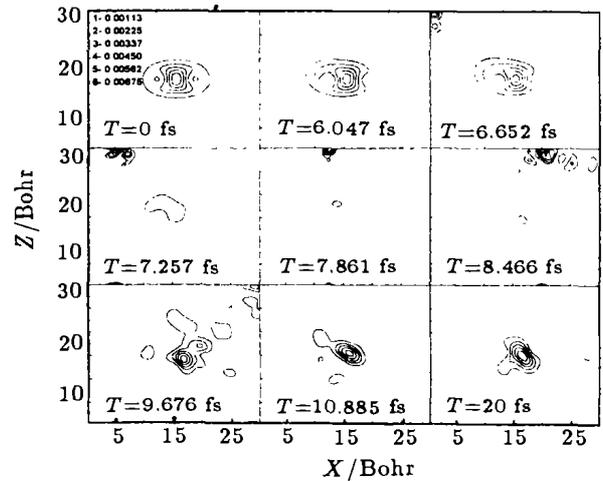


图 3 不同时刻在 $y=0$ 截面内电子密度分布的等高线

偶极矩在平衡位置附近振动, 振幅很小. 重离子始终在 $y=0$ 的平面内运动, 因而 y 方向的偶极矩 d_y 在整个过程中变化很小. 图 2(b), 初始时刻 Na₂ 的几率是 1, Na₂¹⁺ 与 Na₂²⁺ 的几率是 0, 当 $t \geq 6.5\text{ fs}$, 重离子靠近团簇时, Na₂ 的几率迅速下降, 而 Na₂¹⁺ 和 Na₂²⁺ 的几率上升; 在 $6.5\text{ fs} \leq t \leq 9.5\text{ fs}$ 内, 三者的几率变化都很剧烈, 对应于偶极矩大幅度变化部分; $t \geq 9.5\text{ fs}$ 时重离子开始离开团簇, 几率变化趋于平缓; 最后, 当 $t \geq 12.5\text{ fs}$ 时, 重离子已经远离团簇, Na₂ 和 Na₂²⁺ 的几率都接近 0.25, Na₂¹⁺ 的

几率约等于 0.5, 三者所占比例也基本保持不变. 图 2(c) 是逃逸电子数, 它的变化与离化率对应, 大小也与离化几率一致. 当 $t \geq 12.5$ fs 时, 平均逃逸电子数 N_{esc} 接近于 1, 但却不停的波动, 它是由于我们在计算时, 对团簇所占体积取为半径为 $13a_0$ 的球, 电子云在不停的振动(见图 2(a) 的偶极矩), 时而会运动到球外, 然后再返回. 随着电子云振动的

减弱, N_{esc} 趋于稳定.

图 3 是重离子与团簇碰撞过程中, 不同时刻在 $y=0$ 截面($x-z$ 平面)内电子密度分布的等高线, 它给出了电子云的运动情况. 从图可以看到, 当重离子接近团簇时部分电子云随重离子运动, 而且重离子速度相对费米速度很低($v_i = 0.5v_F$), 则逃逸的电子很可能是被重离子所俘获.

参 考 文 献:

- [1] Nher U, Bjrnholm S, Frauendorf S, *et al.* Fission of Metal Clusters[J]. *Phys Rep*, 1997, **285**: 245.
- [2] Chandezon F, Guet C, Huber B A, *et al.* Critical Size Against Coulomb Dissociation of Highly Charged Sodium Clusters Obtained by Ion Impact[J]. *Phys Rev Lett*, 1995, **74**: 3 784.
- [3] Calvayrac F G, Reinhard P, Suraud E, *et al.* Nonlinear Electron Dynamics in Metal Clusters [J]. *Phys Rep*, 2000, **337**: 493.
- [4] 王 锋, 张丰收, 肖国青等. Na_2 对超短激光脉冲的响应[J]. *物理学报*, **50**: 667.
- [5] Reinhard P G, Suraud E, Ullrich C A. Ionization of Metal Clusters by Ions in the Fermi Velocity Range [J]. *Phys J D*, 1998, **1**: 303.
- [6] Runge E, Gross E K U. Density-functional Theory for Time-dependent Systems [J]. *Phys Rev Lett*, 1984, **52**: 997.
- [7] Calvayrac F, Reinhard P-G, Suraud E. Coulomb Explosion of an Na_{12} Cluster in a Diabatic Electron-ion Dynamical Picture [J]. *J Phys*, 1998, **B31**: 1 367.
- [8] Yabana K, Tazawa T, Abe Y, *et al.* Time-dependent Mean-field Description for Multiple Transfer in Slow Ion-cluster Collisions [J]. *Phys Rev*, 1998, **A57**(5): R3 165.
- [9] Ceperley D M, Alder B J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method [J]. *Phys Rev Lett*, 1980, **45**: 567.
- [10] Hamann D R. Generalized Norm-conserving Pseudopotentials [J]. *Phys Rev*, 1989, **B40**: 2 980.
- [11] Troullier N, Martins J L. Efficient Pseudopotentials for Plane-wave Calculations [J]. *Phys Rev*, 1991, **B43**: 1 993.
- [12] Ullrich C A. Time-dependent Kohn-Sham Approach to Multiple Ionization, [J]. *J Mol Str*, 2000, **501-502**: 315.
- [13] 王 锋, 魏宝仁, 张丰收. 强激光场中团簇 Na_2 的谐波产生 [J]. *原子与分子物理学报*, 2001, **18**: 362.

Ionization of Sodium Dimer Na_2 by Heavy Ion*

WEI Bao-ren¹, ZHANG Feng-shou^{1, 2, 3}, MA Xin-wen¹, WANG Feng⁴

(1 *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2 *Center of Theoretical Nuclear Physics, National Laboratory of Heavy Ion Accelerator, Lanzhou 730000, China;*

3 *China Center of Advanced Science and Technology (World Laboratory), Beijing 100080, China;*

4 *Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: Based on the Time Dependent Local Density Approximation(TDLDA), the processes of excitation of sodium clusters by highly charged Ar^{8+} ions are simulated. The time-dependent probabilities of escaped electrons are obtained, furthermore, the ionization probabilities of the Na_2 clusters are deduced. In fast ion-cluster collisions, Na_2 cluster ions can be produced with minimum or even no excitation of the cluster itself.

Key words: cluster heavy ion; ionization probability; time dependent local density approximation

* **Foundation item :** One Hundred Persons Project of Chinese Academy of Sciences