

利用高次谐波实现分子的轨道成像 :两中心干涉效应

陈彦军^{1,2} 刘杰^{2,†}

(1 中国工程物理研究院研究生学院 北京 100088)

(2 北京应用物理与计算数学研究所 北京 100088)

摘要 分子的轨道成像是科学研究中广为关注的主题. 能否利用高次谐波来追踪化学反应的具体过程具有重要的实践意义. 此外研究分子的轨道成像的理论基础还能够深化人们对原子的和分子的高次谐波辐射机制的理解. 文章在简要回顾高次谐波研究历史的基础上, 介绍了文章作者近期在利用高次谐波实现分子的轨道成像中的工作. 文章作者通过数值地和解析地研究分子的高次谐波辐射的取向依赖检验了分子轨道成像的基本假设. 研究显示, 由于两中心干涉效应, 高次谐波辐射过程中的分子的再碰撞电子波包与分子的价电子轨道的对称性和电离能密切相关. 作为一个结果, 分子的再碰撞电子波包的谱振幅可能和它的参考原子的再碰撞电子波包的谱振幅在某些能量区域显示很大的差别. 这个发现对分子的轨道成像实验具有重要的意义.

关键词 高次谐波产生, 两中心干涉, 分子轨道成像

Molecular orbital tomography using high-order harmonic generation : the effect of two-center interference

CHEN Yan-Jun^{1,2} LIU Jie^{2,†}

(1 Graduate School, China Academy of Engineering Physics, Beijing 100088, China)

(2 Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

Abstract The subject of molecular orbital tomography is of very broad scientific interest. The question of whether it is possible to follow chemical transformations in time using the effect of high-order harmonic generation (HHG) is of primary practical importance. Moreover, investigations of the foundations of molecular orbital tomography may lead to valuable deep insights into the mechanism of atomic and molecular HHG. We investigate the orientation dependence of molecular HHG both numerically and analytically, and show that the molecular recollision electronic wave packets (REWPs) in HHG are closely related to the ionization potential as well as the particular orbital from which it ionized. As a result, in some energy regions the spectral amplitude of the molecular REWP can be significantly different from its reference atom (i. e., that with the same ionization potential as the molecule under study) due to interference between the atomic cores of the molecules. This finding is important for molecular orbital tomography using HHG.

Keywords high-order harmonic generation, two-center interference, molecular orbital tomography

1 引言

高次谐波辐射一直是强场物理里面一个广为研究的主题. 高次谐波研究的主要动力来自于它极有潜力的应用前景. 利用高次谐波辐射人们可以获得相干的、脉冲持续时间短的 XUV 和 X 射线源.

半经典的再碰撞模型^[1]是处理强场问题的一个广受欢迎的理论. 因为这个模型提供了一个非常

清晰的物理图像. 在这个模型里面, 高次谐波经过一个三步次序产生 (1) 最高能量的电子隧穿电离; (2) 电子在外场中加速运动, 某个时间再次返回到核附近 (3) 电子与核结合跃迁回到电离时的态, 同时释放出一个高能的光子. 这个光子的能量等于电子的动能和电离时的态的电离能的和. Lewenstein

2008-04-10 收到

† 通讯联系人. Email liu_jie@iapcm.ac.cn

模型^[2]是描述高次谐波辐射的一个半解析的理论. 这个模型可以被认为是量子版本的再碰撞模型. 这一理论模型从含时 Schrödinger 方程出发, 作了两个主要的假设: (1) 电子从高能态回到基态的几率远远大于回到其他束缚态的几率 (2) 当电子处在连续态时, 库仑势场的影响可以忽略不计, 之后, 解析地求出了与时间有关的电偶极矩. 这个模型的优点: 相对于数值的计算, 它需要更少的计算时间; 另外, 它在某种程度上对高次谐波辐射的物理过程提供了一个量子机制的解释.

以上两个理论都是在对原子的高次谐波辐射机制的研究中提出的. 目前对高次谐波辐射的研究集中在分子领域^[3,4,5]. 相对于原子, 分子具有更多的自由度, 在外场中具有取向性, 以及具有多中心的特征, 这使得研究分子在强场中的动力学行为更加困难.

对双原子分子高次谐波辐射机制的研究显示, 在核间距较大时由于电荷共振效应的影响, 第一激发态在分子的高次谐波辐射过程中具有重要的作用, 因此利用 Lewenstein 模型来描述核间距较大的分子的高次谐波辐射需要对该理论的第一条假设进行修正. 电子从高能态回到基态和第一激发态的几率远远大于回到其他束缚态的几率. 修正后的理论成功解释了分子高次谐波谱的谱线劈裂结构和双平台结构^[3].

双原子分子的高次谐波辐射还显示了两中心干涉效应^[6]. 该效应被认为是返回的连续态电子波包和分子的两个原子心碰撞造成的. 基于半经典的再碰撞模型, Lein 等认为干涉最小的位置依赖于分子的取向, 但是不依赖于激光强度. 两个实验小组测量了 CO₂ 的高次谐波辐射, 然而他们的实验结果显示了不一致的干涉最小的位置^[7,8]. 这已经引起了理论上对两中心干涉机制的广泛讨论^[9,10].

以上结论是基于对小的核间距的分子的研究得出的. 对于大的核间距的分子的研究显示分子谐波谱的平台区域显示了峰-谷结构. 这些显著的结构的位置对场强非常敏感. 模型分析揭示两中心干涉以及不同的电子轨道之间的干涉共同起作用导致了谐波谱上某些频率的谐波被增强, 某些频率的谐波被抑制, 而且激光参数(例如强度)对这些干涉效应的影响非常大^[4].

最近, 分子的轨道成像实验掀起了新一轮的强场中分子的高次谐波辐射研究的浪潮^[5]. Itatani 等显示一个参考原子来标定分子的再碰撞电子波包的

谱振幅, 可以利用分子谐波对取向的依赖来重构 N₂ 分子的价电子轨道^[11]. 利用高次谐波来实现分子的轨道成像是—个非常有前景的方法. 这意味着可以在一个超快的时间尺度内, 追踪分子结构的变化. 这对于探测化学反应中复杂而瞬息变化的中间态从而理解化学反应的本质具有重要的意义.

分子的轨道成像实验是基于如下的假设: (1) 存在一个和待研究的分子的电离能相近的参考原子 (2) 分子的再碰撞电子波包的谱振幅不依赖于它的取向, 且与参考原子的再碰撞电子波包的谱振幅一致. 研究分子轨道成像的基本假设已经深化了人们对原子和分子高次谐波辐射机制的理解. 例如, Levesque 等通过实验猜想原子的谱振幅与原子的电离能无关, 而只与原子的双极子运动有关^[12]. 这个猜想以及许多与分子的轨道成像实验相关的基本假设需要理论的检验.

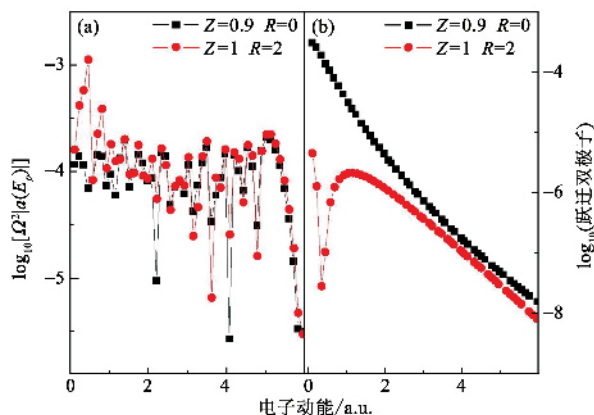


图1 有效电荷 $Z=1$ 核间距 $R=2a.u.$ 的 $1D H_2^+$ 和有效电荷 $Z=0.9$ 的它的参考原子 ($R=0$) (a) 谱振幅 (b) 跃迁双极子

2 计算结果和分析

在本文中, 通过数值的计算 $1D$ 和 $2D H_2^+$ 在不同的核间距和激光强度下的谱振幅, 我们直接检验分子轨道成像的假设 (2). 按照文献 [11], 谱振幅 $a(E_p)$ 可以由公式 $a(E_p) = \sqrt{\mathcal{X}(\Omega)}/2\pi\Omega^2 |d|$ 给出. 其中 $\mathcal{X}(\Omega)$ 是谐波信号 $\mathcal{X}(p) = p |r|0$ 是基态 $|0\rangle$ 和连续态 $|p\rangle$ 之间的跃迁双极子矩阵元, Ω 是释放的光子的能量, E_p 是连续态 $|p\rangle$ 的本征能量. 在图 1, 我们展示了我们计算的 $1D H_2^+$ 和它的参考原子的谱振幅和跃迁双极子. 从图 1(a) 我们可以清晰地看到 H_2^+ 的谱振幅与它的参考原子的谱振幅在高能区域是相似的, 但是在低能区域是不同的, 因为这些

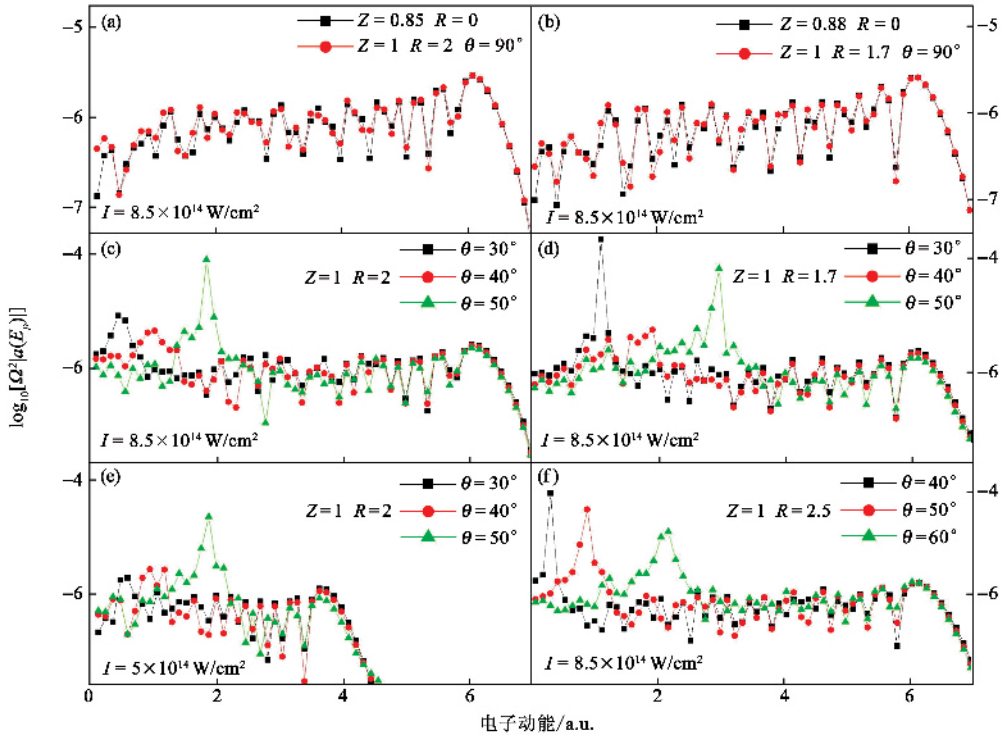


图2 2D H_2^+ 在不同的有效电荷 Z , 核间距 R 和激光强度下沿着激光极化方向的谱振幅. 为比较, 在图2(a)和2(b)中, 我们还展示了相应的参考原子 ($R=0$) 的谱振幅

分子的谱振幅展示了明显的峰结构, 而且这些峰的振幅比相应位置的原子的振幅至少要高一个数量级.

图2展示了2D H_2^+ 在不同的分子参数和外加场强度下沿着激光极化方向的谱振幅. 从图中可以看到对于 $\theta=90^\circ$, 这些不同核间距的 H_2^+ 分子的模型和它们的参考原子的谱振幅是相似的[看图2(a)和2(b)]. 然而对于另外的角度, 图2(c)–(f)中曲线的最显著的特征是有一个伴随着角度增大而向右移动的峰结构. 除了这些峰结构, 另外的能量区域的谱振幅是相似的. 此外, 对于同样的取向角但是不同的核间距, 这些峰结构的位置是不同的. 例如, 对于 $\theta=50^\circ$, 图2(c)中的峰结构出现在 $E_p=1.85$ a. u. 处, 但是在图2(d)中, 峰结构移动到 $E_p=3$ a. u. 处. 对于同样的核间距和一个固定的取向角, 峰结构的位置几乎不随场强变化. 以上这些对于不同场强和核间距的1D和2D H_2^+ 的计算结果显示分子的谱振幅通常依赖于分子的取向.

分子谱振幅和它的参考原子的谱振幅的差异以及分子谱振幅对分子取向的依赖是由于两中心干涉效应造成的. 按照Lewenstein模型, 分子或原子的再碰撞电子波包的含时振幅和分子或原子的跃迁双极子以及电离能均有关. 而由于两中心干涉效应^[4],

1D H_2^+ 和它的参考原子的跃迁双极子是不同的, 2D H_2^+ 在不同的取向角下沿着激光极化方向的跃迁双极子也不同^[5]. 如图1(b)所示, H_2^+ 的跃迁双极子围绕着 $E_p=0.33$ a. u. 显示了一个深的谷(谷的振幅要比参考原子的双极子的振幅低4个数量级), 但在高能区域 $E_p=1.5 \rightarrow 6$ a. u., 分子和它的参考原子的跃迁双极子是相似的. H_2^+ 的电离能和它的参考原子相近, 而它们的跃迁双极子在一个宽的高能区域也相近. 因此我们期待它们依赖于含时振幅的谱振幅 $\alpha(E_p)$ 在高能区域也相近, 但在低能区域将显示差异, 正如图1(a)所示. 另外, 图1(b)中谷的位置也对应到了图1(a)中峰的位置.

我们的计算还显示, 对于2D H_2^+ , 取向角变化时它沿着激光极化方向的跃迁双极子上两中心干涉造成的谷结构位置也移动, 但是对于 $\theta=90^\circ$, H_2^+ 和它的参考原子的跃迁双极子在整个的能量区域相似. 因此我们期待它们的谱振幅在整个的能量区域也相似. 这一点已经被图2(a)和2(b)中的图所证实.

1D和2D数值的计算结果显示由于两中心干涉, 分子内部的性质已经进入了再碰撞电子波包, 从而导致分子的再碰撞电子波包的谱振幅与它的参考原子的再碰撞电子波包的谱振幅不同. 那么, 为什么

分子的轨道成像实验能够通过参考原子来重构 N_2 的价电子轨道波函数^[11]呢? 我们利用 Lewenstein 模型解析地计算了 N_2 分子和 CO_2 分子的跃迁双极子和再碰撞电子波包的谱振幅. 计算显示对于 N_2 , 它在不同的取向角下的跃迁双极子上干涉造成的谷结构都出现在高能区域. 相应地, N_2 分子在不同的取向角下的谱振幅在平台区域是相似的, 因此可以利用轨道成像实验来重构它的价电子轨道波函数. 然而对于 CO_2 , 它在不同的取向角下的跃迁双极子在低能区域显示了很大的差别, 相应地, 它的谱振幅在平台区域显示了强的取向依赖^[5]. 因此对于 CO_2 分子, 精确地重构它的价电子轨道波函数, 需要在轨道成像实验中考虑两中心干涉效应.

3 结论

总之, 我们对 H_2^+ 在不同的核间距和激光强度下高次谐波辐射的研究显示, 在两中心干涉效应主导的能量区域, H_2^+ 的谱振幅对取向有强的依赖; 而对于具有不同的核间距和价轨道的 N_2 和 CO_2 分子的高次谐波辐射的研究显示, 分子轨道成像的假设(2)对于平台区域的 N_2 的谱振幅成立, 但是对于平

台区域的 CO_2 的谱振幅不成立. 在这个与轨道成像密切相关的能量区域, CO_2 的谱振幅显示了强的取向依赖. 这个发现意味着精确的重构诸如 CO_2 的某些分子的价电子轨道波函数, 两中心干涉效应不得被考虑.

参考文献

[1] Corkum P B. Phys. Rev. Lett. ,1993 ,71 :1994
 [2] Lewenstein M *et al.* Phys. Rev. A ,1994 ,49 :2117
 [3] Chen Y J ,Chen J ,Liu J. Phys. Rev. A ,2006 ,74 :063405
 [4] Chen Y J ,Liu J. Phys. Rev. A ,2008 ,77 :013410
 [5] Chen Y J ,Li Y ,Yang S P ,Liu J. Phys. Rev. A ,2008 ,77 :031402(R)
 [6] Lein M *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2002 ,88 :183903 ;Lein M *et al.* Phys. Rev. A ,2002 ,66 :023805 ;Lein M *et al.* *ibid.* ,2003 ,67 :023819
 [7] Kanai T ,Minemoto S ,Sakai H. Nature ,2005 ,435 :470
 [8] Vozzi C *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2005 ,95 :153902
 [9] Le Anh - Thu ,Tong X M ,Lin C D. Phys. Rev. A ,2006 ,73 :041402
 [10] Zhou X B *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2008 ,100 :073902
 [11] Itatani J *et al.* Nature ,2004 ,432 :867
 [12] Levesque J *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2007 ,98 :183903



· 物理新闻和动态 ·

新型铁离子化合物超导体

在 1986 和 1987 年间, 一系列铜氧化物高温超导体的发现, 激起了世界各地超导研究中心在元素周期表的基础上探寻新型超导体的热情. 其中元素周期表第一行过渡金属(Sc , Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn)的氧化物被给予特别的关注. 到 1993 年, 尽管高温超导转变温度已经提高到 165 K(在加压条件下), 材料所涉及的关键离子仍然是铜阳离子(它与最近邻的氧负离子在一个平面内). 2006 年 5 月, 一个日本研究协作组报告了 $La(O_{1-x}F_x)FeP$ 化合物 $T_c \sim 5K$ 的超导电性, 促使超导专家们开始关注磷族元素(如 N , P , As)化合物. 在 $La(O_{1-x}F_x)FeP$ 中, $La(O_{1-x}F_x)$ 层与四面体 FeP 层(不同于铜氧化物中的平面四方 CuO 层)交替排列. 在 La 位, 用其他稀土元素替换, 或用 As 替换 P, 均有可能提高 T_c . 至 2008 年 6 月, 在该系列中被报告的最高 T_c 是 $Gd(O_{1-x}F_x)FeAs$ 的 53.5 K.

对于 $La(O_{1-x}F_x)FeP$ 来说, 整个单胞是电中性的, 但 $(La^{3+}O^{2-})^+$ 带正电, $(Fe^{2+}P^{3-})^-$ 带负电, 因此 FeP 层是电子掺杂. 新的实验进展吸引了一批理论物理学家的关注, 纷纷从他们的“衣柜”中找出珍藏的“武器”, 一试身手. $La(O_{1-x}F_x)$ 层起电荷库的作用, 同时也降低了关于 FeP 运输层的整体对称性. 这可能导致 Jahn - Teller 型声子驱动的不稳. 在未掺杂的基态, 新系统的性质包括: 自旋关联、准二维、Mott - Hubbard 电荷转移(反铁磁)型绝缘体. Fe^{2+} 拥有 6 个 d 电子, 比 Hund 定则 d 壳层半满填充多一个电子, 而对于铜氧化物超导体, Cu^{2+} 拥有 9 个 d 电子, 比 Hund 定则 d 壳层满填充少一个电子(产生一个空穴), 因此, 前者可以看作是空穴运输铜氧化物的电子相似体. 当然, 实际情况要复杂得多. Andreev 谱测量(能量低于超导能隙的电子从正常金属注入超导体, 引发一次超导配对, 随后作为补偿一个空穴“反射”回正常金属)表明, 新超导体的电子配对能隙及其温度依赖性符合 Bardeen - Cooper - Schrieffer(BCS)理论. 然而, 这一结果并不能排除铁离子化合物超导体中包含非声子配对机制.

关于应用前景, 要看预期的经济效益, 至于 As 毒性带来的环境问题, 不是不可解决的(有半导体制造业为证). 无论如何, 新超导体的发现必将帮助我们更好地理解高温超导机理.

(戴闻 编译自 Nature ,2008 453 :1000)