

专题: 超快原子分子光物理

超快原子分子光物理专题编者按

DOI: [10.7498/aps.74.150101](https://doi.org/10.7498/aps.74.150101)CSTR: [32037.14.aps.74.150101](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.150101)

超快激光技术的发展经历了从飞秒激光到阿秒脉冲的跨越, 相关突破性进展为探索物质微观动力学提供了全新视角. 20 世纪 80 年代, 啁啾脉冲放大技术的发明使得产生超短超强激光成为可能, 极大地推动了强场物理、非线性光学和精密光谱学的发展. 2018 年, Gérard Mourou 和 Donna Strickland 因该技术获得诺贝尔物理学奖, 奠定了现代超快激光科学的基础. 进入 21 世纪后, 高次谐波产生技术的成熟使得阿秒脉冲的生成和测量成为现实. 2023 年, Anne L'Huillier、Pierre Agostini 和 Ferenc Krausz 因阿秒脉冲技术的突破性贡献获得诺贝尔物理学奖, 标志着人类正式进入阿秒科学时代. 阿秒脉冲为实时观测电子运动提供了“超快相机”, 使得化学键断裂、电荷迁移、量子隧穿等超快过程的研究成为可能, 为原子分子物理、量子化学和材料科学带来了革命性的研究手段. 原子分子尺度的微观动力学过程不仅是理解物质宏观性质与功能的基石, 更与超快能量传递、光化学调控、量子信息处理等前沿科学问题密切相关, 为新一代光电器件、精密测量和量子计算等技术的发展提供了关键支撑.

为展示我国在超快原子分子光物理领域的最新成果,《物理学报》特邀该领域一线科学家组织本期专题, 聚焦强场物理、阿秒科学及超快光学等方向的创新突破. 专题内容涵盖理论与实验技术的双重创新, 包括量子动力学新方法实现分子动力学几何相位的直接提取; 半经典响应时间理论揭示分子隧穿电离的超快动力学机制; 非微扰量子电动力学的频域理论构建强 X 射线场中光子康普顿散射的理论框架; 另有研究阐明椭圆偏振强场中分子电离的缀饰态与非缀饰态演化规律; 基于光场调控实现太赫兹波的可控产生等研究成果和综述将被报道.

本专题旨在为相关研究提供方法学启示与交叉合作契机. 我们期待这些成果能激发读者对超快科学的探索热情, 推动该领域向更小时间尺度、更高调控精度迈进, 为揭示物质微观动力学规律及新型调控技术开辟新路径.

(客座编辑: 李辉 华东师范大学; 王春成 吉林大学; 吴健 华东师范大学; 丁大军 吉林大学)

SPECIAL TOPIC—Ultrafast physics in atomic, molecular and optical systems

Preface to the special topic: Ultrafast physics in atomic, molecular and optical systemsDOI: [10.7498/aps.74.150101](https://doi.org/10.7498/aps.74.150101)CSTR: [32037.14.aps.74.150101](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.150101)

专题: 超快原子分子光物理

椭圆偏振强激光场诱导分子电离过程中的
缀饰态和非缀饰态*

刘洁 郝小雷†

(山西大学理论物理研究所, 光量子技术与器件全国重点实验室, 太原 030006)

(2025 年 1 月 15 日收到; 2025 年 2 月 24 日收到修改稿)

分子强场近似 (SFA) 理论虽然在描述强激光场中分子的超快动力学方面取得了巨大的成功, 但是理论本身存在关键的矛盾. 一方面 SFA 基本思想要求初态为无场下的系统本征态, 另一方面物理过程的空间平移不变性要求系统初态应当为激光场缀饰态, 这两个相互矛盾的要求分别对应非缀饰态和缀饰态两种形式的分子 SFA 理论, 两种理论的有效性和适用条件存在广泛的争议. 本文对 (椭圆) 偏振强激光场中 N_2 和 Ne_2 分子的电离过程进行了研究, 期望能给出上述争议的解答. 椭圆偏振光能有效抑制再散射过程及各种干涉效应的影响, 使得电离过程更加干净, 因此可以有效甄别缀饰态和非缀饰态的适用条件. 本文采用 SFA 方法及库仑修正强场近似 (CCSFA) 方法计算了缀饰态和非缀饰态下不同分子轨道对应的光电子动量分布, 并与已有的实验结果进行了对比. 结果发现, 对于 Ne_2 这样核间距较大的分子, 必须采用缀饰态才能准确地描述其电离特征; 而对于 N_2 这样核间距较小的分子, 缀饰态描述则不适用. 本文的结论为准确描述激光诱导分子超快过程及相应理论的进一步发展提供了参考.

关键词: 椭圆偏振激光场, 分子电离, 缀饰态, 光电子动量分布

PACS: 32.80.Rm, 33.20.Xx, 33.80.Rv, 33.80.-b

DOI: 10.7498/aps.74.20250064

CSTR: 32037.14.aps.74.20250064

1 引言

超短强激光技术的巨大进步为研究光与物质的相互作用提供了新的思路. 近几十年来, 相关研究已经从基础的原子层面扩展至更为复杂的分子、二聚体, 乃至团簇领域. 超短激光脉冲已经被证明可以以亚飞秒和亚埃的时空分辨率实时监测电子和核运动^[1-6]. 在理论方面, 强场近似 (SFA) 理论在描述强激光场中原子分子超快动力学方面取得了巨大的成功^[7-14]. SFA 理论基于量子散射矩阵理论, 以非微扰的方式处理分子体系与激光场的相互作用, 能够很好地描述分子轨道对称性、双中心干涉效应等对电离动力学的影响. 但是 SFA 理论也

存在一定的局限性, 有待进一步完善与优化. 首先, SFA 理论未将电离电子与剩余离子间的库仑相互作用纳入考量. 为解决这一问题, 研究者们将原本针对原子电离过程发展的库仑修正强场近似 (CCSFA) 方法^[15], 推广至分子体系^[16,17], 可以更准确地描述分子电离过程中的物理现象. 其次, 在原始的分子 SFA 理论中, 跃迁矩阵元的初态为无激光场时系统的本征态, 末态为受到激光场缀饰的连续态即 Volkov 态. 原则上讲, 原子分子电离过程不会受到原子或分子位置的影响, 即具有空间平移不变性. 但是长度规范下 SFA 的跃迁矩阵元中初态是平移不变的, 而末态由于激光场的缀饰, 空间平移后会产生额外项, 最终使得整个跃迁矩阵元形式并不满足空间平移不变^[18,19]. 在描述原子电离过程时可以

* 国家自然科学基金 (批准号: 12274273) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xlhao@sxu.edu.cn

将原子核放置在坐标系原点处, 从而避免出现额外的非物理项. 但是分子体系存在多个原子中心, 跃迁矩阵元中无法避免出现由于空间平移不变性的破坏导致的非物理项, 最终会产生错误的计算结果. 因此, 为了使得分子 SFA 满足空间平移不变, 需要手动为初态加入激光场缀饰项, 从而消除额外的非物理项. 这种处理方法虽然能够保证分子 SFA 的空间平移不变性, 并能够包含激光场对初态的影响, 比如 AC Stark 效应, 但是与 SFA 基本思想中关于初态的要求是违背的, 因此只是对特殊情况的特殊处理, 并不适用于所有分子, 故其适用范围需要仔细甄别.

另一方面, 阿秒钟方案^[6]利用近圆偏振的强飞秒激光脉冲, 巧妙地将电离电子的亚周期发射时间映射到其发射角上. 这一方法最初应用于原子, 以解决隧穿粒子在势垒区停留时间这一量子力学基本难题^[20-22]. 随后, 它又被拓展至分子系统. 在分子系统中, 分子轨道的对称性给电子动力学带来了额外的复杂性, 即使对于最简单的 H_2 分子也不例外^[23-26]. 相较于线偏振光, 圆偏振光在分子电离过程中展现出独特的优势. 它不仅能有效抑制再散射电子的产生, 还能减少各种干涉效应^[27-31]的影响, 使得直接电离电子的动力学过程更加纯粹和清晰. 并且人们在实验上已经获得了 H_2 , N_2 , Ne_2 二聚体等分子在 (椭) 圆偏振场中的二维光电子动量分布^[25,32,33], 这无疑为甄别缀饰态和非缀饰态的适用提供了很好的条件.

本文采用分子 SFA 方法和 CCSFA 方法, 对 Ne_2 二聚体和 N_2 分子在 (椭) 圆偏振激光场中的光电子动量分布 (PMD) 进行了研究, 并与已有的实验结果进行了对比. 理论分析证实, 对于核间距较大的分子, 如 Ne_2 二聚体, 采用缀饰态描述才能准确地呈现出二聚体的电离特征; 而对于 N_2 这样核间距较小的分子, 缀饰态描述则不适用.

2 理论模型

根据分子 SFA 理论^[34,35], 长度规范下, 分子从初态 $|\psi_0(\mathbf{r})\rangle$ 到最终 Volkov 态 $|\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)\rangle$ 的跃迁振幅可以表达为以下形式:

$$M_{\mathbf{p}} = -i \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \mathbf{p} + \mathbf{A}(t) | \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) | \psi_0(\mathbf{r}) \rangle \times \exp[iS(t)], \quad (1)$$

其中,

$$S(t) = \int_{-\infty}^t \left\{ \frac{1}{2} [\mathbf{p} + \mathbf{A}(\tau)]^2 + I_p \right\} d\tau \quad (2)$$

是半经典作用量. 这里, $\mathbf{E}(t) = -\partial \mathbf{A}(t) / \partial t$ 表示激光电场, 其矢势为 $\mathbf{A}(t) = A_0(e_z \cos \omega t - \epsilon e_x \sin \omega t)$, ϵ 是激光场的椭圆偏度, ω 是激光角频率, I_p 是电离势. 可以通过鞍点近似方法^[36,37]求解 (1) 式中的时间积分. 因此, 需要求解下面的鞍点方程:

$$\frac{1}{2} [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)]^2 + I_p = 0. \quad (3)$$

因为 $I_p > 0$, 所以方程 (3) 的解 t_s 为复数. t_s 的实部 t_r 可以理解为电离时刻, 虚部 t_i 可以理解为隧穿时间. 因此, 跃迁振幅可以重新写成:

$$M_{\mathbf{p}}^{(0)} = \sum_s \langle \mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s) | \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t_s) | \psi_0(\mathbf{r}) \rangle \times \sqrt{\frac{2\pi i}{\partial^2 S / \partial t_s^2}} \exp[iS(t_s)]. \quad (4)$$

在上述 SFA 计算过程中, 末态为自由电子在激光场中的本征态 Volkov 态, 即忽略了电离后电子与离子之间的库仑相互作用. 然而, 库仑场效应在电离过程中的电子动力学具有重要影响, 会导致椭圆偏振激光场中的光电子动量分布出现偏转. 因此, 人们提出了 CCSFA 方法, 通过经典计算获取库仑场扰动后的电子轨迹和作用量, 有效地将库仑场的影响纳入考量^[15-17]. 在 CCSFA 中, 跃迁振幅可以写成如下形式:

$$M_{\tilde{\mathbf{p}}} = \sum_s \langle \mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s) | \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t_s) | \psi_0(\mathbf{r}) \rangle \times \sqrt{\frac{2\pi i}{\partial^2 S / \partial t_s^2}} \exp[iS'(t_s)] \\ = \sum_s V_{p_0} \sqrt{\frac{2\pi i}{\partial^2 S / \partial t_s^2}} \exp[iS'(t_s)], \quad (5)$$

这里, $\tilde{\mathbf{p}}$ 是受库仑场扰动的渐近动量. $S'(t_s)$ 为扰动后的作用量, 由以下公式给出:

$$S'(t_s) = - \int_{t_s}^{t_r} d\tau \left\{ \frac{1}{2} [\mathbf{p} + \mathbf{A}(\tau)]^2 - \frac{1}{\sqrt{\mathbf{r}^2(\tau)}} \right\} \\ - \int_{t_r}^{t_F} d\tau \left[\frac{\tilde{\mathbf{v}}^2(\tau)}{2} + V(\mathbf{r}) \right] + I_p(t_s - t_F), \quad (6)$$

其中, $t_s = t_r + it_i$ 是复数鞍点解, t_F 是激光脉冲的结束时间. (6) 式右边的第一个积分代表势垒下的作用量, 第二个积分代表电子离开隧穿出口后的作

用量. 在这个模型中, 电子隧穿后在激光场和库仑场中的运动由牛顿方程来描述, 具体为 $d\tilde{v}(t)/dt = E(t) - \partial V(r)/\partial r$, 其中, $\tilde{v}(t)$ 是瞬时速度, $V(r) = -1/r$. 电子在激光场中传播, 直到脉冲结束. 随后, 利用开普勒定律分析得到电子的最终渐近动量 $\tilde{p}$. 最后, 对这些轨迹进行相干求和, 得到不同类型的分布.

前面的计算过程对于原子和分子都是相同的, 原子和分子的差别主要体现在初态波函数上. 根据玻恩-奥本海默近似, 核的运动和电子的运动是可以分开考虑的. 在固定核近似下, 初始分子电子态可以表示为原子轨道的线性组合 (LCAO)^[38], 这些原子轨道对形成对称 ($\gamma = 1$) 和反对称 ($\gamma = -1$) 组合:

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \sum_a c_a \left[\psi_a^{(0)}\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}_0}{2}\right) + \gamma \psi_a^{(0)}\left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}_0}{2}\right) \right], \quad (7)$$

下标 a 表示不同的原子轨道, c_a 是系数, ψ_a 表示原子轨道波函数. 图 1 描绘了 Ne_2 二聚体的对称性轨道 $2p\sigma_g$ (图 1(a)) 与反对称性轨道 $2p\sigma_u$ (图 1(b)) 在 (z, x) 平面内的波函数空间分布情况. 图 1(a) 中 A 和 B 两点分别标记了两个 Ne 原子核的平衡位置, 它们之间的距离为 $R_0 = 5.86$ a.u. 分子坐标原点建立在两个核的中间处, 电子的位置矢量为 $\mathbf{r}$, 两个原子核的位置分别为 $-\mathbf{R}_0/2$ 和 $\mathbf{R}_0/2$, 电子相对于两个核的位置矢量分别为 $\mathbf{r}_A = \mathbf{r} + \mathbf{R}_0/2$, $\mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \mathbf{R}_0/2$. 双原子分子的电离可以看作是分别平移了 $-\mathbf{R}_0/2$ 和 $\mathbf{R}_0/2$ 的原子电离贡献的相干叠加. 但是需要注意的是, (1) 式中的 SFA 跃

迁矩阵元并不满足平移不变性. 例如当系统平移 $\mathbf{R}_0/2$ 后, 初态满足平移不变, 但是末态为场缀饰的平面波, 会多出一项 $\exp[-i(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)) \cdot \mathbf{R}_0/2]$, 其中 $\exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_0/2)$ 为整体相对对电离没有贡献, 但是 $\exp(-i\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{R}_0/2)$ 对 (1) 式中关于时间的积分有贡献, 会产生非物理的结果. 因此, 需要对初态进行修正以消除末态平移后的额外项, 从而确保 (1) 式的空间平移不变性. 这可以通过对分子初态引入光场缀饰因子 $\exp[-i\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{R}_0/2]$ 来实现. 这样的初始基态称为“缀饰态”. 缀饰后的初态波函数可以写成:

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \sum_a c_a \left\{ \exp\left[-i\mathbf{A}(t) \cdot \frac{\mathbf{R}_0}{2}\right] \psi_a^{(0)}\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}_0}{2}\right) + \gamma \exp\left[i\mathbf{A}(t) \cdot \frac{\mathbf{R}_0}{2}\right] \psi_a^{(0)}\left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}_0}{2}\right) \right\}. \quad (8)$$

那么, 方程 (5) 的跃迁矩阵元 V_{p_0} 可以重新表示为

$$\begin{aligned} V_{p_0} = & \int \exp\{-i[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)] \cdot \mathbf{r}\} \left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}_0}{2}\right) \\ & \times \mathbf{E}(t_s) \sum_a c_a \exp\left[-i\mathbf{A}(t) \cdot \frac{\mathbf{R}_0}{2}\right] \\ & \times \psi_a^{(0)}\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}_0}{2}\right) \\ & + \int \exp\{-i[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)] \cdot \mathbf{r}\} \left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}_0}{2}\right) \\ & \times \mathbf{E}(t_s) \sum_a c_a \gamma \exp\left[i\mathbf{A}(t) \cdot \frac{\mathbf{R}_0}{2}\right] \\ & \times \psi_a^{(0)}\left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}_0}{2}\right). \end{aligned} \quad (9)$$

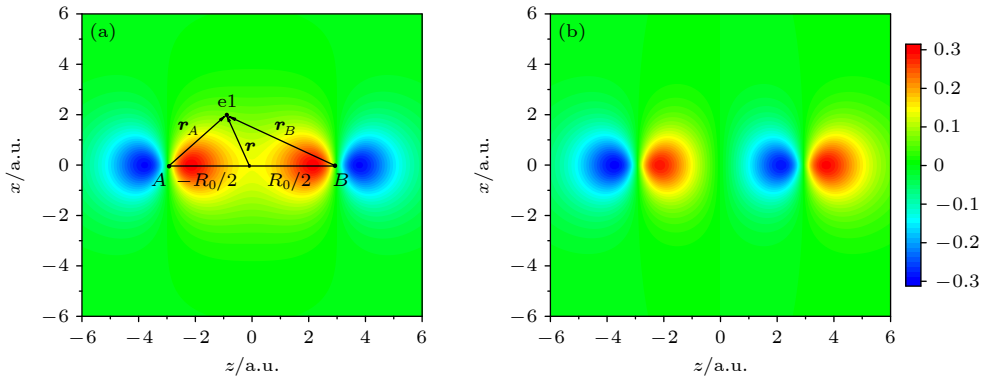


图 1 Ne_2 的 (a) $2p\sigma_g$ 和 (b) $2p\sigma_u$ 轨道坐标空间波函数的二维分布. 图 (a) 中的点 A 和点 B 分别表示两个原子中心的位置, 它们之间的距离标记为 R_0 . 电子与原子中心 A 的相对位置矢量为 $\mathbf{r}_A$, 与原子中心 B 的相对位置矢量为 $\mathbf{r}_B$.

Fig. 1. Two-dimensional distributions spatial wave functions of the (a) $2p\sigma_g$ and (b) $2p\sigma_u$ orbitals for Ne_2 respectively. Panel (a) shows the positions of the two atomic centres, A and B , with the distance between them marked as R_0 . The electronic relative position vector to atomic centre A is denoted by $\mathbf{r}_A$, and the relative position vector to atomic centre B is denoted by $\mathbf{r}_B$.

记 $\mathbf{r} \pm \frac{\mathbf{R}_a}{2} \rightarrow \mathbf{r}$, 则

$$V_{p_0} = \sum_a f_{\gamma,a}(\mathbf{p}, \mathbf{R}_a) \langle \mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s) | \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t_s) | \psi_a \rangle, \quad (10)$$

其中,

$$f_{\gamma,a}^d(\mathbf{p}, \mathbf{R}_a) = \begin{cases} 2i \sin(\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_a/2), & \gamma = -1 \\ 2 \cos(\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_a/2), & \gamma = 1 \end{cases} \quad (11)$$

是在分子电离过程中起重要作用的干涉项. 然而, 需要注意的是, (8) 式中缀饰后的初态虽然能够保证分子 SFA 的空间平移不变性, 并能够包含激光场对初态的影响, 比如 AC Stark 效应, 但是与 SFA 基本思想中关于初态的要求是违背的, 因此只是对特殊情况的特殊处理, 并不适用于所有分子. 对于某些分子, 需要使用 (7) 式中的非缀饰态来计算才能得到正确的结果. 未考虑缀饰的初始基态, 即“非缀饰态”的 V_{p_0} 中的干涉项为

$$f_{\gamma,a}^u(\mathbf{p}, \mathbf{R}_a) = \begin{cases} 2i \sin \left[(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)) \cdot \frac{\mathbf{R}_a}{2} \right], & \gamma = -1, \\ 2 \cos \left[(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)) \cdot \frac{\mathbf{R}_a}{2} \right], & \gamma = 1. \end{cases} \quad (12)$$

3 结果分析与讨论

图 2 展示了采用 SFA 方法计算的 Ne_2 二聚体在 780 nm 下不同光强的圆偏振激光场中的 PMD. 分子轴方向沿激光场 z 轴方向. 整体来说, 光强改变后电子动量分布的范围发生了变化, 但是分布的基本特征没有改变. 具体而言, 当初态为非缀饰态时, 对称轨道 $2p\sigma_g$ (图 2(a) 和图 2(c)) 和反对称轨道 $2p\sigma_u$ (图 2(e) 和图 2(g)) 的 PMD 均主要分布在 $p_z = 0$ 轴上. 这表明在不考虑场缀饰时, Ne_2 的分子轨道特性对电子动量分布没有影响. 然而, 当初态考虑了场缀饰后, 如图 2(b), (d) 和图 2(f), (h) 所示, 电子动量分布展现出了截然不同的有序干涉图样, 这些图样由一系列连续且规律的峰组成. 值得注意的是, 在 $p_z = 0$ 的位置, 对称性轨道和反对称性轨道的干涉图样呈现出完全不同的特征: 对于 $2p\sigma_g$ 轨道而言, 此处分布为极小值; 而 $2p\sigma_u$ 轨道则恰好相反, 此处分布为极大值. 进一步观察发现, 沿着 p_z 方向, $2p\sigma_g$ 轨道和 $2p\sigma_u$ 轨道的 PMD 都存在严格的周期性变化. 干涉图样的数量明显更多, 但结构和条纹间距并没有发生变化. 通过与文献 [32]

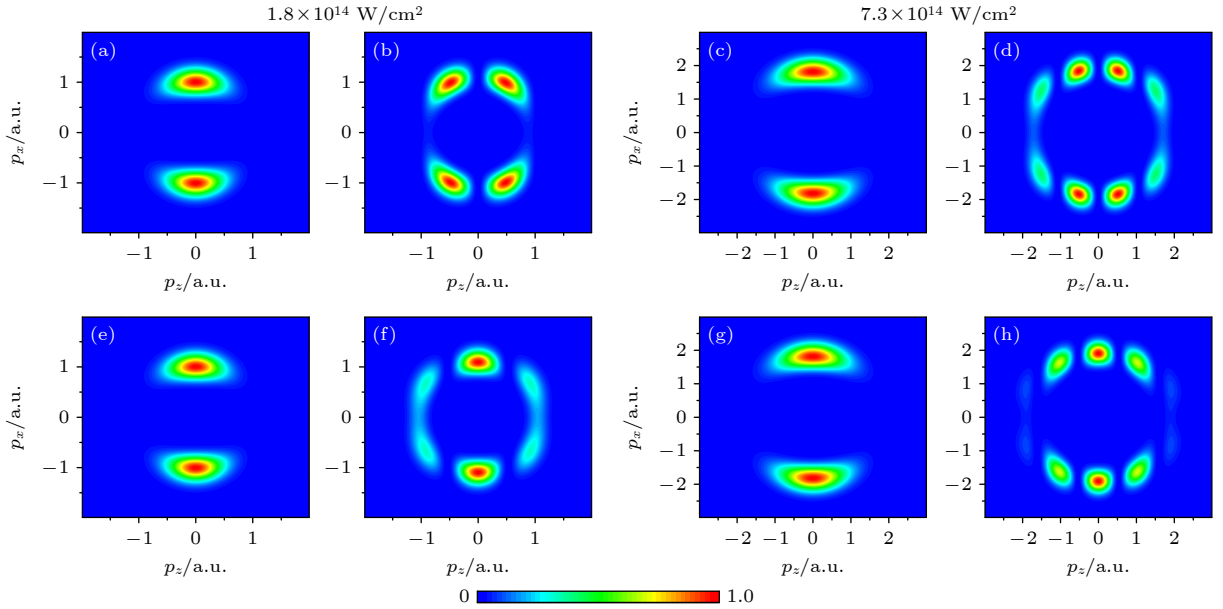


图 2 用 SFA 方法计算的 Ne_2 在圆偏振光下的对称轨道 $2p\sigma_g$ (第一行) 和反对称轨道 $2p\sigma_u$ (第二行) 的 PMD, 其中包括了非缀饰态 (a), (c), (e), (g) 和缀饰态 (b), (d), (f), (h). 计算中分子轴沿着 z 轴方向排列, $\text{Ne}-\text{Ne}$ 键长为 5.86 a.u., 左侧一组图 (a), (b), (e), (f) 和右侧一组图 (c), (d), (g), (h) 的激光峰值光强分别为 $1.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 和 $7.3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 波长均为 780 nm

Fig. 2. Photoelectron momentum distributions (PMD) calculated by the SFA method for the symmetric orbitals $2p\sigma_g$ (the first row) and antisymmetric orbitals $2p\sigma_u$ (the second row) in circularly polarized light for Ne_2 , which includes both the dressing state (a), (c), (e), (g) and the undressing state (b), (d), (f), (h). The molecular axes are aligned along the z -axis, the $\text{Ne}-\text{Ne}$ bond length is 5.86 a.u. The left set of panels has the peak laser intensity is $1.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, while the right set of panels is $7.3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, the wavelength of both is 780 nm.

中的实验结果 (光强为 $7.3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) 对比, 可以看出图 2(d) 和图 2(h) 与实验测量的 PMD 符合得非常好. 因此, 对于如 Ne_2 这类具有大核间距的二聚体而言, 初始基态考虑缀饰效应是至关重要的. 同时, 这一发现也进一步证实了分子轨道的对称性对于干涉图样具有重要影响.

为了更深入地理解缀饰和非缀饰态动量分布差别的成因, 进一步分析了跃迁振幅中不同项对光电子分布的影响. 从 (5) 式可以明确看出, 分子电离的光电子产率主要由两个因素共同决定: 与初态有关的因子 V_{p_0} 以及只与半经典电子轨迹有关的剩余项. 图 3(a) 展示了不考虑 V_{p_0} 的动量分布情形. 此时, 电子动量分布呈现为一个均匀的圆形环, 这与半经典模型的预测一致, 即在圆偏振激光场中, 电子在不同方向出射的概率相同. 下面进一步分析 V_{p_0} 中不同项对动量分布的影响. V_{p_0} 中包含分子干涉项以及 Ne 原子 $2p_z$ 轨道的跃迁振幅项 $\langle \mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s) | \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t_s) | \psi_a \rangle$. 图 3(b) 给出了仅考虑原

子跃迁振幅时的动量分布, 即对应的光电子动量分布. 可以看到, 电子主要分布在 $p_z = 0$ 轴上, 没有干涉图样出现, 这种分布反映了原子 $2p_z$ 轨道的基本特性. 随后, 图 3(c) 和图 3(d) 分别给出了在图 3(a) 的基础上仅考虑对称性轨道的非缀饰态干涉项 ($\gamma = -1$) $\sin[(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)) \cdot \mathbf{R}_0/2]$ 和缀饰态干涉项 ($\gamma = 1$) $\sin(\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_0/2)$ 的动量分布. 可以明显地看出, 图 3(c) 中动量分布与图 2(c) 的结构相似, 都没有干涉结构. 而图 3(d) 中则呈现出明显的干涉结构, 和图 2(d) 中的结构一致. 这说明图 2(c) 和图 2(d) 的结构主要来自于干涉项的贡献, 与原子轨道的特性关系不大. 由于最终的动量分布可以看作是在图 3(a) 分布的基础上叠加分子干涉项, 而图 3(a) 分布为均匀分布, 因此最终的分布实际上反映了干涉项的分布. 通过对比 (11) 式和 (12) 式可以发现, 缀饰态和非缀饰态干涉项的差异主要在于三角函数中动量的不同: 前者中的动量是场关闭后的渐近动量 $\mathbf{P}$, 也就是电子的最终动量, 因此其动量分布

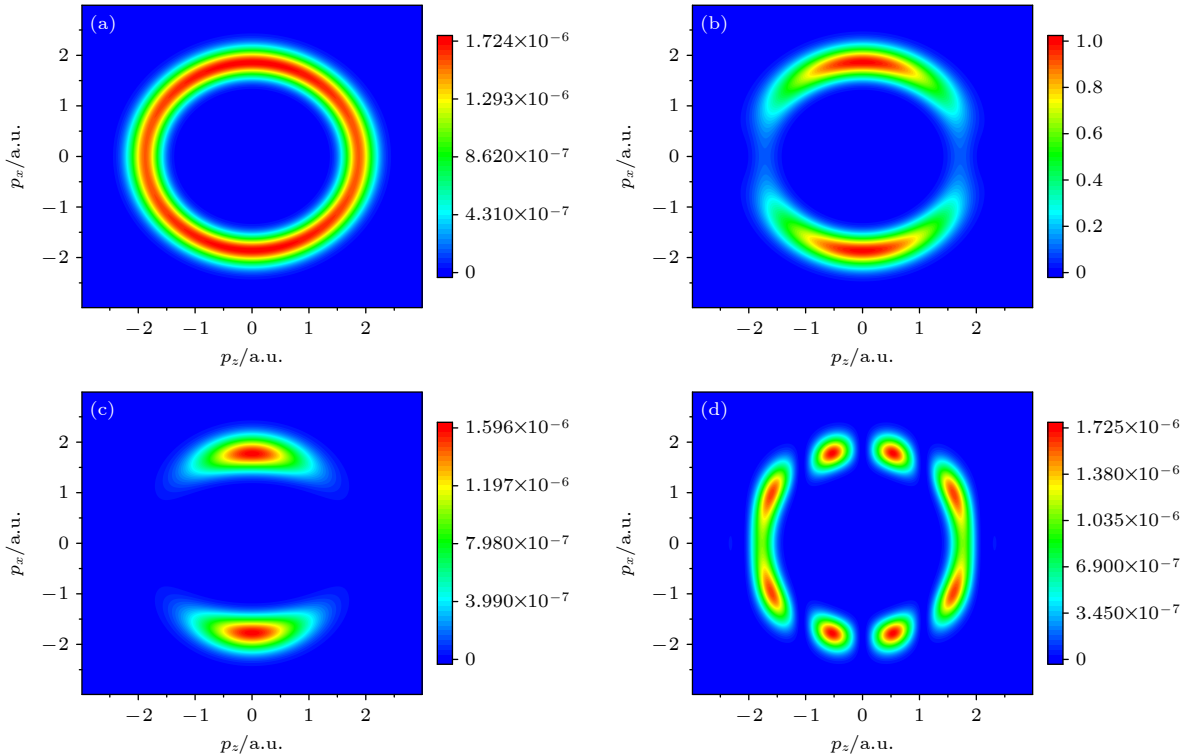


图 3 SFA 方法中考虑不同项计算得到的 Ne_2 在圆偏振光下对称性轨道 $2p\sigma_g$ 的光电子动量分布. (a) (5) 式中不考虑 V_{p_0} 时的 PMD; (b) V_{p_0} 中不考虑分子干涉项时的 PMD; (c) V_{p_0} 中只考虑非缀饰态干涉项时的 PMD; (d) V_{p_0} 中只考虑缀饰态干涉项时的 PMD. 激光峰值光强为 $7.3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 波长为 780 nm. 具体细节请参考文中表述

Fig. 3. The PMD of the symmetry orbital $2p\sigma_g$ of Ne_2 in circularly polarized light calculated by considering different terms in the SFA method: (a) The PMD obtained when V_{p_0} is not considered in Eq. (5); (b) the PMD obtained when V_{p_0} is included but the molecular interference term is removed; (c) the PMD with only the undressed state interference term considered in V_{p_0} ; (d) the PMD with only the dressed state interference term considered in V_{p_0} . The peak laser intensity is $7.3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, the wavelength is 780 nm. For details, please refer to the text.

会沿 $\mathbf{R}_0$ 方向以 R_0 为频率振荡, 这与最终的动量分布一致. 而非缀饰态中的动量则是电离时刻的动量 $\mathbf{P} + \mathbf{A}(t_s)$, 与最终的动量分布没有直接对应关系, 这导致了非缀饰态下干涉结构的缺失.

上面的分析已经表明, Ne_2 二聚体在圆偏振激光场下的动量分布直接对应于缀饰态的干涉项, 因此可以根据动量分布提取分子核间距信息, 之前的研究已经证实了这种方案的可行性^[39]. 为了更加精确地提取核间距信息, 图 4 给出了将图 2(d) 和图 2(h) 中动量分布沿 p_x 方向积分后的电离率随 p_z 的变化. 图 4(a) 展示了对称性轨道的函数关系,

其在 $p_z = 0$ 处为极小值, 呈现出周期为 1.07 a.u. 的振荡行为. 而图 4(b) 则揭示了反对称性轨道的函数关系, 与图 4(a) 反相, 在 $p_z = 0$ 处为极大值, 但是振荡周期与图 4(a) 相同. 将这一周期代入下式:

$$\Delta p \cdot R_0 = 2\pi, \quad (13)$$

可得 $R_0 = 5.87$ a.u., 这与计算中用到的核间距 $R_0 = 5.86$ a.u. 相近.

上述计算结果表明对于 Ne_2 这样的具有较大核间距的分子, 需要考虑缀饰态才能得到与实验一致的结果. 那么对于 N_2 这样的核间距较小的分子, 是否也需要采用缀饰态呢? 因此我们分析了 N_2 分

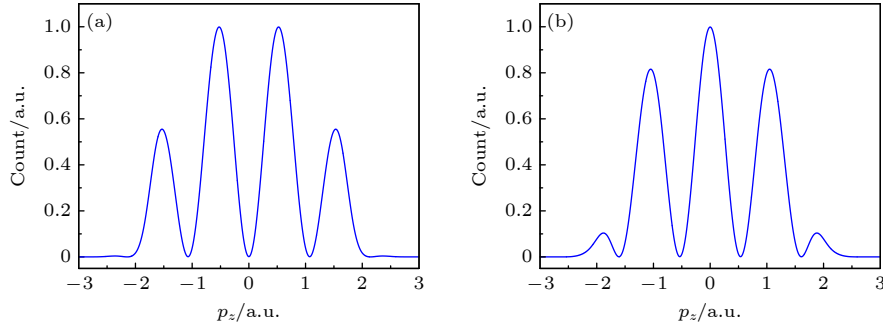


图 4 缀饰态下的 Ne_2 对称 $2p\sigma_g$ (a) 和反对称 $2p\sigma_u$ (b) 轨道的电离率随 p_z 的分布, 即将图 2(d) 和图 2(h) 中分布的 p_x 方向动量积分. Fig. 4. Distribution of the ionization rates with p_z for the symmetric $2p\sigma_g$ (a) and antisymmetric $2p\sigma_u$ (b) orbitals of Ne_2 in the dressed state, i.e., integrating the x -direction momentum distributions in Fig. 2(d) and Fig. 2(h).

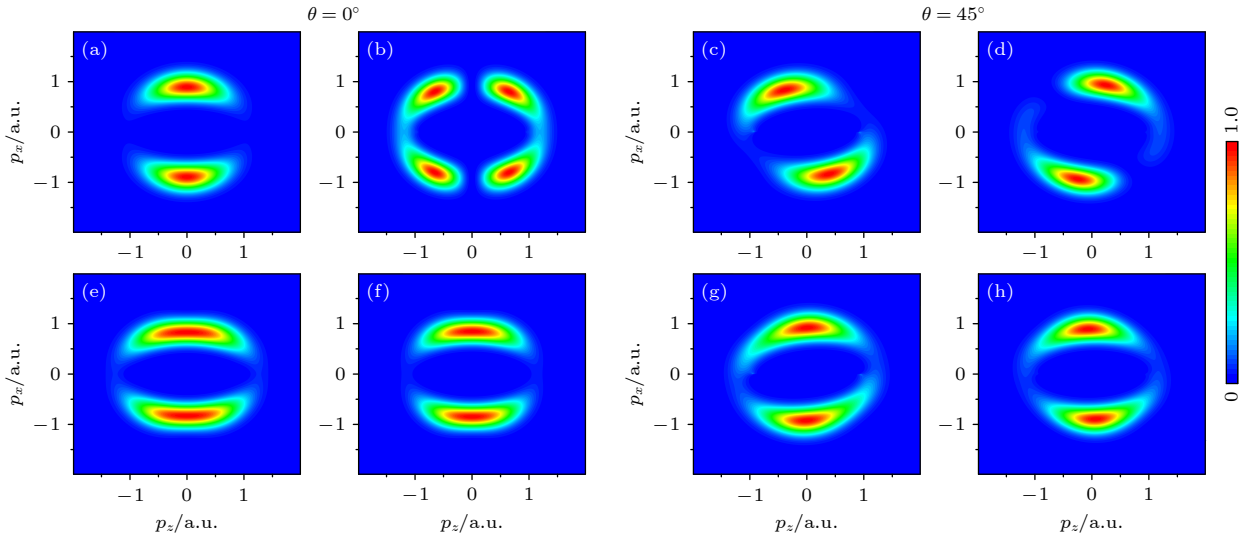


图 5 SFA 方法计算的 N_2 在椭圆偏振光下 HOMO (a), (b), (c), (d) 和 HOMO-1 (e), (f), (g), (h) 的光电子动量分布, 其中 (a), (c), (e), (g) 是非缀饰态的情况, (b), (d), (f), (h) 是缀饰态的情况. 左侧一组图和右侧一组图的准直角分别为 0° 和 45° . 分子轴沿着 z 轴方向排列, 准直角被定义为分子轴与激光场长轴方向之间的夹角. N—N 键长为 2.073 a.u., 激光场峰值光强是 $1.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 波长是 800 nm, 椭圆率是 0.82.

Fig. 5. The PMD of N_2 in elliptical laser fields for HOMO (a), (b), (c), (d) and HOMO-1 (e), (f), (g), (h) calculated by the SFA method, which (a), (c), (e), (g) are the case of the undressed state, and (b), (d), (f), (h) are the cases of the dressed state. The left set of panels and the right set of panels are aligned at angles 0° and 45° , respectively. The molecular axes are aligned along the z -axis direction, the alignment angle is defined as the angle between the molecular axis and the main axis of the laser field. The N—N bond length is 2.073 a.u., the peak laser intensity is $1.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, the wavelength is 800 nm, and the ellipticity is 0.82.

子在椭圆偏振光下的光电子动量分布特性, 并将相关结果展示在图 5 中. 计算中采用与之前实验结果^[33]相同的参数. 激光峰值光强为 $1.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 波长为 800 nm, 椭圆率为 0.82, N—N 键长设定为 2.073 a.u., 分别计算了最外层占据轨道 (HOMO) 以及次外层占据轨道 (HOMO-1) 的电离. N_2 的 HOMO 为对称的 σ_g 轨道, HOMO-1 为反对称的 π_u 轨道, 波函数由 Gaussian 软件计算得到. 图中横轴与纵轴分别对应激光场的长轴与短轴.

图 5 分别呈现了 N_2 的 HOMO 和 HOMO-1 在不同准直角下的光电子动量分布. 图 5 左侧一组图展示了准直角 (与激光场长轴的夹角) 为 0° 时的光电子动量分布. 具体来看, 在非缀饰态下, 图 5(a) 和图 5(e) 中的动量分布沿激光场短轴方向分布, 但 HOMO-1 的分布范围更宽. 这表明在不考虑场缀饰时, 小核间距分子轨道的对称性会显著影响动量分布, 这与图 2 中 Ne_2 的情况有所不同. 图 5(b) 和图 5(f) 是缀饰态的情况, 与图 2(b) 和图 2(f) 中 Ne_2 的分布相比, 对称性轨道在 $p_z = 0$ 左右两侧仍然可以观察到两个明显的峰, 而反对称性轨道, 在

图 5(f) 中没有看到类似于图 2(f) 中的干涉条纹, 原因是 N_2 的核间距小, 对应的干涉条纹间距较大, 已经超出了动量分布的范围. 右侧一组图是在准直角为 45° 时的光电子动量分布. 在图 5(c) 中, 动量分布因准直角的改变而发生了偏转, 呈现出的两个结构分别位于二、四象限, 这一结果与 Yan 等^[33]在 2020 年的实验结果一致. 而缀饰态的分布却在一、三象限, 这一结果与实验观测结果明显不同. HOMO-1 的反对称性轨道 π_u 的结果并不依赖于分子缀饰态, 分布的结构相对更窄, 沿 p_x 轴有些偏转. 综上所述, 对于那些核间距较小的分子而言, 选择非缀饰的初态会是更为合适的选择.

以上的分析都基于 SFA 的计算结果, 即忽略了电离电子受到的离子库仑势的作用. 为了更接近真实情况, 也用 CCSFA 方法计算了 N_2 和 Ne_2 不同分子轨道对应的光电子动量分布. 依据前面分析的结论, 在 CCSFA 计算中对 N_2 采用非缀饰态, 而对 Ne_2 则采用缀饰态. 图 6(a) 与图 6(c) 分别呈现了 N_2 的非缀饰态下 HOMO 和 HOMO-1 的动量分布. 与 SFA 方法所得结果 (图 5(a) 与图 5(e))

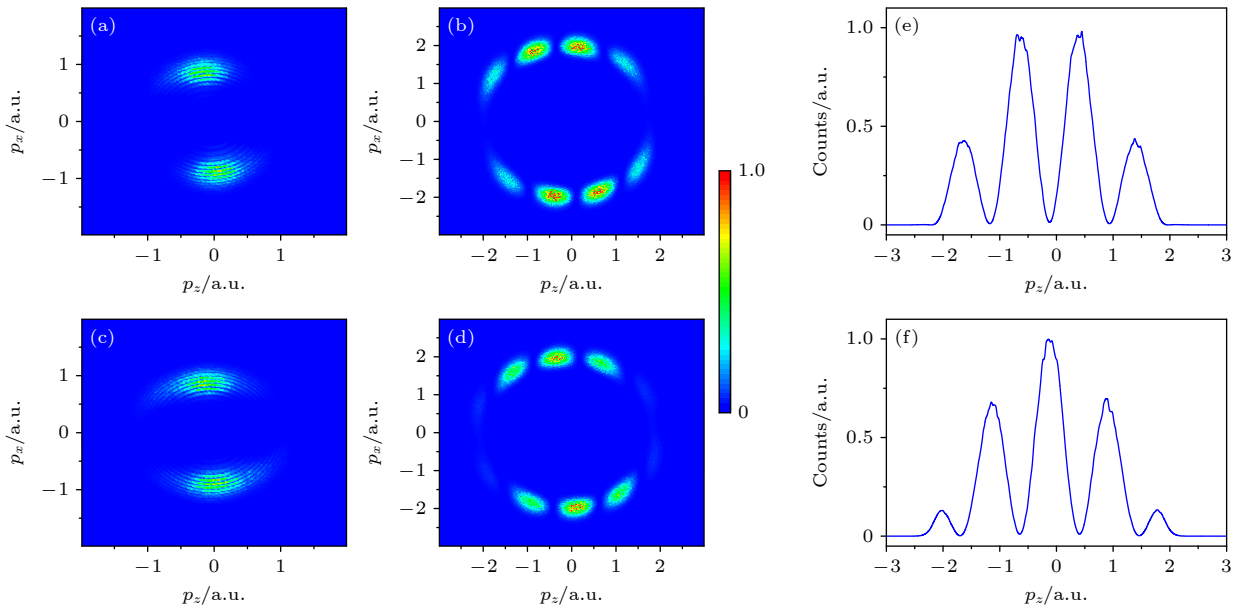


图 6 库仑修正强场近似 (CCSFA) 方法计算的 N_2 和 Ne_2 在 (椭圆) 圆偏振光下不同轨道的光电子动量分布. (a), (c) 是 N_2 在非缀饰态下的 HOMO 和 HOMO-1 的动量分布, 激光峰值光强为 $1.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 波长为 800 nm, 椭圆率为 0.82; (b), (d) 是 Ne_2 在缀饰态下的对称性 σ_g 轨道和反对称性 σ_u 轨道的动量分布, 激光峰值光强为 $7.3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 波长为 780 nm, 椭圆率为 1; (e), (f) 分别展示了将 (b) 和 (d) 中的分布旋转一定角度并将 p_x 方向动量积分后的结果

Fig. 6. Photoelectron momentum distributions of different orbitals in (elliptical) circular polarized light for N_2 and Ne_2 calculated by the CCSFA. The momentum distributions of HOMO (a) and HOMO-1 (c) for N_2 in the undressing state, the peak laser intensity is $1.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, the wavelength is 800 nm, and the ellipticity is 0.82; the momentum distributions of symmetric σ_g orbital (b) and antisymmetric σ_u orbital (d) for Ne_2 in the dressing state, respectively, the peak laser intensity is $7.3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, the wavelength is 780 nm, and the ellipticity is 1; (e), (f) the results after rotating the distributions in panels (b) and (d) by a given angle and integrating the momentum in the p_x direction, respectively.

相比,可以清晰地观察到,分布的整体结构没有发生变化,但是发生了一定角度的偏转.类似地,图 6(b)与图 6(d)中 Ne_2 缀饰态下的 σ_g 和 σ_u 的光电子动量分布也呈现出与图 2(d)和图 2(h)中同样的干涉结构,只是发生一定角度的偏转.由此可见,库仑势主要导致动量分布产生一定角度的偏转,并不会改变动量分布的结构.类似地,也可以根据图 6 中的干涉条纹来提取核间距 R_0 .然而,由于干涉项中的 p 是未受到库仑势扰动的动量,若要获取条纹宽度 Δp ,则需首先得到未受库仑势扰动的动量分布,这可以通过反向旋转动量分布的方式实现.通过旋转动量分布使得图 6(b)和图 6(d)中的极小值和极大值位于 $p_z = 0$ 的位置,随后,对 p_x 轴方向的电离率进行积分,得到 p_z 方向的一维动量分布,从而获得更精确的 Δp ,如图 6(e)和图 6(f)所示.由于在实际情况下,不同动量电子受到库仑势的偏转并不完全相同,将动量分布整体偏转并不能完全消除库仑势影响.因此图 6(e)中的极大值和图 6(f)中的极小值都不在 $p_z = 0$ 位置,不过依然可以呈现出清晰的周期性振荡结构.通过读取峰的间距 Δp ,再根据方程 (13),可以计算出核间距为 $R_0 = 5.87 \text{ a.u.}$,与计算中采用的核间距一致,证明了该方法的有效性.

4 总 结

SFA 基本思想要求初态为无场下的系统本征态,而电离过程的空间平移不变性要求初态为激光场缀饰态,分别对应非缀饰态和缀饰态两种形式的分子 SFA 理论.本文采用 SFA 方法及 CCSFA 方法对(椭)圆偏振激光场中 N_2 和 Ne_2 分子的电离过程进行了研究,对两种理论的适用范围进行了仔细甄别.分别计算了两种分子的不同分子轨道在考虑和不考虑缀饰态两种情况下的光电子动量分布,并与已有的实验结果进行了对比.研究表明:对于核间距较大的分子,如 Ne_2 ,只有考虑缀饰态时计算结果才能与实验结果相符;而对于核间距较小的分子,如 N_2 ,考虑非缀饰态所得结果与实验结果一致.因此,我们认为非缀饰态分子 SFA 适合描述小核间距分子的电离过程,而缀饰态分子 SFA 则适合描述大核间距分子的动力学.这一结论对不同光强都是适用的.上述结论的原因是,跃迁矩阵元中由于原子中心平移导致的额外非物理项依赖于核间距的大小.当核间距较小时,这一额外项的

效应较弱,因此用非缀饰态就可以正确描述电离过程.但是当核间距较大时,这一额外项将会产生非常显著的非物理效应,必须考虑对初态的缀饰才能将其消除,从而得到正确的结果.此外,我们发现两种分子的分子轨道特性都会影响光电子动量分布.尤其是对于 Ne_2 ,其光电子动量分布中的干涉结构与分子双中心干涉项直接对应,可以从中准确提取分子核间距.另外还发现,库仑场效应并不会影响圆偏场中光电子分布的基本结构.

参考文献

- [1] Rost J M, Saalman U 2019 *Nat. Photonics* **13** 439
- [2] Blaga C I, Xu J L, DiChiara A D, Sistrunk E, Zhang K, Agostini P, Miller T A, DiMauro L F, Lin C D 2012 *Nature* **483** 194
- [3] Niikura H, Légaré F, Hasbani R, Bandrauk A D, Ivanov M Y, Villeneuve D M, Corkum P B 2002 *Nature* **417** 917
- [4] Niikura H, Légaré F, Hasbani R, Ivanov M Y, Villeneuve D M, Corkum P B 2003 *Nature* **421** 826
- [5] Uiberacker M, Uphues T, Schultze M, Verhoef A J, Yakovlev V, Kling M F, Rauschenberger J, Kabachnik N M, Schröder H, Lezius M, Kompa K L, Müller H G, Vrakking M J J, Hendel S, Kleineberg U, Heinzmann U, Drescher M, Krausz F 2007 *Nature* **446** 627
- [6] Eckle P, Smolarski M, Schlup P, Biegert J, Staudte A, Schöffler M, Müller H G, Dörner R, Keller U 2008 *Nat. Phys.* **4** 565
- [7] Faisal F H 1973 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **6** L89
- [8] Reiss H R 1980 *Phys. Rev. A* **22** 1786
- [9] Lewenstein M, Balcou P, Ivanov M Y, L'Huillier A, Corkum P B 1994 *Phys. Rev. A* **49** 2117
- [10] Muth-Böhm J, Becker A, Faisal F 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2280
- [11] Kjeldsen T K, Madsen L B 2004 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** 2033
- [12] Milošević D, Paulus G, Bauer D, Becker W 2006 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** R203
- [13] Liu X W, Zhang H D, Ben S, Yang S D, Ren X, Song X H, Yang W F 2023 *Acta. Phys. Sin.* **72** 198701 (in Chinese) [刘希望, 张宏丹, 袁帅, 杨士栋, 任鑫, 宋晓红, 杨玮枫 2023 *物理学报* **72** 198701]
- [14] Xu J Y, Guo L, Qi X, Lu R H, Zhang M, Zhang J T, Chen J 2024 *Chin. Phys. B* **33** 093301
- [15] Yan T M, Popruzhenko S, Vrakking M, Bauer D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 253002
- [16] Wang C, Okunishi M, Hao X, Ito Y, Chen J, Yang Y, Lucchese R, Zhang M, Yan B, Li W, Ding D, Ueda K 2016 *Phys. Rev. A* **93** 043422
- [17] Yang Y Z, Ren H, Zhang M, Zhou S P, Mu X X, Li X K, Wang Z Z, Deng K, Li M X, Ma P, Li Z, Hao X L, Li W D, Chen J, Wang C C, Ding D J 2023 *Nat. Commun.* **14** 4951
- [18] Milošević D 2006 *Phys. Rev. A* **74** 063404
- [19] Becker W, Chen J, Chen S G, Milošević D 2007 *Phys. Rev. A* **76** 033403
- [20] Pfeiffer A N, Cirelli C, Smolarski M, Dimitrovski D, Abu-Samha M, Madsen L B, Keller U 2012 *Nat. Phys.* **8** 76
- [21] Shafir D, Soifer H, Bruner B D, Dagan M, Mairesse Y,

- Patchkovskii S, Ivanov M Y, Smirnova O, Dudovich N 2012 *Nature* **485** 343
- [22] Yu M, Liu K, Li M, Yan J Q, Cao C P, Tan J, Liang J T, Guo K Y, Cao W, Lan P F, Zhang Q B, Zhou Y M, Lu P X 2022 *Light: Sci. Appl.* **11** 215
- [23] Wu J, Magrakvelidze M, Schmidt L P H, Kunitski M, Pfeifer T, Schöffler M, Pitzer M, Richter M, Voss S, Sann H, Kim H, Lower J, Jahnke T, Czasch A, Thumm U, Dörner R 2013 *Nat. Commun.* **4** 2177
- [24] Serov V V, Bray A W, Kheifets A S 2019 *Phys. Rev. A* **99** 063428
- [25] Quan W, Serov V V, Wei M Z, Zhao M, Zhou Y, Wang Y L, Lai X Y, Kheifets A S, Liu X J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 223204
- [26] Khan A, Trabert D, Eckart S, Kunitski M, Jahnke T, Dörner R 2020 *Phys. Rev. A* **101** 023409
- [27] Korneev P A, Popruzhenko S, Goreslavski S, Yan T M, Bauer D, Becker W, Kübel M, Kling M F, Rödel C, Wünsche M, Paulus G G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 223601
- [28] Pruzhenko S V, Korneev P A, Goreslavski S, Becker W 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 023001
- [29] Hao X L, Chen J, Li W D, Wang B B, Wang X D, Becker W 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 073002
- [30] Maxwell A S, de Morisson Faria C F 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 143001
- [31] Quan W, Hao X L, Wang Y L, Chen Y J, Yu S G, Xu S P, Xiao Z L, Sun R P, Lai X Y, Hu S L, Liu M Q, Shu Z, Wang X D, Li W D, Becker W, Liu X J, Chen J 2017 *Phys. Rev. A* **96** 032511
- [32] Kunitski M, Eicke N, Huber P, Köhler J, Zeller S, Voigtsberger J, Schlott N, Henrichs K, Sann H, Trinter F, Schmidt L P H, Kalinin A, Schöffler M S, Jahnke T, Lein M, Dörner R 2019 *Nat. Commun.* **10** 1
- [33] Yan J Q, Xie W H, Li M, Liu K, Luo S Q, Cao C P, Guo K Y, Cao W, Lan P F, Zhang Q B, Zhou Y M, Lu P X 2020 *Phys. Rev. A* **102** 013117
- [34] Busuladžić M, Gazibegović-Busuladžić A, Milošević D, Becker W 2008 *Phys. Rev. A* **78** 033412
- [35] Busuladžić M, Milošević D 2010 *Phys. Rev. A* **82** 015401
- [36] Lewenstein M, Kulander K, Schafer K, Bucksbaum P 1995 *Phys. Rev. A* **51** 1495
- [37] de Morisson Faria C F, Schomerus H, Becker W 2002 *Phys. Rev. A* **66** 043413
- [38] Usachenko V I, Chu S I 2005 *Phys. Rev. A* **71** 063410
- [39] Guo Z N, Liu Y Q 2020 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **53** 065004

SPECIAL TOPIC—Ultrafast physics in atomic, molecular and optical systems

Dressed-state and undressed-state during molecular ionization induced by elliptically polarized laser field^{*}

LIU Jie HAO Xiaolei[†]

(*Institute of Theoretical Physics, State Key Laboratory of Quantum Optics Technologies and Devices,
Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

(Received 15 January 2025; revised manuscript received 24 February 2025)

Abstract

Despite the molecular strong-field approximation (SFA) theory has made remarkable achievements in describing the ultrafast dynamics of molecules in intense laser fields, there are basic inconsistencies in the theory itself. On the one hand, the basic principle of SFA requires that the initial state be an eigenstate of the system in the absence of the field, and on the other hand, the spatial translation invariance of the physical process requires that the initial state of the system be a laser-field-dressed state. These two conflicting requirements correspond to the two forms of molecular SFA theories, namely, the undressed state and the dressed state. The two theoretical validity and applicability conditions are widely disputed. In this paper, we investigate the ionization processes of N_2 and Ne_2 molecules in an elliptically polarized laser field and a circularly polarized laser field, aiming to solve the above-mentioned controversies. Elliptically polarized laser can efficiently suppress the re-scattering process and the influence of various interference effects, which makes the ionization process cleaner, and thus can effectively screen the applicable conditions for the dressed and undressed states. We calculate the photoelectron momentum distributions corresponding to different molecular orbitals in the dressed and undressed states by using the SFA and the Coulomb-corrected strong-field approximation and compare them with previous experimental results. For molecules with large nuclear spacing such as Ne_2 , we find that the dressed state is necessary to accurately characterise their ionization, however, for molecules with small nuclear spacing such as N_2 , the dressed state description is inapplicable. The conclusions of this work provide a reference for accurately describing laser-induced molecular ultrafast processes and further developing corresponding theories and molecular ultrafast imaging schemes.

Keywords: elliptically polarized laser field, molecule ionization, dressing, photoelectron momentum distribution

PACS: 32.80.Rm, 33.20.Xx, 33.80.Rv, 33.80.-b

DOI: [10.7498/aps.74.20250064](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250064)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250064](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250064)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12274273).

[†] Corresponding author. E-mail: xlhao@sxu.edu.cn

专题: 超快原子分子光物理

分子动力学中的几何相位*

杨欢 郑雨军†

(山东大学物理学院, 济南 250100)

(2025 年 3 月 25 日收到; 2025 年 5 月 4 日收到修改稿)

分子的几何相位效应, 也称为分子 Aharonov-Bohm 效应, 源于对势能面锥形交叉结构的研究. 在核构型空间环绕锥形交叉点时, 绝热的电子波函数会获得 π 的相位, 导致其符号反转; 而核的波函数也需相应地改变符号, 保持总波函数的单值性. 该相位与锥形交叉结构拓扑相关, 只有适当地引入分子几何相位才能在绝热表象下准确地描述量子体系的动力学行为. 在透热表象下, 可以隐式地处理几何相位效应以及核-电子的非绝热耦合问题. 本文基于几何相位的量子动力学方法, 设计了一种可以直接提取分子动力学中几何相位的方法. 该相位不同于由锥形交叉拓扑结构导致的量子化的 π 相位, 它是连续变化的, 是量子体系在投影希尔伯特空间演化时, 几何相位的一种规范不变的表示. 本文的研究为探索分子几何相位及其效应开辟了一个新视角, 并有望为实验研究分子动力学中的几何相位提供一个可能的观测量.

关键词: 几何相位, 分子动力学, 锥形交叉, Aharonov-Bohm 效应

PACS: 02.70.Ns, 31.50.Gh, 34.10.+x, 03.65.Vf

DOI: 10.7498/aps.74.20250388

CSTR: 32037.14.aps.74.20250388

1 引言

几何相位概念的起源可追溯至 1956 年 Pancharatnam^[1] 对偏振光干涉的研究. 他发现, 不同偏振状态的两束相干光在庞加莱球上形成闭合路径时, 会产生仅由路径几何形状决定的相位差, 即 Pancharatnam 相位. 尽管 Pancharatnam 率先提出了几何相位的概念, 但并未获得广泛关注. 直到 1984 年, Berry^[2] 重新发现并将其推广至量子系统, 才使得几何相位真正进入科学界的视野并得到深入研究. Berry 给出了绝热循环演化过程中量子系统所获得的几何相位 (Berry 相位), 其数学形式为参数空间闭合路径的环路积分:

$$\gamma_n(C) = i \oint_C \langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} n(\mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{R}, \quad (1)$$

其中 $i \langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} n(\mathbf{R}) \rangle$ 也称为 Berry 联络, $|n(\mathbf{R})\rangle$

为第 n 个本征态. 这个相位与系统的动力学演化无关, 仅取决于系统在参数 $\mathbf{R}$ 空间的路径. 它与路径所围成的面积或立体角有关, 而与路径的具体形状无关. 在 Simon^[3] 利用微分几何中的纤维丛理论为几何相位进行阐释之后, 几何相位的研究得以进一步的拓展和推广. 例如, Aharonov 和 Anandan^[4] 对非绝热几何相位的研究, Samuel 和 Bhandari^[5] 对非循环几何相位的探讨, 以及 Garrison 和 Wright^[6] 对非厄米几何相位的扩展等. 而本课题组在非厄米几何相位领域亦有相关研究^[7-9]. 这些研究不仅丰富了几何相位的理论框架, 还将其应用范围扩展到了更广泛的量子系统和物理情境中^[10-15].

分子体系中几何相位的发现源于对势能面锥形交叉 (conical intersection, CI) 的研究. Herzberg 与 Longuet-Higgins^[16] 发现, 在核构型空间绕 CI 移动一周时, 绝热电子波函数会累积 π 相位, 导致其符号反转. 为了保持总波函数的单值性, 核的波

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 12234013) 和国家自然科学基金 (批准号: 12374268) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yzheng@sdu.edu.cn

函数也需相应地改变符号. 这里由 CI 拓扑结构产生的量子化的 π 相位, 也被称为 Longuet-Higgins (LH) 相位; 它是 Berry 相位的一种特例, 其值仅能取 0 或 π ^[17]. 只有适当地引入分子几何相位才能在绝热近似下准确描述量子体系的动力学行为, 而分子几何相位的引入必然会对体系的动力学行为产生影响, 即几何相位效应 (geometric phase effect). Mead^[18] 率先把这种效应称为分子 AB(Aharonov-Bohm) 效应, 它具体表现为反应速率的改变^[19-21]、产物角分布的振荡^[22]、非绝热隧穿过程的影响^[23]以及分子光谱的修正^[24,25]等.

在绝热表象下, 针对几何相位效应存在多种处理手段. 例如, 通过对实电子波函数施加一个相位因子, 这一操作等同于在核的哈密顿量中引入矢量势^[26,27], 这与处理磁 AB 效应时引入磁矢势的做法有异曲同工之妙^[28]. 在对几何相位效应进行验证时, 可以通过在核的哈密顿量中明确地加入或去除分子几何相位相关项 (例如矢量势方法), 进而对比反应概率、反应截面或是产物态分布等物理量, 以此来判定几何相位效应是否产生影响^[29-31]. 然而, 在 CI 点附近, 绝热势能面并不光滑, 且非绝热耦合以及其导数都存在奇点, 这增加了数值计算的难度.

此外, 部分研究者亦采用其他策略, 例如波函数精确因子化 (exact factorization, EF), 以探究分子几何相位及其效应^[17,32-35]. 如 Min 等^[32] 提出分子的 Berry 相位 (即 LH 相位) 是 Born-Oppenheimer (BO) 近似下的产物. 对于任何有限的核质量, 不存在不连续的相位变化. EF 的 Berry 联络等于零, 因此几何相位也为零. Ibele 等^[33] 讨论了与分子 CI 结构相关的几何相与拓扑相的区别, 他们认为完全产生于绝热表象下的拓扑相 (即 LH 相位), 并不对应物理可观测量; 而产生于 EF 方法中的几何相位可以和可观测量相联系. 分子动力学中的几何相位应该对应真实的物理效应, 这已被大量的干涉相关实验证实或使用^[36-39], 类似磁 AB 效应. 而 Matinazzo 和 Burghardt^[35] 则引入一个瞬时且规范不变的相位, 并指出当系统处于绝热状态且路径闭合时, 该相位可简化为绝热的几何相位 (即 LH 相位).

由此可见, 对于分子几何相位以及几何相位效应, 研究者还存在着不同的理解和处理方式. 本文基于几何相位的量子动力学方法^[40], 设计了一种能够直接提取分子动力学过程中几何相位信息的

方法, 为研究分子几何相位及其效应开辟了另外一个视角. 与传统研究路径不同, 该方法不再局限于聚焦绝热核波函数, 它提供了一种更为直接的途径, 在透热表象下隐式地处理几何相位效应以及非绝热问题. 这个几何相位与源于势能面 CI 结构的量子化的 π 相位不同, 它是连续变化的. 本研究有望为实验检测提供潜在的可观测量, 从而推动分子动力学及相关领域的进一步发展.

2 几何相位的量子动力学方法

几何相位的量子动力学方法最早由 Mukunda 和 Simon^[40] 提议, 我们将其应用于提取分子动力学过程中的几何相位^[41]. 该方法采用了单位射线的投影空间 $\mathcal{R}_0$, 由希尔伯特空间的归一化波函数 $|\psi(s)\rangle$ 组成一条光滑的曲线 $\mathcal{L}_0$, 当把 $|\psi(s)\rangle$ 投影到纯态密度算符 $\rho(s) = |\psi(s)\rangle\langle\psi(s)| \in \mathcal{R}_0$, 相应的曲线 $\mathcal{L}_0$ 也被投影到 $\mathcal{C}_0 \subset \mathcal{R}_0$. 对于一个厄米系统, 沿着 $\mathcal{L}_0$ 的几何相位 (投影到 $\mathcal{C}_0$) 的表达式仅由密度矩阵 $\rho(s)$ 决定, 具体写为

$$\phi_g[\mathcal{C}_0] = \arg \left\{ \text{Tr} \left[\rho(s_1) \mathcal{D} \left(\exp \left(\int_{s_1}^{s_2} ds \frac{d\rho(s)}{ds} \right) \right) \right] \right\}, \quad (2)$$

其中, 参量 s 可取为时间; $\mathcal{D}$ 表示戴森时间序列, 它将后面参数值的因子移到左边; 符号 $\arg$ 表示计算幅角; Tr 表示复矩阵的迹. 这个几何相位的表达式是量子系统在投影希尔伯特空间沿着某条路径 ($\mathcal{C}_0$) 演化时, 几何相位的一种规范不变的表示形式, 它是对应用于某个初态 $\rho(s_1)$ 平行传输映射 (戴森时间序列) 的一个优雅且简洁的表达式. 附录 A 中给出该公式的主要推导过程, 关于其详细推导, 可参考 Mukunda 和 Simon 的原始文献^[40].

3 计算细节

3.1 $E \otimes e$ Jahn-Teller 模型

$E \otimes e$ Jahn-Teller (JT) 模型^[42] 是研究分子几何相位及其效应的标准模型之一^[33,43-47], 它由耦合两个振动模式的两电子态构成. 其透热表象下的势能可以表示为

$$V^{\text{JT}} = \begin{pmatrix} V_1 & V_{12} \\ V_{21} & V_2 \end{pmatrix} = \frac{\omega}{2} (x^2 + y^2) + \kappa \begin{pmatrix} x & y \\ y & -x \end{pmatrix}, \quad (3)$$

而哈密顿量则表示为

$$H^{\text{JT}} = \omega (p_x^2 + p_y^2) / 2 + V^{\text{JT}} = T + V^{\text{JT}}, \quad (4)$$

其中 x, y 表示两个振动模式的坐标; p_j 是其共轭动量; 耦合项 $V_{12} = V_{21} = \kappa y$, κ 表示振动耦合强度; ω 是两个振动模式的频率. 势能面的 CI 位于最高对称点 $x = y = 0$ 处. 这里取 $\kappa/\omega = 1.5$, 以及 $\kappa = 2\pi \text{ kHz}$.

3.2 数值模拟方法

在两态的透热表象下, 体系的波函数可以表示为

$$|\psi\rangle = \phi_1^{\text{d}}|1\rangle + \phi_2^{\text{d}}|2\rangle, \quad (5)$$

其中, $|1\rangle, |2\rangle$ 表示透热电子基矢; 系数 $\phi_1^{\text{d}}, \phi_2^{\text{d}}$ 可以被看作是核的波函数, 由此构造二维列向量 $\Phi = (\phi_1^{\text{d}}, \phi_2^{\text{d}})^{\text{T}}$, 其满足核的薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi = H^{\text{JT}} \Phi. \quad (6)$$

此时, 系统的密度矩阵则表示为

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|. \quad (7)$$

可以采用二阶差分的方法在二维网格上数值求解方程 (6),

$$\begin{aligned} \Phi(x, y, t + \Delta t) \\ \approx \Phi(x, y, t - \Delta t) - 2\frac{i}{\hbar} H^{\text{JT}} \Phi(x, y, t) \Delta t. \end{aligned} \quad (8)$$

哈密顿量对核波函数的作用, 可以分别在坐标空间和动量空间进行,

$$H^{\text{JT}} \Phi = V^{\text{JT}} \Phi + \mathcal{F}^{-1}\{T\mathcal{F}\{\Phi\}\}, \quad (9)$$

这里采用了快速傅里叶变换 ($\mathcal{F}$) 技术. 数值计算中采用均匀的格点分布, 每个方向 512 个格点, 覆盖范围为 $(-8, 8)$ 原子单位, 积分步长为 10 ns.

在研究几何相位效应时, 通常将初始波函数中心置于 x 轴上的某一点, 即设定 $x_0 < 0, y_0 = 0$. 此时, 初始波函数或被施加沿 x 方向的动能, 或受势能的驱动, 进而朝向 CI 区域运动. 当波函数绕过 CI 后, 即可在另一侧 ($x > 0$) 观察节点线和干涉条纹的结构, 通过这些现象来验证几何相位效应的存在. 然而, 在先前的研究中, 我们发现由于势能面以及波函数初始分布的对称性, 导致在上述的动力学过程中, 由量子动力学方法提取的几何相位始终为零^[41]. 因此, 本文构建了特定的初始条件, 使波函数能够环绕 CI, 以便对提取的几何相位有更

清晰的认识.

具体参数设定如下: 初始波函数是位于第一个透热电子态 (V_1) 的高斯波包, 其中心位置为 ($x_0 = -2.5, y_0 = 0$), 初始动量为 ($p_x = 0, p_y = 1.4142$), 均使用原子单位. 该初始波函数可表示为

$$\begin{aligned} \phi_1^{\text{d}}(x, y, t = 0) \\ = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma_x\sigma_y}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right], \end{aligned} \quad (10)$$

$$\phi_2^{\text{d}}(x, y, t = 0) = 0, \quad (11)$$

其中, $\sigma_x = \sigma_y = 1$. 相应的计算是在透热表象下进行的, 而绝热波函数的布居可以利用旋转角进行如下的么正变换:

$$\begin{pmatrix} \phi_1^{\text{a}} \\ \phi_2^{\text{a}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1^{\text{d}} \\ \phi_2^{\text{d}} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

并取模方得到. 其中, 旋转角满足

$$\tan(2\theta) = \frac{2V_{12}}{V_1 - V_2}. \quad (13)$$

当前的初始条件下, 绝热基态上核波函数的初始布居占到 98%. 两个透热电子态上势能差的平均值可以表示如下:

$$\Omega = \langle\psi|\frac{V_1 - V_2}{\hbar}|\psi\rangle. \quad (14)$$

4 计算结果及讨论

图 1 用组图的形式展示了核波函数总的概率密度在 0—2.4 ms 环绕 CI 的演化过程, 其中图片中心的符号标明 CI 的位置. 图像按时间顺序排列, 相邻图像之间用箭头连接, 用于指示时间的流逝方向和波函数的动态变化. 从图 1 可以观察到, 核与电子的耦合动力学导致核波函数的分布形态发生了显著的变化. 从初始的集中分布逐渐扩展、变形, 并在后期呈现出双峰结构.

可以看出, 用时 2.4 ms 左右, 波函数可以环绕 CI 一周. 该时间尺度取决于波包的初始位置、初始动量以及势能的形状, 可以用圆周运动模型近似估算. 我们知道, 在绝热表象的核构型空间环绕 CI 一周时, 会产生量子化的 π 相位, 该相位与 CI 的拓扑结构相关. 因此, 只有适当地处理几何相位效应才能在绝热表象下准确地描述体系的动力学行为. 但若采用透热表象, 则不必刻意去处理几何

相位效应. 此时, 这个量子化的 LH 相位是否还会出现, 可进一步参考图 2.

图 2 展示了布居、相干 (图 2(a)) 以及几何相位 (图 2(b)) 随时间的演化, 其中 α , β 分别表示密度矩阵元非对角项, 即相干的实部和虚部. 可以看出两个透热态 (ρ_1^d , ρ_2^d) 近似以反相简谐振动的形式交换布居, 振动的周期与环绕 CI 的时间相当; 而相干的实部也近似做简谐振动, 只是与透热态布

居振动的相位相差 $\pi/2$. 相比于相干的实部, 相干的虚部只在初始阶段有个很小的抬升, 然后基本保持不变. 而通过绝热基态上的布居 (ρ_2^d) 可以看出, 在整个演化过程中其布居 (98% 左右) 基本保持不变. 即分子动力学几乎是绝热的, 系统保持在绝热基态上环绕 CI. 然而, 在透热表象下, 与 CI 拓扑相关的量子化的 LH 相位 π 或 0 并未出现, 即隐式地处理了几何相位效应.

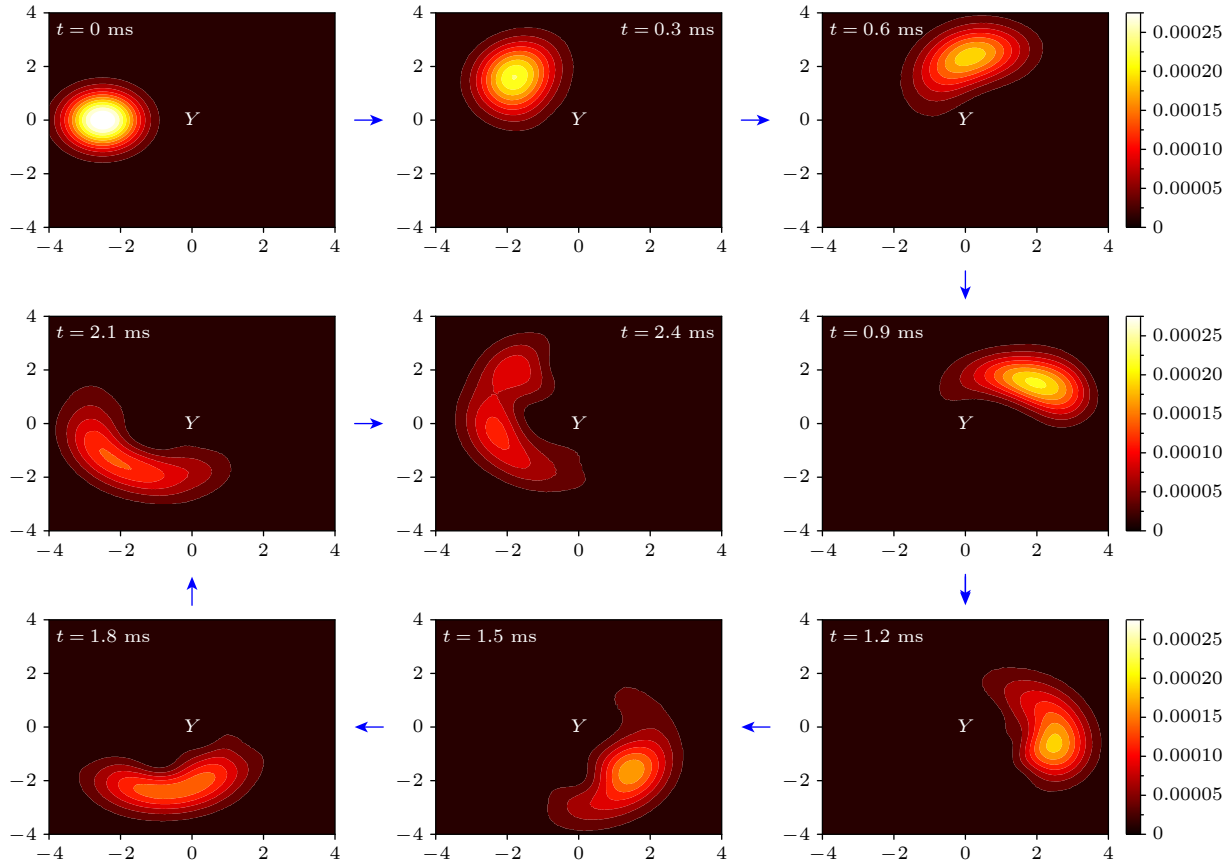


图 1 核波函数总的概率密度随时间的演化

Fig. 1. Evolution of total nuclear density versus time.

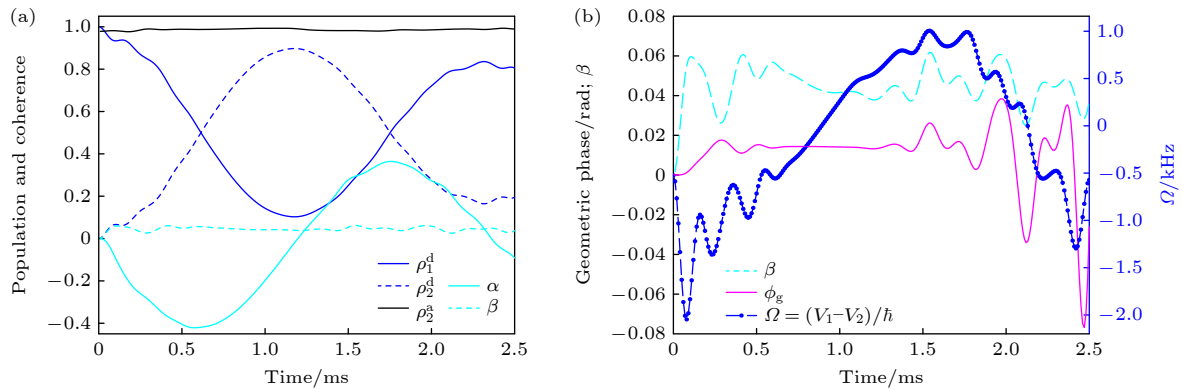


图 2 布居、相干 (a) 以及几何相位 (b) 随时间的演化

Fig. 2. Evolution of population, coherence (a) and geometric phase (b) versus time.

但我们确实提取到了几何相位 (ϕ_g), 当前的动力学过程中, 它的波动范围在 0.1 rad 左右, 主要由多个振荡 (周期近似 0.25 ms) 结构以及位于中间的一个平台区组成, 如图 2(b) 所示. 为了更好地对比, 图 2(b) 中再次给出相干项的虚部 (β). 可以看出, 除了开始阶段外二者的振动结构非常类似. 对于透热的二态模型, 相干项的虚部遵循如下的演化方程^[41,48]:

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = \left\{ \frac{H_1 + H_2}{2}, \beta \right\} - \frac{V_1 - V_2}{\hbar} \alpha + \frac{V_{12}}{\hbar} (\rho_1^d - \rho_2^d), \quad (15)$$

其中 $H_{1,2}$ 表示哈密顿量的对角元, $\{, \}$ 表示泊松括号. $(V_1 - V_2)/\hbar$ 的平均值 ((14) 式) 同样也在图 2(b) 中用第二坐标轴展示. 至此, 已经可以很明显地观察到几何相位与 Ω 存在一定的关联. 总的来说, 几何相位这些结构的形成源于系统的动力学演化; 然而, 系统动力学如何具体影响几何相位, 以及是否可以通过调控系统动力学来实现对几何相位的控制, 仍是需要深入研究的问题.

Ibele 等^[33] 采用相同的 $E \otimes e$ JT 模型, 分别使用绝热表示和 EF 方法研究了分子中与 CI 结构相关的拓扑相的可观测性质, 他们在几个分立的时间点 (0.24, 0.69 以及 1.35 ms) 分别计算了核构型空间不同闭合环路的几何相位. 他们发现, 在绝热表示中产生的拓扑相与 EF 中的几何相存在根本的差异, 并指出前者不涉及任何物理可观测量, 而后者取决于系统所经历的动力学过程, 记为动力学诱导的几何相位 (dynamics-induced geometric phase), 可与可观测量相关联.

本文提取到的几何相位, 也可称之为动力学诱导的几何相位. 因为它也取决于系统演化的核-电子耦合动力学, 由系统的哈密顿量驱动. 然而, 本文所研究的几何相位又与 Ibele 等所得到的 EF 几何相位存在显著差异. 具体而言, 本文中的几何相位累积源于系统的动力学演化过程, 而 Ibele 等所得到的 EF 几何相位则是在某一特定时刻, 对核构型空间上的闭合环路进行累积的结果. 两者之间是否存在内在的联系, 是需要后续进一步考虑的问题. 需要注意的是, 虽然当前的几何相位是在透热表象下提取的, 但是基于几何相位的量子动力学方法, 它是表象无关的^[40], 且与系统的 CI 结构无关, 因此有望为实验测量提供一个可观测量.

最近, Martinazzo 和 Burghardt^[35] 基于 EF 方

法, 将其文中瞬时规范不变的相位, 分为电子的相位和核的相位. 对于任意路径, 两者相位差构成了总波函数在路径起点和终点的相位差. 而量子动力学方法获得的几何相位, 能否进一步拆解为电子与核的相位, 同样是值得深入探讨的问题.

5 结 论

基于几何相位的量子动力学方法, 使用密度矩阵表示, 可以提取分子动力学过程中的几何相位. 借助 $E \otimes e$ JT 模型, 我们提取了系统环绕 CI 过程中的几何相位. 该相位区别于绝热表象下与 CI 拓扑结构相关的量子化的 LH 相位, 是连续变化的; 它由系统的哈密顿量驱动, 取决于系统的演化动力学; 它对应了一种非绝热、非循环的几何相位, 是表象无关的, 是量子系统在投影希尔伯特空间沿着某条路径演化时, 几何相位的一种规范不变的表示. 当前的研究不仅为研究分子动力学过程中的几何相位提供了新的理论方法, 也提供了一种实验上可能的可观测量, 从而可以更深入地探索几何相位对分子动力学的影响.

附录A 几何相位的量子动力学方法的主要推导过程

利用希尔伯特空间的单位矢量 $|\psi(s)\rangle$, 可以构造如下的厄米算符 $K(s)$:

$$K(s) = K^\dagger(s) = |\dot{\psi}(s)\rangle\langle\psi(s)| + |\psi(s)\rangle\langle\dot{\psi}(s)| = \dot{\rho}(s), \quad (A1)$$

其中字母上点表示对参量 s 的微分. 将 $K(s)$ 作用到 $|\psi(s)\rangle$ 上, 可得到

$$\frac{d}{ds} |\psi(s)\rangle = [K(s) + \langle\psi(s)|\dot{\psi}(s)\rangle] |\psi(s)\rangle. \quad (A2)$$

由于 $K(s)$ 是厄米的, 自然可以得到

$$\frac{d}{ds} (|\psi(s)\rangle\langle\psi(s)|) = \{|\psi(s)\rangle\langle\psi(s)|, K(s)\}, \quad (A3)$$

这里的符号 $\{, \}$ 表示反对易算符. 此外, 对于纯态的密度矩阵 ρ 满足

$$\frac{d}{ds} \rho(s) = \{\rho(s), \dot{\rho}(s)\} = \{\rho(s), K(s)\}. \quad (A4)$$

从等式 (A4) 中减去等式 (A3), 并结合边界条件 $\rho(s_1) = |\psi(s_1)\rangle\langle\psi(s_1)|$, 可以得到

$$\frac{d}{ds} (\rho(s) - |\psi(s)\rangle\langle\psi(s)|) = \{\rho(s) - |\psi(s)\rangle\langle\psi(s)|, K(s)\}. \quad (A5)$$

因此, 对于 $\mathcal{R}_0$ 空间的曲线 $C_0 = \{\rho(s)\}$, 可以唯一地构造

满足水平提升条件 ($\langle \psi(s) | \dot{\psi}(s) \rangle = 0$) 的曲线 $\mathcal{L}_0 = \{|\psi(s)\rangle\}$, 允许在 $|\psi(s_1)\rangle$ 中有一个任意的初始相位, 使其满足 $\rho(s) = |\psi(s)\rangle\langle\psi(s)|$.

对于区间 $[s_1, s_2]$ 内的每一个 s , 可以通过求解如下的微分方程来确定 $|\psi(s)\rangle$,

$$\frac{d}{ds}|\psi(s)\rangle = K(s)|\psi(s)\rangle. \quad (\text{A6})$$

该方程可以通过戴森时间序列的方式形式上求解,

$$|\psi(s)\rangle = \mathcal{D}\left[\exp\left(\int_{s_1}^s ds' K(s')\right)\right]|\psi(s_1)\rangle. \quad (\text{A7})$$

最终, 可以得到这个关于几何相位的优雅且简洁的表达式:

$$\begin{aligned} \phi_g[C_0] &= \arg\langle\psi(s_1)|\psi(s_2)\rangle \\ &= \arg\left\{\text{Tr}\left[\rho(s_1)\mathcal{D}\left(\exp\left(\int_{s_1}^{s_2} ds \frac{d\rho(s)}{ds}\right)\right)\right]\right\}. \quad (\text{A8}) \end{aligned}$$

参考文献

- [1] Pancharatnam S 1956 *Proc. Indian Acad. Sci. A* **44** 247
- [2] Berry M V 1984 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **392** 45
- [3] Simon B 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 2167
- [4] Aharonov Y, Anandan J 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 1593
- [5] Samuel J, Bhandari R 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 2339
- [6] Garrison J C, Wright E M 1988 *Phys. Lett. A* **128** 177
- [7] Cui X D, Zheng Y 2012 *Phys. Rev. A* **86** 247
- [8] Cui X D, Zheng Y 2014 *Sci. Rep.* **4** 5813
- [9] Cui X D, Zheng Y 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 214311
- [10] Zhou Y, Wu Z H, Ge M L 1999 *Chin. Phys. Lett.* **16** 316
- [11] Wang L C, Yan J Y, Yi X X 2010 *Chin. Phys. B* **19** 040512
- [12] Rao H Y, Liu Y B, Jiang Y Y, Guo L P, Wang Z S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 020302 (in Chinese) [饶黄云, 刘义保, 江燕燕, 郭立平, 王资生 2012 物理学报 **61** 020302]
- [13] Wang Z, Ren J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 230503 (in Chinese) [王子, 任捷 2021 物理学报 **70** 230503]
- [14] Sun S N, Zheng Y J 2021 *Chin. Sci. Bull.* **66** 1946 (in Chinese) [孙舒宁, 郑雨军 2021 科学通报 **66** 1946]
- [15] Liu W, Wang T, Li W 2023 *Chin. Phys. B* **32** 050311
- [16] Herzberg G, Longuet-Higgins H C 1963 *Discuss. Faraday Soc.* **35** 77
- [17] Requist R, Tandetzky F, Gross E K U 2016 *Phys. Rev. A* **93** 042108
- [18] Mead C A 1980 *Chem. Phys.* **49** 23
- [19] Juanes-Marcos J C, Althorpe S C, Wrede E 2005 *Science* **309** 1227
- [20] Kendrick B K, Hazra J, Balakrishnan N 2015 *Nat. Commun.* **6** 7918
- [21] Wang J, Xie C, Hu X, Guo H, Xie D 2024 *J. Phys. Chem. Lett.* **4237**
- [22] Li S, Huang J, Lu Z, Shu Y, Chen W, Yuan D, Wang T, Fu B, Zhang Z, Wang X, Zhang D H, Yang X 2024 *Nat. Commun.* **15** 1698
- [23] Xie C, Ma J, Zhu X, Yarkony D R, Xie D, Guo H 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 7828
- [24] Kendrick B 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2431
- [25] Babikov D, Kendrick B K, Zhang P, Morokuma K 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 044315
- [26] Mead C A, Truhlar D G 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 2284
- [27] Kendrick B, Mead C A 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 4160
- [28] Aharonov Y, Bohm D 1959 *Phys. Rev.* **115** 485
- [29] Xie C, Malbon C L, Yarkony D R, Guo H 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 044109
- [30] Yuan D, Guan Y, Chen W, Zhao H, Yu S, Luo C, Tan Y, Xie T, Wang X, Sun Z, Zhang D H, Yang X 2018 *Science* **362** 1289
- [31] He H, Xu H, Chen L, Xie P, Yin S 2023 *J. Phys. Chem. A* **127** 9966
- [32] Min S K, Abedi A, Kim K S, Gross E K U 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 263004
- [33] Ibele L M, Sangiorgio Gil E, Curchod B F E, Agostini F 2023 *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 11625
- [34] Li Y, Wang Z, Li C 2024 *J. Phys. Condens. Matter* **36** 465201
- [35] Martinazzo R, Burghardt I 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 243002
- [36] Leek P J, Fink J M, Blais A, Bianchetti R, Göppl M, Gambetta J M, Schuster D I, Frunzio L, Schoelkopf R J, Wallraff A 2007 *Science* **318** 1889
- [37] Zhou H, Li Z K, Wang H Y, Chen H W, Peng X H, Du J F 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 060301
- [38] Arai K, Lee J, Belthangady C, Glenn D R, Zhang H, Walsworth R L 2018 *Nat. Commun.* **9** 4996
- [39] Song R R, Deng Q L, Zhou S L 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 029101 (in Chinese) [宋睿睿, 邓钦玲, 周绍林 2022 物理学报 **71** 029101]
- [40] Mukunda N, Simon R 1993 *Ann. Phys.* **228** 205
- [41] Yang H, Zheng Y 2024 *J. Phys. Chem. A* **128** 9519
- [42] Longuet-Higgins H C, Öpik U, Pryce M H L, Sack R A 1958 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **244** 1
- [43] Schön J, Köppel H 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 9292
- [44] Requist R, Proetto C R, Gross E K U 2017 *Phys. Rev. A* **96** 062503
- [45] Ribeiro R F, Joel Y Z 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 242
- [46] Valahu C H, Olaya-Agudelo V C, MacDonell R J, Navickas T, Rao A D, Millican M J, Pérez-Sánchez J B, Yuen-Zhou J, Biercuk M J, Hempel C, Tan T R, Kassal I 2023 *Nat. Chem.* **15** 1503
- [47] Martinazzo R, Burghardt I 2024 *J. Phys. Chem. Lett.* **15** 10416
- [48] Martens C C 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 2610

SPECIAL TOPIC—Ultrafast physics in atomic, molecular and optical systems

Geometric phase in molecular dynamics^{*}YANG Huan ZHENG Yujun[†]

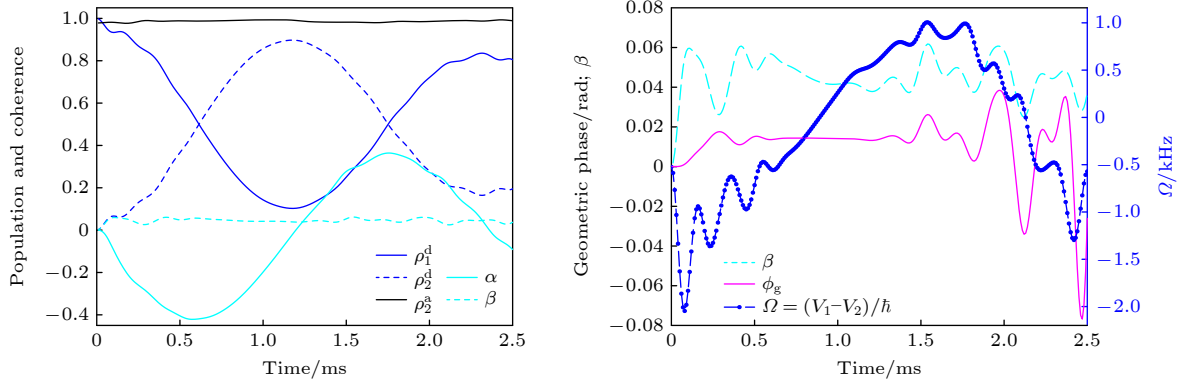
(School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 25 March 2025; revised manuscript received 4 May 2025)

Abstract

The geometric phase effect of molecules, also known as the molecular Aharonov-Bohm effect, arises from the study of the conical intersections of potential energy surfaces. When encircling a conical intersection in the nuclear configuration space, the adiabatic electronic wave function acquires a π phase, leading to a change in sign. Consequently, the nuclear wave function must also change its sign to maintain the single-valued nature of the total wave function. This phase is topologically related to the conical intersection structure. Only by appropriately introducing the molecular geometric phase can the quantum dynamical behavior in the adiabatic representation be accurately described. In the diabatic representation, both the geometric phase effects and the non-adiabatic couplings between nuclei and electrons can be implicitly handled.

In this paper, according to the quantum kinematic approach to the geometric phase, we propose a method for directly extracting the geometric phase in molecular dynamics. To demonstrate the unique features of this method, we adopt the $E \otimes e$ Jahn-Teller model, which is a standard model that includes a cone intersection point. This model comprises two diabatic electronic states coupled with two vibrational modes. The initial wave function is designed in such a way that it can circumnavigate the conical intersection in an almost adiabatic manner within approximately 2.4 ms. Subsequently, the quantum kinematic approach is utilized to extract the geometric phase during the evolution. In contrast to the typical topological effect of a quantized geometric phase of π , this extracted geometric phase in this case varies in a continuous manner. When a quantum system performs a path in its projected Hilbert space, it is a representation-independent and gauge-invariant formula of the geometric phase. This research provides a new perspective for exploring molecular geometric phases and the geometric phase effects. It may also provide a possible observable for experimentally studying geometric phases in molecular dynamics.

**Keywords:** geometric phase, molecular dynamics, conical intersection, Aharonov-Bohm effect**PACS:** 02.70.Ns, 31.50.Gh, 34.10.+x, 03.65.Vf**DOI:** 10.7498/aps.74.20250388**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250388

^{*} Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12234013) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12374268).

[†] Corresponding author. E-mail: yzheng@sdu.edu.cn

专题: 超快原子分子光物理

利用频域理论研究束缚电子在强激光场中的
单光子康普顿散射过程*邱媛媛¹⁾²⁾ 杨玉军^{1)†} 郭迎春³⁾ 魏志义²⁾⁴⁾⁵⁾ 王兵兵^{2)4)‡}

1) (吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

2) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

3) (华东师范大学物理与电子科学学院, 上海 200241)

4) (中国科学院大学, 北京 100049)

5) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2025 年 4 月 15 日收到; 2025 年 5 月 23 日收到修改稿)

康普顿散射是指强激光场与物质中电子相互作用导致光子发射的非弹性散射过程. 近年来, 随着 X 射线自由电子激光器迅速发展, X 射线激光的强度逐渐增大, X 射线单光子康普顿散射过程的信号逐渐增强. 本文基于非微扰量子电动力学的频域理论研究强 X 射线激光场下束缚电子的单光子康普顿散射过程. 发现随着入射光子能量的增大, 在背向散射时康普顿散射双重微分概率会逐渐降低. 本工作为高频强激光场中康普顿散射与原子电离之间建立了联系, 为探索高激光强度下的原子结构动力学提供了一个研究平台.

关键词: 康普顿散射, 频域理论, 束缚电子**PACS:** 03.65.-w, 31.30.J-**DOI:** 10.7498/aps.74.20250483**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250483

1 引言

康普顿散射实验因证实了光的量子理论而举世闻名^[1], 康普顿散射可以用于研究原子、分子以及固体内部的电子结构^[2-5], 也可以产生高强度、高偏振的 X 光或 γ 光^[6-8]. 1927 年 Wentzel^[9] 首次对束缚电子的康普顿散射过程进行了理论研究, 在此之后, 更多相关理论方法被相继提出. 其中, 以 Du Mond^[10,11] 在研究光子与固体靶相互作用工作中所提出的束缚电子康普顿散射冲量近似 (impulse approximation, IA) 理论应用最为广泛. 在 IA 理论中, 当电子的束缚能远低于反弹能 (散射后光子

损失的能量) 时, 可将束缚电子看成具有束缚态动量分布的自由电子, 而其散射光谱的峰值位置则与自由电子模型一致, 因此可以通过自由电子的模型公式对散射光谱峰值位置进行预测. 自从 IA 理论被 Eisenberger 和 Platzman^[12] 所证实后, 出现了大量对 IA 理论进行完善和修正的研究工作^[13-15].

目前, X 射线自由电子激光 (X-ray free-electron lasers, XFEL)^[16-20] 因其超高亮度、超短脉冲宽度等优质特性, 成为了探索物质微观结构与超快动力学过程的有力工具. 随着美国 LCLS-II^[21]、欧洲 Eu XFEL^[22] 和中国 SHINE^[23] 等全相干 XFEL 装置相继投入建设, 康普顿散射过程的实验研究也得到了有效推动. Kircher 等^[24] 基于 XFEL 的康普顿散射

* 国家自然科学基金 (批准号: 12474288, 92250303, 12074418) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangyj@jlu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wbb@iphy.ac.cn

技术, 精确解释了氦原子单电离与双电离过程中电子动量分布的细微差异. Fuchs 等 [25] 基于 XFEL 研究了在高强度 X 射线照射下固体铍靶的非线性康普顿散射过程, 发现了散射光子的异常红移现象.

近年来有一些理论研究 [26–28] 涉及到束缚电子的康普顿散射过程. 例如, Krebs 等 [27] 提出了解析求解含时薛定谔方程的非微扰方法, 用来研究单光子及双光子的康普顿散射过程, 发现其结果与自由电子模型预测相一致. 另外, Venkatesh 和 Robicheaux [28] 利用数值求解含时薛定谔方程的方法研究了束缚电子的单光子康普顿散射过程中双重微分截面与散射角之间的关系. Shi 等 [29] 利用非微扰量子电动力学 (quantum electrodynamics, QED) 方法, 计算了在强激光场下束缚电子的双光子康普顿散射过程, 发现康普顿散射的双重微分概率 (double differential probability, DDP) 谱的峰位小于自由电子模型的预测值, 这一结果与 Fuchs 等 [25] 的实验测量定性一致. 最近, Dai 和 Fu [30] 利用 QED, 通过数值方法研究了自由电子的单光子及多光子康普顿散射过程, 证明在有效的激光强度范围内, 初始光子数趋于无穷大时结果与半经典理论一致.

本文利用基于非微扰 QED 的频域理论研究强激光场中束缚电子的单光子康普顿散射过程. 其中, 强 X 射线可以增强与物质的相互作用, 提高散射信号强度, 使得实验中能够更容易地检测到康普顿散射信号, 并且可以对信号进行更深入的分析 and 研究. 康普顿散射对物质的电子动量分布敏感, 而强 X 射线引起的康普顿散射可能会提供更丰富的电子结构信息, 有助于了解物质在高场强下的电子状态和性质.

在频域理论中, 将原子和辐射场作为一个封闭系统来处理, 从而可以应用形式散射理论 [31] 来处理光与物质相互作用的动力学过程. 作为强场激光理论探索过程中所取得的重要成果, 该理论已被成功应用于强激光场中原子和分子电离及高次谐波等过程的研究中 [32–35]. 本文利用强场频域理论, 计算了束缚电子在 X 射线强激光场下单光子康普顿散射过程中的 DDP, 发现随着入射光子能量的增大, 在背向散射时康普顿散射的 DDP 会逐渐降低, 但在前向散射时概率不会随着入射光子能量而改变.

通过分析散射光子的能量和角度分布, 可以得

到基态电子在动量空间中密度分布的变化情况, 从而揭示化学键的性质和分子的振动、旋转等动力学过程, 这对于理解材料的电子结构和性质至关重要, 同时为研究高场强下的光-物质相互作用 [36–44] 提供了新的视角.

2 理论方法

由于原子和辐射场可以作为一个封闭系统来处理, 故可利用形式散射理论求解康普顿散射过程的跃迁矩阵元. 本文应用原子单位, 即 $\hbar = m = e = 1$, 其中, m 为电子质量, e 为单位电荷量. 在线偏振 X 射线激光场与束缚电子的康普顿散射过程中, 原子与辐射场构成整个系统的总哈密顿量, 可以表示为

$$H = H_0 + U(\mathbf{r}) + V, \quad (1)$$

其由哈密顿量中的非相互作用部分 H_0 、原子的结合势 $U(\mathbf{r})$ ($\mathbf{r}$ 为电子的空间坐标) 和电子与光子之间的相互作用势 V 三部分组成, 其中,

$$H_0 = \frac{(-i\nabla)^2}{2} + \omega_1 N_{a_1} + \omega_2 N_{a_2}. \quad (2)$$

入射 (散射) 光子数算符为 $N_{a_1} = (a_1 a_1^\dagger + a_1^\dagger a_1)/2$ ($N_{a_2} = (a_2 a_2^\dagger + a_2^\dagger a_2)/2$); 产生 (湮灭) 算符为 $a_i^\dagger (a_i)$, $i = 1, 2$; 入射 (散射) 光子频率为 $\omega_1 (\omega_2)$. $V = V_1 + V_2 + V_{12}$, V_1 为电离作用势, 对应电离跃迁, V_2 和 V_{12} 为散射作用势, 对应散射跃迁. V_1 , V_2 和 V_{12} 分别为

$$V_1 = \frac{\mathbf{A}_1(\mathbf{r}) \cdot (-i\nabla)}{c} + \frac{\mathbf{A}_1(\mathbf{r})^2}{2c^2}, \quad (3)$$

$$V_2 = \frac{\mathbf{A}_2(\mathbf{r}) \cdot (-i\nabla)}{c}, \quad (4)$$

$$V_{12} = \frac{\mathbf{A}_1(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}_2(\mathbf{r})}{c^2}. \quad (5)$$

这里入射光矢势为 $\mathbf{A}_1(\mathbf{r}) = g_1(\epsilon_1 e^{ik_1 \cdot \mathbf{r}} a_1 + \epsilon_1^* e^{-ik_1 \cdot \mathbf{r}} a_1^\dagger)$, 散射光矢势 $\mathbf{A}_2(\mathbf{r}) = g_2(\epsilon_2 e^{ik_2 \cdot \mathbf{r}} a_2 + \epsilon_2^* e^{-ik_2 \cdot \mathbf{r}} a_2^\dagger)$, $g_1 = (2V_{\gamma_1} \omega_1)^{-1/2}$, $g_2 = (2V_{\gamma_2} \omega_2)^{-1/2}$, V_{γ_1} 和 V_{γ_2} 为光波模式归一化体积, 入射 (散射) 光的波矢为 $\mathbf{k}_1 (\mathbf{k}_2)$ 、偏振矢为 $\epsilon_1 (\epsilon_2)$. 偏振矢量 (ϵ_1, ϵ_2) 满足:

$$\epsilon \cdot \epsilon = \epsilon^* \cdot \epsilon^* = \epsilon \cdot \epsilon^* = 1. \quad (6)$$

将原子与辐射场看作一个封闭体系, 因此该体系相互作用过程中总能量守恒, 可以应用形式散射理论 [31]. 散射矩阵 (S 矩阵) 元 [33,34] 表示为

$$S_{fi} = \langle \psi_f^- | \psi_i^+ \rangle = \delta_{fi} + 2\pi i \delta(E_f - E_i) T_{fi}, \quad (7)$$

式中,

$$\psi_i^+ = \psi_i + \frac{1}{E_i - H + i\epsilon} V \psi_i, \quad (8)$$

$$\psi_f^- = \psi_f + \frac{1}{E_f - H' - i\epsilon} U \psi_f, \quad (9)$$

ϵ 是一个非常小 (趋于 0) 的正实数, $H' = H_0 + U(\mathbf{r})$. 在物理上 ψ_i^+ 是 $t = -\infty$ 时系统的波函数, 从碰撞前的状态 ψ_i 演化而来. ψ_f^- 也是 $t = +\infty$ 时系统的波函数, 从碰撞后的状态 ψ_f 演化而来. 跃迁矩阵元 [45,46] T_{fi} 表示为

$$T_{fi} = \langle \psi_f | U | \psi_i^+ \rangle = T_1 + T_2, \quad (10)$$

式中 $\langle \psi_f | U | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle$, 一步跃迁矩阵元 $T_1 = \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle$, 两步 (高阶) 跃迁矩阵元 $T_2 = \langle \psi_f | V \times \frac{1}{E_f - H' - i\epsilon} V | \psi_i \rangle$.

由于两步跃迁过程对于跃迁概率贡献很小, 所以 T_2 可忽略, 本文只讨论一步过程. 在一步跃迁过程中, $-i\nabla$ 项可忽略, 并且康普顿散射过程不能被电离作用势 V_1 诱发, 因此一步跃迁过程中只考虑 V_{12} 项. 因此, 跃迁矩阵元 T_{fi} 表示为

$$T_{fi} = \langle \psi_f | V_{12} | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | \frac{\mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{A}_2}{c^2} | \psi_i \rangle. \quad (11)$$

在原子与辐射场构成的封闭体系中, 系统初态表示为 $|\psi_i\rangle = |\Phi_i(\mathbf{r})\rangle \otimes |l\rangle \otimes |0\rangle$, 为 $H_0 + U$ 的本征态, $E_i = (-E_B) + \left(l + \frac{1}{2}\right)\omega_1 + \frac{1}{2}\omega_2$ 为其对应本征能. $\Phi_i(\mathbf{r})$ 是原子中电子的基态波函数, 结合能 $E_B > 0$, $|l\rangle$ 是光子数为 l 的入射光 Fock 态, $|0\rangle$ 是散射光的空态. 系统终态 $|\psi_f\rangle = |\Psi_{\mathbf{P}_f n_f}\rangle \otimes |1\rangle$, 是哈密顿量 $H_0 + V$ 的本征态, 对应本征能量 $E_f = \frac{\mathbf{P}_f^2}{2} + \left(n_f + \frac{1}{2} + u_p\right)\omega_1 + \frac{3}{2}\omega_2$. 电子终态动量为 $\mathbf{P}_f$, 终态激光光子数为 n_f , 有质动力能为 u_p , 以光子能量为单位. $|\Psi_{\mathbf{P}_f n_f}\rangle$ 为激光场中电子的 Volkov 态 [27] (电子与光子在强激光场下的纠缠态), 表示为

$$|\Psi_{\mathbf{P}_f n_f}\rangle = V_e^{-1/2} \sum_{q=-n_f}^{\infty} e^{i[\mathbf{P}_f + (u_p - q)\mathbf{k}_1] \cdot \mathbf{r}} J_q(\zeta, \eta) |n_f + q\rangle, \quad (12)$$

式中, 电子末态动量归一化体积为 V_e ; $J_q(\zeta, \eta) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_{-q-2n}(\zeta) J_n(\eta)$ 是参量 $\zeta = 2\sqrt{\frac{u_p}{\omega}} \mathbf{P}_f \cos\theta_f$ 和 $\eta = u_p/2$ 的广义贝塞尔函数 [47], 其中 $\mathbf{P}_f$ 与 ϵ_1 的夹角为

θ_f , 下标 $q = l - n_f$ 是入射激光场在康普顿散射过程转移光子数, 单光子康普顿散射过程中对应 $q = 1$. 最后, 跃迁矩阵元 T_{fi} 表示为

$$T_{fi} = \frac{\Lambda g_2}{c^2} V_e^{-1/2} \epsilon_2^* \epsilon_1 \Phi_i [\mathbf{P}_f + (u_p - 1)\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2] J_0(\zeta, \eta), \quad (13)$$

式中, $\Lambda = \sqrt{\frac{u_p \omega_1}{\alpha}}$, α 为精细结构常数 [48,49]. 康普顿散射过程的 DDP 表达式为

$$\frac{dW_{if}}{d\omega_2 d\Omega} = \int 2\pi |T_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f) \frac{V_{\gamma_2}}{(2\pi)^3} \frac{V_e}{(2\pi)^3} \omega_2^2 d^3 \mathbf{P}_f. \quad (14)$$

3 结果与分析

首先, 为了验证频域理论的正确性, 本文计算了不同核电荷数 (Z) 类氢离子的康普顿散射 DDP 谱图, 并与文献 [12] 结果进行比较. 其中, 入射 X 射线能量为 17.4 keV, 入射光束与散射光束之间的夹角为 133.75° . 实心曲线为本文利用 QED 理论计算得到的结果, 空心曲线是 Eisenberger 和 Platzman [12] 利用 IA 理论计算得到的结果. 由图 1 可知, 随着 Z 值增大康普顿散射 DDP 峰值下降, 频谱展宽. 其原因在于 Z 值的增大导致束缚能增大, 电子的布居会更局域在核附近, 电离概率减小,

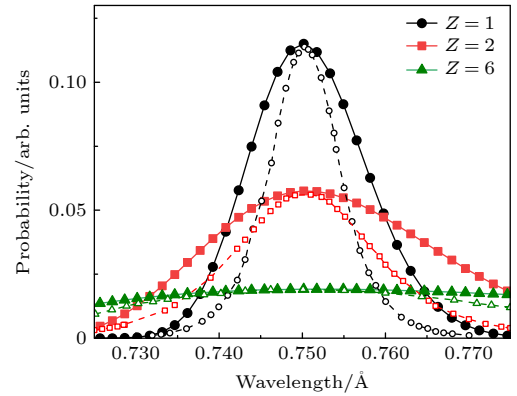


图 1 不同核电荷数类氢离子的波长与康普顿散射 DDP 谱图. 入射光子能量 $\omega_1 = 17.4$ keV, 散射角 $\theta = 133.75^\circ$, 其中实心曲线为 QED 理论计算的结果, 空心曲线是 Eisenberger 利用 IA 理论得到的结果

Fig. 1. Wavelength and double-differential probability spectra of Compton scattering for hydrogen-like ions with different nuclear charge numbers Z . Incident photon energy $\omega_1 = 17.4$ keV, scattering angles $\theta = 133.75^\circ$. The solid curves represent results calculated using QED theory, while the hollow curves are those obtained by Eisenberger using the impulse approximation.

因此峰值下降. 根据海森伯不确定性原理, 电子波函数坐标空间上越局域, 动量空间就越分散, 从而频谱会逐渐增宽. 本文结果与文献 [12] 定性一致, 验证了频域理论方法的正确性及可行性.

其次, 在下文的计算中, 激光强度为 $I = 4 \times 10^{20} \text{ W/cm}^2$, 入射光子能量分别为 $\omega_1 = 500 \text{ eV}$, 1 keV , 10 keV . 入射、散射光的波矢和偏振的几何示意图如图 2(a) 所示, x 轴和 z 轴分别为入射激光场的偏振 (ϵ_1) 和波矢量 ($\mathbf{k}_1$) 方向, $\mathbf{k}_2$ 方向由球坐标 (θ, ϕ) 表征, 散射角 θ 即 $\mathbf{k}_1$ 与 $\mathbf{k}_2$ 之间的夹角, 散射光波矢 ($\mathbf{k}_2$) 的方位角为 ϕ , 原子核和电子分别用红色和绿色实心圆表示. 其中, 散射光偏振方向 (ϵ_2) 不是固定的, 因此对散射光的所有偏振方向进行了积分.

图 2(b)–(d) 表示理论计算 X 射线激光照射

在 Be 原子上时束缚电子的单光子康普顿散射 DDP 与散射光子能量 (ω_2) 和散射角之间的关系的. 其中白色实心点是由 Kibble 和 Brown 所预测的散射光子能量, 基于自由电子模型 [28,31,50] 公式得到, 即:

$$\omega_2 = \frac{q\omega_1}{1 + q\alpha^2\omega_1(1 - \cos\theta)}. \quad (15)$$

将图 2(b)–(d) 中束缚电子单光子康普顿散射 DDP 对散射光子能量进行积分, 得到康普顿散射 DDP 与散射角之间的关系分别对应图 2(e)–(g). 其中实心曲线是利用 QED 理论计算的结果, 空心曲线由 Klein-Nishina [51] 公式计算, 即:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{FEA}} = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 \left\{ \frac{\omega_1}{\omega_2} + \frac{\omega_2}{\omega_1} - \sin^2\theta \right\}, \quad (16)$$

式中, $r_0 = \alpha/m$ 是经典电子半径, m 为电子的质量, Ω 为散射光的立体角.

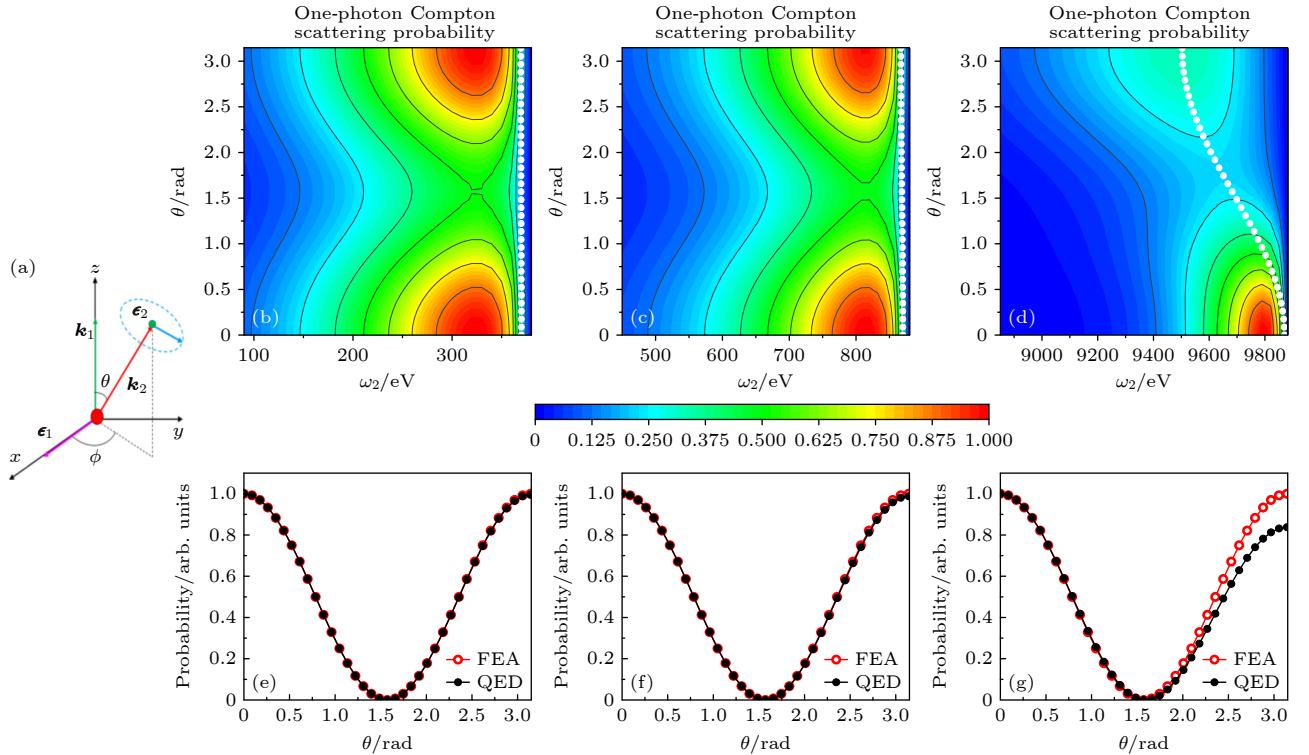


图 2 (a) 入射、散射光的波矢和偏振的几何示意图, xoz 平面由入射激光的偏振 (ϵ_1) 和波矢量 ($\mathbf{k}_1$) 定义, 散射光子方向由球坐标 (θ, ϕ) 表征; (b)–(d) 康普顿散射的 DDP 关于散射光子能量 ω_2 和散射角 θ 的分布, 白色点表示自由电子模型预测值; (e)–(g) 实心 and 空心曲线分别是利用频域理论和 Klein-Nishina 公式计算得到的康普顿散射微分概率关于散射角的分布; 入射光子能量分别为 500 eV (b), (e), 1 keV (c), (f), 10 keV (d), (g), 激光强度 $I = 4 \times 10^{20} \text{ W/cm}^2$

Fig. 2. (a) Geometric diagram of wave vectors and polarization states of incident and scattered light. The xoz plane is defined by the polarization (ϵ_1) and wave vector ($\mathbf{k}_1$) of the incident laser, while the direction of the scattered photon is characterized by spherical coordinates (θ, ϕ) . (b)–(d) The double-differential cross-section of Compton scattering as a function of scattered photon energy and scattering angle, with white dots indicating predictions from the free-electron model. (e)–(g) Solid and hollow curves represent differential probability distributions of Compton scattering versus scattering angle, calculated using frequency-domain theory and the Klein-Nishina formula, respectively. The incident photon energies are 500 eV (b), (e), 1 keV (c), (f) and 10 keV (d), (g) with laser intensity $I = 4 \times 10^{20} \text{ W/cm}^2$.

从图 2(b)–(g) 可以发现, 在 $\theta = 90^\circ$ 时康普顿散射 DDP 最低, 随着入射光子能量的增大, 康普顿散射 DDP 由关于 $\theta = 90^\circ$ 对称转变为不对称, 背向散射的 DDP 逐渐降低. 为了解释上文的计算结果, 首先简化跃迁矩阵元表达式 (13). 在目前的激光条件下, $J_0(\zeta, \eta)$ 可以展开为

$$\begin{aligned} J_0(\zeta, \eta) &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_{-2m}(\zeta) J_m(\eta) \\ &= J_0(\zeta) J_0(\eta) + J_{-2}(\zeta) J_1(\eta) \\ &\quad + J_{-2}(\zeta) J_{-1}(\eta) + \cdots \end{aligned} \quad (17)$$

式中 ζ 和 η 值远小于 1, 由于 $J_0(\zeta, \eta)$ 展开后高阶项为 0, $J_0(\zeta, \eta) \approx J_0(\zeta) J_0(\eta) = 1$, 所以跃迁矩阵元 T_{fi} 可以近似为

$$T_{fi} \approx \frac{A g_2}{c^2} V_e^{-1/2} g_2 \epsilon_1 \cdot \epsilon_2^* P_f \cos \theta_i \Phi_i(P_f - k_1 + k_2), \quad (18)$$

在 $\theta = 90^\circ$ 处, 此时 k_1 垂直于 k_2 , k_2 平行于 ϵ_1 , 使 $\epsilon_1 \perp \epsilon_2$, $\epsilon_1 \cdot \epsilon_2^* = 0$, 此时在 (18) 式中一步跃迁矩阵元较小, 因此 $\theta = 90^\circ$ 时 DDP 最低.

接下来, 考虑基态电子在动量空间中的密度分布对康普顿散射 DDP 谱峰位的影响. 在图 3 中, 将基态电子波函数 $|\Phi_i(P_f - k_1 + k_2)|^2$ 对 $P_f - k_1 + k_2$ 进行积分, 得到电子动量空间密度分布与散射光子能量和散射角的关系. 在图 3(a) 中随着散射角的增大, 动量空间密度谱分布的峰位变化不明显, 趋近于一条直线. 原因在于: 通过分析波函数的自变量 $P_f - k_1 + k_2$, 令入射光与出射光的动量

差 $\Delta k = k_1 - k_2$. 当 $P_f = \Delta k$ 时, 基态电子波函数 $|\Phi_i(P_f - k_1 + k_2)|^2$ 值最大 (图 3 中插图表示入射光与出射光动量之间的关系). 当 $\omega_1 = 1$ keV 时 ($k_1 = \omega_1/\alpha'$, $\alpha' = 137$, $\Delta k = 2k_1$), $\Delta k = 14.6$. 根据能量守恒可知 $P_f = \sqrt{2(\omega_1 - E_B - \omega_2)}$, $P_f - \Delta k$ 变化范围较小, 所以动量空间密度分布的峰位随 θ 角的增大趋近于一条直线; 而当 $\omega_1 = 10$ keV 时, $\Delta k = 146$. 即入射光子能量较大时, $P_f - \Delta k$ 变化范围也较大, 因此随着散射角的增大, 基态电子波函数 $|\Phi_i(P_f - k_1 + k_2)|^2$ 逐渐减小, 即电子密度分布随散射光子峰值位置的变化而显著减小, 如图 3(b) 所示. 根据图 3 中插图关系, 当 k_1 和 k_2 一定时, 这种动量传递随着散射角的增大而增大, 因此电子在散射过程中获得的能量也增大, 从而导致散射光子的概率减小. 因此随着入射光子能量的增大, 背向散射的康普顿散射 DDP 逐渐降低.

最后, 我们考察汤姆孙散射过程. 图 4 中实心曲线是利用 QED 理论得到的康普顿散射 DDP 与散射角之间的关系, 入射光子能量分别为 1 keV, 5 keV, 10 keV, 散射光能量 $\omega_2 \approx \omega_1 - I_p$. 可以观察到随着入射光子能量的增大, 在背向散射时康普顿散射 DDP 逐渐降低, 在 $\theta = 90^\circ$ 附近的最低点逐渐消失. 说明汤姆孙散射 DDP 谱的峰位对入射光能量存在一定的依赖性, 入射光能量越大, 对角度的依赖性就越大; 入射光能量越小对角度的依赖性就越小. 空心曲线是利用汤姆孙散射 [52] 得到的结果. 由 Klein-Nishina 公式 (17) 可知, 在非相对

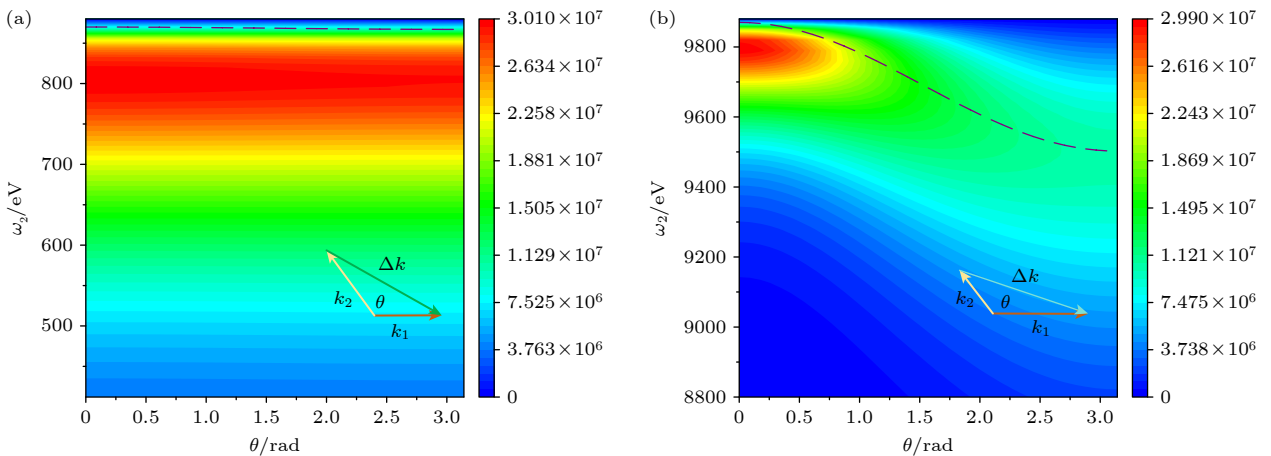


图 3 动量空间中基态电子的密度分布随散射光能量和散射角的变化 (a) $\omega_1 = 1$ keV; (b) $\omega_1 = 10$ keV; 激光强度 $I = 4 \times 10^{20}$ W/cm², 图中虚线表示 (19) 式自由电子模型预测散射光子能量值随散射角的变化

Fig. 3. Variation of the electron density distribution in momentum space for ground-state electrons as a function of scattered photon energy and scattering angle with laser intensity $I = 4 \times 10^{20}$ W/cm²: (a) $\omega_1 = 1$ keV; (b) $\omega_1 = 10$ keV. Dashed lines indicate the scattered photon energy versus scattering angle predicted by the free-electron model in Eq. (19).

论极限情况下, $\omega_2 \ll m$, 出射光子能量 $\omega_2 \approx \omega_1$, 得到汤姆孙公式:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{r_0^2}{2}(1 + \cos^2\theta). \quad (19)$$

在汤姆孙公式中可以发现康普顿散射 DDP 只与散射角度有关, 而与入射光子和散射光子的能量无关.

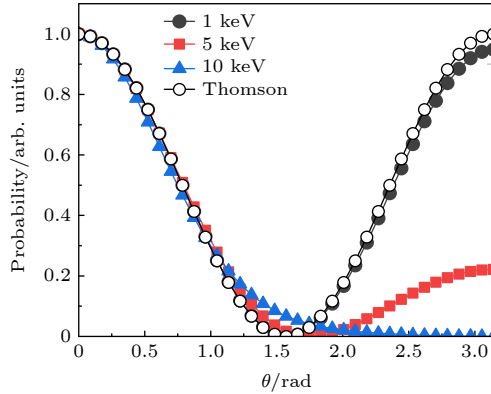


图 4 实心曲线是利用频域理论计算的康普顿散射 DDP 与散射角的关系, 其中 $\omega_1 = 1 \text{ keV}, 5 \text{ keV}, 10 \text{ keV}$, $\omega_2 \approx \omega_1 - I_p$, 空心曲线是利用汤姆孙公式计算的微分概率与散射角的关系

Fig. 4. Dependence of the double-differential probability of Compton scattering on scattering angle, calculated using frequency-domain theory (solid curve). $\omega_1 = 1 \text{ keV}, 5 \text{ keV}, 10 \text{ keV}$, $\omega_2 \approx \omega_1 - I_p$. The hollow curve shows the differential cross-section derived from the Thomson scattering formula as a function of the scattering angle.

4 结 论

本文利用频域理论研究束缚电子在强激光场中的单光子康普顿散射过程, 发现随着入射光子能量的增大, 在背向散射时康普顿散射的 DDP 会逐渐降低. 通过对跃迁矩阵的分析, 这个现象是由基态电子在动量空间中密度分布的变化造成的. 这些结果加深了对束缚电子在强激光场中单光子康普顿散射过程的理解.

感谢吉林大学超算中心的技术支持. 感谢中国科学院物理研究所综合极端条件实验装置用户设施提供支持 (SECUF, <https://cstr.cn/31123.02.SECUF>).

参考文献

- [1] Compton A H 1923 *Phys. Rev.* **21** 483
- [2] Cooper M 1971 *Adv. Phys.* **20** 453
- [3] Ching W, Callaway J 1974 *Phys. Rev. B* **9** 5115

- [4] Laurent D, Wang C, Callaway J 1978 *Phys. Rev. B* **17** 455
- [5] Jaiswal P, Shukla A 2007 *Phys. Rev. A* **75** 022504
- [6] Kaneyasu T, Takabayashi Y, Iwasaki Y, Koda S 2011 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **659** 30
- [7] Sun C, Wu Y K 2011 *Phys. Rev. Accel. Beams* **14** 044701
- [8] Ge Y C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3094 (in Chinese) [葛愉成 2009 物理学报 **58** 3094]
- [9] Wentzel G 1927 *Z. Angew. Phys.* **43** 524
- [10] Du Mond J W M 1929 *Phys. Rev.* **33** 643
- [11] Du Mond J W M 1933 *Rev. Mod. Phys.* **5** 1
- [12] Eisenberger P, Platzman P 1970 *Phys. Rev. A* **2** 415
- [13] Florescu V, Pratt R H 2009 *Phys. Rev. A* **80** 033421
- [14] LaJohn L A 2010 *Phys. Rev. A* **81** 043404
- [15] Pratt R H, LaJohn L A, Florescu V, Surić T, Chatterjee B K, Roy S C 2010 *Radiat. Phys. Chem.* **79** 124
- [16] Huang Z, Kim K J 2007 *Phys. Rev. Spec. Top. Accel. Beams* **10** 034801
- [17] Young L, Kanter E P, Krassig B, Li Y, March A M, Pratt S T, Santra R, Southworth S H, Rohringer N, DiMauro L F, Doumy G, Roedig C A, Berrah N, Fang L, Hoener M, Bucksbaum P H, Cryan J P, Ghimire S, Glowina J M, Reis D A, Bozek J D, Bostedt C, Messerschmidt M 2010 *Nat.* **466** 56
- [18] Hoener M, Fang L, Kornilov O, Gessner O, Pratt S T, Gühr M, Kanter E P, Blaga C, Bostedt C, Bozek J D, Bucksbaum P H, Buth C, Chen M, Coffee R, Cryan J, DiMauro L, Glowina M, Hosler E, Kukk E, Leone S R, McFarland B, Messerschmidt M, Murphy B, Petrovic V, Rolles D, Berrah N 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 253002
- [19] Fang L, Hoener M, Gessner O, Tarantelli F, Pratt S T, Kornilov O, Buth C, Gühr M, Kanter E P, Bostedt C, Bozek J D, Bucksbaum P H, Chen M, Coffee R, Cryan J, Glowina M, Kukk E, Leone S R, Berrah N 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 083005
- [20] Yan J W, Qin W L, Chen Y, Decking W, Dijkstal P, Guetg M, Inoue I, Kujala N, Liu S, Long T Y, Mirian N, Geloni G 2024 *Nat. Photon.* **18** 1293
- [21] Halavanau A, Decker F J, Emma C, Sheppard J, Pellegrini C 2019 *J. Synchrotron Rad.* **26** 635
- [22] Pandey S, Bean R, Sato T, Poudyal I, Bielecki J, Villarreal J C, Yefanov O, Mariani V, White T A, Kupitz C, Hunter M, Abdellatif M H, Bajt S, Bondar V, Echelmeier A, Doppler D, Emons M, Frank M, Fromme R, Gevorkov Y, Giovanetti G, Jiang M, Kim D, Kim Y, Kirkwood H, Klimovskaia A, Knoska J, Koua F H M, Letrun R, Lisova S, Maia L, Mazalova V, Meza D, Michelat T, Ourmazd A, Palmer G, Ramilli M, Schubert R, Schwander P, Silenzi A, Dambietz J S, Tolstikova A, Chapman H N, Ros A, Barty A, Fromme P, Mancuso A P, Schmidt M 2020 *Nat. Methods* **17** 73
- [23] Liu T, Huang N S, Yang H X, Qi Z, Zhang K Q, Gao Z F, Chen S, Feng C, Zhang W, Luo H, Fu X X, Liu H, Faatz B, Deng H X, Liu B, Wang D, Zhao Z T 2023 *Front. Phys.* **11** 1172368
- [24] Kircher M, Trinter F, Grundmann S, Kastirke G, Weller M, Vela-Perez I, Khan A, Janke C, Waitz M, Zeller S, Mletzko T, Kirchner D, Honkimäki V, Houamer S, Chuluunbaatar O, Popov Y V, Volobuev I P, Schöffler M S, Schmidt L P H, Jahnke T, Dörner R 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 053001
- [25] Fuchs M, Trigo M, Chen J, Ghimire S, Shwartz S, Kozina M, Jiang M, Henighan T, Bray C, Ndabashimiye G, Bucksbaum P H, Feng Y, Herrmann S, Carini G A, Pines J, Hart P, Kenney C, Guillet S, Boutet S, Williams G J, Messerschmidt M, Seibert M M, Moeller S, Hastings J B, Reis D A 2015 *Nat. Phys.* **11** 964

- [26] Hopersky A N, Nadolinsky A M, Novikov S A 2015 *Phys. Rev. A* **92** 052709
- [27] Krebs D, Reis D A, Santra R 2019 *Phys. Rev. A* **99** 022120
- [28] Venkatesh A, Robicheaux F 2020 *Phys. Rev. A* **101** 013409
- [29] Shi S, Chen J, Yang Y J, Yan Z C, Liu X J, Wang B B 2022 *Opt. Express* **30** 1664
- [30] Dai D J, Fu L B 2022 *Phys. Rev. A* **105** 013101
- [31] Gell-Mann M, Goldberger M L 1953 *Phys. Rev.* **91** 398
- [32] Guo D S, Åberg T, Crasemann B 1989 *Phys. Rev. A* **40** 4997
- [33] Gao L H, Li X F, Fu P M, Freeman R R, Guo D S 2000 *Phys. Rev. A* **61** 063407
- [34] Wang B B, Gao L H, Li X F, Guo D S, Fu P M 2007 *Phys. Rev. A* **75** 063419
- [35] Wang B B, Guo Y C, Chen J, Yan Z C, Fu P M 2012 *Phys. Rev. A* **85** 023402
- [36] Chen Y J, Fu L B, Liu J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 073902.
- [37] Zhong S Y, Liang Y Y, Wang S, Teng H, He X K, Wei Z Y 2022 *Futures* **1** 032201
- [38] He P L, He F 2015 *Phys. Scr.* **90** 045402
- [39] Zhang K, Chen J, Hao X L, Fu P M, Yan Z C, Wang B B 2013 *Phys. Rev. A* **88** 043435
- [40] Jin F C, Li F, Yang Y J, Chen J, Liu X J, Wang B B 2018 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51** 245601
- [41] Guo Y, Fu P, Yan Z C, Gong J, Wang B B 2009 *Phys. Rev. A* **80** 063408
- [42] Jin F C, Tian Y Y, Chen J, Yang Y J, Liu X J, Yan Z C, Wang B B 2016 *Phys. Rev. A* **93** 043417
- [43] Jin F C, Chen J, Yang Y, Yan Z C, Wang B B 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 195602
- [44] Fang Y Q, Sun F X, He Q Y, Liu Y Q 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 253201
- [45] Åberg T, Guo D S, Ruscheinski J, Crasemann B 1991 *Phys. Rev. A* **44** 3169
- [46] Åberg T 1993 *Phys. Scr.* **1993** 173
- [47] Hu X, Wang H, Guo D S 2008 *Can. J. Phys.* **86** 863
- [48] Guo D S, Drake G W F 1992 *J. Phys. A: Math. Gen.* **25** 3383
- [49] Guo D S, Drake G W F 1992 *J. Phys. A: Math. Gen.* **25** 5377
- [50] Brown L S, Kibble T W B 1964 *Phys. Rev.* **133** A705
- [51] Klein O, Nishina Y 1929 *Z. Angew. Phys.* **52** 853
- [52] Yan W C, Zhu C Q, Wang J G, Feng J, Li Y F, Tan J H, Chen L M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 084104 (in Chinese) [闫文超, 朱常青, 王进光, 冯杰, 李毅飞, 谭军豪, 陈黎明 2021 *物理学报* **70** 084104]

SPECIAL TOPIC—Ultrafast physics in atomic, molecular and optical systems

Study of single-photon Compton scattering process of bound electrons in intense laser fields by using frequency-domain theory^{*}

QIU Yuanyuan¹⁾²⁾ YANG Yujun^{1)†} GUO Yingchun³⁾

WEI Zhiyi²⁾⁴⁾⁵⁾ WANG Bingbing^{2)4)‡}

1) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)

2) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

3) (*School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China*)

4) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

5) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 15 April 2025; revised manuscript received 23 May 2025)

Abstract

Compton scattering is defined as an inelastic scattering process in which the interaction between strong laser fields and electrons in matter leads to photon emission. In recent years, with the rapid development of X-ray free-electron lasers, the intensity of X-ray lasers has steadily increased, and the photon energy in Compton scattering process has risen correspondingly. Previous studies focus on single-photon Compton scattering of free electrons. However, the mechanism of non-relativistic X-ray photon scattering by bound electrons remains to be elucidated. Therefore, we develop a frequency-domain theory based on non-perturbative quantum electrodynamics to investigate single-photon Compton scattering of bound electrons in strong X-ray laser fields. Our results show that the double-differential probability of Compton backscattering decreases with the increase of incident photon energy. This work establishes a relationship between Compton scattering and atomic ionization in high-frequency intense laser fields, thereby providing a platform for studying atomic structure dynamics under high-intensity laser conditions.

Keywords: Compton scattering, frequency-domain theory, bound electron

PACS: 03.65.-w, 31.30.J-

DOI: [10.7498/aps.74.20250483](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250483)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250483](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250483)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12474288, 92250303, 12074418).

[†] Corresponding author. E-mail: yangyj@jlu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: wbb@iphy.ac.cn

专题: 超快原子分子光物理

半经典响应时间理论在强场分子电离中的应用*

叶升^{1)2)#} 王赏^{3)#} 陈子玉²⁾ 李卫艳^{1)†} 申诗琪^{2)‡} 陈彦军^{2)††}

1) (河北地质大学数理学院, 河北省光电信息与地球探测技术重点实验室, 石家庄 050031)

2) (陕西师范大学物理学与信息技术学院, 量子材料与器件陕西省高等学校重点实验室, 西安 710119)

3) (河北师范大学物理学院, 河北省光物理研究与应用重点实验室, 石家庄 050024)

(2025 年 4 月 8 日收到; 2025 年 5 月 8 日收到修改稿)

阿秒钟技术为研究原子分子强场电离过程中电子超快动力学提供了强有力的工具. 该技术依赖定量理论模型从实验测量得到的光电子频谱反演电离过程中系统的超快时域信息, 而构建定量强场理论模型的关键问题之一是库仑效应的理论描述. 与原子相比, 分子具有多中心库仑势, 在外场中具有许多新的效应, 这为检验定量理论模型的适用性提供了更广阔平台. 本文针对拉伸到大核间距的分子的阿秒钟特征观测量, 比较了不同理论模型的预言, 指出最近提出的半经典响应时间理论预言与数值实验结果更一致. 该理论强调, 与具有经典性质的远核库仑效应相比, 具有量子性质的近核库仑效应对分子隧穿电离影响更显著. 本文进一步展望了该理论模型在具有电荷共振、固有偶极、取向效应以及复杂库仑势形式的分子强场电离中的应用.

关键词: 分子隧穿电离, 阿秒钟, 超快探测, 半经典理论**PACS:** 33.80.Rv, 31.70.Hq, 42.65.Ky**DOI:** 10.7498/aps.74.20250459**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250459

1 引言

超强超短激光脉冲技术的快速发展为研究者们追踪原子分子以及固体内部电子的超快动力学^[1-5]提供了新的可能性. 隧穿是否需要时间是一个被长期争论的量子力学基本问题^[6-13]. 近年来研究者们提出了利用近圆偏振强激光脉冲中原子隧穿电离产生的光电子动量分布的特征偏移角来研究这一问题, 相关技术方案被称为阿秒钟^[14-22]. 阿秒钟假设偏移角包含库仑效应和电子隧穿时间信息, 通过构建描述原子分子隧穿电离的理论模型建立偏移

角和隧穿时间之间的映射关系, 即可通过实验测量得到的偏移角反演出隧穿时间^[15,20]. 从上述阿秒钟工作原理可知, 阿秒钟测量所得隧穿时间的精度取决于包含库仑效应的理论模型的精度, 不同的理论模型可能给出不同的隧穿时间, 而包含库仑效应的精确理论模型的构建一直是强场物理研究的难点^[23,24].

常用的包含库仑效应的强场理论模型基于量子轨道理论. 相关模型在隧穿过程利用不包含库仑效应的量子轨道描述电子隧穿动力学; 在隧穿出口处通过经典-量子对应, 利用量子轨道给出经典运动的初始条件; 然后在隧穿后的漂移过程中利用包

* 国家自然科学基金 (批准号: 12174239, 12347165, 12404330)、陕西省数学与物理学研究计划 (批准号: 23JSY022)、陕西省自然科学基金基础研究计划 (批准号: 2022JM-015)、河北省自然科学基金 (批准号: A2022205002) 和河北省教育厅科学技术研究项目 (批准号: QN2022143) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: liwy157@126.com

‡ 通信作者. E-mail: shensqlm@163.com

†† 通信作者. E-mail: chenylhb@gmail.com

含库仑力和电场力作用的牛顿方程来描述电子经典运动. 相关模型实际上强调了远核库仑效应对隧穿电离的影响, 并被应用于解释系列强场电离实验现象^[25-29]. 近期的研究提出了一个半经典强场响应时间理论^[30]来描述原子隧穿电离. 该理论认为由于库仑场的作用, 在隧穿出口处电子处于一个具有量子性质的过渡态, 且这一过渡态满足位力定理. 电子在激光场辅助下从这一过渡态演化为电离态需要一段有限的响应时间 τ , 该响应时间可通过冲量定理结合位力定理给出, 然后利用计算的响应时间可直接推演出阿秒钟实验观测量. 响应时间理论认为电离后库仑势作用可忽略, 因此强调了近核库仑效应对隧穿电离的影响. 利用响应时间理论可定量重现近年来的一系列关于原子的阿秒钟实验曲线^[18,22,31]. 因为整个隧穿电离过程中, 电子从近核处漂移到远核处, 直觉上库仑势场一直在起作用, 上述理论模型中关于近核和远核库仑效应的不同观点还有待进一步澄清.

与原子的单中心库仑势相比, 分子具有多中心库仑势, 这一基本几何结构特征导致分子在外场中会呈现许多新的效应, 如取向效应^[32,33]、电荷共振效应^[34-37]、固有偶极效应^[38]和振动效应^[39], 因此可以预期分子的隧穿电离过程包含比原子更丰富的现象, 值得在实验和理论上进行深入研究. 特别是对于拉伸的分子离子, 如 H_2^+ , 其在外场中具有电荷共振效应, 由于这一效应, 对近核和远核库仑效应的界定更加复杂^[40], 这为检验不同强场电离理论模型的适用性, 如库仑修正的强场近似^[25,29,41,42]和近期发展的强场响应时间理论^[30]提供了一个新的机会.

本文比较了不同理论模型对拉伸分子的阿秒钟特征偏移角的定量预期, 结果表明响应时间理论的结果与数值实验更接近, 因此可推断相较于远核库仑效应, 近核库仑效应对原子分子隧穿电离的影响具有主导作用; 响应时间理论在考虑分子特有的效应后有望成为描述分子复杂强场隧穿电离现象的理论工具. 对于具有中间核间距的分子离子, 电荷共振效应会诱导显著的电离增强作用^[34], 本文展示了相关数值实验的阿秒钟结果, 并展望了响应时间理论在其中的潜在应用. 此外还展望了响应时间理论在极性分子、多中心线性分子、平面和立体分子、以及取向分子强场隧穿电离过程中的潜在应用.

2 数值和分析方法

2.1 数值方法

本文选择最简单的双原子分子 H_2^+ 作为研究对象. 在长度规范中, 模型 H_2^+ 系统与强激光场相互作用的哈密顿量可以写为

$$H(t) = H_0 + \mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r}, \quad (1)$$

(考虑原子单位 $\hbar = e = m_e = 1$). $H_0 = \mathbf{p}^2/2 + V(\mathbf{r})$ 是无场哈密顿量. 这里 $\mathbf{p}$ 是正则动量 (又称漂移动量); 势函数 $V(\mathbf{r})$ 的形式为 $V(\mathbf{r}) = -Z/\sqrt{r_1^2 + \xi} - Z/\sqrt{r_2^2 + \xi}$, 在二维情况下, $r_{1,2}^2 = (x \pm R/2 \cos \theta')^2 + (y \pm R/2 \sin \theta')^2$. $\xi = 0.5$ 是用于避免库仑奇点的软心参数. θ' 是椭圆偏振激光的主场偏振方向与分子轴之间的夹角, 本文考虑平行取向, 即 $\theta' = 0^\circ$. 本文构造氢分子离子的哈密顿量时固定了软化参数, 并通过调整有效电荷 Z 来使得不同核间距 R 下电子具有相同的电离能 (即 H_2^+ 在平衡核间距 $R = 2$ a.u. 时的电离能为 1.11 a.u.). 固定相同的基态电离能保证了不同核间距的模型对称分子的电离起始能量状态相一致, 这样一方面方便比较不同核间距对氢分子离子隧穿电离的影响, 另一方面也能实现在相同的激光参数下开展研究, 为分析和构建大核间距分子强场电离的物理图像提供便利. 对于真实的 H_2^+ 系统, 随着核间距的拉伸, 系统的电离能将降低, 直到核间距很大时电离能趋向 0.5 a.u. 此外, 拉伸过程中, 当核间距很大时, 还可能出现局域化现象, 即电荷并非等概率分布于两个核附近. 这些问题需要在实验研究中充分考虑.

本文中使用的椭圆偏振激光场的形式为 $\mathbf{E}(t) = f(t) [\mathbf{e}_x E_x(t) + \mathbf{e}_y E_y(t)]$, 其中 $E_x(t) = E_0 \sin(\omega t)$, $E_y(t) = E_1 \cos(\omega t)$, $E_0 = E_L/\sqrt{1 + \varepsilon^2}$, $E_1 = \varepsilon E_L/\sqrt{1 + \varepsilon^2}$. 这里 $\mathbf{e}_x$ ($\mathbf{e}_y$) 是沿 x (y) 轴的单位矢量, E_L 是峰值强度 I 对应的最大激光振幅, $\varepsilon = 0.87$ 为椭圆率, ω 为激光频率, $f(t)$ 为包络函数. 在数值计算中, 本文研究采用 15 个周期的激光脉冲, 包含 3 个光学周期的上升下降沿, 其他光学周期保持不变. 本文采用谱方法^[43]求解含时薛定谔方程, 计算所用时间步长为 $\Delta t = 0.05$ a.u., 空间格点为 $L_x \times L_y = 409.6$ a.u. $\times$ 409.6 a.u., 空间步长为 $\Delta x = \Delta y = 0.4$ a.u..

为了避免电子波包从边界反射并获得动量空

间波函数, 将坐标空间分成内部区域和外部区域 $\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_{\text{in}}(\mathbf{r}, t) + \Psi_{\text{out}}(\mathbf{r}, t)$, 并乘以一个滤波函数, 当 $r_b \geq r_f$ 时, 其形式为 $F(\mathbf{r}) = F(x, y) = \cos^{1/2} [\pi(r_b - r_f)/(L_r - 2r_f)]$; 当 $r_b \leq r_f$ 时, 其形式为 $F(\mathbf{r}) = F(x, y) = 1$. 其中, $r_b = \sqrt{x^2 + y^2}/\varepsilon^2$, $r_f = 2.1x_q$, $x_q = E_0/\omega^2$ 并且 $L_r/2 = r_f + 50 \text{ a.u.}$, $L_r \leq L_x$. 在内部区域, 波函数 $\Psi_{\text{in}}(\mathbf{r}, t)$ 以完全哈密顿量 $H(t)$ 传播. 在外部区域, 波函数 $\Psi_{\text{out}}(\mathbf{r}, t)$ 的时间演化是在动量空间中以激光场中自由电子的哈密顿量进行的. 每隔 0.5 a.u. 时间间隔滤波函数作用一次, 并将获得的外部波函数 $\Psi_{\text{out}}(\mathbf{r}, t)$ 的新成分叠加到动量空间波函数, 从而获得光电子动量分布 (photoelectron momentum distribution, PMD). 然后, 通过对动量分布的角分布进行高斯拟合得到偏移角 θ .

2.2 强场模型

常用于研究激光诱导的原子和分子电离的强场近似 (strong-field approximations, SFA)^[44] 假设: 除了基态外, 其他束缚态对电离的贡献可以忽略^[44,45]. 这一假设适用于原子和 R 较小的分子, 它们系统的基态和第一激发态之间的能量间隔通常远大于实验中使用的激光频率^[36]. 在文献^[46]中, SFA 模型给出的小 R 分子系统中电子轨迹 $(\mathbf{p}, t_0)$ 对应的复振幅 $F(\mathbf{p}, t_0)$ 为

$$F(\mathbf{p}, t_0) \equiv F(\mathbf{p}, t_s) \propto \{\beta \mathbf{E}(t_s) \cdot \mathbf{d}_i[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)] e^{-iS}\}, \quad (2)$$

其中, $S \equiv S(\mathbf{p}, t_s) = \int_{t_s} \{[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'')]/2 + I_p\} dt''$ 是准经典作用项, I_p 为电离势. $\beta \equiv [1/\det(t_s)]^{1/2}$, β 定义中的 $\det(t_s)$ 是作用量的二阶导数构成的矩阵的行列式^[44]. 通过鞍点方法^[44,47] 并求解方程 $[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)]^2/2 = -I_p$ 得到鞍点时间 $t_s = t_0 + it_x$, t_s 的实部 t_0 被认为是电子隧穿通过库仑势垒的时间. $\mathbf{A}(t_s) = -\int^{t_s} \mathbf{E}(t') dt'$ 是电场的矢势. 方程 (2) 中的偶极矩阵元 $\mathbf{d}_i(\mathbf{v}) = \cos(\mathbf{v} \cdot \mathbf{R}/2) \mathbf{d}_a(\mathbf{v})$, 其中 $\mathbf{v} = \mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)$, $\mathbf{d}_a(\mathbf{v}) = \langle \mathbf{v} | \mathbf{r} | \phi_a(\mathbf{r}) \rangle$ 表示原子的偶极矩, $|\phi_a(\mathbf{r})\rangle$ 是原子的基态波函数. 通过鞍点方程可知 $\mathbf{v} = \mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s) \approx \pm i\sqrt{2I_p}$, 这个虚动量在偶极矩阵元 $\mathbf{d}_i(\mathbf{v})$ 中的 $\cos$ 项中不会造成干涉^[48]. 对于与长程库仑势相关的 1s 轨道, 对于不同的 $\mathbf{p}$, 具有虚动量 $\mathbf{v}$ 的偶极子 $\mathbf{d}_a(\mathbf{v})$ 可以被认为接近常数因

子. 然后, 方程 (2) 的振幅 $F(\mathbf{p}, t_0)$ 可以进一步近似为 $F(\mathbf{p}, t_0) \sim \cos\{[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)] \cdot \mathbf{R}/2\} e^{-iS}$ ^[46,49]. 本文用该表达式来评估 SFA 模拟中小 R 分子的振幅. 当 $R = 0 \text{ a.u.}$ 时, 方程 (2) 的振幅 $F(\mathbf{p}, t_0)$ 可以近似为 $F(\mathbf{p}, t_0) \sim e^{-iS}$, 用该表达式来评估 SFA 模拟中模型原子的振幅.

然而, 对于具有大 R 的对称分子离子, 如 H_2^+ , 情况有显著的差异. 相关研究结果表明, 在具有大 R 的系统中, 基态和第一激发态这两个最低态之间发生简并^[50], 并且它们与系统的高激发态间隔较远. 在强激光场中, 这两个简并态将强耦合在一起, 从而导致激发态对电离产生重要贡献^[34,50,51]. 在 SFA 的基础上通过考虑激发态效应构建了发展的强场近似 (developed strong-field approximations, DSFA) 模型^[40], 该模型给出电子轨迹 $(\mathbf{p}, t_0)$ 对应的复振幅 $F(\mathbf{p}, t_0)$ 可以表示为

$$F(\mathbf{p}, t_0) \equiv F(\mathbf{p}, t_s) \propto \{\beta \mathbf{E}(t_s) \cdot \mathbf{d}_f[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)] e^{-iS}\}, \quad (3)$$

方程 (3) 中的偶极矩阵元 $\mathbf{d}_f(\mathbf{v}) = \cos(\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}/2) \mathbf{d}_a(\mathbf{v})$, 不同于描述小 R 分子的偶极矩阵元 $\mathbf{d}_i(\mathbf{v})$, 在等式的 $\cos$ 项中通过漂移动量 $\mathbf{p}$ 代替瞬时速度 $\mathbf{v} = \mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)$. 由于漂移动量 $\mathbf{p}$ 是一个实数, $\mathbf{d}_f(\mathbf{v})$ 中的 $\cos(\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}/2)$ 项将在隧穿电离过程中引起干涉. 在考虑干涉效应的基础上, 为进一步考虑库仑作用, 该模型引入有效动量 $\mathbf{p}_k$ 替换漂移动量 $\mathbf{p}$, 方程 (3) 可以进一步近似为 $F(\mathbf{p}, t_0) \sim \cos(\mathbf{p}_k \cdot \mathbf{R}/2) e^{-iS}$, 其中 $\mathbf{p}_k/|\mathbf{p}_k| = \mathbf{p}/|\mathbf{p}|$, $p_k = |\mathbf{p}_k| = \sqrt{\mathbf{p}^2 + 2I_p}$ ^[52]. 本文使用 $\cos(\mathbf{p}_k \cdot \mathbf{R}/2) e^{-iS}$ 来计算 DSFA 模拟中模型分子的振幅. 此外, 考虑了第一激发态贡献的含时波函数^[40] 可以近似表达为

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle = & \frac{\sqrt{2}}{2} e^{i[I_p t + \mathbf{A}(t) \cdot (\mathbf{R}/2)]} |\phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}/2)\rangle \\ & + \frac{\sqrt{2}}{2} e^{i[I_p t - \mathbf{A}(t) \cdot (\mathbf{R}/2)]} |\phi_a(\mathbf{r} + \mathbf{R}/2)\rangle \\ & + e^{iI_p t} \int d^3 p c(\mathbf{p}, t) |\mathbf{p}\rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

方程 (4) 表明, 对于具有大 R 的拉伸系统, 束缚电子可以被认为位于 $|\phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}/2)\rangle$ 和 $|\phi_a(\mathbf{r} + \mathbf{R}/2)\rangle$ 这两个激光缀饰态上. 它们对应于两个具有电离势 I_p 的原子态, 并且被放置在偏离坐标原点 $\pm \mathbf{R}/2$ 的位置. 这种偏离分别导致 $I_p t + \mathbf{A}(t) \cdot (\mathbf{R}/2)$ 和 $I_p t - \mathbf{A}(t) \cdot (\mathbf{R}/2)$ 的缀饰相位^[34,53]. 隧穿电离事件从这两种状态沿其各自的缀饰能量发生, 两个电离通道

相互干涉. 除了干涉, 这两个通道还可以通过库仑效应耦合在一起. 如下所述, 认为隧穿事件主要发生在激光主场的峰值时间 t_p 附近, $E_x(t_p) \approx E_0$. 在峰值时间 t_p 附近, 可以得到 $A_x(t) \approx -E_0 t$. 在本文中, 假设分子轴平行于椭圆偏振激光的主轴, 即 $\theta' = 0^\circ$. 缀饰的能量 E'_1 和 E'_2 可以表示为

$$E'_1 \approx -[I_p - E_0(R/2)], \quad (5)$$

$$E'_2 \approx -[I_p + E_0(R/2)]. \quad (6)$$

在图 1(b) 中, 通过使用方程 (5) 和 (6) 来分析与大 R 分子的缀饰态相关的隧穿电离机制. SFA 和 DSFA 的局限性忽略了库仑势. 下文将介绍考虑库仑效应的强场模型.

2.3 库仑修正强场模型

大量研究表明, 库仑势在强场电离过程中起着重要的作用, 显著地影响了光电子动量^[15]、角分布^[42]和能谱^[54]. 对于大 R 分子, 激发态和库仑势的相互作用会在强场电离过程中引起复杂的效应. 为了理解这些效应, 构建一个同时考虑激发态和库仑势影响的强场理论模型是必要的.

SFA 假设电子隧穿后将不再受库仑势的作用, 只在电场力的作用下运动, 因此在求解鞍点方程得到电子轨迹之后, 再通过求解牛顿方程:

$$\ddot{\mathbf{r}}(\mathbf{p}, t) = -\mathbf{E}(t) - \nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}), \quad (7)$$

可以进一步描述电子在外场中演化的动力学过程. 在 SFA 中假设 $V(\mathbf{r}) \equiv 0$, 用于模拟隧穿电子的演化. 然而, 对于考虑库仑效应修正强场近似 (Coulomb-modified SFA, MSFA) 模型, (7) 式中 $V(\mathbf{r}) \neq 0$ ^[29]. 对于原子和小 R 分子, MSFA 模型能够较好地重现出这些情况下 TDSE 模拟得到 PMD 的主要特征并能预测 PMD 的偏移角. 如图 2(d), (h) 所示, 它们分别是由 MSFA 预言的模型原子和 $R = 2$ a.u. 的 H_2^+ 的动量分布结果. 通过比较可知, MSFA 预言的偏移角结果与图 2(a), (e) 中所示的 TDSE 结果存在 1.71° — 2.86° 的差异. 当研究大 R 分子的隧穿电离问题时, 基于 DSFA 模型, 并且在考虑激发态效应的同时也考虑库仑效应, 按照构建 MSFA 模型相同的方法我们构建了 MDSFA (Coulomb-modified DSFA, MDSFA) 模型, 稍后的讨论可以看到, 该模型并不能很好地预测拉伸分子隧穿电离

的 PMD 以及偏移角.

2.4 半经典响应时间理论

除 MSFA 和 MDSFA 模型外, 还有基于半经典响应时间理论, 构建的隧穿-响应-经典运动 (tunneling-response classical-motion, TRCM) 模型^[30]. 根据 TRCM 模型, 强场电离过程可分为隧穿、响应和经典运动 3 个步骤. 这些步骤可以分别用鞍点^[44,47]、半经典^[30]和三步模型理论^[55,56]来描述. 该模型源于 SFA^[44], 但考虑了库仑效应^[29,41,42]. SFA 中漂移动量 $\mathbf{p}$ 与隧穿出射时间 t_0 之间的映射关系可以写为

$$\mathbf{p} \equiv \mathbf{p}(t_0) = \mathbf{v}(t_0) - \mathbf{A}(t_0), \quad (8)$$

其中, $\mathbf{v}(t_0) = \mathbf{p} + \mathbf{A}(t_0)$ 表示光电子在出口位置 $\mathbf{r}(t_0)$ ^[41] 的出射速度:

$$\mathbf{r}_0 \equiv \mathbf{r}(t_0) = \text{Re} \left(\int_{t_0 + it_x}^{t_0} [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t')] dt' \right). \quad (9)$$

为了考虑库仑势对电离的影响, TRCM 模型假设在隧穿出口 $\mathbf{r}(t_0)$ 处, 具有漂移动量 $\mathbf{p}$ 的隧穿电子仍然处于准束缚态, 并且该准束缚态近似满足位力定理. 利用位力定理可以将电子在隧穿出点受到的主要库仑效应等效为一个指向核的速度 $\mathbf{v}_i$, 该速度方向与位置矢量方向相反. 此时, 电子的漂移动量 $\mathbf{p}'$ 可以表示为: $\mathbf{p}' = \mathbf{v}(t_0) + \mathbf{v}_i - \mathbf{A}(t_0)$, 其中 t_0 代表隧穿时间, $\mathbf{v}(t_0)$ 是通过 SFA 计算得到的电子隧穿后的初速度, 其仅由激光场驱动, 库仑势可以忽略不计. 隧穿电子从准束缚态演化为电离态需要一段时间 τ . 然后, 在时间 $t_i = t_0 + \tau$ 时, 它成为自由粒子. 从隧穿出射时间 t_0 到时间 t_i , 结合冲量定理可得 $-\mathbf{A}(t_i) \simeq \mathbf{v}_i - \mathbf{A}(t_0)$, 这一时间 τ 可以理解为激光诱导的光电效应中电子对光的响应时间, 并表现为强场电离中库仑诱导的电离时间延迟^[29,37]. 在 TRCM 模型中, 漂移动量 $\mathbf{p}'$ 与电离时间 t_i 之间的映射可以表示为

$$\mathbf{p}' \equiv \mathbf{p}'(t_i) = \mathbf{v}(t_0) - \mathbf{A}(t_i). \quad (10)$$

上述分析表明与假定速度 $\mathbf{v}_i$ 相关的库仑效应导致电离时间 t_i 相对于隧穿出射时间 t_0 产生滞后 τ . 在时间 t_i 之后可近似忽略库仑效应, 隧穿电子以初始速度 $\mathbf{v}(t_i) \equiv \mathbf{v}(t_0 + \tau)$ 在激光场中自由运动.

下文将详细介绍原子和小 R 分子以及大 R 分子的延迟 τ 的表达式.

2.4.1 原子中 τ 的表达式

根据原子的 TRCM 模型, 在隧穿时间 t_0 时, 隧穿电子仍然处于一个准束缚态 ψ_b , 且近似满足位力定理^[30]. 该状态的平均势能为 $\langle V(\mathbf{r}) \rangle \approx V(\mathbf{r}(t_0))$, 平均动能为 $\langle \mathbf{v}^2/2 \rangle = n_f \langle v_x^2/2 \rangle \approx -V(\mathbf{r}(t_0))/2$. 准束缚态的半经典处理给出了速度 $|\mathbf{v}_i| = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} \approx \sqrt{|V(\mathbf{r}(t_0))|/n_f}$, 其与位置矢量 $\mathbf{r}(t_0)$ 的方向相反, 反映了库仑势对电子束缚态基本对称性的要求, 其中 n_f 是所研究系统的维度, 对于二维的情况, 采用 $n_f = 2$. 这种状态是由一系列无场哈密顿量 H_0 的高能束缚本征态构成的束缚波包. 隧穿电子需要一段时间 τ 才能从激光场中积累冲量以获得相反速度 $-\mathbf{v}_i$ 打破这种对称性, 满足 $|\mathbf{E}(t_0)|\tau \approx |\mathbf{v}_i|$. 在椭圆偏振激光场中, 可以用以下表达式来计算延迟 τ :

$$\tau \approx \sqrt{|V_a(\mathbf{r}(t_0))|/n_f} / |\mathbf{E}(t_0)|, \quad (11)$$

式中, $|\mathbf{E}(t_0)| = \sqrt{(E_0 \sin \omega t_0)^2 + (E_1 \cos \omega t_0)^2}$ 是在时间 t_0 时激光场 $\mathbf{E}(t)$ 的振幅. 出口位置 $\mathbf{r}_0 \equiv \mathbf{r}(t_0)$ 可以使用 (9) 式进行计算. 在单活性电子近似中, 类氢原子在出口位置 $\mathbf{r}_0$ 处的库仑势 $V(\mathbf{r})$ 可以被认为具有 $V_a(\mathbf{r}(t_0)) \equiv V_a(\mathbf{r}_0) = -Z'/r_0$ 的形式. 这里的 Z' 是有效电荷. 为了与 TDSE 模拟进行比较, 可以选择 TDSE 模拟中使用的有效电荷 Z' . 一旦获得了延迟 τ , 就可以使用 (10) 式, 得到包含库仑的漂移动量 $\mathbf{p}' = \mathbf{v}(t_0) - \mathbf{A}(t_i)$, 其中 $t_i = t_0 + \tau$. 假设包含库仑的电子轨迹 $(\mathbf{p}', t_i)$ 的振幅 $F(\mathbf{p}', t_i)$ 等于 SFA 中电子轨迹 $(\mathbf{p}, t_0)$ 对应的振幅 $F(\mathbf{p}, t_0)$, 则振幅 $F(\mathbf{p}', t_i)$ 可以写为

$$F(\mathbf{p}', t_i) \equiv F(\mathbf{p}, t_0) \propto \{\beta \mathbf{E}(t_s) \cdot \mathbf{d}_a [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)] e^{-iS}\}, \quad (12)$$

其中 $S \equiv S(\mathbf{p}, t_s)$, $\beta \equiv [1/\det(t_s)]^{1/2}$. 方程 (12) 中的振幅 $F(\mathbf{p}', t_i)$ 可以进一步近似为 $F(\mathbf{p}', t_i) \sim e^{-iS}$. 在本文中, 使用 e^{-iS} 来评估 TRCM 模型预测的原子振幅. 这样, 可以直接从 SFA 中获得包含库仑的 PMD, 而无需求解包括电场力和库仑力的牛顿方程. 然后, 通过对动量分布的角分布进行高斯拟合得到偏移角 θ . 下文通过方程 (11) 计算得到延迟 τ 的模型称为 A-TRCM 模型.

2.4.2 小 R 分子 τ 的表达式

对于核间距较小的分子, 情况则不同. 图 1(a) 给出了 $R = 2$ a.u. 的 H_2^+ 和与 H_2^+ 具有相似 I_p 的模

型原子在激光场峰值时间 t_p 的激光缀饰和无激光势函数曲线. 从图 1(a) 可以看出, H_2^+ 的激光场和双中心库仑势所形成的势垒比原子单中心势垒更低更窄. 因此, 分子的隧穿出口比原子的隧穿出口更接近原子核, 分子中的隧穿电子感受到更强的库仑力. 为了克服这种更强的库仑力, 分子中隧穿电子需要更长的响应时间 τ 才能从激光场中获得足够的冲量^[57]. 接下来详细讨论小 R 分子延迟 τ 的表达式.

首先, 在隧穿出口处, 对于实验中常用的激光参数, 隧穿出口位置距离母核中心约 10 a.u., 可以认为分子中处在隧穿出口的电子仍然处于准束缚态, 该准束缚态由分子的高能束缚本征态组成, 并且近似满足位力定理. 这意味着表达式 $|\mathbf{E}(t_0)|\tau \approx |\mathbf{v}_i| \approx \sqrt{|V(\mathbf{r}(t_0))|/n_f}$ 仍然适用于分子. 第二, 确定分子的势 $V(\mathbf{r}(t_0))$ 的形式. 如图 1(a) 所示, 原子和分子具有不同形式的库仑势. 因此, 1) 原子和分子的出口位置彼此不同. $R = 2$ a.u. 时分子的出口位置比原子小约 0.75 a.u. (约 $R/2$). 2) 分子势的左半部分被激光场缀饰, 能量偏移为 $E_d = E_0(R/2)$. 原子核周围没有出现这种势能缀饰的现象. 这一现象表明, 具有缀饰电离势 $I_p' = I_p - E_d$ 的分子比原子更容易电离. 通过以上 1) 和 2) 讨论, 在峰值时间 t_p 时小 R 分子的出口位置可以近似为 $r_0' \approx I_p'/E_0 - R/2 \approx r_p - R$. 其中 $r_p \approx I_p/E_0$ 表示在激光主场 $E_x(t)$ 峰值时间 t_p 附近的时间区域原子内电离电子出射位置的经典估计. 假设对该出口位置的修正量 R 适用于任何时间 t_0 , 并且隧穿出口处分子的双中心库仑势也可以近似为模型原子的单中心库仑势. 对于小 R 分子延迟 τ 的表达式可以写为

$$\tau \approx \sqrt{|V_s(\mathbf{r}'(t_0))|/n_f} / |\mathbf{E}(t_0)|, \quad (13)$$

式中, $|\mathbf{r}'(t_0)| \equiv r_0' = |\mathbf{r}_0| - r_d$ 是在时间 t_0 时修正的出口位置, 修正量为 $r_d = R$, 其中 $\mathbf{r}_0$ 是 SFA 预测的出口位置, 可以使用 (9) 式进行评估. R 较小的情况下, 在出口位置 $\mathbf{r}'(t_0)$ 处电势 $V(\mathbf{r})$ 的形式为 $V_s(\mathbf{r}'(t_0)) = -Z'/|\mathbf{r}'(t_0)|$, 其中 Z' 是分子的全部有效电荷. 为了与 TDSE 模拟进行比较, 可以选择 TDSE 模拟中使用的有效电荷 Z' . 例如, 对于在本文中研究的 $R = 2$ a.u. 的 H_2^+ , 选择 $Z' = 2$. 为方便起见, 在下文中具有由方程 (13) 计算的延迟 τ 的模型称为 S-TRCM 模型.

在 S-TRCM 模型中, 仍然认为包含库仑的电

子轨迹 $(\mathbf{p}', t_i)$ 的振幅 $F(\mathbf{p}', t_i)$ 等于 SFA 中电子轨迹 $(\mathbf{p}, t_0)$ 对应的振幅 $F(\mathbf{p}, t_0)$, 则振幅 $F(\mathbf{p}', t_i)$ 可以写为

$$F(\mathbf{p}', t_i) \equiv F(\mathbf{p}, t_0) \propto \left\{ \beta \mathbf{E}(t_s) \cdot \mathbf{d}_i [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)] e^{-iS} \right\}, \quad (14)$$

方程 (14) 的振幅 $F(\mathbf{p}', t_i)$ 可进一步近似为 $F(\mathbf{p}', t_i) \sim \cos \{ [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)] \cdot \mathbf{R}/2 \} e^{-iS}$, 其中, $\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s) \approx \pm i\sqrt{2I_p}$. 本文中, 使用 $\cos \{ [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)] \cdot \mathbf{R}/2 \} e^{-iS}$ 来评估 S-TRCM 模型预测小 R 分子的振幅. 然后, 通过对动量分布的角分布进行高斯拟合得到偏移角 θ .

2.4.3 大 R 分子 τ 的表达式

图 1(b) 给出了激光场峰值时间 t_p 时 H_2^+ 在 $R = 16$ a.u. 情况下的无激光和激光缀饰势函数曲线. 可以观察到, 在这种情况下, 无激光库仑势显示出两个独立的势阱. 激光缀饰库仑势显示出两个独立的势垒: 一个在左核附近被向上缀饰, 另一个在右核附近被向下缀饰. 另一方面, 由于电荷共振,

大 R 分子的电离分别沿着能量 E'_1 和 E'_2 从激光缀饰态发生. 如图 1(b) 中的水平箭头所示, 这两个能量分别与向上缀饰和向下缀饰的势垒相关. 因为左侧向上缀饰的势垒受到右侧原子核的影响, 所以 E'_1 水平线上方的向上缀饰势垒部分比 E'_2 水平线上方的向下缀饰势垒部分更低更窄. 因此, 电子将倾向于以较小的出口位置从向上缀饰的势垒隧穿. 换句话说, 对于具有大 R 和电离能 I_p 的分子, 电离事件主要发生在向上缀饰势垒附近. 这种电离现象有点类似于具有相似 I_p 但出口位置较小的原子. 在这种情况下, 依然假设在隧穿出口处, 隧穿电子仍然位于准束缚态 ψ_b , 近似满足位力定理, 并且表达式 $|\mathbf{E}(t_0)|\tau \approx |\mathbf{v}_i| \approx \sqrt{|V(\mathbf{r}(t_0))|/n_f}$ 仍然适用于具有大 R 的分子. 然而, 对于当前大 R 的情况, 需要对上述表达式进行修正, 以便与 TDSE 结果进行定量比较. 接下来, 首先进一步讨论上述表达式中大 R 的分子势 $V(\mathbf{r}(t_0))$ 的形式.

对于 R 较小的分子, 根据第 2.4.2 节的讨论, 在相似 I_p 下, 出口位置 $r'_0 = |\mathbf{r}_0| - r_d (r_d = R)$ 小于

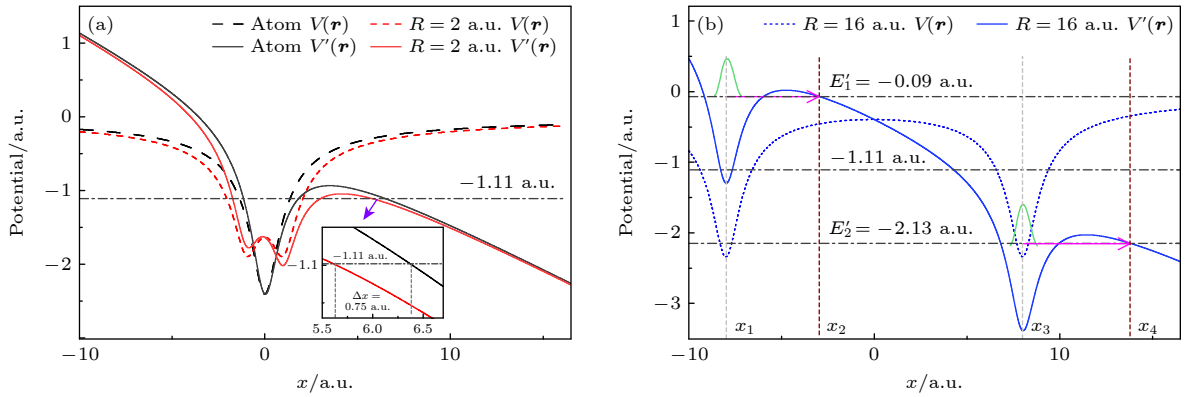


图 1 不同激光和分子参数下的势函数曲线^[40]. (a) 在 $y = 0$ 处 $R = 2$ a.u. 的 H_2^+ (红线) 和模型原子 (黑线) 的激光缀饰势 $V'(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - E_0 x$ (实线) 和无激光势 $V(\mathbf{r})$ (虚线). 水平线表示 $-I_p = -1.11$ a.u. 的能量. 插图显示了分子和原子出口位置之间差异结果的放大图. (b) 在 $y = 0$ 处 $R = 16$ a.u. 的 H_2^+ 的激光缀饰势 $V'(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - E_0 x$ (实线) 和无激光势 $V(\mathbf{r})$ (虚线). 两条水平线分别表示 $E'_1 \approx -[I_p - E_0(R/2)] = -0.09$ a.u. 和 $E'_2 \approx -[I_p + E_0(R/2)] = -2.13$ a.u. 的能量. 坐标 x_2 (x_4) 对应于电子从左 (右) 核附近向上 (向下) 缀饰的势垒中隧穿的出口位置. 坐标 x_1 和 x_3 表示分子左边和右边原子核的位置. 水平的粉红色箭头表示隧穿的方向, $r'_0 = |x_2 - x_1|$ ($r''_0 = |x_4 - x_3|$) 表示出口位置相对于左 (右) 核位置的绝对值. 这里使用的激光振幅为 $E_0 = 0.13$ a.u.

Fig. 1. Potential function curves obtained at different laser and molecular parameters^[40]. (a) Sketch of the laser-dressed potential $V'(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - E_0 x$ (solid curves) and laser-free potential $V(\mathbf{r})$ (dash-dotted line) for H_2^+ with $R = 2$ a.u. (red curves) and the model atom (black curves) at $y = 0$. The horizontal line indicates the energy of $-I_p = -1.11$ a.u. The inset shows a close-up of the results for the difference in exit position between the molecule and the atom. (b) Sketch of the laser-dressed potential $V'(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - E_0 x$ (solid curves) and laser-free potential $V(\mathbf{r})$ (dash-dotted lines) H_2^+ with $R = 16$ a.u. at $y = 0$. Two horizontal lines represent the energy $E'_1 \approx -[I_p - E_0(R/2)] = -0.09$ a.u. and the energy $E'_2 \approx -[I_p + E_0(R/2)] = -2.13$ a.u., respectively. The coordinate x_2 (x_4) corresponds to the exit position of electrons tunneling out of the dressed-up (down) potential barrier neighboring the left (right) nucleus. The coordinates x_1 and x_3 represent the positions of the left and right nuclei of the molecule. The horizontal pink arrows indicate the direction of tunneling and $r'_0 = |x_2 - x_1|$ ($r''_0 = |x_4 - x_3|$) represents the absolute value of the exit position relative to the position of the left (right) nucleus. The laser amplitude used here is $E_0 = 0.13$ a.u.

原子的出口位置 $|\mathbf{r}_0|$. 对图 1(b) 的讨论表明, 这种情况也适用于具有大 R 的分子, 并且可直接从激光缀饰势确定大 R 情况下的出口位置 r_0'' , 如图 1(b) 所示. 具体而言, 当 $E_x(t) < 0$ 时, 可以使用以下公式近似计算左核附近的出口位置:

$$V(x, y_0) - E_0 x = -[I_p - E_0(R/2)]. \quad (15)$$

右核附近的出口位置可以用以下公式计算:

$$V(x, y_0) - E_0 x = -[I_p + E_0(R/2)]. \quad (16)$$

这里 $V(x, y) \equiv V(\mathbf{r})$ 是 TDSE 模拟中使用的库仑势, 并且 $y_0 = 0$. 图 1(b) 中的坐标 x_2 和 x_4 分别是方程 (15) 和 (16) 的解, 分别对应于向上缀饰和向下缀饰势垒的出口位置. 如上所述, 电子倾向于以较小的出口位置从向上缀饰的势垒隧穿. 这个较小的出口位置可以表示为 $r_0'' = |x_2 - x_1|$, 其中 x_1 与左核的位置有关. 当 $E_x(t) > 0$ 时, 情况是相似的. 该模型认为在峰值时间 t_p 时出口位置的修正为 $r_d = r_p - r_0''$, 其中 $r_p = I_p/E_0$, 并假设该修正对任何时间 t_0 都适用. 然后, 对于 R 较大的分子, 时间延迟 τ 可以表示为

$$\tau \approx k_f \sqrt{|V_1(\mathbf{r}'(t_0))|/n_f/|\mathbf{E}(t_0)|}, \quad (17)$$

式中 $|\mathbf{r}'(t_0)| \equiv r'_0 = |\mathbf{r}_0| - r_d$ 是在时间 t_0 时修正的出口位置, 修正量为 $r_d = r_p - r_0''$, 其中 $\mathbf{r}_0$ 可以使用 (9) 式进行评估. 与小 R 的情况类似, 在出口位置 $\mathbf{r}'(t_0)$ 处, 大 R 情况下的势能 $V(\mathbf{r})$ 可以被认为具有 $V_1(\mathbf{r}'(t_0)) = -Z'/|\mathbf{r}'(t_0)|$ 的形式. 这里 Z' 是分子的全部有效电荷. 为了与 TDSE 模拟进行比较, 可以选择 TDSE 模拟中使用的有效电荷 Z' . 方程 (17) 中的前置因子 $k_f = 1.14$, 关于这个数值的具体讨论, 可以参考相关文献 [40,58]. 在下文中具有由方程 (17) 计算的延迟 τ 的模型称为 L-TRCM 模型.

通过假设对于任意 DSFA 电子轨迹 $(\mathbf{p}, t_0)$, 库仑势不影响相应的复振幅 $F(\mathbf{p}, t_0)$, 因此能直接从 DSFA 模型中获得 L-TRCM 中电子轨迹 $(\mathbf{p}', t_i)$ 的振幅 $F(\mathbf{p}', t_i)$. 振幅 $F(\mathbf{p}', t_i)$ 可以写为

$$F(\mathbf{p}', t_i) \equiv F(\mathbf{p}, t_0) \propto \{\beta \mathbf{E}(t_s) \cdot \mathbf{d}_f[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)] e^{-iS}\}. \quad (18)$$

(18) 式中 $F(\mathbf{p}', t_i)$ 可以进一步近似为 $F(\mathbf{p}', t_i) \sim \cos(\mathbf{p}'_k \cdot \mathbf{R}/2) e^{-iS}$, 其中, 考虑库仑修正 $\mathbf{p}_k/|\mathbf{p}_k| = \mathbf{p}/|\mathbf{p}|$, $p_k = |\mathbf{p}_k| = \sqrt{\mathbf{p}^2 + 2I_p}$ [52]. 本文中, 使用 $\cos(\mathbf{p}'_k \cdot \mathbf{R}/2) e^{-iS}$ 来评估 L-TRCM 模型预测大 R

分子的振幅. 然后通过对动量分布的角分布进行高斯拟合得到偏移角 θ . 在下文中将展示 L-TRCM 模型有能力重现大 R 分子光电子动量分布的主要特征.

3 结果与分析

3.1 激光缀饰电离图像

在比较 TDSE 和模型的结果之前, 对图 1 进行进一步的讨论, 其显示了原子和具有不同核间距的分子的激光缀饰势之间的基本差异. 这种差异与所研究系统的固有几何结构有关. 这是导致原子和具有不同 R 的分子的电离机制产生差异的重要原因. 当图 1(a) 中模型原子和 R 较小的分子的激光缀饰势能曲线显示单个势垒时, 图 1(b) 中大 R 分子的激光缀饰势能曲线显示了两个位于被拉伸原子核位置附近的两个势垒: 一个势垒被向上缀饰, 另一个势垒被向下缀饰. 由于第一激发态的贡献, 具有大 R 的分子将沿着能量 $E'_1 \approx -[I_p - E_0(R/2)]$ 和 $E'_2 \approx -[I_p + E_0(R/2)]$ 被电离, 如图 1(b) 中的两条水平线所示. 向上缀饰的势垒与能量 $E'_1 = -0.09$ a.u. 有关, 向下缀饰的势垒与能量 $E'_2 = -2.13$ a.u. 有关. 激光缀饰后的能量 E'_1 和 E'_2 不是鞍点方程 $[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s)]^2/2 = -I_p$ 中出现的系统的实际电离能, 但反映了电离发生在原子中心附近, 而不是位于坐标原点 [53]. E'_1 水平线上方的向上缀饰的势垒比 E'_2 水平线上方向下缀饰的势垒的部分更低、更窄, 由水平线与激光缀饰的势函数曲线的交点所示. 因此, 对于拉伸分子的束缚电子来说, 更倾向于通过被向上缀饰的势垒隧穿从相邻的势阱中逃逸. 对于图 1(b) 中的情况, 可以得出, 向上缀饰势垒相对于相邻核 (即左核) 的出口位置为 $r_0'' = 5.22$ a.u., 向下缀饰势垒相对于相邻原子核 (即右核) 的出口位置为 $r_0'' = 5.84$ a.u. 因为左边势垒会受到右边原子核的影响, 所以左核附近势垒的出口位置更小. 向上缀饰势垒的出口位置 $r_0'' = 5.22$ a.u. 用于获得 L-TRCM 模型中出口位置的修正参数 r_d , 可以写为 $r_d = r_p - r_0''$, 其中 $r_p = I_p/E_0$. 如图 2 所示, L-TRCM 模型预测 PMD 的偏移角度与 TDSE 模型相似. 因此, L-TRCM 模型能够较好地描述大 R 分子的隧穿电离过程. 从图 1(a) 还可以看到, 模型原子和 $R = 2$ a.u. 的 H_2^+ 势垒的出口位置分别为 6.46 a.u. 和 5.71 a.u., 它们也大于 $r_0'' = 5.22$ a.u.

如图 1(b) 所示, 具有大 R 的分子位于左核附近的向上缀饰的势垒与原子和具有小 R 的分子相比, 其出口位置稍小. 因为较窄的势垒更容易发生隧穿

效应, 这也导致 PMD 中的偏移角更大, 因为对于具有较小出口位置的隧穿电子来说在出口处感受到的库仑力更强.

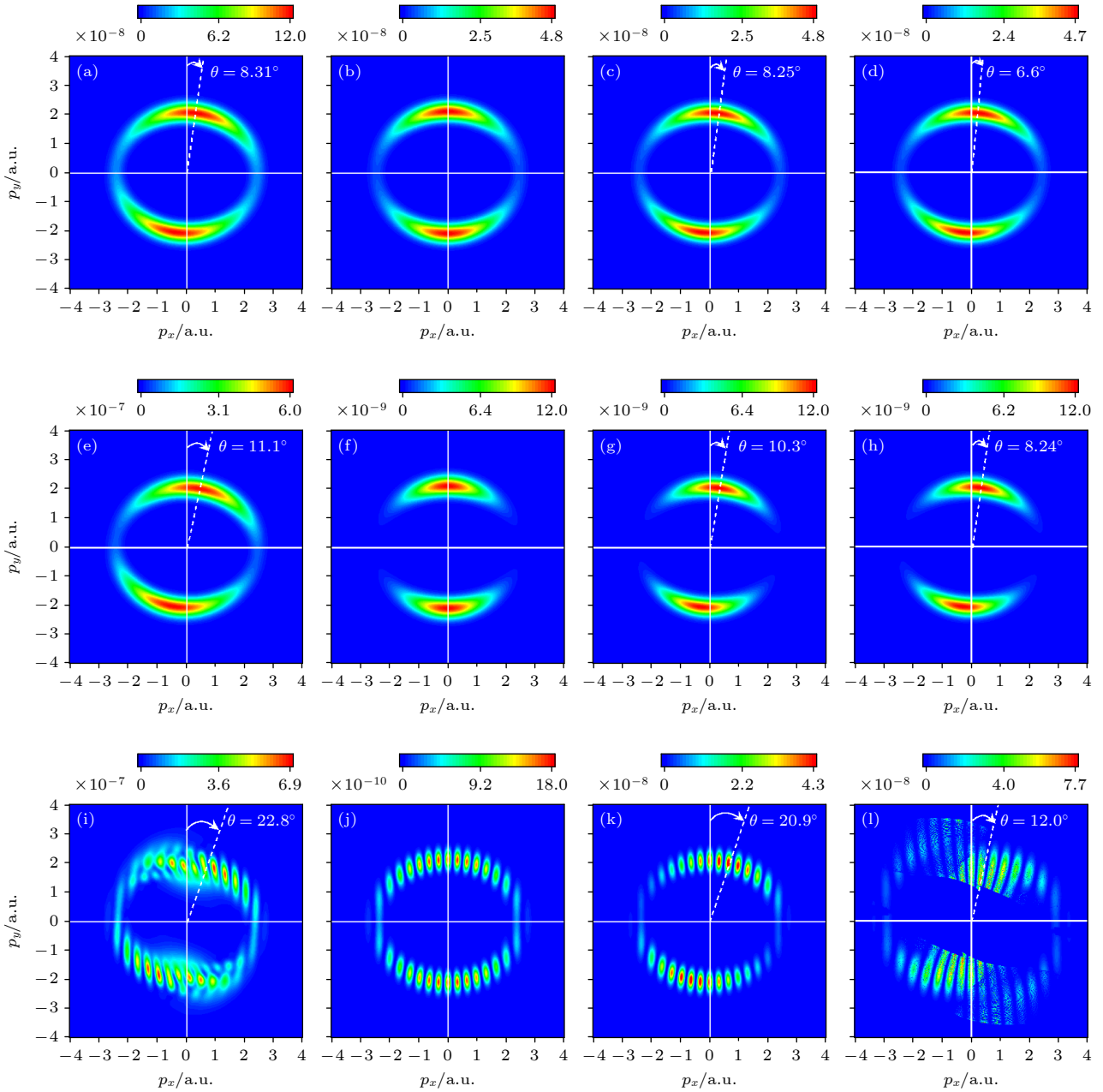


图 2 不同方法得到 (a)–(d) 模型原子、(e)–(h) $R = 2$ a.u. 的 H_2^+ 以及 (i)–(l) $R = 16$ a.u. 的 H_2^+ 的光电子动量分布^[40] (a), (e), (i) TDSE; (b), (f) SFA; (j) DSFA; (c) A-TRCM 方法; (g) S-TRCM 方法; (k) L-TRCM 方法; (d), (h) MSFA; (l) U⁺-MDSFA. 值得注意的是, (l) 中的 U⁺-MDSFA 模型规定向上缀饰势垒附近原子核的位置为隧穿位置矢量的起点 (该矢量终点为隧穿出口位置), 并将电子隧穿后演化的初始位置修正为 $|\mathbf{r}'(t_0)| \equiv \mathbf{r}'_0 = |\mathbf{r}_0| - r_d$, 其中 $r_d = r_p - r''_0$, $r''_0 = |x_2 - x_1|$. PMD 的非零偏移角 θ 也在每个面板中表示. 激光参数为 $I = 1 \times 10^{15}$ W/cm², $\lambda = 800$ nm, $\varepsilon = 0.87$

Fig. 2. PMDs of (a)–(d) the model atom, (e)–(h) H_2^+ with $R = 2$ a.u., and (i)–(l) H_2^+ with $R = 16$ a.u., obtained with different methods^[40]: (a), (e), (i) The TDSE; (b), (f) the SFA; (j) the DSFA; (c) the A-TRCM method; (g) the S-TRCM method; (k) the L-TRCM method; (d), (h) the MSFA; (l) the U⁺-MDSFA. It is noteworthy that the U⁺-MDSFA simulation in (l) assumes taking the position of the atomic nucleus near the dressed-up potential barrier as the starting point of the tunneling position vector (the end-point of this vector is the position of the tunnel exit), and modifies the initial position for post-tunneling electron evolution to $|\mathbf{r}'(t_0)| \equiv \mathbf{r}'_0 = |\mathbf{r}_0| - r_d$, with $r_d = r_p - r''_0$ and $r''_0 = |x_2 - x_1|$. The nonzero offset angle θ of the PMD is also indicated in each panel. The laser parameters are $I = 1 \times 10^{15}$ W/cm², $\lambda = 800$ nm and $\varepsilon = 0.87$.

3.2 动量分布的比较

图 2 展示了通过不同方法得到的模型原子、 $R = 2$ a.u. 的 H_2^+ 以及 $R = 16$ a.u. 的 H_2^+ 的光电子动量分布. 首先, 图 2 左边第 1 列的 TDSE 结果显示在 I_p 相似的情况下, 具有大核间距分子的偏移角远远大于小核间距分子和模型原子的偏移角. 此外, 还可以观察到 $R = 16$ a.u. 的 H_2^+ 的 PMD 中显示的干涉条纹, 在 $R = 2$ a.u. 的情况下消失. 上述讨论的不同现象表明, 当原子和分子具有相似的 I_p 但是核间距不同时, 它们内部的电子对电离事件的反应不同.

其次, 图 2 第 2 列的 SFA 和 DSFA 模型预测的 PMD 可以重现通过 TDSE 计算所得相应 PMD 的一些主要特征. 如图 2(h), (e) 所示, $R = 16$ a.u. 的 H_2^+ 的 PMD 中存在明显的干涉条纹而在 $R = 2$ a.u. 的 H_2^+ 的 PMD 中消失. 接下来, 将进一步讨论具有大核间距的分子在 PMD 中干涉条纹的产生. 根据 DSFA 模型, 对于 R 值较大的分子, 偶极矩阵元可以写成 $\cos(\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}/2)\mathbf{d}_a(\mathbf{v})$. 动量 $\mathbf{p}$ 是漂移动量, 是实数. 因此, $\cos(\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}/2)$ 项会在隧穿电离过程中产生干涉. 对于 R 值较小的分子, 情况则有所不同. 根据适用于小核间距分子的 SFA 模型, 偶极矩阵元可以写成 $\cos(\mathbf{v} \cdot \mathbf{R}/2)\mathbf{d}_a(\mathbf{v})$. 在鞍点近似下, 瞬时速度 $\mathbf{v} = \mathbf{p} + \mathbf{A}(t_s) \approx \pm i\sqrt{2I_p}$ 为虚数, 不引起干涉. 这就是为什么在具有大 R 的分子的 PMD 中出现干涉条纹, 而在小 R 的情况下消失. 通过比较图 2 第 1 列和第 2 列的 PMD 结果可知, 不考虑库仑效应的 SFA 和 DSFA 模型不能重现由 TDSE 计算出的 PMD 的偏移角.

然后, 这些 TDSE 结果可以通过包含库仑效应的响应时间理论模型较好地重现, 如图 2 第 3 列所示. 例如图 2(c) 中的模型原子, A-TRCM 模型预测的偏移角 $\theta = 8.25^\circ$. 对于在图 2(f) 中 $R = 2$ a.u. 的 H_2^+ , S-TRCM 模型预测的偏移角 $\theta = 10.3^\circ$. 这些关于偏移角的模型结果与 TDSE 的结果很接近. L-TRCM 模型计算的 $R = 16$ a.u. 时 H_2^+ 的 PMD 如图 2(i) 所示. L-TRCM 模型预测的偏移角 $\theta = 20.9^\circ$, 与图 2(g) 中的 TDSE 结果接近. 因此, 模型结果重现了 TDSE 的结果, 即大 R 的 H_2^+ 的偏移角明显大于小 R 的 H_2^+ 和模型原子的偏移角. 对图 1 中的势函数曲线的分析, 解释了这一现象的潜在机理, 也就是说, 对具有大核间距的 H_2^+ , 基态和第一

激发态之间的强共振产生了两个激光缀饰态, 缀饰能量分别为 E_1' 和 E_2' . 拉伸系统的电离发生在这两种激光缀饰态上. 与能量 E_1' 的缀饰态相关的向上缀饰势垒比与能量 E_2' 的缀饰态相关的向下缀饰势垒更低更窄. 因此, 在系统的电离过程中, 由束缚电子从一个原子核附近的向上缀饰势垒中隧穿出来的电离通道占主导地位. 这个通道与一个原子核附近的向上缀饰态有关, 这有点类似于一个具有单中心库仑势的原子的电离. 不同之处在于, 这个靠近一个核的通道也受到另一个核的影响. 这种影响对于具有大 R 的 H_2^+ 是必不可少的, 其反映了激光、电子和被拉伸分子的这两个原子核之间的四体相互作用. 结果表明, 向上缀饰势垒的出口位置小于小 R 的 H_2^+ 和模型原子的出口位置. 因此, 在隧穿出口处, 大 R 的 H_2^+ 的隧穿电子比小 R 的 H_2^+ 和模型原子隧穿电子感受到更强的库仑力. 在大 R 的情况下, 这种更强的力进一步在 PMD 中诱导了一个更大的偏移角. 此外, 在 I_p 相似的情况下, 大 R 分子整体有效电荷 Z' 也较大. 核间距越大, Z' 值越大也会引起偏移角的增大. L-TRCM 模型能够简化复杂的四体相互作用, 并为拉伸系统的电离提供一个清晰的物理图像.

值得注意的是, L-TRCM 模型虽然较好地再现了 TDSE 结果的主要特征, 但对 PMD 精细结构的预言上二者存在一定的偏差. 潜在的原因可能是, 如图 1(b) 所示, 对于大 R 分子, 向上和向下缀饰势垒附近各存在一个电离通道, 由于向上缀饰的势垒比向下缀饰的势垒更低更窄, 在 L-TRCM 模型的构建中, 我们主要考虑从向上缀饰势垒附近的原子核隧穿电子的电离. 然而, 部分电子也会从向下缀饰势垒附近的原子核隧穿, 因此向下缀饰势垒附近的原子核也会对分子的隧穿电离过程有影响.

最后, 图 2 最右列中展示了 MSFA 模型预测的 PMD 结果. MSFA 模型通过数值求解包含库仑势的牛顿方程描述隧穿后电子的演化过程, 主要考虑库仑效应对电子隧穿之后动力学的影响. 对于原子和 R 较小的分子, MSFA 预测的 PMD 偏移角比 TDSE 预测的小. 例如图 2(d), (h) 中 MSFA 模型预测的模型原子和 $R = 2$ a.u. 时 H_2^+ 的偏移角分别为 $\theta = 6.6^\circ$ 和 $\theta = 8.24^\circ$. 与图 2(a), (e) 中 TDSE 结果比较可知, 两者之间存在 1.71° — 2.86° 的差异, 这个差异要大于 TDSE 与 A/S-TRCM 模型预测偏移角结果之间 0.06° — 0.8° 的差异. 然而, 对于

R 较大的分子, MDSFA 的局限性较为显著. 结合图 1(b) 中激光缀饰势函数曲线分析可知, 在 MDSFA 模拟中, 若仍认为电子的隧穿电离沿着 $-I_p = -1.11$ a.u. 的能量发生, 那么电子从一个原子核开始隧穿后将迅速进入第 2 个核的强库仑势作用区. 导致 PMD 中出现一些不易预测的结构, 例如图 3(a) 所示. 因此, 借鉴 L-TRCM 模型中的物理思想, 提出 U'-MDSFA 模型: 规定向上缀饰势垒附近原子核所在的位置为电子隧穿位置矢量的起点, 并将电子隧穿后演化的初始位置修正为 $|\mathbf{r}'(t_0)| \equiv \mathbf{r}'_0 = |\mathbf{r}_0| - r_d$, 其中, $r_d = r_p - r'_0$, $r'_0 = |x_2 - x_1|$. 如图 2(l) 所示, U'-MDSFA 模型对 $R = 16$ a.u. 时 H_2^+ 预测的 PMD 可部分复现 TDSE 预测 PMD 的特征, 包括干涉条纹的出现和二、四象限中由于库仑散射导致的不规则分布. 但其偏移角 12.0° 仍显著低于图 2(i) 中相应的 TDSE 结果 $\theta = 22.8^\circ$, 表明这里对隧穿出口的修正不足以完全表征大核间距分子隧穿电离过程中的四体相互作用.

下文对 MSFA 模型和 TRCM 模型进行进一步的讨论. 首先, 两者都考虑了库仑效应在隧穿电离过程中的影响, 但两者着重考虑库仑效应对电离过程影响的范围不同. MSFA 模型强调电子隧穿后即电子离核较远处库仑效应对电子运动的影响, 而 TRCM 模型认为核附近库仑效应相较于远核库仑效应对电离过程起主导作用, 强调电子在隧穿电离前库仑势对电离的影响. 其次, 在对大 R 分子隧穿电离问题的研究中, 涉及电子、两个原子核和电场的四体强相互作用过程. 在 MDSFA 模型计算中无法将该四体相互作用简约化, 使我们很难构建出一个直观的拉伸系统隧穿电离的物理图像, 因此也难以确定电子隧穿后在同时包含库仑力和电场力的场中演化所需的初始条件. 图 3 展示了 MDSFA 以及不同修正 MDSFA 模型预测的 PMD 结果, 都与 TDSE 预测相应的 PMD 结果存在较大的差异. 稍后我们将结合图 3 对该点进行详细讨论. 对于用来研究拉伸分子隧穿电离的 L-TRCM 模型, 将大 R 分子隧穿电离过程中的强四体相互作用近似为准三体强相互作用, 将另一个核对电离的影响转变为对隧穿出口位置的修正. 具体来说, 通过结合势函数曲线充分考虑了大 R 分子势场的特征, 对大 R 分子中的隧穿电离给出了一个更小的隧穿位置, 因而可以结合位力定理通过库仑诱导速度对库仑

效应进行了解析的评估, 模型计算结果也能够与 TDSE 的结果较好地吻合.

为系统评估 MDSFA 模型中隧穿出口位置选取对强场电离模拟的影响, 图 3 展示了 $R = 16$ a.u. 时 H_2^+ 在 MDSFA 以及不同修正 MDSFA 模型下的 PMD 预测结果. 除了在图 2(l) 中以向上缀饰势垒附近原子核所在的位置为隧穿位置矢量的起点, 并参考 L-TRCM 模型中对隧穿位置的修正构建的 U'-MDSFA 模型之外, 这里进一步研究了其他隧穿位置矢量起点设定对 MDSFA 模型预测 PMD 的影响. 首先, 图 3(a) 中 MDSFA 模型以坐标原点为电子隧穿的起点, 以激光缀饰势函数曲线和 $-I_p = -1.11$ a.u. 等能线的交点近似为隧穿出口, 如图 1 中曲线所示, 此时电子从一个核隧穿出来后经过一段很小的演化距离就会感受到另一个原子核对它产生的很强的库仑力, 导致图 3(a) 的 PMD 中存在一些不易预测的结构, 结果显示 MDSFA 模型和 TDSE 对 PMD 的预测存在显著差异. 其次, 图 3(b) 展示的以向上缀饰势垒附近原子核所在的位置, 为隧穿位置的起点的 U-MDSFA 模型预测的 PMD 呈现出和图 2(l) 中由 U'-MDSFA 模型预测的 PMD 中相似的干涉图像, 但偏移角 $\theta = 6.6^\circ$ 小于 U'-MDSFA 模型预言 12.0° , 二者差异源于 U'-MDSFA 模型使用了一个更小的隧穿出口位置. 图 3(b) 和图 2(l) 中 PMD 的二、四象限中显示的不规则分布可能是由于第 2 个核引起的库仑散射导致的. 此外第 2 个核的库仑效应也使电子有一定的概率会被第 2 个原子核重新捕获. 这种再捕获过程将导致具有最大能量 $E_0 R$ 的谐波的发射. 由于这一过程发生在库仑效应很强的这两个原子核周围, 因此在此过程中发射的谐波也具有很高的强度, 形成所谓的分子高次谐波产生平台 [35].

图 3(c), (d) 分别展示了以向下缀饰势垒附近原子核所在的位置为隧穿位置的起点的 D-MDSFA 模型和以向下缀饰势垒附近原子核所在的位置为隧穿位置矢量的起点, 并将电子隧穿后演化的初始位置修正为 $|\mathbf{r}'(t_0)| \equiv \mathbf{r}'_0 = |\mathbf{r}_0| - r_d$, 其中 $r_d = r_p - r'_0$, $r'_0 = |x_4 - x_3|$ 的 D'-MDSFA 模型预测的 PMD 结果. 在这两种情况下, 两个原子核的库仑效应在电子隧穿后的演化过程中一直对电子的运动起到阻碍作用, 此时, 系统在激发态效应下产生了和图 2(j) 中 DSFA 模型模拟相似的干涉条纹, 库仑效应导致了偏移角的产生. 这两个模型中所描

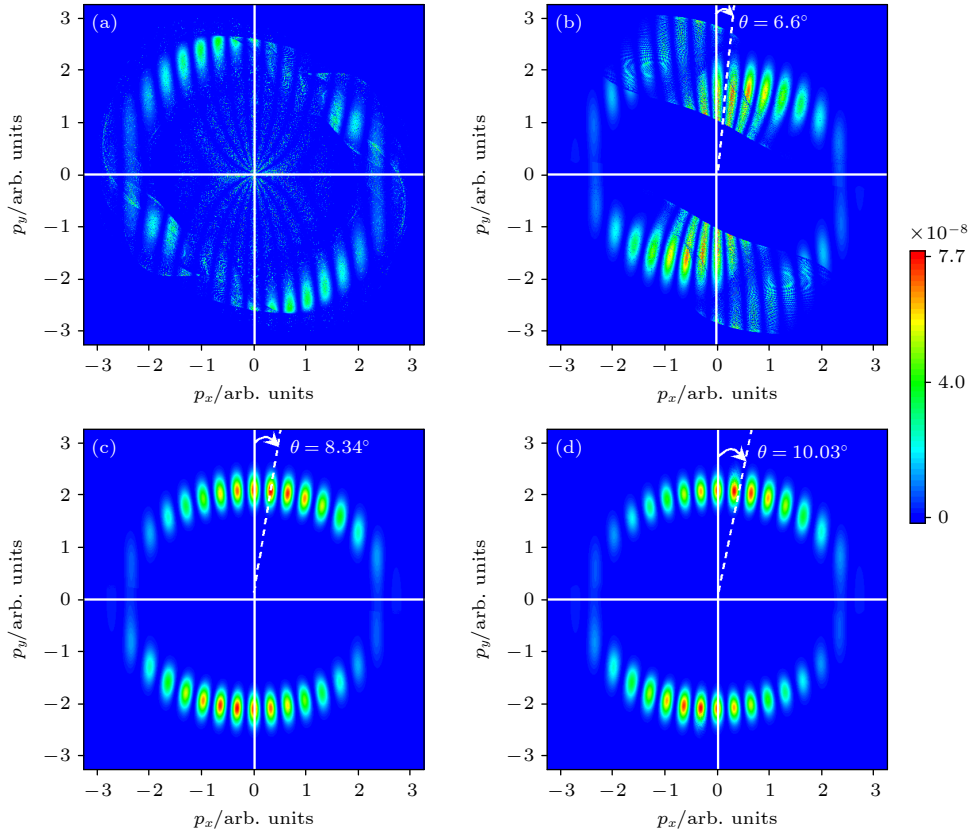


图3 MDSFA 以及不同修正 MDSFA 模型预测 $R = 16$ a.u. 的 H_2^+ 的光电子动量分布 (a) MDSFA 模型, 规定以坐标原点为隧穿位置矢量的起点 (该矢量终点为隧穿出口位置); (b), (c) U(D)-MDSFA 模型, 规定以向上 (向下) 缀饰势垒附近原子核所在的位置为隧穿位置矢量的起点; (d) D'-MDSFA 模型, 该模型在 D-MDSFA 基础上将电子隧穿后演化的初始位置修正为 $|\mathbf{r}'(t_0)| \equiv \mathbf{r}'_0 = |\mathbf{r}_0| - \mathbf{r}_d$, 其中 $\mathbf{r}_d = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}''_0$, $\mathbf{r}''_0 = |x_4 - x_3|$. PMD 的非零偏移角 θ 也展示在每个面板中. 激光参数为 $I = 1 \times 10^{15}$ W/cm², $\lambda = 800$ nm, $\varepsilon = 0.87$

Fig. 3. The PMDs of H_2^+ with $R = 16$ a.u. calculated by MDSFA and different modified MDSFA models. (a) MDSFA model stipulates that the origin of the coordinate system is taken as the starting point of the tunneling position vector (the endpoint of this vector is the position of the tunnel exit). (b), (c) U(D)-MDSFA model stipulates that the position of the atomic nucleus near the dressed-up (dressed-down) barrier is defined as the starting point of the tunneling position vector. (d) D'-MDSFA model which modifies the initial position for post-tunneling electron evolution to $|\mathbf{r}'(t_0)| \equiv \mathbf{r}'_0 = |\mathbf{r}_0| - \mathbf{r}_d$, with $\mathbf{r}_d = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}''_0$ and $\mathbf{r}''_0 = |x_4 - x_3|$, based on the D-MDSFA model. The nonzero offset angle θ of the PMD is also indicated in each panel. The laser parameters are $I = 1 \times 10^{15}$ W/cm², $\lambda = 800$ nm and $\varepsilon = 0.87$.

述隧穿过程的物理图像与 MSFA 模型对原子和小核间距分子的隧穿过程描述是相似的. 比较图 3(c), (d) 中的 PMD 结果可知, 两者仅在偏移角上存在相对较小的差异. 具体地, D'-MDSFA 模型考虑大核间距分子势函数特点, 给出一个更小的隧穿位置, 因此电子在出口位置处感受的库仑力越强, 导致了预测的偏移角 $\theta = 10.3^\circ$ 略大于没有对隧穿位置修正的 D-MDSFA 模型预测的偏移角 $\theta = 8.34^\circ$. 将图 3 中通过修正的 MDSFA 模型预测的 PMD 结果与图 2(i) 中 TDSE 对 $R = 16$ a.u. 时 H_2^+ 电离过程预测的 PMD 结果相比发现存在较大的差异.

为了进一步验证不同库仑修正强场模型的适用性, 我们将在图 4 中给出不同模型在不同分子参

数下计算的偏移角结果.

3.3 不同核间距下模型适用性验证

如图 4 所示, 在激光强度为 $I = 1 \times 10^{15}$ W/cm² 条件下, 系统对比了不同核间距 R (14—20 a.u.) 下 TDSE, L-TRCM 模型及 4 种修正 MDSFA 模型 (U/U'-MDSFA, D/D'-MDSFA) 对 H_2^+ 光电子动量分布偏移角的预测结果. 数值结果表明, 当核间距离 R 从 14 a.u. 变化到 20 a.u. 时, 由 TDSE 预测的 H_2^+ 的偏移角位于 22.6° — 23.4° 的小范围内. L-TRCM 模型对不同 R 下的偏移角的预测也位于 20.5° — 21.1° 的小范围内. TDSE 模型和 L-TRCM 模型的结果之间差异为 1.3° — 2.3° , 验证了在大 R

情况下, L-TRCM 模型能较好地重现 TDSE 预测的偏移角结果.

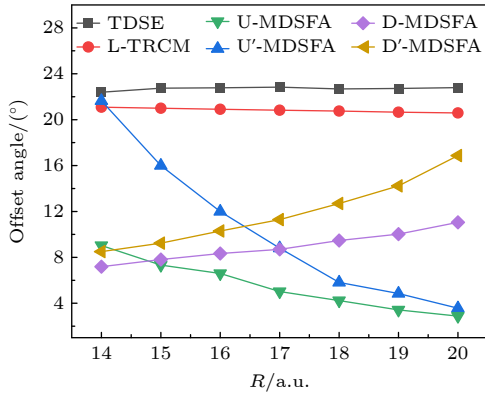


图4 TDSE、L-TRCM 模型、U-MDSFA 模型、U'-MDSFA 模型、D-MDSFA 模型和 D'-MDSFA 模型对于不同 R 预测的 H_2^+ 的偏移角. 激光参数为 $I = 1 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $\varepsilon = 0.87$

Fig. 4. Offset angles of H_2^+ predicted by the TDSE, the L-TRCM model, the U-MDSFA model, the U'-MDSFA model, the D-MDSFA model, and the D'-MDSFA model for different R . The laser parameters are $I = 1 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$, $\lambda = 800 \text{ nm}$ and $\varepsilon = 0.87$.

值得注意的是, 4 种基于不同隧穿出口修正的 MDSFA 模型 (U/U'-MDSFA, D/D'-MDSFA) 的预测结果均显著偏离 TDSE 基准. 进一步分析发现, 隧穿起点的选择 (从向上/向下缀饰势垒隧穿) 显著影响修正的 MDSFA 模型预测偏移角对核间距的响应趋势: 1) 由于电子从向上缀饰势垒附近的原子核隧穿 (U/U'-MDSFA) 和从向下缀饰的势垒附近的原子核隧穿 (D/D'-MDSFA) 将经历不同的动力学过程. 当电子从向上缀饰势垒附近的原子核隧穿时, 向上缀饰势垒附近的原子核产生的库仑力将在电子隧穿后的演化过程中阻碍电子的运动, 而向下缀饰势垒附近的原子核产生的库仑力对电子的运动先起到促进作用后起阻碍作用. 而当电子从向下缀饰势垒附近的原子核隧穿时, 两个原子核在电子隧穿后的演化过程中一直阻碍电子的运动, 这不同的动力学过程是导致不同模型模拟结果展示出偏移角对核间距变化不同反应可能的原因. 2) U'/(D')-MDSFA 因采用较 U/(D)-MDSFA 模型更靠近母核的隧穿出口, 其预测偏移角整体偏高, 这是隧穿出口邻近区域电子会感受到更强的库仑力的结果. 通过上述的讨论, 可以看出 MDSFA 模型在描述大 R 分子电离过程中的局限性, 相比之下, 半经典响应时间理论在大核间距分子的隧穿

电离动力学研究上计算更简单、应用更灵活, 在提高计算效率的同时, 也提升了预测精度, 为强场分子动力学研究提供了新思路.

4 总 结

本工作围绕拉伸到大核间距分子阿秒钟数值实验结果, 分析了考虑近核库仑效应的半经典响应时间理论在解析描述分子超快电离动力学过程中的适用性. 近期提出的针对拉伸分子的强场电离理论模型 (L-TRCM) 以响应时间理论框架为基础, 整合了双中心库仑势修正与激发态贡献, 并将拉伸分子体系中电子、激光场与分子双核复杂的四体相互作用近似简化为电子-激光场-向上缀饰势垒邻近核的三体作用, 并将另一个核对该势垒的影响作为隧穿出口位置的修正项, 成功定量复现拉伸分子体系的主要电离特征. 对比分析表明: 同时考虑激发态效应和通过数值求解牛顿方程描述远核库仑效应的强场模型 (MDSFA), 无法充分描述上述四体相互作用, 进而难以定量呈现库仑与激发态共同作用下的复杂隧穿电离动力学图像. 此外, 响应时间理论 (L-TRCM) 给出了由基本激光和分子参数决定的响应时间公式, 然后通过计算的响应时间推演阿秒钟观测量的值, 允许明确讨论拉伸分子隧穿电离过程中的电离时间延迟问题, 并指出该延迟反映了激光、电子与分子双核间强四体相互作用的时间尺度; 而通过数值求解牛顿方程以包含库仑效应的强场模型 (MDSFA), 由于无法排他性地定义电离时间, 因而无法明确讨论相关电离时间延迟问题. 本文的分析和讨论表明, 响应时间理论不仅为研究拉伸到大核间距分子的时间分辨电离动力学提供了简洁方法, 同时也为研究其他更复杂分子的阿秒电离动力学提供了新思路.

5 展 望

基于响应时间理论的解析框架已成功应用于原子, 小核间距分子以及大核间距分子的隧穿电离问题研究. 针对大核间距体系该理论通过以下改进实现与 TDSE 结果的吻合: 1) 充分考虑大核间距分子由于基态和第一激发态简并特有的激发态效应, 2) 通过充分考虑大核间距情况下分子的特征势, 引入隧穿位置修正, 将四体强相互作用近似为

三体强相互作用, 3) 给出具有明确定义响应时间的解析计算公式, 定量表征电子-激光-双核强耦合动力学. 上述改进使得 L-TRCM 模型能够定量复现 TDSE 预测的 PMD 量子干涉特征, 为大核间距分子强场电离动力学研究提供了简洁解析工具. 当前研究多聚焦于原子、小核间距及大核间距分子体系, 而对中间核间距分子的隧穿电离机制尚未系统阐释. 此尺度下, 系统基态与第一激发态发生强耦合, 导致双电离通道共存: 基态电离通道和第一激发态电离通道 [34,59]. 图 5 展示了 $R = 4$ a.u. 和 $R = 6$ a.u. 的 H_2^+ 的无激光和激光缀饰势函数曲线以及 TDSE 计算所得动量分布结果. 图 5(b), (c) 中关于中间核间距对称分子 PMD 结果显示出动量分布偏移角的大角度特征、某种不对称性以及一些复杂的结构, 表明电荷共振效应和分子库仑效应共同主导电离过程. 中等核间距分子的隧穿电离过程中

存在与大核间距情况下相似的动力学性质, 其向上和向下缀饰势垒附近各存在一个电离通道, 由于向上缀饰的势垒比向下缀饰的势垒更低更窄, 因此在电离过程中向上缀饰势垒附近电离通道占据主导 [50]. 通过引入包含激发态贡献的强场近似模型 [34,59], 求解不同电离通道对应的鞍点方程, 得到相应的电子轨道, 并进一步考虑隧穿出口处近核库仑效应诱导的朝向核的速度, 有望将响应时间理论推广到描述中间核间距分子离子的多通道隧穿电离. 相比于对称分子, 不对称的极性分子还具有固有偶极 [60], 其对极性分子的隧穿电离具有重要影响 [34,61,62], 会导致一个激光周期的前后半个周期内不对称电离现象的发生 [37]. 通过在强场近似中考虑固有偶极效应, 求解包含固有偶极的鞍点方程 [40], 在隧穿出口处进一步考虑近核库仑效应, 有望将响应时间理论推广到描述极性分子的强场隧穿电离. 相比于双原

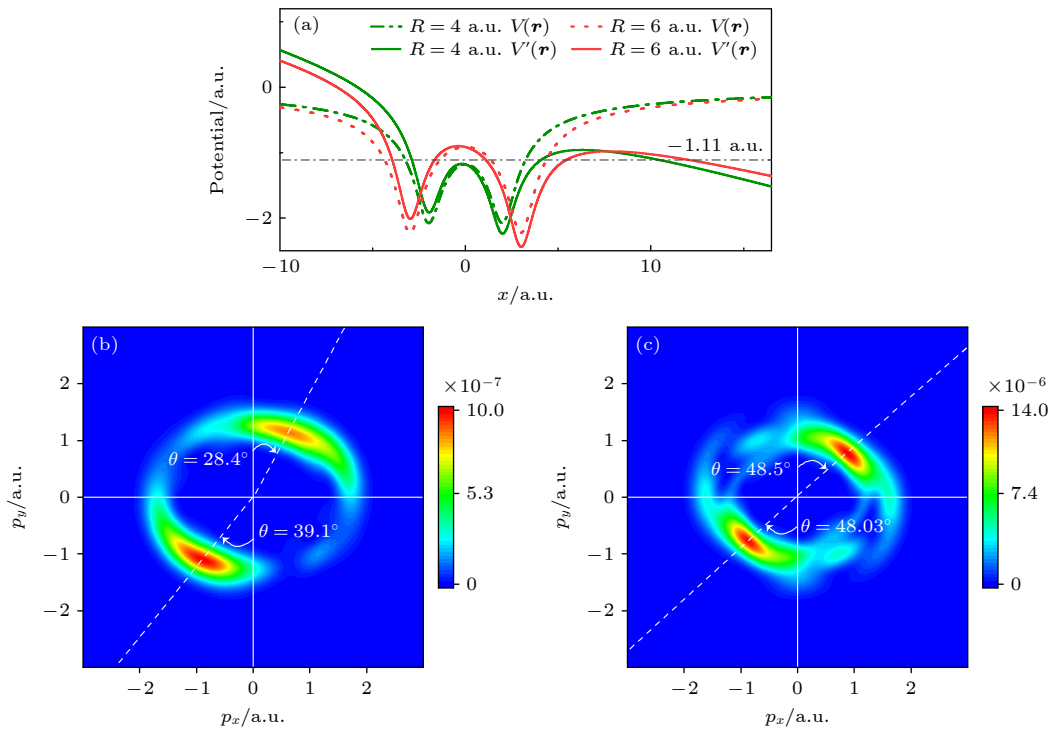


图 5 对中间核间距 H_2^+ 隧穿电离的研究 (a) 在 $y = 0$ 处 $R = 4$ a.u. (绿线) 和 $R = 6$ a.u. (红线) 的 H_2^+ 的激光缀饰势 $V'(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - E_0 x$ (实线) 和无激光势 $V(\mathbf{r})$ (虚线). 水平线表示 $-I_p = -1.11$ a.u. 的能量. (b), (c) 分别是通过 TDSE 得到的 $R = 4$ a.u. 和 $R = 6$ a.u. 的 H_2^+ 的光电子动量分布. PMD 的非零偏移角 θ 也在每个面板中表示. 电离能均为 $I_p = 1.11$ a.u. 为满足不同系统对电离率的要求, (b) 中电场强度为 $I = 4 \times 10^{14}$ W/cm², (c) 中电场强度为 $I = 3 \times 10^{14}$ W/cm². 其他激光参数为 $\lambda = 800$ nm, $\varepsilon = 0.87$

Fig. 5. Research on tunneling ionization of H_2^+ with intermediate R . (a) Sketch of the laser-dressed potential $V'(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - E_0 x$ (solid curves) and laser-free potential $V(\mathbf{r})$ (dash-dotted line) for H_2^+ with $R = 4$ a.u. at $y = 0$. The horizontal line indicates the energy of $-I_p = -1.11$ a.u. (b), (c) PMDs of H_2^+ with (b) $R = 4$ a.u. and (c) $R = 6$ a.u. The offset angle θ of the PMD is also indicated in each panel. The ionization energy are both $I_p = 1.11$ a.u. To satisfy the ionization rate requirements of different systems, the electric field strength used in (b) is $I = 4 \times 10^{14}$ W/cm² and in (c) is $I = 3 \times 10^{14}$ W/cm². Other laser parameters are $\lambda = 800$ nm, $\varepsilon = 0.87$.

子分子, 多中心线性分子^[63] 以及具有平面或者立体构型的陀螺分子^[64] 库仑势形式更加复杂, 这为进一步检验响应时间理论以及其他基于轨道的库仑修正的强场理论模型的适用性提供了新的机会. 此外, 研究取向分子的隧穿电离动力学是另一个有趣的主题, 取向分子隧穿电离过程中的多中心干涉^[48,49,65-67] 还会导致阿秒钟动量分布的偏转, 这一偏转与库仑诱导的偏转相互竞争^[46], 对这一复杂竞争机制的定量描述为检验包含库仑的强场理论模型的适用性提供了更丰富的情景. 对分子特别是拉伸分子隧穿电离过程中超快动力学的研究, 也为将来进一步研究固体的超快隧穿电离动力学, 进而制备具有超快光电响应时间的器件^[24] 提供必要的理论储备.

参考文献

- [1] Li W, Zhou X B, Lock R, Patchkovskii S, Stolow A, Kapteyn H C, Murnane M M 2008 *Science* **322** 1207
- [2] Krausz F, Ivanov M 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 163
- [3] Lépine F, Ivanov M Y, Vrakking M J J 2014 *Nat. Photon* **8** 195
- [4] Garg M, Zhan M, Luu T T, Lakhota H, Klostermann T, Guggenmos A, Goulielmakis E 2016 *Nature* **538** 359
- [5] Lakhota H, Kim H Y, Zhan M, Hu S, Meng S, Goulielmakis E 2020 *Nature* **583** 55
- [6] MacColl L A 1932 *Phys. Rev.* **40** 621
- [7] Wigner E P 1955 *Phys. Rev.* **98** 145
- [8] Ranfagni A, Mugnai D, Fabeni P, Pazzi G P 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 774
- [9] Enders A, Nintz G 1992 *J. Phys.* **I 2** 1693
- [10] Steinberg A M, Kwiat P G, Chiao R Y 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 708
- [11] Spielmann C, Szpöcs R, Stingl A, Krausz F 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2308
- [12] Muga J G, Sala Mayato R, Egusquiza I L (eds.) 2002 *Time in Quantum Mechanics* (Vol. 1) (Berlin, Heidelberg: Springer) pp5, 6
- [13] Ramos R, Spierings D, Racicot I, Steinberg A M 2020 *Nature* **583** 529
- [14] Eckle P, Smolarski M, Schlup P, Biegert J, Staudte A, Schöffler M, Müller H G, Dörner R, Keller U 2008 *Nat. Phys.* **4** 565
- [15] Eckle P, Pfeiffer A N, Cirelli C, Staudte A, Dörner R, Müller H G, Buttiker M, Keller U 2008 *Science* **322** 1525
- [16] Pfeiffer A N, Cirelli C, Smolarski M, Dimitrovski D, Abusamha M, Madsen L B, Keller U 2012 *Nat. Phys.* **8** 76
- [17] Pfeiffer A N, Cirelli C, Smolarski M, Keller U 2013 *Chem. Phys.* **414** 84
- [18] Landsman A S, Weger M, Maurer J, Boge R, Ludwig A, Heuser S, Cirelli C, Gallmann L, Keller U 2014 *Optica* **1** 343
- [19] Klaiber M, Hatsagortsyan K Z, Keitel C H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 083001
- [20] Hofmann C, Landsman A S, Keller U 2019 *J. Mod. Optic.* **66** 1052
- [21] Serov V V, Bray A W, Kheifets A S 2019 *Phys. Rev. A* **99** 063428
- [22] Sainadh U S, Xu H, Wang X, Atia-Tul-Noor A, Wallace W C, Douguet N, Bray A W, Ivanov I, Bartschat K, Kheifets A, Sang R T, Litvinyuk I V 2019 *Nature* **568** 75
- [23] Chen C, Che J Y, Xie X J, Wang S, Xin G G, Chen Y J 2022 *Chin. Phys. B* **31** 033201
- [24] Che J Y, Chen C, Li W Y, Li W, Chen Y J 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 193301 (in Chinese) [车佳殷, 陈超, 李卫艳, 李维, 陈彦军 2023 物理学报 **72** 193301]
- [25] Yan T M, Popruzhenko S V, Vrakking M J J, Bauer D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 253002
- [26] Li M, Geng J, Liu H, Deng Y K, Wu C Y, Peng L Y, Gong Q H, Liu Y Q 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 113002
- [27] Lai X Y, Poli C, Schomerus H, Figueira de Morisson Faria C 2015 *Phys. Rev. A* **92** 043407
- [28] Shvetsov-Shilovski N I, Lein M, Madsen L B, Räsänen E, Lemell C, Burgdörfer J, Arbó D G, Tórkési K 2016 *Phys. Rev. A* **94** 013415
- [29] Xie X J, Chen C, Xin G G, Liu J, Chen Y J 2020 *Opt. Express* **28** 33228
- [30] Chen C, Che J Y, Li W Y, Wang S, Xie X J, Huang J Y, Peng Y G, Xin G G, Chen Y J 2022 *arXiv: 2111.08491 [physics.atom-ph]*
- [31] Camus N, Yakaboylu E, Fechner L, Klaiber M, Laux M, Mi Y, Hatsagortsyan K Z, Pfeifer T, Keitel C H, Moshhammer R 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 023201
- [32] Chen Y J, Liu J, Hu B 2009 *Phys. Rev. A* **79** 033405
- [33] Frumker E, Hebeisen C T, Kajumba N, Bertrand J B, Wörner H J, Spanner M, Villeneuve D M, Naumov A, Corkum P B 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 233904
- [34] Chen Y J, Zhang B 2012 *J. Phys. B* **45** 215601
- [35] Li W Y, Dong F L, Yu S J, Wang S, Yang S P, Chen Y J 2015 *Opt. Express* **23** 031010
- [36] Li W Y, Wang S, Shi Y Z, Yang S P, Chen Y J 2017 *J. Phys. B* **50** 085003
- [37] Wang S, Che J Y, Chen C, Xin G G, Chen Y J 2020 *Phys. Rev. A* **102** 053103
- [38] Etches A, Gaarde M B, Madsen L B 2012 *Phys. Rev. A* **86** 023818
- [39] Li W Y, Yu S J, Wang S, Chen Y J 2016 *Phys. Rev. A* **94** 053407
- [40] Shen S Q, Chen Z Y, Wang S, Che J Y, Chen Y J 2024 *Phys. Rev. A* **110** 033106
- [41] Brabec T, Ivanov M Yu, Corkum P B 1996 *Phys. Rev. A* **54** R2551
- [42] Goreslavski S P, Paulus G G, Popruzhenko S V, Shvetsov-Shilovski N I 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 233002
- [43] Feit M D, Fleck J A, Steiger A 1982 *J. Comput. Phys.* **47** 412
- [44] Lewenstein M, Kulander K C, Schafer K J, Bucksbaum P H 1995 *Phys. Rev. A* **51** 1495
- [45] Corkum P B, Krausz F 2007 *Nat. Phys.* **3** 381
- [46] Ren D X, Wang S, Chen C, Li X K, Yu X T, Zhao X N, Ma P, Wang C C, Luo S Z, Chen Y J, Ding D J 2022 *J. Phys. B* **55** 175101
- [47] Becker W, Grasbon F, Kopold R, Milošević D B, Paulus G G, Walther H 2002 *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **48** 35
- [48] Chen Y J, Hu B 2010 *Phys. Rev. A* **81** 013411
- [49] Sun F J, Chen C, Li W Y, Liu X, Li W, Chen Y J 2021 *Phys. Rev. A* **103** 053108
- [50] Zuo T, Bandrauk A D 1995 *Phys. Rev. A* **52** R2511
- [51] Becker W, Chen J, Chen S G, Milošević D B 2007 *Phys. Rev. A* **76** 033403

- [52] Che J Y, Zhang F B, Li W Y, Chen C, Chen Y J 2023 *New J. Phys.* **25** 083022
- [53] Chen J, Chen S G 2007 *Phys. Rev. A* **75** 041402(R)
- [54] Blaga C I, Catoire F, Colosimo P, Paulus G G, Muller H G, Agostini P, DiMauro L F 2009 *Nat. Phys.* **5** 335
- [55] Corkum P B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1994
- [56] Yang B, Schafer K J, Walker B, Kulander K C, Agostini P, DiMauro L F 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 3770
- [57] Peng Y G, Che J Y, Zhang F B, Xie X J, Xin G G, Chen Y J 2024 *Opt. Express* **32** 12734
- [58] Chen Z Y, Shen S Q, Li Y P, Yang Z Q, Che J Y, Chen Y J 2025 *Phys. Rev. A* **111** 053118
- [59] Chen Y J, Chen J, Liu J 2006 *Phys. Rev. A* **74** 063405
- [60] Kamta G L, Bandrauk A D 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 203003
- [61] Shi Y Z, Zhang B, Yu W Y, Chen Y J 2017 *Phys. Rev. A* **95** 033406
- [62] Wang S, Cai J, Chen Y J 2017 *Phys. Rev. A* **96** 043413
- [63] Su N, Yu S J, Li W Y, Yang S P, Chen Y J 2018 *Chin. Phys. B* **27** 054213
- [64] Yu S J, Li W Y, Li Y P, Chen Y J 2017 *Phys. Rev. A* **96** 013432
- [65] Chen Y J, Hu B 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 244109
- [66] Gao F, Chen Y J, Xin G G, Liu J, Fu L B 2017 *Phys. Rev. A* **96** 063414
- [67] Chen C, Ren D X, Han X, Yang S P, Chen Y J 2018 *Phys. Rev. A* **98** 063425

SPECIAL TOPIC—Ultrafast physics in atomic, molecular and optical systems

Applications of semiclassical response time theory in strong-field molecular ionization*

YE Sheng^{1)2)#} WANG Shang^{3)#} CHEN Ziyu²⁾ LI Weiyan^{1)†}

SHEN Shiqi^{2)‡} CHEN Yanjun^{2)††}

1) (*Hebei Key Laboratory of Optoelectronic Information and Geo-detection Technology, School of Mathematics and Science, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China*)

2) (*Key Laboratory of Quantum Materials and Devices, Shaanxi Provincial Higher Education Institutions, College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China*)

3) (*College of Physics and Hebei Key Laboratory of Photophysics Research and Application, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China*)

(Received 8 April 2025; revised manuscript received 8 May 2025)

Abstract

The attosecond technology provides a powerful tool for studying the ultrafast dynamics of electrons during the strong-field ionization of atoms and molecules. This technology relies on quantitative theoretical models to invert the ultrafast time-domain information of the system in the ionization process from the photoelectron spectra obtained through experimental measurements. One of the key issues in constructing quantitative strong-field theoretical models is the theoretical description of the Coulomb effect. The Coulomb potential of molecules, compared with the single-center Coulomb potential of atoms, exhibits a multi-center distribution.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174239, 12347165, 12404330), the Fundamental Science Research Project for Mathematics and Physics of Shaanxi Province, China (Grant No. 23JSY022), the Natural Science Basic Research Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022JM-015), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2022205002), and the Science and Technology Project of Hebei Education Department, China (Grant No. QN2022143).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: liwy157@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: shensqhn@163.com

†† Corresponding author. E-mail: chenyjhb@gmail.com

This fundamental geometric structure feature results in many new effects of molecules in the external field, such as orientation effect, charge resonance effect, intrinsic dipole effect, and vibration effect. Therefore, it can be expected that the tunneling ionization process of molecules contains more phenomena than that of atoms, which is worthy of in-depth study in experiment and theory. Especially for stretched molecular ions, such as H_2^+ , those exhibiting charge resonance effects in external fields, the difference between near-nucleus and far-nucleus Coulomb effects, which is of great significance for constructing quantitative theoretical models, becomes more complex, providing a platform for testing the applicability of quantitative theoretical models.

This work systematically compares the predictions of different theoretical models for the attoclock characteristic observables in molecular systems with large internuclear distances. Through comparative analysis, it is found that the recently proposed semiclassical response time theory, which incorporates near-nucleus Coulomb corrections, shows better agreement with numerical experimental results than the developed strong-field approximation models that consider far-nucleus Coulomb corrections. The semiclassical response time theory establishes a theoretical framework for describing strong-field ultrafast ionization dynamics of stretched molecular systems by considering dual-center Coulomb potential corrections and excited-state contributions. Specifically, it approximates the complex four-body interactions (electron-laser-dual nuclei) in stretched molecular systems to a three-body interaction (electron-laser-dressed-up barrier-proximal nucleus), while using the influence of the other nucleus on the potential barrier as a correction term for the tunnel-exit position. This framework highlights the significant influence of quantum-property-dominated near-nucleus Coulomb effects on molecular tunneling ionization. Furthermore, the theory provides an explicit formula for the response time determined by fundamental laser and molecular parameters. By calculating this response time, the values of attoclock observables are deduced from the theory, thus enabling a clear discussion of ionization time delays in stretched molecular tunneling ionization and revealing that such delays reflect the timescale of strong four-body interactions between the laser, electron, and molecular nucleus. In contrast, the developed strong-field approximation model that simultaneously considers excited-state effects and numerically solves Newton's equations to describe far-nucleus Coulomb effects cannot fully describe the above-mentioned four-body interaction, making it difficult to quantitatively describe the complex tunneling ionization dynamics under the combined action of coulomb and excited states. Additionally, since this model cannot clearly define the ionization time, the related ionization time delay issues cannot be well discussed. Computational results show that the semi-classical response time theoretical model has improved in terms of calculation accuracy and efficiency, thereby verifying the applicability of this theoretical model in the study of molecular ultrafast ionization dynamics.

Moreover, for H_2^+ with intermediate internuclear distances, the charge resonance effect induces a significant ionization enhancement effect. We present relevant numerical experimental attoclock results and explore the potential applications of the response time theory in such systems. We also envision the extension of this theory to strong-field tunneling ionization in polar molecules, multi-center linear molecules, planar and three-dimensional molecules, and oriented molecules, where interference and Coulomb-acceleration effects compete with each other.

Keywords: molecular tunneling ionization, attoclock, ultrafast detection, semiclassical theory

PACS: 33.80.Rv, 31.70.Hq, 42.65.Ky

DOI: [10.7498/aps.74.20250459](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250459)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250459](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250459)

专题: 超快原子分子光物理

飞秒激光时间色散调控铌酸锂片上太赫兹波产生^{*}段浩宇¹⁾ 徐西坦¹⁾ 郑子阳¹⁾ 黄意博¹⁾卢瑶^{1)†} 吴强^{1)2)‡} 许京军¹⁾²⁾

1) (南开大学物理科学学院, 泰达应用物理研究院, 弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300457)

2) (南开大学深圳研究院, 深圳 518083)

(2025 年 4 月 29 日收到; 2025 年 5 月 28 日收到修改稿)

飞秒激光激发非线性材料是目前太赫兹的关键产生技术之一, 其由于具有超快时间分辨、超宽频谱分布等优点, 已广泛应用于太赫兹表征与测量、感知与成像等方面. 然而通过微结构等对太赫兹波的调控方法只能对太赫兹传输过程进行调控, 且面临设计困难、工艺复杂等障碍, 难以在产业上广泛应用. 本文通过引入脉冲整形系统改变飞秒激光脉冲的时间色散, 可以直接调控飞秒激光与铌酸锂晶体的相互作用过程, 从而对太赫兹产生过程进行直接调控. 同时利用冲击受激拉曼散射模型与黄昆方程, 对太赫兹波的产生过程进行仿真模拟, 证明了利用飞秒激光脉冲时间色散调控太赫兹波的可行性. 这一结果对于未来基于铌酸锂晶体的片上太赫兹源主动调控具有重要的借鉴意义.

关键词: 时间色散, 太赫兹产生, 片上集成**PACS:** 87.50.U-, 87.55.Gh, 47.54.De**DOI:** 10.7498/aps.74.20250573**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250573

1 引言

太赫兹 (THz) 波位于微波波段和红外波段之间, 具有传输速率高、容量大、方向性强、安全性高及穿透性好等多种优势, 因此在宽带通信^[1,2]、医学成像^[3,4]、物质探测^[5,6]、物态调控^[6,7]等方面具有广泛的应用前景. 随着太赫兹技术的发展和突破, 飞秒激光激发非线性材料已经成为最重要的太赫兹产生技术之一^[8-12]. 研究者们利用铁电晶体、自旋膜、等离子体等各种介质, 通过提高飞秒泵浦光的强度, 不断产生更强更稳定的太赫兹波^[8,9,13-16]. 其中, 飞秒激光激发铌酸锂晶片既能产生稳定传输的太赫兹波, 又能满足太赫兹技术片上集成化的需

要, 具有较好的应用前景^[10,17-19].

通过设计超表面等人工结构, 研究者们可以对传输中的太赫兹波进行一定程度的调控^[20,21]. Liu 等^[22]通过在金属超表面结构中引入 α 不对称来控制电四极子和磁偶极子之间的干涉耦合, 从而激发出超高质量准束缚态连续体, 极大地扩展了太赫兹波与物质相互作用的空间范围和强度, 可用于检测微量物质. Huang 等^[23]设计了一种具有由近场偶极子谐振产生的宽带多个等离子体谐振凹陷的 N 阶同心环结构, 可以使多个频率的太赫兹能量局域以匹配不同物质的多个共振峰, 实现同时对多种化合物的探测. 然而超表面等人工结构通常设计困难, 制作工艺复杂, 且不能够根据需求任意调整结构.

* 国家自然科学基金 (批准号: 62205158, 12474344) 和高等学校学科创新引智计划 (111 计划)(批准号: B23045) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yaolu@nankai.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wuqiang@nankai.edu.cn

本文利用脉冲整形系统改变飞秒激光的时间色散, 以群时延色散 (二阶色散) 为例, 调控飞秒激光与铌酸锂晶片的相互作用过程, 并利用泵浦探测相衬成像系统对产生过程进行直接监测. 在时域上, 群时延色散增大时, 产生的太赫兹信号脉宽增大, 强度降低. 在频域上, 群时延色散增大时, 太赫兹信号的谱宽变窄, 中心波长向低频偏移. 同时本文利用冲击受激拉曼散射模型结合黄昆方程对铌酸锂中太赫兹波的产生过程进行仿真模拟, 模拟结果与实验结果一致. 此外, 通过仿真模拟研究了泵浦光群时延色散对太赫兹信号的影响来源, 结果表明泵浦光脉宽的展宽在其中起到关键的作用.

2 实验系统与理论模型

2.1 理论模型

本文使用冲击受激拉曼散射模型^[24,25]解释飞秒激光在铌酸锂中激发太赫兹波的过程. 冲击受激拉曼散射是指飞秒激光进入晶体后引起晶格极化, 导致声子模式改变, 进而再发生散射的过程. 此模型对太赫兹产生的时域作用过程有较为清晰的解释, 且在结果上与实验较为符合. 飞秒激光对晶格的作用表现为脉冲力的形式^[24,25], 可以写为

$$F_{\text{ISRS}} = X^R |E_{\text{pump}}(x, t)|^2, \quad (1)$$

其中 X^R 是拉曼张量, $E_{\text{pump}}(x, t)$ 表示飞秒激光在时间和空间上的分布. 当飞秒脉冲为高斯型时, 对于不同群时延色散 (GDD) 的脉冲, 其在频域上可写为

$$E_{\text{pump}}(x, \omega) = E_0 \exp \left[-\frac{2 \ln 2 (x - x_0)^2}{\sigma_x^2} - \frac{2 \ln 2 (\omega - \omega_0)^2}{\sigma_\omega^2} - i \frac{\phi''}{2} (\omega - \omega_0)^2 \right], \quad (2)$$

其中 σ_x 与 σ_ω 分别代表脉冲的聚焦宽度和频域展宽, ϕ'' 代表脉冲的群时延色散的大小. 通过傅里叶变换将其变换到时域, 并代入 (1) 式得到不同群时延色散下的 F_{ISRS} .

由于太赫兹波在沿着铌酸锂晶片传输时是声子极化激元的形式, 其动力学过程可以用黄昆方程^[26,27]进行描述. 结合麦克斯韦方程组, 得到下述动力学方程:

$$\ddot{W} + \gamma \dot{W} = b_{11} W + b_{12} E + F_{\text{ISRS}}, \quad (3)$$

$$\frac{\nabla^2 E}{\mu_0} = (\varepsilon_0 + b_{22}) \ddot{E} + b_{21} \ddot{W}, \quad (4)$$

其中, W 与 E 分别代表宏观位移与宏观电场; μ_0 和 ε_0 分别代表真空磁导率与真空介电常数; b_{11} , b_{12} , b_{21} , b_{22} 为耦合系数. 利用差分法将时间与空间离散化, 可以对上述方程进行数值求解. 此时 (3) 式和 (4) 式中的微分项可以近似写为

$$\ddot{E} = \frac{E(t + dt, x) + E(t - dt, x) - 2E(t, x)}{dt^2}, \quad (5)$$

$$\nabla^2 E = \frac{E(t, x + dx) + E(t, x - dx) - 2E(t, x)}{dx^2}, \quad (6)$$

$$\dot{W} = \frac{W(t + dt, x) - W(t - dt, x)}{2dt}, \quad (7)$$

$$\ddot{W} = \frac{W(t + dt, x) + W(t - dt, x) - 2W(t, x)}{dt^2}. \quad (8)$$

本文使用的软件为 MATLAB, 泵浦光的脉宽为 80 fs, 中心波长为 800 nm, 聚焦宽度为 20 μm . 通过数值求解上述方程, 可以得到不同群时延色散 ϕ'' 产生的太赫兹信号.

2.2 实验系统

本文使用的实验光路为泵浦探测相衬成像光路^[28,29], 配置如图 1(a) 所示. 飞秒激光为中心波长 800 nm、重复频率 1 kHz、脉宽 120 fs 的脉冲光, 出射后经过分束镜分为泵浦和探测两束, 能量比为 9:1.

泵浦光首先经过脉冲整形系统^[30,31], 其是由光栅、柱透镜及空间光调制器 (SLM) 组成的 4f 系统. 入射脉冲以特定的角度入射至光栅, 负一级衍射光经过柱透镜聚焦到 SLM 上, 由于光栅的作用不同频率的光会分散至 SLM 的不同位置. 利用 SLM 可以对不同频率光的相位分别调制, 再经过柱透镜和光栅后重新合并为整形后的脉冲. 通过改变 SLM 的相位分布, 可以对泵浦光进行多维度的调控, 例如压缩为变换极限脉冲、添加确定的色散或者转变为多脉冲等. 整形后的脉冲经过延迟线后, 通过柱透镜线聚焦在铌酸锂晶片上, 再激发铌酸锂产生太赫兹波.

实验中为了准确地改变群时延色散, 泵浦光首先被压缩为 80 fs 的变换极限脉冲, 在此基础上再添加群时延色散. 利用自相关法对实验中不同群时延色散下的泵浦光时域信号进行扫描, 如图 1(c)

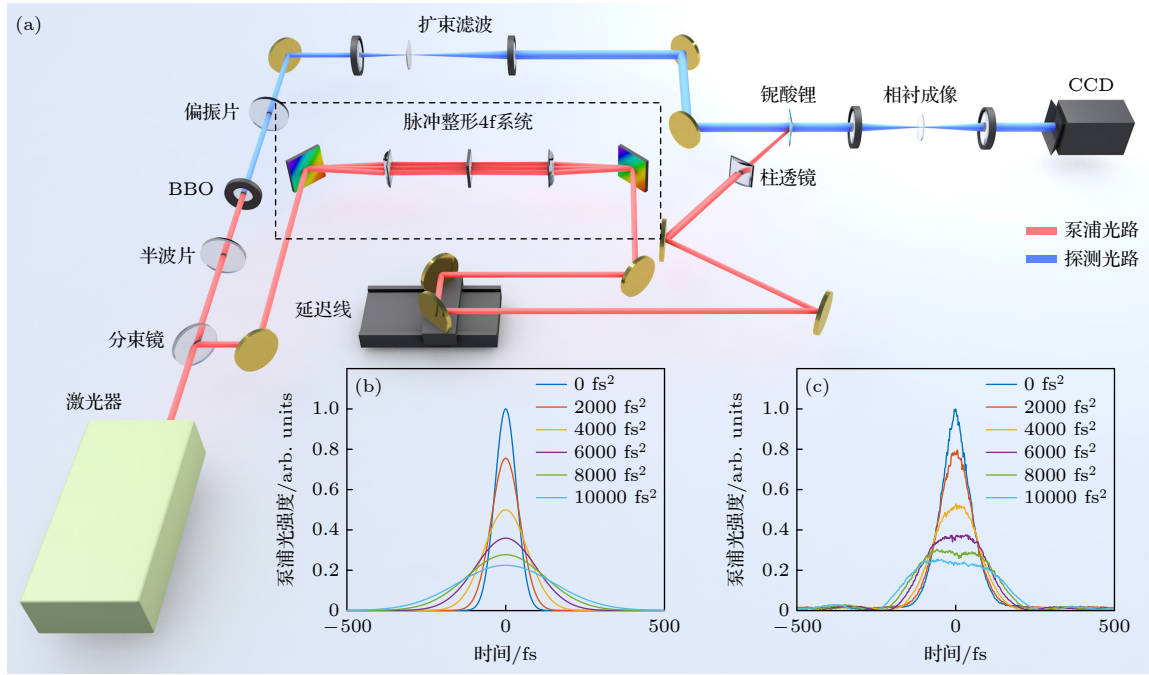


图1 实验系统构成 (a) 泵浦探测光路; (b) 模拟中不同群时延色散的泵浦光的强度变化; (c) 实验中不同群时延色散的泵浦光的强度变化

Fig. 1. Composition of the experimental system: (a) Pump-probe optical path; (b) intensity variation of pump light with different group delay dispersion in the simulation; (c) intensity variation of pump light with different group delay dispersion in the experiment.

所示. 而在理论上不同色散泵浦光的相对强度如图1(b)所示. 二者较为吻合, 说明实验上脉冲整形系统可以对泵浦光的群时延色散进行较准确控制. 总体来说, 随着群时延色散的增大, 泵浦光在时域上峰值逐渐变小, 脉宽逐渐增大.

探测光经过 BBO 晶体后倍频为 400 nm 的蓝光, 再经过扩束滤波系统后变成均匀光斑穿过铌酸锂. 由于电光效应, 铌酸锂中的 THz 电场信息转变为探测光的相位信息. 再利用由两个透镜和一个相位板组成的相衬成像系统将探测光的相位信息变为强度信息, 最终由电荷耦合器件 (CCD) 接收. 通过延迟线, 泵浦探测相衬成像光路可以对铌酸锂晶片中的太赫兹信号进行时空超分辨探测.

3 结果与讨论

3.1 时域信号变化

整形后的脉冲相比整形前, 只会由于光栅衍射损失固定比例的能量, 所以实验中不同群时延色散的泵浦光的功率是自然相等的. 实验中使用不同群时延色散的泵浦光在铌酸锂中激发太赫兹信号, 观察色散对太赫兹信号的影响. 模拟中也采用同样的

配置, 即控制泵浦光的功率相等, 群时延色散不同, 对产生的太赫兹信号进行数值计算, 并与实验结果比对.

实验和模拟得到的太赫兹电场时域信号如图2. 实验结果如图2(a), (b), 模拟结果如图2(d), (e). 随着色散绝对值的增大, 太赫兹信号的时域波形保持不变. 由于实验系统的限制, 太赫兹波产生处的信号是无法被探测的, 而实际探测的太赫兹信号已经在铌酸锂中传输了一定距离, 且在传输过程中会发生时间色散. 因为二阶时间色散会导致脉冲展宽, 所以在铌酸锂中传输越久的太赫兹波的脉宽越长, 周期越多. 而在仿真模型中并未考虑到材料色散的影响, 仿真得到的太赫兹信号为没有引入传输色散的原始太赫兹信号. 故二者有所差别.

太赫兹信号的峰值强度随着群时延色散的变化如图2(c), (f). 峰值强度随色散增大逐渐下降. 实验中峰值强度的下降幅度相较模拟结果更大, 这同样是因为探测的太赫兹信号在铌酸锂中传输了一定距离, 产生了损耗. 另外, 实验结果中曲线的对称中心向负色散有一定的偏移, 可能的原因是: 泵浦光从脉冲整形系统出射后仍需要经过一段光程才能到达铌酸锂晶片, 引入了一定的正色散,

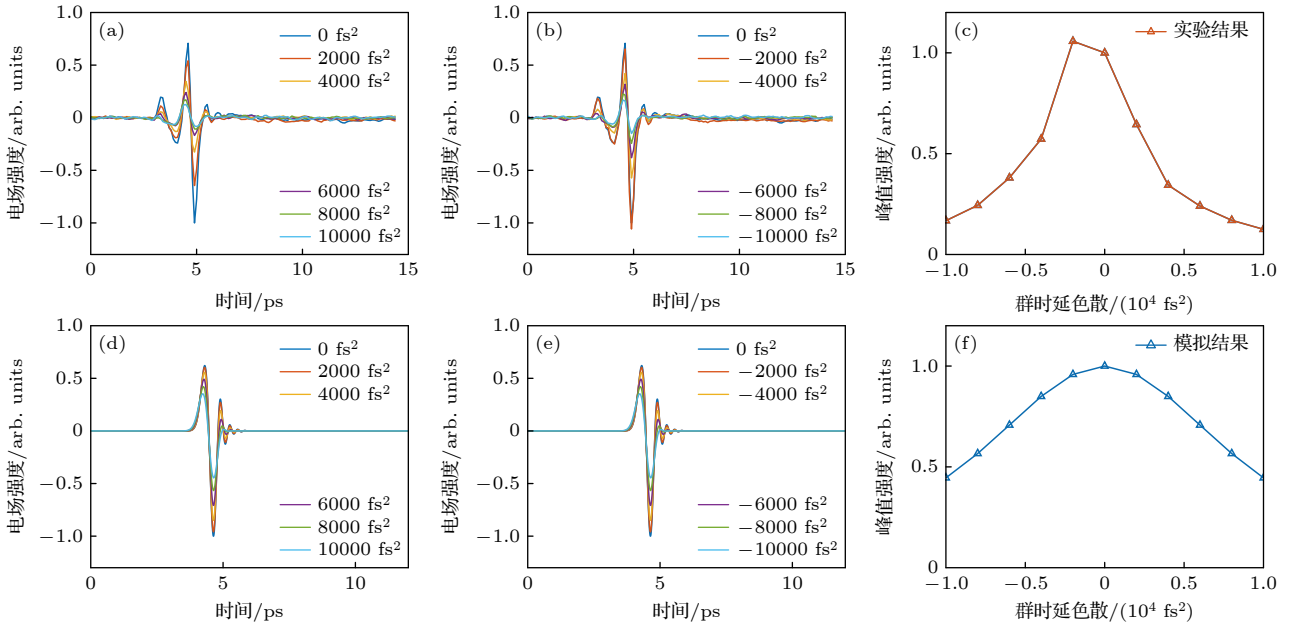


图2 泵浦光功率一致时的时域信号 (a)–(c) 实验中不同色散泵浦光产生的 THz 信号及其相对峰值强度变化; (d)–(f) 模拟中不同色散泵浦光产生的 THz 信号及其相对峰值强度变化

Fig. 2. Time domain signal when the pump light power is consistent: (a)–(c) THz signals generated by different dispersion pump lights and their relative peak intensity changes in the experiment; (d)–(f) THz signals generated by pump lights with different dispersions and their relative peak intensity changes in the simulation.

导致标定的泵浦光色散值与实际入射至铌酸锂的泵浦光色散值有 1000 fs^2 左右的偏移, 对称中心也因此发生了偏移。

3.2 频域信号变化

对时域信号进行傅里叶变换得到频域信号. 如图 3(a)–(d) 所示, 泵浦光功率保持不变的条件下, 实验和模拟结果均表明太赫兹信号在泵浦光的群时延色散增大时, 谱宽变窄, 中心波长向低频偏移, 呈现出明显的正相关关系. 这表明我们可以通过调整泵浦光的色散和脉宽等性质主动地调控产生的太赫兹信号. 这能极大地方便铌酸锂基太赫兹器件的设计和使用。

3.3 色散影响分析

泵浦光的群延迟色散增大, 在时域上表现为强度降低、脉宽增大. 为了探究对太赫兹频域信号产生影响的是泵浦光的脉宽还是强度, 本文进行了相关的计算研究. 分别控制高斯脉冲的强度、脉宽不同, 仿真模拟其产生的太赫兹信号, 如图 4(a), (d) 所示. 由图 4(b), (c) 可知, 在泵浦光脉宽相同, 强度之比为 1:3:6:10 时, 太赫兹信号在时域上只有强度的变化, 而频谱没有变化. 由图 4(e), (f) 可知, 在泵浦光强度相同, 脉宽分别为 80, 200, 500, 1000 fs

时, 脉宽更大的泵浦光产生的太赫兹信号在时域上更宽, 频域上中心频率更低、谱宽更窄. 泵浦光的脉宽增大与群时延色散增大对太赫兹信号的影响一致, 这说明泵浦光的群时延色散对太赫兹波的调控主要来源于泵浦光的脉宽展宽。

从理论模型上看, 当飞秒激光受时间色散影响导致脉宽增大时, 铌酸锂晶格受到冲击受激拉曼散射力的作用时间变长, 铌酸锂晶格发生的宏观极化也相应地变长. 一方面持续时间更长的极化导致产生的太赫兹信号在时域上更宽, 频域上更窄. 另一方面由于冲击受激拉曼散射力与泵浦光光强成正比, 在整个作用时间内是同向的, 当拉曼散射力结束时, 晶格达到最大位移. 更长的拉曼散射力导致晶格向一侧位移的时间延长, 相应地后续振动一个周期所需时间更长, 最终使得中心频率变低。

太赫兹信号受到泵浦光脉宽的调制, 可能还受到铌酸锂厚度的影响. 本研究中, 泵浦光与铌酸锂的作用时间大约为泵浦光脉宽加上其在晶体中的传输时间, 约为 500 fs, 泵浦光脉宽受到时间色散的改变相对于泵浦光与铌酸锂晶片的作用时间来说是比较小的, 所以对太赫兹产生过程的调控幅度不够大. 如果使用更薄的铌酸锂晶片或者石墨烯等薄介质, 泵浦光脉宽对太赫兹频谱的影响效果可能更为明显, 将在后续的研究中进一步探索。

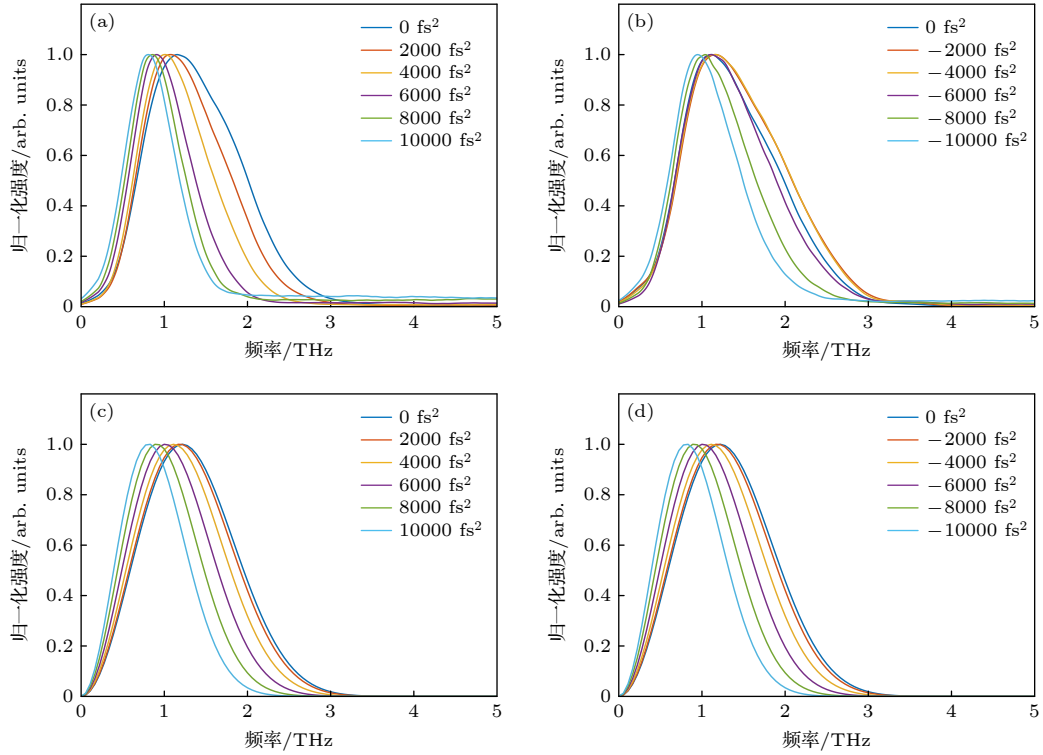


图 3 泵浦光功率一致时的频域信号 (a), (b) 实验中不同色散泵浦光产生的 THz 信号; (c), (d) 模拟中不同色散泵浦光产生的 THz 信号

Fig. 3. Frequency domain signal when the pump light power is consistent: (a), (b) THz signals generated by pump lights with different dispersion in the experiment; (c), (d) THz signals generated by pump lights with different dispersion in the simulation.

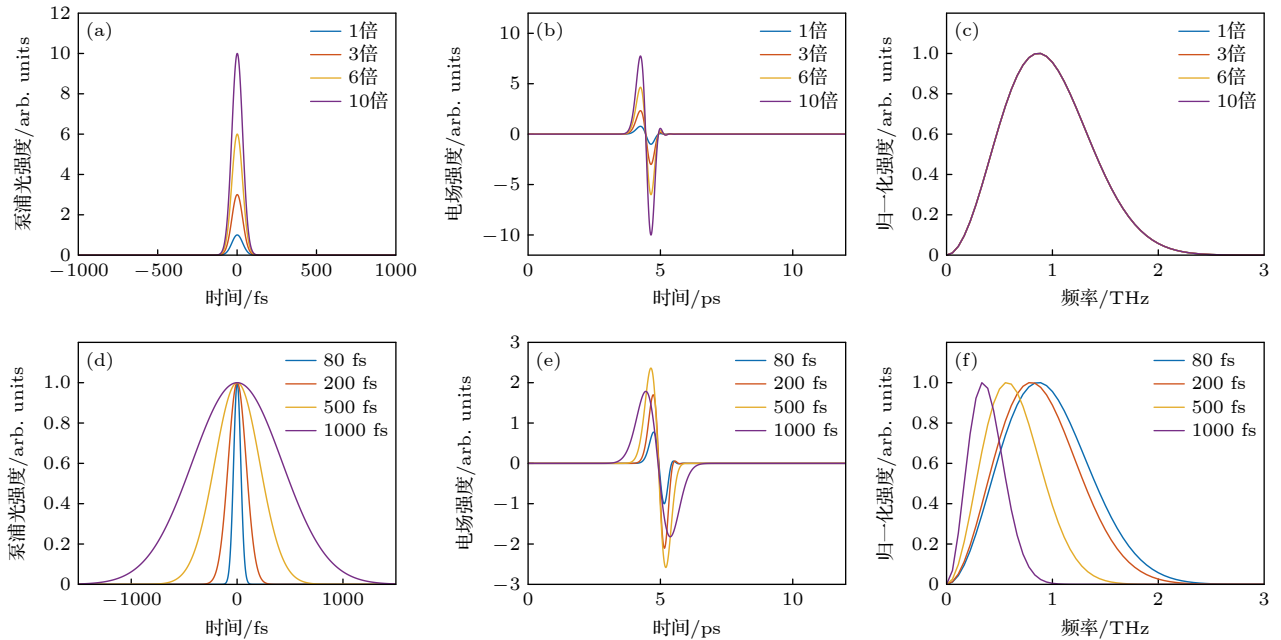


图 4 高斯脉冲模拟泵浦产生 THz 波 (a)–(c) 脉宽相同、峰值强度不同的泵浦光及其产生的 THz 信号; (d)–(f) 脉宽不同、峰值强度相同的泵浦光及其产生的 THz 信号

Fig. 4. Gaussian pulse simulates pumping to generate THz waves: (a)–(c) THz signals generated by pump lights with the same pulse width but different intensities; (d)–(f) THz signals generated by pump lights with different pulse widths but the same intensity.

4 结 论

本文基于脉冲整形系统, 使用不同群时延色散的飞秒脉冲在铌酸锂晶片中激发太赫兹波. 利用泵浦探测成像系统对产生的太赫兹信号进行探测, 发现其频域信号随着色散的增大宽度变窄并向低频偏移, 二者高度相关. 通过冲击受激拉曼散射模型对上述过程进行了仿真模拟, 结果表明泵浦光时域脉宽可以影响太赫兹频域信号, 这样通过脉冲整形系统对泵浦光时间色散的调控可以直接影响太赫兹的产生过程. 总的来说, 研究飞秒脉冲的时间色散对太赫兹声子极化激元产生的调控可以促进对太赫兹产生物理机理的理解, 对未来产生更强更好的太赫兹场有一定的借鉴作用.

参考文献

- [1] Nagatsuma T, Ducournau G, Renaud C C 2016 *Nat. Photonics* **10** 371
- [2] Shahriar B Y, Elezzabi A Y 2024 *ACS Photonics* **11** 4733
- [3] Suzuki D, Oda S, Kawano Y 2016 *Nat. Photonics* **10** 809
- [4] Lee G, Lee J, Park Q H, Seo M 2022 *ACS Photonics* **9** 1500
- [5] Zhang X Q, Zhang X, Zhang Z C, Zhang T Y, Xu X X, Tang F, Yang J, Wang J K, Jiang H, Duan Z Y, Wei Y Y, Gong Y B, Zhang H, Li P N, Hu M 2024 *Nano Lett.* **24** 15008
- [6] Srivastava Y K, Ako R T, Gupta M, Bhaskaran M, Sriram S, Singh R 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 151105
- [7] Basini M, Pancaldi M, Wehinger B, Udina M, Unikandanunni V, Tadano T, Hoffmann M C, Balatsky A V, Bonetti S 2024 *Nature* **628** 534
- [8] Wu X J, Kong D Y, Hao S B, Zeng Y S, Yu X Q, Zhang B L, Dai M C, Liu S J, Wang J Q, Ren Z J, Chen S, Sang J H, Wang K, Zhang D D, Liu Z K, Gui J Y, Yang X J, Xu Y, Leng Y X, Li Y T, Song L W, Tian Y, Li R X 2023 *Adv. Mater.* **35** 2208947
- [9] Burford N M, El-Shenawee M O 2017 *Opt. Eng.* **56** 010901
- [10] Zhou X, Lu Y, Liu H B, Wu Q, Xu X T, Chen L, Li Z X, Wang R, Guo J, Xu J J 2023 *Mater. Today Phys.* **35** 101102
- [11] Xu X T, Lu Y, Huang Y B, Zhou X, Ma R B, Xiong H, Li M L, Wu Q, Xu J J 2023 *Opt. Express* **31** 44375
- [12] Xu X T, Huang Y B, Lu Y, Ma R B, Wu Q, Xu J J 2023 *Chin. J. Lasers* **50** 1714004
- [13] Huang L, Tian D, Liao L Y, Qiu H S, Bai H, Wang Q, Pan F, Zhang C H, Jin B B, Song C 2025 *Adv. Mater.* **37** 2402063
- [14] Liao G Q, Sun F Z, Lei H Y, Wang T Z, Wang D, Wei Y Y, Liu F, Wang X, Li Y T, Zhang J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 155001
- [15] Zhang S J, Zhou W M, Yin Y, Zou D B, Zhao N, Xie D, Zhuo H B 2023 *Chin. Phys. B* **32** 035201
- [16] Cheng H Y, Ma Q R, Xu H R, Zhang H P, Jin Z M, He W, Peng Y 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 167801 [程宏阳, 马倩茹, 徐浩然, 张慧萍, 金钻明, 何为, 彭滢 2024 物理学报 **73** 167801]
- [17] Xiong H, Lu Y, Wu Q, Li Z X, Qi J W, Xu X T, Ma R B, Xu J J 2021 *ACS Photonics* **8** 2737
- [18] Huang Y B, Lu Y, Li W, Xu X T, Jiang X D, Ma R B, Chen L, Ruan N J, Wu Q, Xu J 2024 *Light: Sci. Appl.* **13** 212
- [19] Lu Y, Huang Y B, Cheng J K, Ma R B, Xu X T, Zang Y J, Wu Q, Xu J J 2024 *Nanophotonics* **13** 3279
- [20] Liu W C, Zhou X W, Zou S C, Hu Z G, Shen Y, Cai M Q, Lin D D, Zhou J, Deng X H, Guo T J, Lei J T 2023 *Nanophotonics* **12** 1177
- [21] Xu J J, Liao D G, Gupta M, Zhu Y M, Zhuang S L, Singh R, Chen L 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2100024
- [22] Liu B W, Peng Y, Jin Z M, Wu X, Gu H Y, Wei D S, Zhu Y M, Zhuang S L 2023 *Chem. Eng. J.* **462** 142347
- [23] Huang L H, Cao H Y, Chen L, Ma Y, Yang Y H, Liu X Y, Wang W Q, Zhu Y M, Zhuang S L 2024 *Talanta* **269** 125481
- [24] Kosloff R, Hammerich A D, Tannor D 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 2172
- [25] Chesnoy J, Mokhtari A 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3566
- [26] Huang K 1951 *Nature* **167** 779
- [27] Huang K 1951 *Proc. R. Soc. Lon. Ser. A* **208** 352
- [28] Wu Q, Lu Y, Ma R B, Xu X T, Huang Y B, Xu J J 2024 *Laser Optoelectron. Prog.* **61** 0119001
- [29] Wu Q, Werley C A, Lin K H, Dorn A, Bawendi M G, Nelson K A 2009 *Opt. Express* **17** 9219
- [30] Weiner A M 2000 *Rev. Sci. Instrum.* **71** 1929
- [31] Parize G, Natile M, Guichard F, Comby A, Hanna M, Georges P 2025 *Appl. Phys. Lett.* **126** 101105

SPECIAL TOPIC—Ultrafast physics in atomic, molecular and optical systems

Modulation of terahertz wave generation on lithium niobate chip by temporal dispersion of femtosecond laser^{*}DUAN Haoyu¹⁾ XU Xitan¹⁾ ZHENG Ziyang¹⁾ HUANG Yibo¹⁾
LU Yao^{1)†} WU Qiang^{1)2)‡} XU Jingjun¹⁾²⁾¹⁾ (*Key Laboratory of Weak-Light Nonlinear Photonics, Ministry of Education, TEDA Applied Physics Institute and School of Physics, Nankai University, Tianjin 300457, China*)²⁾ (*Shenzhen Research Institute of Nankai University, Shenzhen 518083, China*)

(Received 29 April 2025; revised manuscript received 28 May 2025)

Abstract

Femtosecond laser excitation of nonlinear materials is one of the key technologies for generating terahertz waves at present. Due to its advantages such as ultrashort time resolution and ultrabroad frequency spectrum, the technology has been widely used to characterize, measure, sense and image terahertz waves. However, the methods of controlling terahertz waves through microstructures can only regulate their transmission process, and they will face obstacles such as design difficulty and complex processes, making it hard to be widely used in industry. In this work, by introducing a pulse-shaping system to change the time dispersion of femtosecond laser pulses, the interaction process between femtosecond laser and lithium niobate crystals can be directly regulated, therefore the terahertz generation process can be directly controlled. Taking the second-order time dispersion for example, the terahertz signals generated by pump light with different second-order time dispersion in lithium niobate is detected by using the pump-probe phase-contrast imaging system. Meanwhile, the generation process of terahertz waves is simulated using the impact stimulated Raman scattering model and Huang-Kun equation, demonstrating the feasibility of using femtosecond laser pulses to adjust the time dispersion of terahertz waves. The experimental and simulation results show that when the time dispersion of femtosecond laser causes the pulse width to increase, the time in which the lithium niobate lattice is subjected to the impact stimulated Raman scattering force is prolonged, and the macroscopic polarization of the lithium niobate lattice is correspondingly extended. On the one hand, the longer duration of polarization results in a wider terahertz signal in the time domain and a narrower one in the frequency domain. On the other hand, since the impact stimulated Raman scattering force is proportional to the pump light intensity and is in the same direction during the interaction time, when the Raman scattering force ends, the lattice reaches a maximum displacement. The longer Raman scattering force causes the lattice to move to one side for a longer time, and correspondingly, the subsequent vibration of one period takes a longer time, ultimately resulting in a lower center frequency. In addition, this work also points out that the modulation of terahertz signals by pump light pulse width may be affected by the thickness of the wafer, and the modulation effect on thinner media may be more obvious. This result is of great reference significance for the active regulation of on-chip terahertz sources based on lithium niobate crystals in the future.

Keywords: temporal dispersion, terahertz generation, on-chip integration**PACS:** 87.50.U–, 87.55.Gh, 47.54.De**DOI:** 10.7498/aps.74.20250573**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250573

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62205158, 12474344) and the Higher Education Discipline Innovation Program of China (the 111 Project) (Grant No. B23045).

[†] Corresponding author. E-mail: yaolu@nankai.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: wuqiang@nankai.edu.cn