

专题: 极端条件原子分子动力学

极端条件原子分子动力学专题编者按

DOI: [10.7498/aps.73.240101](https://doi.org/10.7498/aps.73.240101)CSTR: [32037.14.aps.73.240101](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.240101)

极端条件原子分子动力学涉及的强激光场、强电磁场和高温高压高密环境广泛地存在于核爆炸、聚变科学和天体物理等领域研究中, 由于涉及多通道、强关联、非微扰以及多体相互作用等难题, 如何建立极端条件下原子分子动力学先进的实验方法和准确的理论模型、获得高精度的结构和动力学过程数据, 是当前原子分子物理及其相关领域面临的巨大挑战. 超快超强激光和离子加速器等实验技术的发展, 极大地推动了极端条件原子分子动力学研究的开拓和深入. 开展极端条件原子分子动力学研究, 能够深入认识极端环境下原子分子过程的反应机制和动力学演化规律, 提升极端条件原子分子数据的精密研究能力, 这对于天体物理、等离子体物理、磁约束和惯性约束核聚变等多个领域以及超快物理等科学前沿, 具有重要的应用价值.

受《物理学报》编辑部委托, 我们策划组织了“极端条件原子分子动力学”专题, 邀请本领域中青年科学家撰稿, 涵盖双电子俘获过程, 离子的低能电子弹性散射, 强激光场下的 Rydberg 态激发, 超快强场调控分子电离、解离和准直, 等离子体动力学演化, 原子物理中的辐射过程, 电子碰撞激发过程, 高温非平衡气体分子态-态碰撞, 光场加速稠密物质中离子电荷转移等主题的多篇最新研究成果, 同时就强激光场中可能产生独特的光-核相互作用的前沿研究进行了展望, 综述了基于原子内壳层跃迁的 X 射线腔量子光学、超快和高压结合的综合极端条件下分子动力学过程的研究进展等. 希望本专题能够为相关领域学者提供参考, 吸引更多青年学者进入本领域开展研究, 推动极端条件原子分子动力学领域的蓬勃发展.

(客座编辑: 吴勇 北京应用物理与计算数学研究所; 丁大军 吉林大学)

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

Preface to the special topic: Dynamics of atoms and molecules at extremes

DOI: [10.7498/aps.73.240101](https://doi.org/10.7498/aps.73.240101)CSTR: [32037.14.aps.73.240101](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.240101)

专题: 极端条件原子分子动力学

从“强场原子物理”到“强场原子核物理”*

王旭^{1)2)†}

1) (中国工程物理研究院研究生院, 北京 100193)

2) (中国科学院近代物理研究所南方核科学理论中心, 惠州 516000)

(2024 年 10 月 18 日收到; 2024 年 11 月 11 日收到修改稿)

20 世纪 80 年代中期, 啁啾脉冲放大技术 (2018 年诺贝尔物理学奖) 突破了激光强度提升的瓶颈, 激光强度跨越了原子单位的门槛 (1 个原子单位激光强度对应功率密度 3.5×10^{16} W/cm²). 这样强的激光场可以在原子、分子中诱导出高阶非线性响应, 导致一系列新的物理现象, 其中尤其重要的是高次谐波辐射和阿秒光脉冲产生 (2023 年诺贝尔物理学奖). 随着强激光技术的进步, 当前激光强度已达到 10^{23} W/cm² 量级, 并在进一步提升中. 这样强的激光场能否在原子核中诱导出类似的高阶非线性响应、将“强场原子物理”推进至“强场原子核物理”? 最近的研究发现, 当前的强激光至少可以在一个特殊的原子核, 即钍-229 原子核诱导出高阶非线性响应. 这得益于该原子核存在一个能量极低的激发态和超精细混合效应对于光核耦合的增强. 高阶非线性响应的触发可以极大地提升原子核的激发概率和调控效率. 类似原子, 被强激光驱动的原子核也会向外辐射高次谐波. “强场原子核物理”开始成为光与物质相互作用以及核物理研究的新前沿, 提供基于强激光的原子核激发和调控新方案, 以及基于原子核跃迁的相干光辐射新途径.

关键词: 强场原子物理, 激光核物理, 高阶非线性响应, 高次谐波**PACS:** 42.50.Hz, 32.80.Wr, 42.65.Ky, 23.20.-g**DOI:** 10.7498/aps.73.20241456**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241456

1 引言

20 世纪 80 年代中期激光啁啾脉冲放大技术的提出^[1]突破了限制激光强度提升的瓶颈, 激光强度可以接近并超过 1 个原子单位 (a.u., 对应功率密度 3.5×10^{16} W/cm²). 这使得激光可以在原子、分子中诱导出高阶非线性响应, 强场原子分子物理这个研究领域随之繁荣起来. 原子对强激光场的高阶非线性响应导致一系列新的物理现象, 比如多光子电离和阈上电离^[2,3], 非次序双电离和多电离^[4-6], 高次谐波辐射^[7]等. 尤其是基于高次谐波可以产生脉宽在阿秒尺度的光脉冲^[8,9], 是当前研究者在实验室中可以产生的最短光脉冲, 在原子分子超快

动力学研究方面具有重要的应用前景.

随着强激光技术的快速进步, 当前激光强度早已远超原子单位, 达到 10^{23} W/cm² 量级^[10], 并仍在进一步提升中^[11]. 利用强激光场影响和调控更微观层面的过程——原子核物理, 吸引了越来越多的研究和关注, 比如: 强激光场对原子核衰变的影响^[12-14]、对氘氚聚变过程的影响^[15-17], 利用强激光辐照固体靶产生的 γ 光与原子核相互作用^[18], 利用强激光与团簇相互作用产生的高温高密度等离子体激发原子核^[19,20]等. 可看到强激光已经可以通过多种方式 (直接或间接) 影响不同的原子核物理过程. 但是这些影响仍然较弱, 均处于线性微扰区, 单个原子核被影响 (比如被激发) 的概率远小于 1. 本文将回答如下问题: 强激光场有没有可能在原子

* 国家自然科学基金 (批准号: 12474484, U2330401, 12088101) 资助的课题.

† E-mail: xwang@giscaep.ac.cn

核中诱发出高阶非线性响应?

一般情况下,在原子核中诱发出高阶非线性响应非常困难,需要的激光场强度远超现在可以达到的激光场强.这一方面是因为原子核极小的跃迁矩,限制了其与激光场的耦合强度;另一方面原子核的跃迁能量却很大.光核相互作用的能量与跃迁能量的比值(引入无量纲参数 η)远小于1,这将光核相互作用限制在线性微扰区.但是最近的研究发现,现有的强激光场至少可以在一个比较特殊的原子核,即钍-229原子核中诱发出高阶非线性响应[21].这得益于1)钍-229原子核存在一个能量极低的激发态,仅比基态高8.4 eV左右[22,23];2)超精细混合效应对于光核耦合强度的大幅提升[24].

高阶非线性响应的诱发可以极大提升激光对原子核的激发概率(单脉冲单原子核10%量级),实现原子核的高效光激发和调控.被强激光驱动的原子核也会以高次谐波的形式向外辐射次级光,类似于原子的高次谐波辐射,但是也有重要的不同特征.基于原子核对强激光场高阶非线性响应的“强场原子核物理”开辟了光与物质相互作用新的前沿,提供了基于激光的原子核激发与调控新方案,以及基于原子核跃迁的相干光辐射新途径.

本文接下来将分节介绍以下内容:第2节简要介绍强场原子物理,即原子对强激光场的高阶非线性响应;第3节介绍在原子核中诱发高阶非线性响应的关键因素,即超精细混合效应;第4节介绍在

钍-229原子核中诱发高阶非线性响应的相关结果,包括核激发概率以及高次谐波谱;第5节是总结和展望.

2 强场原子物理:原子对强激光场的高阶非线性响应

当激光场强接近1个原子单位,可以在原子中诱导出高阶非线性响应.我们采用两能级原子模型来解释这个过程,如图1(a)所示,模型原子包括基态 $|a\rangle$ 和激发态 $|b\rangle$,能级差 $\Delta E = 1$ a.u.假设激光场的光子能量 $\hbar\omega = 0.2$ a.u.,即跃迁能级差的1/5.这是强激光场与物质相互作用的普遍情形,即单光子能量远小于跃迁能级差,但是同时可参与的光子数目很多.与原子相互作用的激光脉冲形状如图1(b)所示.系统的哈密顿算符可写为 $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$,其中 $\hat{H}_0$ 是无外场时两能级原子的哈密顿算符, $\hat{H}_1(t) = -\hat{D} \cdot \mathbf{E}(t)$ 是原子与激光电场之间的电偶极相互作用. $\hat{D}$ 是原子电偶极矩算符,为简单起见假设矩阵元 $\langle a | \hat{D} | b \rangle = \langle b | \hat{D} | a \rangle = D$ 并且 $D = |D| = 1$ a.u.激光电场 $\mathbf{E}(t) = E_0 f(t) \cos(\omega t)$ 为线偏振, $0 \leq f(t) \leq 1$ 是脉冲包络函数.该原子在任意时刻的量子态可以展开写成 $|\psi(t)\rangle = c_a(t)|a\rangle + c_b(t)e^{-i\omega_0 t}|b\rangle$,其中 $c_a(t)$ 和 $c_b(t)$ 是处于 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$ 两个态的随时间变化的复系数, $\omega_0 = \Delta E/\hbar$ 是两态之间的频率差.另外为简单起见,假设 D 与 E_0 方向一致,即 $D \cdot E_0 = DE_0$.

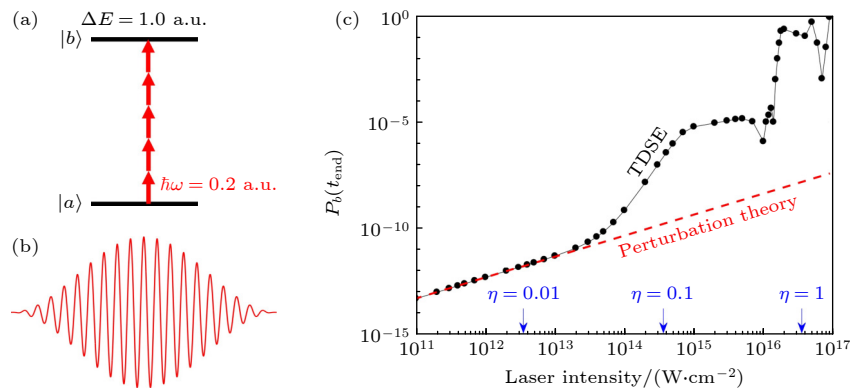


图1 (a) 两能级原子示意图. ΔE 是两能级之间能量差, $\hbar\omega$ 是激光光子能量; (b) 计算中所用激光脉冲示意图; (c) 脉冲结束时刻原子激发概率随着激光场强的依赖关系, 黑色圆点是 TDSE 数值结果, 红色虚线是一阶含时微扰理论计算结果, $\eta = DE_0/\Delta E$ 是相互作用能量与跃迁能量的比值

Fig. 1. (a) Illustration of a two-level atom. ΔE is the energy difference between the two levels and $\hbar\omega$ is the energy of the laser photon; (b) illustration of the laser pulse used in the calculation; (c) end-of-pulse excitation probability versus laser intensity. Black dots are numerical results from TDSE, and the red dashed line is the result from first-order time-dependent perturbation theory, $\eta = DE_0/\Delta E$ is the ratio between the interaction energy and the transition energy.

系统的演化由含时薛定谔方程 (time-dependent Schrödinger equation, TDSE) 决定: $i\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle$, 代入 $\hat{H}(t)$ 和 $|\psi(t)\rangle$ 的表达式, TDSE 转化为关于系数的一阶耦合常微分方程组:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}c_a(t) &= -iDE_0f(t)\cos(\omega t)e^{-i\omega_0 t}c_b(t), \\ \frac{d}{dt}c_b(t) &= -iDE_0f(t)\cos(\omega t)e^{+i\omega_0 t}c_a(t). \end{aligned} \quad (1)$$

方程组 (1) 一般没有解析解, 但是可以很方便进行数值求解 (比如利用 Runge-Kutta 方法). 假设在初始时刻原子处于基态 $|a\rangle$, 我们求解在脉冲完全结束之后 (t_{end} 时刻) 的激发概率

$$P_b(t_{\text{end}}) = |c_b(t_{\text{end}})|^2,$$

以及在脉冲驱动过程中的诱导电偶极矩

$$D_{\text{ind}}(t) = D[c_a(t)c_b^*(t)e^{i\omega_0 t} + \text{c.c.}].$$

随时间变化的诱导电偶极矩是被激光驱动的原子向外辐射次级光的源头, 其频率成分决定了次级辐射光的频率成分.

图 1(c) 展示了激发概率 $P_b(t_{\text{end}})$ 随着激光场强的依赖关系. 其中黑色圆点是 TDSE 数值计算结果, 红色虚线是一阶含时微扰理论的计算结果. 可以看到在相对较弱的激光场强下, 激发概率线性依赖于激光场强, TDSE 的数值结果与一阶微扰理

论结果一致. 随着激光场强的提高, TDSE 数值结果开始偏离微扰理论的结果, 呈现远超微扰结果的“爆发式”提升. 这是强激光场在原子中诱导出高阶非线性响应的结果.

可以用如下无量纲参数来量化强激光场与两能级系统之间的相互作用:

$$\eta = \frac{DE_0}{\Delta E},$$

其中 DE_0 是相互作用能量, ΔE 是跃迁能量. 当相互作用能量能够接近跃迁能量, 即 η 接近 1 时, 该系统可被诱导出高阶非线性响应. 事实上, 如图 1(c) 所示, 在 $\eta < 1$, 甚至 $\eta < 0.1$ 时, 非线性响应就开始出现.

图 2 展示了在 3 个不同激光场强下的诱导电偶极矩 $D_{\text{ind}}(t)$ 及其傅里叶变换后得到的频谱. 可以看到在激光场强为 10^{11} W/cm^2 ($\eta \approx 0.002$) 时, 诱导电偶极矩的频谱只有一个频率, 即驱动激光场的频率 ω . 这说明在这个场强下, 原子对激光场的响应仍然是线性的. 在激光场强为 10^{14} W/cm^2 ($\eta \approx 0.05$) 时, 诱导电偶极矩的频谱出现了明显的高频成分, 主要是驱动激光场的 3 倍频和 5 倍频. 当激光场强为 10^{16} W/cm^2 ($\eta \approx 0.5$) 时, 更多的高频成分 (大约到 11 倍频) 被诱导出来. 根据电动力学理论, 诱导电偶极矩 $D_{\text{ind}}(t)$ 作为源会向外辐射

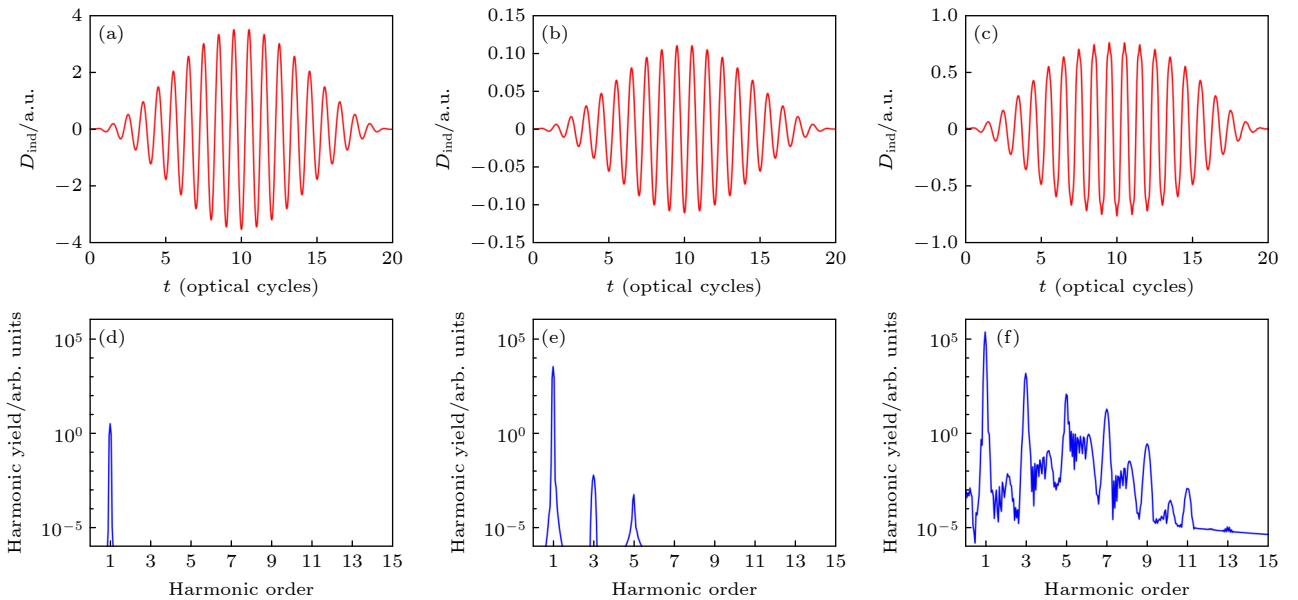


图 2 (a)–(c) 诱导电偶极矩 $D_{\text{ind}}(t)$ 及其 (d)–(f) 傅里叶变换得到的频谱; 激光强度分别为 10^{11} W/cm^2 (a), (d); 10^{14} W/cm^2 (b), (e); 10^{16} W/cm^2 (c), (f)

Fig. 2. (a)–(c) Induced dipole moment $D_{\text{ind}}(t)$ and (d)–(f) the harmonic spectra from Fourier transform; the laser intensity is 10^{11} W/cm^2 (a), (d); 10^{14} W/cm^2 (b), (e); 10^{16} W/cm^2 (c), (f).

光, 其电场部分为

$$\mathbf{E}_{\text{rad}}\left(\mathbf{r}, t + \frac{r}{c}\right) \propto \hat{\theta} \frac{\sin \theta}{r} \frac{d^2}{dt^2} D_{\text{ind}}(t). \quad (2)$$

(2) 式的空间坐标系以驱动激光的偏振方向 $\mathbf{E}_0$ 为 z 轴, 原点为原子核所在位置, $D_{\text{ind}}(t)$ 也沿着 z 轴振荡. (2) 式描述的即是在这个坐标系中空间点 $\mathbf{r}$ 处的辐射电场. 可以看到该辐射电场: 1) 正比于 $D_{\text{ind}}(t)$ 对时间的二阶导数; 2) 正比于 $\sin \theta$, 即辐射更倾向于沿着 $x-y$ 平面向外传播; 3) 反比于传播距离 r ; 4) 在该空间点的方向沿着 $\hat{\theta}$. 辐射电场与诱导电偶极矩 $D_{\text{ind}}(t)$ 的频率成分相同, 因此 $D_{\text{ind}}(t)$ 中诱导出来的高频成分会反映在远场探测到的次级光辐射, 此即高次谐波. 基于高次谐波可以生成持续时间在阿秒尺度的短脉冲. 当然, 我们这里用两能级原子模型来解释高次谐波产生的原理, 真实的原子有更多的能级, 包括束缚态和连续态. 事实上, 原子高次谐波辐射主要是来自连续态的贡献^[25].

3 从原子到原子核, 超精细混合效应

随着强激光技术的快速进步, 当前强激光可达到的场强已远超 1 个原子单位, 达到 10^{23} W/cm² 量级^[10], 并仍在提升中^[11]. 这样强的激光场有没有可能在原子核中诱发出类似的高阶非线性响应?

从参数 $\eta = DE_0/\Delta E$ 可以估算在一般原子核中, 即便是当前可以达到的最强激光场, 诱导出高阶非线性响应也并不容易. 这是因为原子核比原子在空间尺度上小 5 个数量级, 因此原子核的跃迁矩 D 要比原子的跃迁矩小 5 个数量级 (一般小 5—7 个数量级), 同时原子核的跃迁能级 ΔE 比原子的跃迁能级大 5 个数量级. 因此即使是 10^{23} — 10^{24} W/cm² 量级的激光场强 (对应 $E_0 = 10^3$ — 10^4 a.u.), 对于原子核来说参数 $\eta \ll 1$, 即光与原子核相互作用几乎均处于线性微扰区.

但是自然界中也存在特殊的原子核, 有助于尽可能提高 η 值. 与我们当前研究尤其相关的是钍-229 (^{229}Th), 该原子核的第一激发态 (由于其寿命较长, 也是一个同核异能态^[26]) 的能量仅比基态高约 8.4 eV (0.3 a.u.)^[22,23], 是所有已知原子核中能量最低的核态. 因为这个性质, 该原子核被提议用来搭建基于原子核跃迁的“原子核钟”^[27], 相关研究在近年来取得很大进展^[28-33]. 钍-229 原子核提供了所有原子核中最小的 $\Delta E = 0.3$ a.u., 这对提高 η 值

有很大的帮助.

但是由于钍-229 原子核的跃迁矩 $D \sim 10^{-7}$ a.u., η 仍然很难接近 1. 即使在 10^{23} W/cm² 的场强下, 估算 $\eta \sim 10^{-4}$. 这最后的差距将由一个关键的效应来填补, 即原子核超精细混合效应^[34,35].

超精细混合效应是指核外电子与原子核之间的超精细相互作用 (电磁相互作用) 导致的原子核态之间的混合. 以钍-229 为例来解释该效应, 如图 3 所示. 钍-229 原子核的最低两个核能级差为 8.4 eV, 核基态的自旋为 5/2, 激发态的自旋为 3/2. 激发态的寿命大约在 1000 s 量级. 如果该原子核处于类氢离子态 ($^{229}\text{Th}^{89+}$), 即核外有一个 1s 电子, 该电子的角动量 1/2 会与原子核的角动量耦合, 导致超精细能级劈裂. 核激发态会劈裂成总角动量 $F = 1$ 和 $F = 2$ 两个能级; 核基态会劈裂成 $F = 2$ 和 $F = 3$ 两个能级. 除了能级劈裂之外, 上下两个 $F = 2$ 的能级还会有态的混合, 此即超精细混合:

$$|F = 2; \text{up}\rangle = \sqrt{1 - b^2} |F = 2; I_{\text{is}}, J\rangle + b |F = 2; I_{\text{gs}}, J\rangle,$$

$$|F = 2; \text{down}\rangle = \sqrt{1 - b^2} |F = 2; I_{\text{gs}}, J\rangle - b |F = 2; I_{\text{is}}, J\rangle,$$

其中混合系数 $b \approx 0.03$, $I_{\text{gs}} = 5/2$ 是核基态的自旋, $I_{\text{is}} = 3/2$ 是核激发态的自旋, $J = 1/2$ 是处于 1s 态电子的角动量.

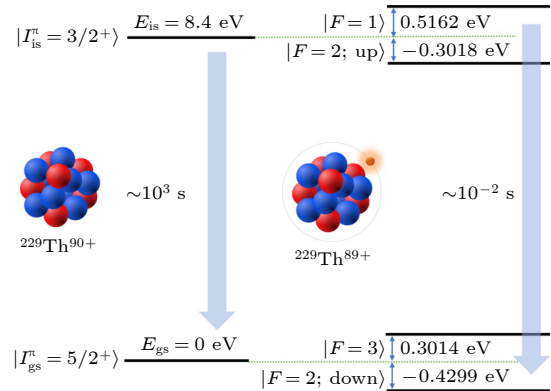


图 3 (a) 钍-229 裸核 ($^{229}\text{Th}^{90+}$) 最低两个核能级相关参数; (b) 类氢离子 ($^{229}\text{Th}^{89+}$) 的超精细劈裂与混合效应. 裸核的激发态寿命在 10^3 s 量级, 而类氢离子由于超精细混合效应, 激发态寿命大幅缩短为 10^{-2} s 量级

Fig. 3. (a) The lowest two energy levels of the bare thorium-229 nucleus ($^{229}\text{Th}^{90+}$); (b) hyperfine splitting and state mixing in the hydrogen-like ionic state ($^{229}\text{Th}^{89+}$). Note that the lifetime of the nuclear excited state in the bare nucleus is on the order of 10^3 s, while the lifetime reduces dramatically to the order of 10^{-2} s due to hyperfine mixing effect.

超精细混合效应对钍-229 原子核有非常大的影响: 原子核的 (两个劈裂后的) 激发态寿命大幅缩短 5 个数量级至 0.01 s 量级^[24]. 这是因为超精细混合效应大大增强了原子核与真空光场之间耦合, 将原子核的跃迁矩从裸核的 D 变为 $D + b\mu_e$ ^[21], 其中 μ_e 是 1s 电子的磁偶极矩. 前面提到 $D \sim 10^{-7}$ a.u., 但是 $b\mu_e \sim 10^{-4}$ a.u., 即原子核的跃迁矩因为该效应被提升了约 3 个数量级, 这导致激发态寿命 5 个数量级的缩短.

同样, 如果用激光场激发 $^{229}\text{Th}^{89+}$, 该效应也会将激光与钍-229 原子核的耦合强度提升同样幅度. 这直接增大了 η 参数. 将跃迁矩 D 提升 3 个数量级, 则 10^{23} W/cm² 的场强下, $\eta \sim 0.1$, 达到了诱发高阶非线性响应的条件. 我们将在第 4 节展示具体的计算结果.

超精细混合效应是一个普遍的效应, 因为原子核与电子之间总是存在电磁耦合 (但需要电子的总角动量与原子核的角动量之间满足一定的关系^[24,34,35]). 比较明显的超精细混合效应, 即混合系数 b 相对较大的情况, 领域内研究最多的是钍-229 原子核, 因为核能级之间能量差越小, 则越容易被混合. 最近, 我们发现如果能找到一对合适的电子态, 其能级差与原子核能级差接近, 同时角动量也匹配, 那么在更大能级差的原子核中也可以存在比较明显的超精细混合效应^[36]. 比如在类硼的铅-205 系统 ($^{205}\text{Pb}^{77+}$) 中, 核第一激发态的能量比基态高 2329 eV, 之前并不预期该原子核会有明显的超精细混合效应. 但是该离子态有一对合适的电子态, $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$, 它们之间的能量差为 2356 eV, 与核能级差非常接近, 导致该系统出现明显的超精细混合效应. 裸核状态下, 铅-205 核激发态寿命为 15 min, 但是在该离子态下, 核激发态寿命缩短 4 个数量级至 32 ms^[36].

原子核处于离子中, 在一定程度上类似于原子处于光学谐振腔中, 如图 4 所示. 如果原子的两个能级差与谐振腔的一个光场模式非常接近, 原子态可以与光场态比较强地耦合, 形成缀饰态. 类似地, 原子核可以被认为处于核外电子的“谐振腔”中, 如果原子核的两个能级差与电子的两个能级差之间非常接近, 原子核态与电子态之间也可以比较强地耦合, 形成耦合态, 其性质与单纯的原子核态之间有非常大的不同. 在量子光学中, 可以通过调控谐振腔的模式来调控原子激发态的自发辐射寿命

(Purcell 效应^[37]). 原子核激发态寿命被离子中电子态调控, 也是一种类似的效应.

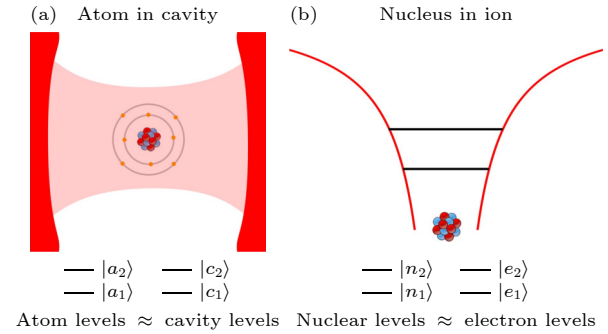


图 4 (a) 光学谐振腔中的原子, 其中原子态可以与谐振腔中的光场态之间耦合形成缀饰态; (b) 离子中的原子核, 其中原子核态可以与电子态之间耦合形成类似的耦合态

Fig. 4. (a) Atom in a light cavity, where atomic states can couple with the light states, forming dressed states; (b) nucleus in an ion, where nuclear states can couple with the electronic states, forming coupled states.

4 强场原子核物理: 钍-229 对强激光场的高阶非线性响应

第 3 节估算, 基于钍-229 原子核极小的跃迁能量 ΔE , 以及超精细混合效应对跃迁矩 D 的强力提升 ($D \rightarrow D + b\mu_e$), 现有强激光已经可能在钍-229 原子核中诱导出高阶非线性响应. 具体的数值计算结果证实了这一点.

图 5(a) 所示为脉冲结束时刻钍-229 原子核的激发概率随着激光场强的依赖关系 (激光场波长为 800 nm). 在 Th^{89+} 系统中, 我们展示处于上两个能级 (即 $|F=2; \text{up}\rangle$ 与 $|F=1\rangle$, 如图 3 所示) 的概率. 可以看到, 在相对较低 (10^{17} W/cm² 以下) 的激光场强下, 核激发概率线性依赖于激光场强: 激光场强一个数量级的提升导致激发概率一个数量级的提升. 从大约 10^{17} W/cm² 开始, 激发概率强烈上拐, 不再线性依赖于激光场强: 从 10^{17} — 10^{21} W/cm², 激光场强提升了 4 个数量级, 但是激发概率却从 10^{-15} 提升 14 个数量级到 10% 量级! 这种爆发式提升非常类似图 1(c) 中展示的原子激发, 都是诱导出高阶非线性响应所致.

但是对于钍-229 裸核 (Th^{90+}), 类似的高阶非线性响应则未被诱导出, 直至 10^{23} W/cm² 的激光场强, 核激发概率仍然线性地依赖于激光场强. 裸核的高阶非线性响应需要更高的激光场强才能被诱导出 (未展示).

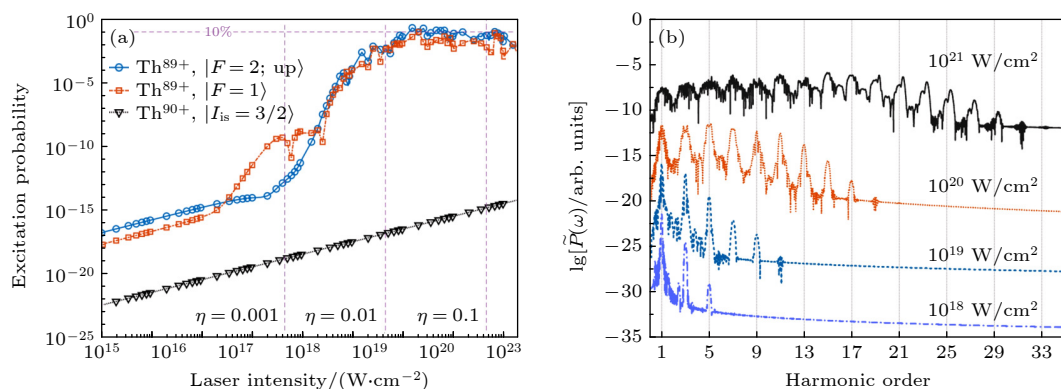


图 5 (a) 脉冲结束时刻钍-229 核激发概率 (Th^{89+} 与 Th^{90+} 两种情况) 与激光场强的依赖关系, 该图源自文献 [21](已授权); (b) 4 个不同激光场强下的 Th^{89+} 高次谐波频谱, 该图源自文献 [21](已授权)

Fig. 5. (a) Nuclear isomeric excitation probability at the end of the laser pulse (for both Th^{89+} and Th^{90+}) as a function of laser intensity, from Ref. [21] with permission; (b) harmonic spectra of Th^{89+} under four different laser intensities, from Ref. [21] with permission.

类似于原子, 诱发出高阶非线性响应的原子核也会向外辐射高次谐波. 图 5(b) 展示了在 4 个不同激光场强驱动下 Th^{89+} 系统的高次谐波谱. 在 10^{18} W/cm^2 场强下, 可以产生 3 次和 5 次谐波. 随着激光场强的提升, 更高阶的谐波开始出现, 10^{19} W/cm^2 场强下, 可以产生最高 11 次谐波; 10^{20} W/cm^2 场强下, 可以产生最高 19 次谐波; 10^{21} W/cm^2 场强下, 可以达到最高 31 次谐波. 这些高次谐波也有类似于原子高次谐波的平台结构, 即多阶谐波有差不多的强度, 这种平台结构对于产生阿秒脉冲至关重要. 与原子产生的高次谐波不同的地方包括: 1) 该高次谐波基于原子核能级跃迁而非电子态跃迁; 2) 该高次谐波基于束缚态能级跃迁, 而原子高次谐波主要来自电子连续态的贡献; 3) 该高次谐波的源是强激光在 Th^{89+} 系统中诱导出的随时间变化的磁偶极矩, 而原子高次谐波的源是强激光诱导出的随时间变化的电偶极矩. 与原子分子的高次谐波谱学类似, 该高次谐波谱中也隐藏着原子核的信息, 仔细分析谐波谱比较精细的结构可以解构出包括原子核跃迁矩这样的原子核信息.

5 总结和展望

强激光场与物质相互作用最有趣和最有用的特征是诱导出物质的高阶非线性响应. 在原子中诱导出高阶非线性响应需要激光场强度接近 1 个原子单位 ($3.5 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$), 相应的物理过程, 包括多光子电离、阈上电离、非次序双(多)电离、高次谐波辐射、阿秒脉冲产生是强场原子物理这门学科

的主要研究内容.

随着强激光技术的快速进步, 当前的激光场强已远超原子单位, 达 10^{23} W/cm^2 量级. 本文试图回答的问题是: 这样强的激光场能否在更微观的尺度——原子核中——诱导出高阶非线性响应, 将强场原子物理推进至“强场原子核物理”? 我们最近的研究发现当前的激光场至少可以在一个特殊的原子核, 即钍-229 原子核中诱导出高阶非线性响应 [21]. 这得益于钍-229 原子核存在一个能量极低的核激发态以及超精细混合效应对光核耦合强度的大幅提升.

高阶非线性的光核相互作用是光与物质相互作用研究一个从未被踏足的新前沿. 这种相互作用的潜在应用包括: 1) 原子核的高效激发和调控. 本文展示了单脉冲单原子核 10% 量级的激发概率, 但仍然有进一步优化激光参数 (波长、脉宽、强度等) 提升激发概率的空间. 这样高的核激发概率也使得将单量子系统相干调控 [38,39] 推进到原子核领域成为可能. 2) 强激光驱动的原子核高次谐波辐射提供了一种新的基于原子核跃迁的相干光产生方案. 这不同于领域内一直寻求的基于核能级布居反转、类似传统激光的受激辐射方案 [40]. 3) 基于原子核的高次谐波谱学有可能成为解构原子核信息的一种新谱学方案.

近期正在进行的工作包括寻找除了钍-229 之外更多的可以在现有激光场强下产生高阶非线性响应的原子核, 以及具有较强超精细混合效应的原子核离子态. 另外, 除了本文考虑的红外强激光, X 射线自由电子激光也已达很高的场强 [41,42], 有可能

在原子核中诱发出高阶非线性响应.

感谢中国工程物理研究院研究生院张涵煦和李韬两位博士的讨论和对部分图片的绘制.

参考文献

- [1] Strickland D, Mourou G 1985 *Opt. Commun.* **56** 219
- [2] Voronov G S, Delone N B 1965 *JETP Lett.* **1** 66
- [3] Agostini P, Fabre F, Mainfray G, Petite G, Rahman N K 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1127
- [4] Fittinghoff D N, Bolton P R, Chang B, Kulander K C 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 2642
- [5] Walker B, Sheehy B, DiMauro L F, Agostini P, Schafer K J, Kulander K C 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1227
- [6] Larochelle S, Talebpour A, Chin S L 1998 *J. Phys. B* **31** 1201
- [7] Ferray M, L'Huillier A, Li X F, Lompre L A, Mainfray G, Manus C 1988 *J. Phys. B* **21** L31
- [8] Paul P M, Toma E S, Breger P, Mullot G, Auge F, Balcou Ph, Muller H G, Agostini P 2001 *Science* **292** 1689
- [9] Hentschel M, Kienberger R, Spielmann Ch, Reider G A, Milosevic N, Brabec T, Corkum P, Heinzmann U, Drescher M, Krausz F 2001 *Nature* **414** 509
- [10] Yoon J W, Kim Y G, Choi I W, Sung J H, Lee H W, Lee S K, Nam C H 2021 *Optica* **8** 630
- [11] Wang X L, Liu X Y, Lu X M, Chen J C, Long Y B, Li W K, Chen H D, Chen X, Bai P L, Li Y Y, Peng Y J, Liu Y Q, Wu F X, Wang C, Li Z Y, Xu Y, Liang X Y, Leng Y X, Li R X 2022 *Ultrafast Sci.* **2022** 9894358
- [12] Qi J T, Li T, Xu R H, Fu L B, Wang X 2019 *Phys. Rev. C* **99** 044610
- [13] Pálffy A, Popruzhenko S V 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 212505
- [14] Qi J T, Fu L B, Wang X 2020 *Phys. Rev. C* **102** 064629
- [15] Wang X 2020 *Phys. Rev. C* **102** 011601(R)
- [16] Liu S W, Duan H, Ye D F, Liu J 2021 *Phys. Rev. C* **104** 044614
- [17] Lindsey M L, Bekx J J, Schlesinger K G, Glenzer S H 2024 *Phys. Rev. C* **109** 044605
- [18] Lan H Y, Wu D, Liu J X, Zhang J Y, Lu H G, Lv J F, Wu X Z, Luo W, Yan X Q 2023 *Nucl. Sci. Tech.* **34** 74
- [19] Feng J, Wang W Z, Fu C B, Chen L M, Tan J H, Li Y J, Wang J G, Li Y F, Zhang G Q, Ma Y G, Zhang J 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 052501
- [20] Qi J T, Zhang H X, Wang X 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 112501
- [21] Zhang H X, Li T, Wang X 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 152503
- [22] Kroger L, Reich C 1976 *Nucl. Phys. A* **259** 29
- [23] Seiferle B, von der Wense L, Bilous P V, Amersdorffer I, Lemell C, Libisch F, Stellmer S, Schumm T, Düllmann C E, Pálffy A, Thirolf P G 2019 *Nature* **573** 243
- [24] Shabaev V M, Glazov D A, Ryzhkov A M, Brandau C, Plunien G, Quint W, Volchkova A M, Zinenko D V 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 043001
- [25] Lewenstein M, Balcou Ph, Ivanov M Yu, L'Huillier A, Corkum P B 1994 *Phys. Rev. A* **49** 2117
- [26] Walker P, Podolyák Z 2021 *Phys. World* **34** 29
- [27] Peik E, Tamm C 2003 *Europhys. Lett.* **61** 181
- [28] Thielking J, Okhapkin M V, Glowacki P, Meier D M, von der Wense L, Seiferle B, Düllmann C E, Thirolf P G, Peik E 2018 *Nature* **556** 321
- [29] Masuda T, Yoshimi A, Fujieda A, Fujimoto H, Haba H, Hara H, Hiraki T, Kaino H, Kasamatsu Y, Kitao S, Konashi K, Miyamoto Y, Okai K, Okubo S, Sasao N, Seto M, Schumm T, Shigekawa Y, Suzuki K, Stellmer S, Tamasaku K, Uetake S, atanabe M, Watanabe T, Yasuda Y, Yamaguchi A, Yoda Y, Yokokita T, Yoshimura M, Yoshimura K 2019 *Nature* **573** 238
- [30] Kraemer S, Moens J, Athanasakis-Kaklamanakis M, Bara S, Beeks K, Chhetri P, Chrysalidis K, Claessens A, Cocolios T E, Correia João G M, Witte H D, Ferrer R, Geldhof S, Heinke R, Hosseini N, Huyse M, Köster U, Kudryavtsev Y, Laatiaoui M, Lica R, Magchiels G, Manea V, Merckling C, Pereira Lino M C, Raeder S, Schumm T, Sels S, Thirolf Peter G, Tunhuma S M, Van Den Bergh P, Van Duppen P, Vantomme A, Verlinde M, Villareal R, Wahl U 2023 *Nature* **617** 706
- [31] Tiedau J, Okhapkin M V, Zhang K, Thielking J, Zitzer G, Peik E, Schaden F, Pronebner T, Morawetz I, De Col L, Toscani, Schneider F, Leitner A, Pressler M, Kazakov G A, Beeks K, Sikorsky T, Schumm T 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 182501
- [32] Elwell R, Schneider C, Jeet J, Terhune J, Morgan H, Alexandrova A N, Tran Tan H B, Derevianko A, Hudson E R 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 013201
- [33] Zhang C, Ooi T, Higgins J S, Doyle J F, von der Wense L, Beeks K, Leitner A, Kazakov G A, Li P, Thirolf P G, Schumm T, Ye J 2024 *Nature* **633** 63
- [34] Lyuboshitz V L, Onishchuk V A, Podgoretskij M I 1966 *Sov. J. Nucl. Phys.* **3** 420
- [35] Szerypo J, Barden R, Kalinowski Ł, Kirchner R, Klepper O, Płochocki A, Roeckl E, Rykaczewski K, Scharadt D, Żylicz J 1990 *Nucl. Phys. A* **507** 357
- [36] Wang W, Wang X 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 032501
- [37] Purcell E M 1946 *Phys. Rev.* **69** 681
- [38] Haroche S 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1083
- [39] Wineland D J, 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1103
- [40] Baldwin G C, Solem J C 1997 *Rev. Mod. Phys.* **69** 1085
- [41] Izquierdo M 2022 *Technical Design Report: Scientific Instrument Soft X-Ray Port (SXP): Part A-Science Cases* (Schenefeld, European X-Ray Free-Electron Laser Facility GmbH) Report Number: XFEL. EU TR-2022-001A
- [42] 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

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

From “strong-field atomic physics” to
“strong-field nuclear physics”*Wang Xu ¹⁾²⁾†¹⁾ (Graduate School, China Academy of Engineering Physics, Beijing 100193, China)²⁾ (Southern Center for Nuclear-Science Theory, Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Huizhou 516000, China)

(Received 18 October 2024; revised manuscript received 11 November 2024)

Abstract

In the mid-1980s, chirped pulse amplification (Nobel Prize in Physics 2018) broke through previous limits to laser intensity, allowing intensities to exceed the atomic unit threshold (1 atomic unit of laser intensity corresponds to a power density of 3.5×10^{16} W/cm²). These strong laser fields can cause high-order nonlinear responses in atoms and molecules, resulting in a series of novel phenomena, among which high-order harmonic generation and attosecond pulse generation (Nobel Prize in Physics 2023) are particularly important. With the development of high-power laser technology, laser intensity has now reached the order of 10^{23} W/cm² and is constantly increasing. Now, a fundamental question has been raised: can such a powerful laser field induce similar high-order nonlinear responses in atomic nuclei, potentially transitioning “strong-field atomic physics” into “strong-field nuclear physics”?

To explore this, we investigate a dimensionless parameter that estimates the strength of light-matter interaction: $\eta = DE_0/\Delta E$, where D is the transition moment (between two representative levels of the system), E_0 is the laser field amplitude, DE_0 quantifies the laser-matter interaction energy, and ΔE is the transition energy. If $\eta \ll 1$, the interaction is within the linear, perturbative regime. However, when $\eta \sim 1$, highly nonlinear responses are anticipated. For laser-atom interactions, $D \sim 1$ a.u. and $\Delta E = 1$ a.u., so if $E_0 \sim 1$ a.u., then $\eta \sim 1$ and highly nonlinear responses are initiated, leading to the above-mentioned strong-field phenomena.

In the case of light-nucleus interaction, it is typical that $\eta \ll 1$. When considering nuclei instead of atoms, D becomes several (~ 5 to 7) orders of magnitude smaller, while ΔE becomes several (~ 5) orders of magnitude larger. Consequently, the laser field amplitude E_0 will need to be 10 orders of magnitude higher, or the laser intensity needs to be 20 orders of magnitude higher ($\sim 10^{36}$ W/cm²), which is beyond existing technological limit and even exceeds the Schwinger limit, where vacuum breakdown occurs.

However, there exist special nuclei with exceptional properties. For instance, the ²²⁹Th nucleus has a uniquely low-lying excited state with an energy value of only 8.4 eV, or 0.3 a.u. This unusually low transition energy significantly increases η . This transition has also been proposed for building nuclear clocks, which have potential advantages over existing atomic clocks.

Another key factor is nuclear hyperfine mixing (NHM). An electron, particularly the one in an inner orbital, can generate a strong electromagnetic field at the position of the nucleus, leading to the mixing of nuclear eigenstates. For ²²⁹Th, this NHM effect is especially pronounced: the lifetime of the 8.4-eV nuclear isomeric state in a bare ²²⁹Th nucleus (²²⁹Th⁹⁰⁺) is on the order of 10^3 s, while in the hydrogenlike ionic state (²²⁹Th⁸⁹⁺) it decreases by five orders of magnitude to 10^{-2} s. This 1s electron greatly affects the properties of the ²²⁹Th nucleus, effectively changing the nuclear transition moment from D for the bare nucleus to $D' = D + b\mu_e$

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12474484, U2330401, 12088101).

† E-mail: xwang@gascaep.ac.cn

for the hydrogenlike ion, where $D \sim 10^{-7}$ a.u., $b \approx 0.03$ is the mixing coefficient, μ_e is the magnetic moment of the electron, and $D' \approx b\mu_e \sim 10^{-4}$ a.u. That is to say, the existence of the 1s electron increases the light-nucleus coupling matrix element by approximately three orders of magnitude, leading to the five-orders-of-magnitude reduction in the isomeric lifetime.

With the minimized transition energy ΔE and the NHM-enhanced transition moment D' , it is found that $\eta \sim 1$ for currently achievable laser intensities. Highly nonlinear responses are expected in the ^{229}Th nucleus. This is confirmed by our numerical results. Highly efficient nuclear isomeric excitation can be achieved: an excitation probability of over 10% is achieved per nucleus per femtosecond laser pulse at a laser intensity of 10^{21} W/cm². Correspondingly, the intense laser-driven $^{229}\text{Th}^{89+}$ system emits secondary light in the form of high harmonics, which share similarities with those from laser-driven atoms but also have different features.

In conclusion, it appears feasible to extend “strong-field atomic physics” to “strong-field nuclear physics”, at least in the case of ^{229}Th . “Strong-field nuclear physics” is emerging as a new frontier in light-matter interaction and nuclear physics, providing opportunities for precisely exciting and controlling atomic nuclei with intense lasers and new avenues for coherent light emission based on nuclear transitions.

Keywords: strong-field atomic physics, laser-nuclear physics, highly nonlinear responses, high harmonic generation

PACS: 42.50.Hz, 32.80.Wr, 42.65.Ky, 23.20.-g

DOI: [10.7498/aps.73.20241456](https://doi.org/10.7498/aps.73.20241456)

CSTR: [32037.14.aps.73.20241456](https://cstr.net.cn/detail/32037.14.aps.73.20241456)

专题: 极端条件原子分子动力学

内壳层体系的 X 射线腔量子光学*

汪书兴¹⁾²⁾ 李天钧¹⁾ 黄新朝^{3)†} 朱林繁^{1)‡}

1) (中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

2) (I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen and Helmholtz Forschungsakademie Hessen für FAIR (HFHF), Campus Gießen, GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Gießen 35392, Germany)

3) (FXE Instrument, European XFEL, Schenefeld 22869, Germany)

(2024 年 8 月 30 日收到; 2024 年 10 月 25 日收到修改稿)

随着 X 射线光源品质的提升, X 射线波段的量子调控成为了新兴的前沿领域, 基于薄膜平面腔的 X 射线腔量子光学是其中一个重要分支. X 射线腔量子光学研究始于原子核跃迁体系, 近期兴起了调控原子内壳层跃迁的研究工作. 原子内壳层跃迁存在丰富的候选体系和退激通道, 极大地拓宽了 X 射线腔量子光学的研究范围. 此外, 内壳层激发及其退激通道对应着多种 X 射线谱学表征技术, 促进 X 射线腔量子光学和谱学技术的融合, 有望促成 X 射线谱学新技术的出现. 本文概述了基于原子内壳层跃迁的 X 射线腔量子光学, 介绍了基本的实验体系和实验方法、经典和量子理论模型以及已经实现的一些量子光学现象. 最后, 本文简要介绍了内壳层 X 射线腔量子光学仍需要解决的一些问题, 同时展望了未来的发展方向.

关键词: X 射线量子光学, 薄膜平面腔, 同步辐射, 原子内壳层跃迁**PACS:** 61.05.cm, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc**DOI:** 10.7498/aps.73.20241218**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241218

1 引言

量子光学是研究光场的量子性质以及光与物质相互作用的学科. 在过去的半个世纪里, 量子光学已经发展成为现代物理学中最活跃的研究领域之一. 在微波和可见光波段, 量子光学受益于激光器提供的高单色性和高相干性光源, 衍生出了量子通信、量子计算、量子精密测量等前沿技术, 已经成为各国争相抢占的制高点^[1]. 然而, 高频段尤其是 X 射线波段的量子光学研究远不及低频波段活跃. 直到最近十几年, X 射线量子光学的概念才逐渐引起人们的关注^[2-6]. 限制 X 射线量子光学研究的主要因素是光源的品质. 1895 年伦琴首次发现

X 射线^[7], 这甚至早于 1900 年量子力学奠基性理论——黑体辐射定律^[8]的提出. 然而, 早期的 X 射线只能由 X 射线管产生, 过高的阳极温度等技术限制, 导致光源亮度 (photons/(s·mm²·mrad²·0.1%BW)) 难以提升. 经过近 60 年的发展, 才缓慢提升了 1—2 个数量级 (10⁶—10⁷). 此外, 基于阳极靶产生的 X 射线还存在发散度大、无偏振、能量可调性差等缺陷. 到 20 世纪 60—70 年代, 寄生于高能加速器装置的第一代同步辐射 (synchrotron radiation), 将 X 射线光源亮度跃升至 10¹², 其出色性能促使各国竞相推动同步辐射设施建设, 加速了同步辐射技术的迭代发展. 20 世纪 90 年代, 随着以欧洲同步辐射光源 (European synchrotron radiation facility, ESRF)^[9]、美国先进光源 (adv-

* 国家自然科学基金 (批准号: 12334010, U1932207) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xinchao.huang@xfel.eu

‡ 通信作者. E-mail: lfzhu@ustc.edu.cn

anced photon source, APS)^[10]、日本 SPring-8 光源 (super photon ring-8 GeV)^[11]、德国 PETRA-III 光源^[12] 为代表的专用第三代高能同步辐射装置的落成, 光源亮度提升到了 10^{20} 量级. 第三代同步辐射出色的准直性、偏振性、能量可调性以及稳定性, 催生出了种类丰富的谱学、散射和成像技术. 经过近 20 年的发展, 历经三代同步辐射光源品质的提升和诊断技术的不断完善, 为开展 X 射线波段量子光学研究奠定了技术基础.

近年来, 采用衍射极限环技术方案的第四代同步辐射光源, 例如欧洲 ESRF-EBS^[13]、中国高能同步辐射光源 (high energy photon source, HEPS)、美国 APS-II 等升级或全新装置将进一步缩小光束的横向发散度, 光源亮度可以再提升 1—2 个数量级. 此外, 近十几年 X 射线自由电子激光 (X-ray free electron laser, XFEL) 发展迅速^[14], 其中自受激放大 (self-amplified spontaneous emission, SASE)、自种子 (self-seeding) 等相对成熟的技术方案, 将 X 射线脉冲的峰值亮度提升了 6—8 个数量级. 光源的发展不仅使得平均亮度得以提升, 光子简并度 (能级寿命、自然线宽内的光子数) 也得到了大幅度提高. 例如, 在约 10 fs 的脉冲宽度和 1 eV 带宽范围内, SASE 可以提供 10^9 — 10^{10} 个光子, 这为 X 射线波段的多光子激发、非线性研究等提供了广泛的前景. 此外, 外种子 (externally-seeding)^[15] 和 XFEL 谐振腔 (XFEL oscillator, XFELO)^[16,17] 等新颖的技术方案, 通过压缩能量带宽的方式还可以将光子简并度进一步提升 2 个数量级以上^[18]. X 射线光源技术的突飞猛进, 很容易诱发人们联想到 20 世纪激光技术进步对量子光学学科的推动作用. 新光源除了促成 X 射线成像、谱学、超快等新诊断技术的发展外, X 射线量子光学这一新兴学科也应运而生^[2-6].

除了光源品质的提升, 寻找合适的量子系统也是 X 射线量子光学的核心之一, 其中最简单的就是由基态和某个激发态构成的二能级系统. 在硬 X 射线 (~ 10 keV) 能区, 可以构成二能级的体系主要包括原子分子的内壳层 (inner-shell) 跃迁和穆斯堡尔核 (Mössbauer) 跃迁. 在原子分子内壳层体系中, 很多元素的 K 边、 L_2 和 L_3 等吸收边附近存在非常强的共振结构, 被称为白线跃迁^[19,20]. 白线是内壳层电子到价壳层未占据束缚态之间的电偶极共振跃迁, 因而强度可观. 在 Mössbauer 核体

系中, 其激发态就是原子核的同质异能态. 1958 年, Mössbauer^[21] 发现原子核无反冲共振吸收现象, 随后该现象被命名为 Mössbauer 效应. 相应地, 存在 Mössbauer 效应的原子核被称为 Mössbauer 核. Mössbauer 核跃迁激发能量一般大于内壳层跃迁, 且有很好的环境解耦性. 另一方面, 原子核跃迁的自然线宽非常窄, 通常为纳电子伏特 (neV), 这对应着较长的退相干时间 (百纳秒—百微秒)^[22], 但也导致实验技术难度较大, 实验方法较为单一. 相对而言, 内壳层能级体系更为丰富, 自然线宽也大很多 (亚 eV—eV), 因此实验方法更加多样, 但较短的退相干时间 (百阿秒—飞秒) 也限制了在现有技术条件下探索时域中的量子光学现象.

基于同步辐射的量子光学研究一般为单光子激发, 属于线性范畴. 随着高精度纳米制样技术的进步, 将多层纳米尺度的薄膜平面腔与同步辐射高准直、高分辨、高稳定性等优点相结合, 作为 X 射线量子光学其中一个分支的腔量子光学, 在近十几年进入了快车道. 2005 年, Röhlberger 等^[23] 设计了多层纳米薄膜, 将 ^{57}Fe 制备到这种薄膜结构中, 在时域谱上观察到了辐射速率增强现象, 实现了 X 射线波段的腔 Purcell 效应^[24]. 这种多层纳米尺度薄膜与光学腔 (optical cavity) 作用类似, 因此也被称为薄膜平面腔. 由于 Röhlberger 等^[23] 当时所用腔的传导层为 ^{56}Fe , 损耗较大. 2010 年, Röhlberger 等改进了平面腔设计, 借鉴了波导管结构, 使用高 Z 材料充当反射镜, 低 Z 材料充当传导层, 提升了腔的调控能力, 并首次观察到了原子核系统的单光子超辐射^[25] 及集体兰姆移位现象^[26]. 随后, 通过设计双层原子核薄膜结构, 利用原子核系综之间的耦合作用, 在实验上实现了 X 射线波段的电磁诱导透明现象^[27]. 这些实验工作表明, 薄膜平面腔可以作为在 X 射线波段研究腔效应和集体效应的出色平台. 随后, Evers 课题组、Pálffy 课题组、Lohse 课题组相继在理论上发展出了基于 Jaynes-Cummings 模型的唯象量子光学模型^[28,29]、多模理论^[30,31]、量子格林函数方法^[31-33] 等较为完备的理论工具. 这些理论框架的建立也进一步启发了一些新的 X 射线量子光学研究, 例如, 真空诱导的自相干^[34]、法诺效应探测腔内干涉相位^[35]、类光学晶格的集体强耦合^[36]、X 射线波段慢光^[37,38]、串联双腔实现强耦合条件下的拉比振荡^[39]、多模

光场与物质相互作用的判据^[40]、结合 X 射线光频梳的量子存储^[41]等量子光学现象在 X 射线波段得以实现. 这些前沿的理论和实验工作, 推动 X 射线腔量子光学逐渐发展成熟. 需要指出的是, 现阶段大部分 X 射线腔量子光学的研究对象为原子核体系. 这主要是因为原子核体系具有较长的相干时间, 且核跃迁具有更简洁的能级体系和较强的共振跃迁, 更易与可见光和微波波段存在的诸如价壳层跃迁、里德伯态、超导比特节等量子系统类比, 因此也更易再现一些低频段典型的量子光学现象. 然而, 较为单一的调控手段和诊断方法限制了核体系 X 射线腔量子光学的进一步发展.

在线性弱激发条件下, 腔的作用可以被看作是为光场设置特定的边界条件^[42], 从而实现对光场与原子(核)相互作用的调控. 从普适的角度看, X 射线腔同样可以调控内壳层电子的跃迁行为. 在硬 X 射线波段, 特定边界条件下的光场与原子内壳层的相互作用研究由来已久, 例如晶体^[43]和多层周期膜人造光子晶体中存在的驻波场^[44,45]、Kossel 效应^[46-50]等, 可以在布拉格角附近观察到特殊的原子辐射行为, 实现荧光产额调控、荧光辐射取向调控^[51,52]等类似可见光波段的腔效应. 然而, 这种周期性晶体结构在 X 射线波段的调控能力较弱, 例如晶体驻波场效应仅能在布拉格角度附近实现约百分之几的荧光产额调整; 多层周期膜上观测到的 Kossel 效应在布拉格角度附近能实现约 10% 的强度调整. 在这些体系中, 还未观测到谱线增宽和能量移动等更可观的腔效应现象, 因此利用内壳层体系研究 X 射线波段的腔效应一直未引起广泛关注. 相对于晶体结构, 类“三明治”结构的薄膜平面腔有着强得多的调控能力, 例如腔模式角度下可以实现约 10^2 倍的光场强度调整^[53-57], 类似的 Kossel 效应在腔模式角度附近能实现 10 倍的强度增益^[58]. 2019 年, Röhlsberger 课题组^[59]首次利用 Ta 内壳层 L_3 边附近的白线峰, 再现了原子核体系中的辐射速率增强和腔调控跃迁能量移位. 2021 年, Vassholz 和 Salditt^[58]利用类似的腔结构实现了角度取向的荧光自发辐射. 同年, 本课题组利用 X 射线薄膜平面腔实现了内壳层空穴寿命调控^[60]. 随后, 我们课题组在薄膜平面腔体系中首次观察到了直线型法诺线形^[61]. 这些实验工作表明 X 射线腔量子光学同样可以应用于内壳层体系. 理论方面,

Mukamel 课题组^[62,63]提出了强耦合条件下会形成空穴态极化子, 并研究了其非定域性.

相对于原子核体系, 内壳层体系仍有耗散大、能级结构复杂等特点. 为此, 本课题组发展了适用于内壳层跃迁的半经典矩阵和量子格林函数方法^[64], 简而言之, X 射线腔量子光学同样适用于内壳层体系. 针对在两个体系中已经实现的量子光学现象, 该理论工作系统地总结了内壳层体系的特点. 首先, 腔模式与原子的相互作用强度和原子的跃迁偶极矩有关, 内壳层跃迁的偶极矩与原子核跃迁相比约小 1 个数量级^[22,64], 因此腔效应较弱, 这导致了包括原子系综间交换相互作用、强耦合等现象难以在一般的腔结构中观测到. 此外, 内壳层的共振跃迁常与吸收边交叠在一起, 反射谱受此影响, 谱线线形更加复杂. 另外, 与原子核共振体系不同的是, 内壳层跃迁的背景吸收和散射并不弱, 粒子数的增加会对腔整体带来较大的耗散, 反而弱化集体效应. 正因如此, 即使已有上述多个实验工作报告, 关于内壳层跃迁是否存在集体效应仍存有争议. 以内壳层体系常用的 WSi_2 为例^[64], 为了观测到明显的集体效应, 需制备原子层厚度小于 1 nm 的腔结构, 技术难度较大. 除此之外, 内壳层跃迁的优势在于更丰富的体系和能级结构, 以及更多样的诊断技术. 在薄膜平面腔较好的工作能量范围 ($\sim 5-20$ keV) 内, 大量元素存在较强的白线跃迁, 而且不同的价态、配位场、晶体场等使得白线能级结构更加丰富多样. 另外值得提及的是, X 射线腔效应可以直接调控中间空穴态. 依托空穴态已经发展出了比较成熟且多样的谱学表征技术, 例如共振弹性散射 (resonant elastic X-ray scattering, REXS)^[65,66]、共振发射谱 (resonant X-ray emission spectroscopy, RXES)^[67,68]、共振非弹性散射 (resonant inelastic X-ray scattering, RIXS)^[69-71]等, 能够为 X 射线腔效应调控提供更加丰富的信息, 例如 RXES 可以解决共振跃迁和吸收边交叠的问题. 反过来, X 射线腔量子光学的调控手段也可以改进这些谱学技术, 促进学科间的融合并具有巨大的潜在应用前景. 本文将概述基于原子内壳层跃迁的 X 射线腔量子光学, 包括实验体系和方法、理论模型与框架以及已经实现的一些经典量子光学现象. 最后, 将总结内壳层跃迁 X 射线腔量子光学尚存在的一些问题, 对未来的发展方向做出展望.

2 实验体系与方法

X 射线腔量子光学的发展不仅得益于 X 射线光源和探测技术的进步,也依赖于高品质薄膜平面腔制备工艺的提升.在 X 射线波段,一般材料的折射率可以表示为实部略小于 1 的复数 ($1 - \delta + i\beta$).例如,即使对 Pt 等重元素材料,在 10 keV 附近,其实部偏差值 δ 仅为 10^{-5} 量级 [72].因此, X 射线的全反射角 ($\sim \sqrt{2\delta}$) 一般很小,约在毫弧度 (mrad) 量级,这直接导致在 X 射线波段难以使用类似可见光波段的平面腔结构.完美晶体在布拉格角附近同样可以实现很高的反射率,但只能工作在极窄的达尔文宽度内 (μrad) [73,74],现在一般用于提升 X 射线的单色性和相干性品质 [16,17],尚未有用于研究 X 射线与原子相互作用的工作.薄膜平面腔则是基于现有技术条件下,在 X 射线波段研究腔效应的较优选择.在掠入射或端面入射的条件下, X 射线可以耦合进入薄膜平面腔形成驻波光场.同时,在腔内场强极大处嵌入合适的二能级系统,就可以探索特定条件下的 X 射线量子光学效应 [75–81].

因此,薄膜平面腔需要设计多层膜结构,在腔结构制作过程中也需要使用多靶材制样,并根据不同的实验需求调整构型.对于掠入射类型的实验,一般要求高准直性的 X 射线光束 (约 $5 \mu\text{rad}$);对于端面入射类型的实验,一般要求强聚焦 X 射线光束 (样品处亚 μm 光斑).如图 1 所示,通常情况下,在 X 射线薄膜平面腔实验中,有反射光、透射光、荧光等可观测量.其中反射光和透射光都工作在极小的角度范围内,因此一般要求探测器到样品有较远的距离 ($\sim 1 \text{ m}$).荧光可以在掠出射或大角度下采集.此外,还可以使用在 X 射线吸收谱中已经发展相对成熟的探测技术收集荧光,例如荧光谱和发射谱.本节将介绍薄膜平面腔的基本构型,并讨论最常见的反射谱和荧光谱实验方法.

2.1 实验体系

基于薄膜平面腔的 X 射线研究最早始于 X 射线波导管 [83],其基本结构包括上下两层由高电子密度材料 (Pt/Pd/Ta 等) 组成的 X 射线反射镜.一般底部的镜子层比较厚 (大于 10 nm),充当

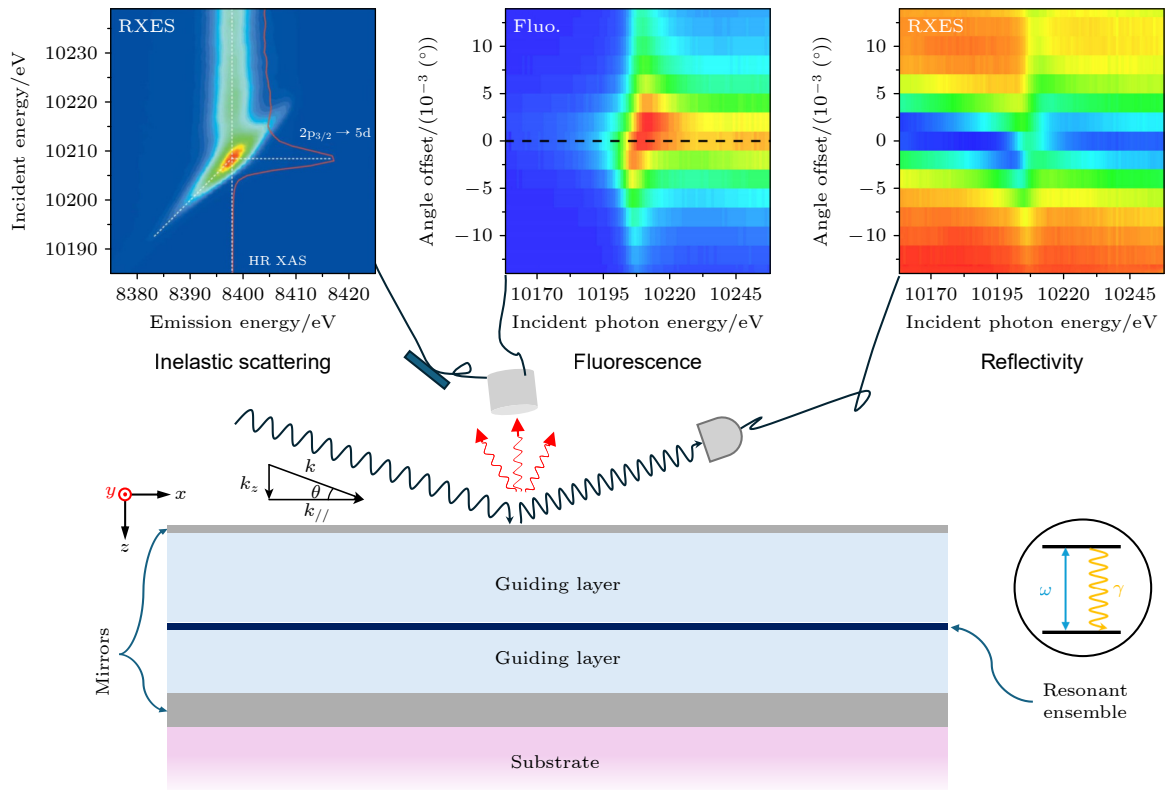


图 1 实验体系原理图,反射谱和荧光谱插图取自文献 [61],共振发射谱插图取自文献 [82]

Fig. 1. Sketch of the experimental scheme, the reflectivity and fluorescence maps refer to Ref. [61], and the emission spectra map following inelastic scattering is taken from Ref. [82].

全反射镜;而顶层的反射镜层则比较薄(约 2 nm),充当半反半透镜.中间由低电子密度材料(C/B/B₄C)作为传输层.在这种“三明治”结构中,合理选取多层膜组合尤为重要.高电子密度材料的折射率实部偏差量较大,因此具有更大的全反射角,这样可以降低对 X 射线光斑尺寸、样品表面平整度的要求,但高电子密度材料也造成了更大的损耗.使用低电子密度材料作为传输层是为了尽可能地降低腔结构的整体损耗.而且它们的全反射角比高电子密度材料小得多,在薄膜平面腔的工作角度下,可以很好地撑开上下两层反射镜层所需的距离(约几十纳米),以满足形成驻波的条件.在这种特殊的设计和合适的掠入射角度下, X 射线以倏逝波形式耦合入平面腔,并在镜面层之间多次反射干涉形成驻波,即 X 射线光场某个特定的模式.根据不同的需求,原子层内嵌在腔内不同的位置.此外,由于原子层的原子序数一般较大,因此其自身会带来较强的耗散;另一方面,原子层的厚度也应满足等效亚波长条件,也就是说其厚度应小于在 z 方向(厚度方向)形成的驻波场的尺度.因此,原子层一般也比较薄(< 3 nm)^[81].此外,由于薄膜平面腔工作在掠入射角度,样品表面的光斑尺寸会被放大,这要求薄膜平面腔的样品尺寸较大,一般需要几十毫米.

常见的薄膜制备方法有化学气相沉积、原子层沉积、分子束外延、热蒸镀、磁控溅射等^[84-87].其中磁控溅射方法能较好满足薄膜平面腔的多个要求,包括多靶材、厚度差别较大的多层膜交替溅射、亚纳米的精度和粗糙度、大尺寸样品等.因此,人们常用该方法制备此类样品.磁控溅射的基本原理是,高真空腔体内,高速电子轰击惰性气体产生离子,在电场加速和磁场约束下离子轰击靶材.当被轰击的原子有足够高的动能时,就会从靶材表面逃逸,在基底上沉积成膜.因此,薄膜的沉积速率以及表面粗糙度,与惰性原子离子的数量、能量、基底与靶材的距离以及溅射室的本底真空等条件密切相关.实验中,一般在靶距确定的情况下,通过调节通入惰性气体的流量、溅射功率以及溅射时间等控制薄膜厚度和成膜质量.需要提及的是,无论是对原子核体系还是原子内壳层体系,薄膜平面腔的制备均采用了磁控溅射.也正是随着薄膜制备技术的发展与成熟, Röhlsberger, Evers 及 Pálffy 等课题组得以在近二十年不断提升薄膜平面腔的设计和制备,相继实现了原子核体系的自发辐射速率

增强^[23]、集体兰姆移位^[26]、电磁诱导透明^[27]、法诺干涉^[35]、拉比振荡^[36]等一系列重要的量子光学现象,逐渐形成了 X 射线腔量子光学这一研究方向.

前面提到,除了原子核体系,重元素的 K 边和 L 边附近也有较强的白线(white line)跃迁^[19,20].当然,内壳层跃迁与穆斯堡尔核跃迁有着一些显著的区别^[64]: 1) 核跃迁体系中,集体效应十分显著,超辐射速率与原子核数目有明确的关系,而原子内壳层体系的跃迁辐射速率与原子数目之间的关系并不明显.其内在原因可能在于较强的耗散、较弱的共振、内壳层空穴态寿命过短($\sim$ fs)等.原子内壳层跃迁体系是否可以实现可观测的集体效应,仍待进一步研究. 2) 原子内壳层空穴态存在多种退激通道,除了共振通道之外,还可以通过辐射非共振荧光或俄歇电子退激,更复杂的退激通道也带来了更丰富的物理内容. 3) 白线跃迁的自然线宽($\sim$ eV)比穆斯堡尔核跃迁的自然线宽高 9 个数量级, X 射线脉冲内会有更多共振光子.不过目前的同步辐射脉冲宽度远大于内壳层空穴态寿命,因此同样属于线性激发范畴. 4) 白线跃迁中,价壳层的能带依赖于价态、配位场、晶体场等,可能存在多个偶极跃迁,例如 WO₃^[88], CeO₂^[89]等. Haber 等^[59,77]首先在薄膜平面腔体系中实现了 Ta 元素白线跃迁的谱线增宽和移位,证明了薄膜平面腔结合白线跃迁也有类似的腔电动力学(cavity-QED)现象.本课题组自 2018 年起基于内嵌 WSi₂ 的薄膜平面腔体系,开展了一系列 X 射线量子光学研究,实现了空穴态寿命调控^[60]、法诺干涉调控及直线型法诺线形^[61]等.图 2 所示为 WSi₂ 的跃迁示意图,其中 L_{III} 边与 5d 能带之间的偶极跃迁即为所关注的白线跃迁,其跃迁能量约为 10208.5 eV.样品制备完成后,通过多种方法对薄膜厚度和表面粗糙度进行了表征:利用原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)扫描样品表面形貌得到的均方根粗糙度约

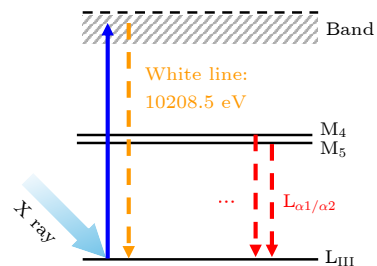


图 2 WSi₂ 内壳层白线跃迁示意图

Fig. 2. Schematic diagram of inner-shell transitions in WSi₂.

为 0.2 nm; 透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 对样品截面测量同样表明样品各层厚度均匀、界面清晰, 且厚度与设计值误差小于 0.2 nm; 利用 X 射线反射法 (X-ray reflectivity, XRR) 得到了和 AFM 与 TEM 吻合的厚度及粗糙度结果.

2.2 实验方法

X 射线量子光学的实验研究依赖同步辐射和自由电子激光, 二者均为依托于加速器的大科学装置. 相对论速度的电子经磁场调制, 产生高亮度的 X 射线. 这种调制高能电子辐射 X 射线的装置被称为插入件, 例如弯铁 (bending magnetic)、增频磁铁 (wiggler)、波荡器 (undulator) 等. 如图 3 所示, PETRA-III 光源的 P23 线站上^[90], 长度约为 2 m 的波荡器, 可以产生 5—35 keV 的高亮度 X 射线. 多组狭缝、准直透镜 (compound X-ray refractive lenses, CRL) 和环形面镜 (toroidal mirror) 可以降低束流的发散并缩小光斑尺寸. 由于 X 射线腔效应对角度非常敏感, 因此束流的准直性非常重要, 例如我们在 P23 线站使用的光束发散度约为 5—10 μrad . 对部分类型的实验, 例如端面入射耦合, 需要使用强聚焦光, 一般可以使用聚焦透镜 (focusing CRL) 或反射镜 (Kirkpatrick-Baez mirror) 实现. 由于入射角度很小, 光斑在样品表面的长度会被放大 $1/\sin\theta$ 倍, 因此需要限制光斑尺寸, 例如我们在 P23 线站使用的光斑尺寸约为 50 μm . 插入件产生的 X 射线一般带宽较大, 例如波荡器产生的光带宽为几百电子伏特, 需要经过单色光学器件^[73,74], 例如双晶单色器、四晶单色器、色散单色

器^[91]、核单色器^[92]以提供从 eV 到 neV 的带宽, 满足从内壳层跃迁到原子核跃迁的不同能量分辨要求. 具体而言, 对于内壳层类型实验, 一般研究其能域谱, 常见的热耗载双晶单色器 ($\Delta E/E \sim 10^{-5} - 10^{-4}$) 即能满足需求, 例如 Si(111), Si(311), Si(333) 等. 核跃迁体系对能量分辨的要求极高, 一般使用非对称切割的高阶指数面单色器将入射光带宽压缩至亚 meV 量级, 并配合高时间分辨 (百皮秒) 的探测系统在时域上收集样品的拍信号^[93]; 或使用核单色器将带宽压缩至 10 neV 量级, 利用多普勒频移完成能量扫描^[92]. 由于原子核体系的技术方法较为特殊, 在本文中不再赘述. 此外, 薄膜平面腔样品和探测器对角度控制有很高的要求, 也需要多轴调样平台, 一般需要配有五圆衍射仪. 例如 P23 配置的 Huber 5+2 圆衍射仪, 可以提供 $< 1 \mu\text{rad}$ 的角度控制精度. 除了这些对准直性、光斑尺寸和能量分辨率的高精度要求, X 射线腔量子光学还有一些技术挑战. 例如, 样品的平整性也会等效地贡献角度发散, 这对测试平台的平整性和样品的安装方式提出了要求. 另外, 不同的测量信号间强度差别较大, 需要精细地调整和控制不同探测器都是线性响应.

图 1 展示了 X 射线腔样品常用的探测手段, 包括反射光、荧光及非弹性散射信号的收集. 其中, 反射光对应的是共振和非共振的 X 射线弹性散射. 收集其信号可以使用不具备位置分辨的二极管, 例如 PN 结二极管 (PN diode) 和雪崩二极管 (avalanche photodiode, APD), 但需要配合高精度狭缝系统使用. 也可以使用具有位置分辨的二维探测器, 不仅总的动态范围较大, 还可以探测反射或

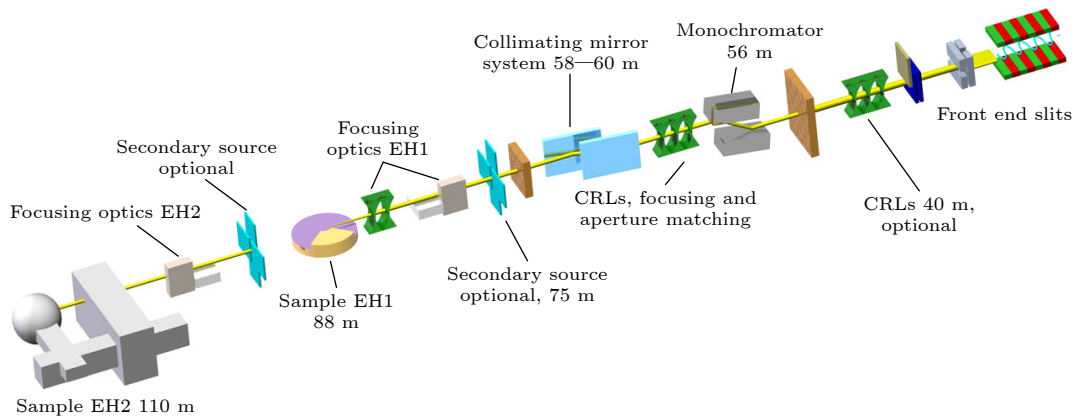


图 3 PETRA III 光源 P23 线站布局示意图^[90]

Fig. 3. Layout of the P23 beamline of the PETRA III synchrotron^[90].

透射光分布, 例如 Medipix 和 LAMBDA 探测器, 像素尺寸 $55\ \mu\text{m}$, 能较好满足内壳层体系的探测需求. 此外, 二维探测器可以收集腔样品不同位置的反射光, 可以用来进一步降低角度发散的影响. 至于荧光信号的探测, 可以使用立体角较大、探测效率较高但不具备能量分辨的 PN 结二极管, 也可以使用具有一定能量分辨的硅漂移探测器 (silicon drift detector, SDD). 为了限制荧光的收集范围, 一般在探测器前装有小孔^[94]. 这两种点探测器可以获得荧光的强度信息, 但由于能量分辨较差, 无法获得荧光的细节信息. 具有更高能量分辨的发射谱方法可以分析荧光的细节信息, 例如共振 X 射线发射谱可以提供不同入射能量下的荧光峰型. 图 1 插图中展示了金属钨 L_{III} 边不同入射光下发射谱的二维图^[82]. 发射谱的采集需要使用晶体谱仪, 例如色散型的 von Hamos 谱仪^[95]、单色型的 Johann 谱仪^[96]、适用于高能 X 射线的劳厄谱仪^[97]等. 此外, 晶体谱仪还可以分析其他不同的非弹性散射通道. 然而, 由于腔样品中的原子层厚度仅有纳米尺度, 因此发射谱分析是光子饥饿 (photon hungry) 型实验. 而且一般同步辐射的谱学线站为了追求 X 射线的高通量, 光束发散较大, 而平面腔实验要求高准直, 这势必会降低入射束流的光通量; 此外, 掠入射角度下的大尺寸光斑对谱仪的工作构型也提出了苛刻要求, 以确保足够高的能量分辨率. 除了这些 X 射线谱学上的技术挑战, 由于 X 射线平面腔实验还依赖高精度的多圆衍射仪, 一般在衍射、散射和成像线站较为常见, 而在谱学线站多不配备, 因此这种现实因素的限制也需要多方资源的调动和多团队合作.

图 1 插图给出了反射谱和荧光谱的二维图, 二者收集了不同入射角度和不同入射光能量下的反射谱和荧光谱. 实验过程中, 入射 X 射线的方向不变, 通过旋转样品改变入射角度 θ , 同时反射谱探测器在 2θ 摆臂上联动. 除了能给出超辐射增宽、能量移位、法诺干涉等物理信息, 反射谱还可以确定腔模式角度、腔结构及膜层粗糙度等信息. 在掠入射条件下, 由于光斑在样品表面被放大, 样品在厘米尺度内的均匀性和平整性也会影响腔效应, 因此需要考虑大于光束发散的角度分布. 荧光谱不受多通道干涉影响, 可以更直观地给出能量移位和增宽. 此外, 通过调节入射角度至远离腔模式的大角度, 荧光谱还可以给出不含腔效应的吸收谱

信息, 可以用于定量提取腔效应、制备折射率数据以及矫正反射谱信息. 自 2018 年以来, 已经逐步建立了使用二维反射谱和荧光谱测量 X 射线腔效应的标准流程, 在英国 Diamond 光源 B16 线站^[98]、德国 PETRA-III 光源 P23 线站^[90]、瑞士 SLS 光源 SuperXAS 线站^[99]和法国 SOLEIL 光源 GALAXIES 线站^[100]多次成功表征了不同物理内容的 X 射线腔样品.

3 理论模型与框架

处理 X 射线与薄膜平面腔相互作用的理论模型主要包括经典 Parratt 迭代方法^[101]、半经典传输矩阵方法^[102]、唯象量子光学模型^[29,34]和基于量子光学的格林函数方法^[32,64,103]. Parratt 方法依赖于膜层材料的折射率, 可以方便地得到腔内场强分布和反射率的数值结果, 在腔结构设计和优化过程中有着十分重要的作用, 但数值结果很难体现更深层次的物理内容. 半经典传输矩阵方法通过累乘电磁场在界面和介质内传输的关系矩阵, 可以得到平面腔反射率和腔内场幅度的解析表达式. 进一步, 结合唯象 X 射线量子光学模型, 可以解释平面腔中的集体量子效应, 如超辐射速率和集体兰姆移位, 以及腔连续反射的非共振散射与内嵌原子层共振散射的法诺干涉. 然而, 唯象量子光学模型和传输矩阵方法在处理更复杂的多层薄膜和多模光场时, 其解析形式十分复杂, 且不能给出一些基本物理参数的数值结果, 甚至与实验结果存在定性或定量的差异. 量子格林函数理论则提供了一种既可以揭示内部物理过程又十分高效的理论方法, 可以给出任意多层薄膜平面腔的数值结果. 因此, 格林函数方法逐渐成为了 X 射线腔量子光学领域的主流方法. X 射线腔量子光学理论发展始于原子核体系, 近期本课题组改进了唯象量子模型^[61]、半经典矩阵方法和量子格林函数方法^[64], 使其同样适用于原子内壳层体系, 本节将介绍这几个重要的理论模型.

3.1 Parratt 迭代方法

Parratt 迭代方法基于菲涅尔公式, 通过计算多层膜中不同膜层边界的反射和透射系数, 确定平面腔的 X 射线反射率及内部场强分布^[101]. 图 4 所示为 Parratt 方法进行迭代计算的示意图, 入射

X 射线在介质 $i-1$ 和 i 的界面处会发生反射或透射, 多层膜对 X 射线反射包括界面处的直接反射 ($r_{i-1,i}$), 以及透射光经下一层薄膜界面的反射后, 从下往上传播回到界面处的透射部分 ($t_{i,i-1}$). 需要注意的是, 每次反射都会引入一个与路径相关的额外相位 ϕ_i . 最终, 总的反射系数 $r'_{i-1,i}$ 可以表示为

$$r'_{i-1,i} = \frac{r_{i-1,i} + r'_{i,i+1} \cdot e^{2i\phi_i}}{1 + r_{i-1,i} \cdot r'_{i,i+1} \cdot e^{2i\phi_i}}, \quad (1)$$

其中, $r_{i-1,i}$ 为界面处的直接反射系数, ϕ_i 为 X 射线在介质 i 中沿着 z 方向传输 d_i 距离引入的额外相位. 菲涅尔反射和折射系数可以由 X 射线在介质中的波矢得到:

$$r_{i,j} = \frac{k_z^i - k_z^j}{k_z^i + k_z^j}, \quad (2)$$

$$t_{i,j} = \frac{2k_z^i}{k_z^i + k_z^j}, \quad (3)$$

其中, k_z^i 为 X 射线在介质 i 中沿着 z 方向的波矢大小. 由于连续性, 在穿过不同介质时 X 射线波矢 k 沿着平面腔表面方向的分量不会发生改变, 而垂直于表面方向的分量与介质的折射率有关:

$$k_z^i = k \sqrt{n_i^2 - \cos^2 \theta}. \quad (4)$$

X 射线在通过介质 i 传输时的累积相位正比于其在 z 方向的传输距离 d_i :

$$\phi_i = k_z^i d_i. \quad (5)$$

在掠入射条件下, 忽略 X 射线的极化和薄膜的粗糙度, 则反射和透射光场幅度分别为

$$E_-^i(\omega, z_i) = \beta_i^2 \alpha_i E_+^i(\omega, z_i), \quad (6)$$

$$E_+^j(\omega, z_j) = \frac{\beta_i t_{ij} E_+^i(\omega, z_i)}{2(1 + \beta_j^2 \alpha_j r_{ij})}, \quad (7)$$

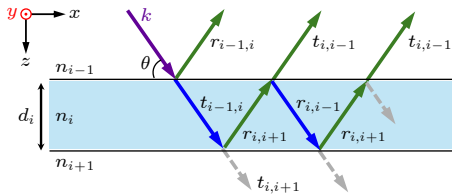


图 4 Parratt 迭代方法示意图. 其中 n_i 为第 i 层介质对 X 射线的折射率, d_i 为第 i 层介质的厚度, $r_{i-1,i}$ 和 $t_{i-1,i}$ 为 X 射线在介质 $(i-1)$ 与 i 界面处的反射和透射系数

Fig. 4. Illustration of Parratt's method. n_i and d_i are the refractive indices and thickness of the i -th layer, $r_{i-1,i}$ and $t_{i-1,i}$ are the Fresnel coefficients for reflection and transmission at the interface between $(i-1)$ and i -th layers.

其中, 系数 α 和 β 由 Parratt 迭代方法得到:

$$\alpha_i = \frac{r_{i,i+1} + \beta_{i+1}^2 \alpha_{i+1}}{1 + \beta_{i+1}^2 \alpha_{i+1} r_{i,i+1}}, \quad (8)$$

$$\beta_i = \exp(-ik_z^i d_i). \quad (9)$$

图 5 所示为平面腔中场幅度分布示意图. 为了方便, 可以认为薄膜平面腔顶层 (第 0 层) 是折射率为 1 的“真空层”, 而底层是无限厚的基底. 此时, 光场满足两组边界条件: 顶层的光场幅度等于入射 X 射线光场; 基底层没有反射光场. 通过求解以上迭代方程, 可以得到平面腔内部任意位置的光场幅度和场强:

$$a(\omega, z) = \frac{E_+(\omega, z) + E_-(\omega, z)}{E^0(\omega)}, \quad (10)$$

$$I(\omega, z) = |a(\omega, z)|^2. \quad (11)$$

平面腔整体对 X 射线的反射系数即为反射光场幅度与入射光场幅度之比:

$$r(\omega, \theta) = \frac{E_-^0(\omega, \theta)}{E^0(\omega, \theta)}. \quad (12)$$

反射率 $|r|^2$ 即为实验中的反射光强度与入射光强度之比.

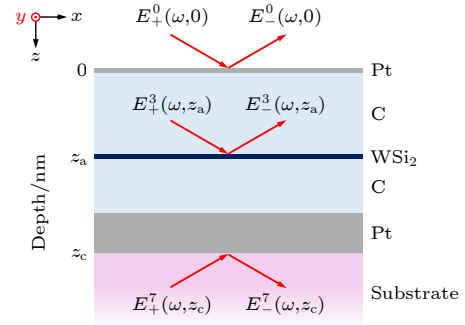


图 5 平面腔中场幅度分布示意图

Fig. 5. Sketch map of field amplitudes in the cavity.

在 Parratt 迭代方法中, 获取薄膜材料的折射率是其中的关键. 一般而言, 薄膜对 X 射线的折射可以理解入射光场和散射光场的相干叠加, 均匀介质的折射率可以由材料中的原子散射长度 (scattering length) 得到:

$$n = 1 - \frac{2\pi\rho_a}{k^2} f_A. \quad (13)$$

其中, ρ_a 为材料中原子的数密度. 散射长度 f_A 包含了非共振的汤姆逊弹性散射 f_T 以及电子或核共振散射的贡献 Δf_A , 即 $f_A = f_T + \Delta f_A$. 共振散射长

度的虚部可以由相应的 X 射线吸收截面得到:

$$\text{Im}[\Delta f_A] = \frac{k}{4\pi} \sigma_{\text{abs}}. \quad (14)$$

实部可以通过 Kramers-Kronig 关系计算:

$$\text{Re}[\Delta f_A(\omega)] = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \text{Im}[\Delta f_A(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (15)$$

$$\text{Im}[\Delta f_A(\omega)] = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\text{Re}[\Delta f_A(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (16)$$

其中 $\mathcal{P} \int_0^\infty$ 为柯西主值. 由此, 可以将一般材料的折射率表示为

$$n = 1 - \delta + i\beta, \quad (17)$$

其中, δ 和 β 是依赖于 X 射线能量的实数 ($\sim 10^{-5}$ — 10^{-6}). 对于从真空层入射到材料表面的 X 射线, 在掠入射角度大于临界角时, X 射线几乎全部透射入材料内部, 而当掠入射角小于临界角时则几乎发生全反射. 临界角度可以由折射率粗略估计为 $\phi_c = \sqrt{2\delta}$, 对 5d 区等重元素, 大约为几个毫弧度.

3.2 唯象量子光学

利用 Parratt 方法, 可以得到 X 射线被薄膜平面腔反射的反射率曲线以及荧光谱的数值结果, 但无法给出腔内驻波光场与二能级系统相互作用的物理图像. 为了进一步理解该相互作用过程, 需要建立相应的量子光学模型, 求解实验中的可观测量 [28,77]. 薄膜平面腔在频率为 ω 的外场驱动下, 相互作用表象下腔模式的哈密顿量为

$$\mathcal{H}_c = \Delta_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + i\sqrt{2\kappa_R}(a_{\text{in}} \hat{a}^\dagger - a_{\text{in}}^* \hat{a}), \quad (18)$$

其中, a_{in} 为驱动光场幅度, $\hat{a}$ ($\hat{a}^\dagger$) 为腔模式的产生 (湮灭) 算符, κ_R 表示 X 射线驱动场与腔模式的耦合强度. 腔模式相对驱动光场的能量失谐依赖于入射角 θ 和腔模式角 θ_{st} :

$$\Delta_c = \left(\frac{\sin \theta_{\text{st}}}{\sin \theta} - 1 \right) \omega. \quad (19)$$

在 X 射线能量约为 10 keV 的条件下, 入射角在模式角附近微小的变化都会引起显著的能量失谐. 例如在 2 mrad 模式角度附近, 每 1 μ rad 的角度失谐可以带来 5 eV 的腔失谐, 这也说明了实验中准直的入射 X 射线光束和精准的角度控制的重要性. 在腔内嵌原子 (核) 层的情况下, 系统的哈密顿量还应包括光场与共振跃迁之间的相互作用:

$$\mathcal{H}_N = -\Delta \hat{\sigma}_z + g_N (\hat{\sigma}_+ \hat{a} + \hat{\sigma}_- \hat{a}^\dagger), \quad (20)$$

式中, Δ 为入射 X 射线与共振跃迁之间的能量失谐; $\hat{\sigma}_{z/+/-}$ 为描述内嵌原子薄膜层基态与集体单激发态构成二能级系统的泡利算符; g_N 为光场与集体激发之间的耦合强度, 与发生相互作用的有效粒子数 N 相关, 即 $g_N = \sqrt{N}g$, 其中 g 为光场与单个原子 (核) 跃迁之间的耦合强度.

X 射线驱动场与平面腔之间的非相干演化行为可以由 Lindblad 算符描述. 为了方便, 对任意算符 $\mathcal{O}$ 定义如下函数:

$$\mathcal{L}[\rho, \mathcal{O}^\dagger, \mathcal{O}] = \mathcal{O}^\dagger \mathcal{O} \rho + \rho \mathcal{O}^\dagger \mathcal{O} - 2\mathcal{O} \rho \mathcal{O}^\dagger. \quad (21)$$

则腔的固有损耗和内嵌原子 (核) 层自发辐射的 Lindblad 算符分别为

$$\mathcal{L}_c[\rho] = -\kappa \mathcal{L}[\rho, \hat{a}^\dagger, \hat{a}], \quad (22)$$

$$\mathcal{L}_a[\rho] = -\frac{\Gamma}{2} \mathcal{L}[\rho, \hat{\sigma}_+, \hat{\sigma}_-], \quad (23)$$

其中, ρ 为系统的密度矩阵, κ 为腔的固有损耗, Γ 为自发辐射速率. 系统的演化过程可以由主方程描述:

$$\dot{\rho} = -i[\mathcal{H}, \rho] + \mathcal{L}[\rho]. \quad (24)$$

对于空腔系统, $\mathcal{L}[\rho] = \mathcal{L}_c[\rho]$, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_c$. 有内嵌层的腔系统有 $\mathcal{L}[\rho] = \mathcal{L}_c[\rho] + \mathcal{L}_a[\rho]$, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_N$.

考虑到腔的固有损耗较大, 腔模的演化动力学主要由耗散主导, 海森伯运动方程为

$$\dot{\hat{a}} = i[\mathcal{H}, \hat{a}] - \kappa \hat{a}. \quad (25)$$

在绝热近似 ($\dot{\hat{a}} = 0$) 下, 可以求得定态解为

$$\hat{a} = \frac{\sqrt{2\kappa_R} a_{\text{in}} - i g \hat{\sigma}_-}{\kappa + i \Delta_c}. \quad (26)$$

将定态解代入 (20) 式的哈密顿量和 (23) 式中, 可得

$$\mathcal{H}^{\text{eff}} = -(\Delta - \Delta_{\text{LS}}) \hat{\sigma}_z + [g_N \Omega a_{\text{in}} \hat{\sigma}_+ + \text{h.c.}], \quad (27)$$

$$\mathcal{L}_c^{\text{eff}}[\rho] = -\frac{\Gamma_{\text{SR}}}{2} \mathcal{L}[\rho, \hat{\sigma}_+, \hat{\sigma}_-]. \quad (28)$$

其中:

$$\Omega = \frac{\sqrt{2\kappa_R}}{\kappa + i \Delta_c}, \quad (29)$$

$$\Delta_{\text{LS}} = |g_N|^2 \times \text{Im} \left[\frac{1}{\kappa + i \Delta_c} \right], \quad (30)$$

$$\Gamma_{\text{SR}} = 2|g_N|^2 \times \text{Re} \left[\frac{1}{\kappa + i \Delta_c} \right]. \quad (31)$$

实验中的可观测量, 例如反射率系数, 可以由输入-输出关系给出:

$$\hat{a}_{\text{out}} = -\hat{a}_{\text{in}} + \sqrt{2\kappa_R}\hat{a}. \quad (32)$$

通过求解主方程可以得到反射系数为

$$R = \frac{\langle \hat{a}_{\text{out}} \rangle}{a_{\text{in}}} = R_c + R_N, \quad (33)$$

$$R_c = -1 + \frac{2\kappa_R}{\kappa + i\Delta_c}, \quad (34)$$

$$R_N = -i \frac{|g_N|^2 \Omega^2}{\Delta - \Delta_{\text{LS}} + i(\Gamma + \Gamma_{\text{SR}})/2}. \quad (35)$$

容易看出, 空腔反射与能量的关系非常平坦, 共振散射的贡献为洛伦兹函数, 但腔效应造成了一定的能量移动和谱线增宽, 即集体兰姆移位 Δ_{LS} 和超辐射速率增强 Γ_{SR} .

3.3 传输矩阵方法

传输矩阵是 Parratt 迭代方法的一种表现形式, 但其可以结合薄膜近似, 将原子 (核) 层的非共振散射、背景耗散与共振散射分离开来, 得到腔效应项 [22,78]. 在掠入射角度下, X 射线在多层膜腔结构中的场幅度包括反射 (+) 和透射 (-) 两个分量, 其在界面处和介质内的传播行为可以通过二维矩阵描述:

$$\mathbf{M}_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{1}{t_{ij}} & \frac{r_{ij}}{t_{ij}} \\ \frac{r_{ij}}{t_{ij}} & \frac{1}{t_{ij}} \end{pmatrix}, \quad (36)$$

$$\mathbf{M}_i = \begin{pmatrix} e^{ik_i d_i} & 0 \\ 0 & e^{-ik_i d_i} \end{pmatrix}. \quad (37)$$

累乘各薄膜层的传输矩阵即可计算入射光场在平面腔内的场强分布:

$$\begin{pmatrix} A_+^{\text{bot}} \\ A_-^{\text{bot}} \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} A_+^{\text{top}} \\ A_-^{\text{top}} \end{pmatrix}. \quad (38)$$

与迭代方法中类似, 考虑边界条件 $A_+^{\text{top}} = A^0$ 和 $A_-^{\text{bot}} = 0$, 反射系数可以表示为

$$r_0 = \frac{A_-^{\text{top}}}{A^0} = -\frac{\mathbf{M}_{21}}{\mathbf{M}_{22}}. \quad (39)$$

此外, 平面腔内位置 z 处的归一化场幅度可以由矩阵元给出:

$$a(z) = \frac{A_+(z) + A_-(z)}{A^0} = p(z) - q(z) \cdot \frac{\mathbf{M}_{21}}{\mathbf{M}_{22}}, \quad (40)$$

其中,

$$p(z) = \mathbf{M}_{11}^z + \mathbf{M}_{21}^z, \quad (41)$$

$$q(z) = \mathbf{M}_{12}^z + \mathbf{M}_{22}^z, \quad (42)$$

分别表示从上往下和从下往上传播的场幅度分量, $\mathbf{M}^z$ 为光场从顶层传播至位置 z 处的传输矩阵.

进一步, 对于包含共振原子或原子核层的平面腔, 还需要包括共振跃迁的贡献. 对于纳米尺度的原子层, 在薄膜近似条件下, 共振跃迁对传输矩阵的贡献可以表示为 $\mathbf{M}^a \approx \exp(i\Delta \mathbf{F} d)$, 其中 d 为原子层厚度, 矩阵 $\Delta \mathbf{F}$ 具有如下形式:

$$\Delta \mathbf{F} = \begin{pmatrix} \Delta f & \Delta f \\ -\Delta f & -\Delta f \end{pmatrix}. \quad (43)$$

矩阵元 Δf 可以由原子或原子核的散射长度得到:

$$\Delta f = \frac{2\pi\rho_a}{k_z} \Delta f_A. \quad (44)$$

容易看出, $\mathbf{M}^a$ 可以展开为

$$\mathbf{M}^a \approx \exp(i\Delta \mathbf{F} d) = \mathbf{I} + i\Delta \mathbf{F} d. \quad (45)$$

因此, 包含共振散射的平面腔传输矩阵为

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}^{zc} [\mathbf{I} + i d (\mathbf{M}^{za})^{-1} \cdot \Delta \mathbf{F} \cdot \mathbf{M}^{za}]. \quad (46)$$

总的反射系数可以表示为空腔反射 (r_0) 和共振散射之和, 其中共振散射部分的贡献为

$$r_a = \frac{id\Delta f |a(z_a)|^2}{1 - id\Delta f p(z_a)q(z_a)}. \quad (47)$$

对于原子内壳层跃迁或核跃迁, 散射长度的能域谱表现为洛伦兹线形, 即

$$\Delta f = \frac{f_0}{\varepsilon + i}, \quad (48)$$

其中, $\varepsilon = 2\Delta/\Gamma$, $\Delta = \omega - \omega_0$ 为入射 X 射线相对于共振跃迁能量 ω_0 的失谐, Γ 为共振跃迁的自然线宽, f_0 为共振散射幅度. 代入 (47) 式整理可得

$$r_a = \frac{idf_0 |a(z_a)|^2}{\Delta + \Delta_c + i(\Gamma + \Gamma_c)/2}, \quad (49)$$

其中:

$$\Delta_c = df_0 \Gamma / 2 \times \text{Im}(\eta), \quad (50)$$

$$\Gamma_c = df_0 \times \text{Re}(\eta), \quad (51)$$

$$\eta = p(z_a)q(z_a). \quad (52)$$

容易看出, (49) 式中的能量响应仍然是一个洛伦兹函数, 但腔效应造成了 Δ_c 的能量移动和 Γ_c 的谱线增宽. η 和腔内场幅度直接相关, 厚度 d 则与粒子数直接相关. 因此传输矩阵方法指出, 整体的腔效应由腔内场幅度和粒子数有关的集体效应决定.

3.4 格林函数方法

宏观量子电动力学 (macroscopic quantum electrodynamics, M-QED)^[104] 提供了一种描述电磁场与宏观物质相互作用的理论框架. 薄膜体系中, 入射 X 射线在掠入射角度下耦合进入平面腔并与嵌在腔内的原子或原子核层相互作用. 其中, 薄膜平面腔的内部场强由经典光场处理, 因此不用区分场模式. 对于腔模式与腔内原子的相互作用物理过程, 采取类似唯象量子光学模型的方法处理, 给出相互作用哈密顿量. 因此该方法兼顾了经典方法给出准确数值结果, 以及量子光学模型可以给出深层次物理图像的优点^[32,79,80]. 在偶极近似下, 考虑 N 粒子构成的二能级体系, 系统的哈密顿量可以表示为

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \int d^3\mathbf{r} \int_0^\infty d\omega \hbar\omega \hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{r}, \omega) \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}, \omega) \\ & + \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \hbar\omega_0 \hat{\sigma}_j^+ \hat{\sigma}_j^- - \sum_{j=1}^N \int_0^\infty d\omega [\hat{\sigma}_j^+ \mathbf{d}_j^* + \hat{\sigma}_j^- \mathbf{d}_j] \\ & \times \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_j, \omega). \end{aligned} \quad (53)$$

其中, $\hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{r}, \omega)$ 和 $\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}, \omega)$ 分别为玻色子的产生和湮灭算符, $\hbar\omega_0$ 为共振跃迁能量, $\hat{\sigma}^{+/-}$ 为共振跃迁的升降算符, $\mathbf{d}$ 为偶极跃迁矩阵元. 薄膜平面腔中的电磁场可以视为由等效电流源所产生的场在全空间的积分:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) = & \hat{\mathbf{E}}^+(\mathbf{r}, \omega) + \hat{\mathbf{E}}^-(\mathbf{r}, \omega) \\ = & i\omega\mu_0 \int d\mathbf{r}' \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}', \omega) + \text{h.c.}, \end{aligned} \quad (54)$$

其中, μ_0 是真空磁导率, h.c. 代表厄密共轭 (Hermitian conjugate), 格林函数 $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ 为满足以下波动方程的解:

$$\left[\nabla \times \nabla \times - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \right] \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (55)$$

对于薄膜平面腔中的非共振场, 由如下等效电流源产生:

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, \omega) = \omega \sqrt{(\hbar\varepsilon_0/\pi) \text{Im}[\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)]} \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}, \omega). \quad (56)$$

对于共振弹性散射, 白线跃迁可以近似视为偶极源:

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega \mathbf{p} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (57)$$

所产生的散射场为

$$\hat{\mathbf{E}}^s(\mathbf{r}, \omega) = \mu_0 \omega^2 \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{p}. \quad (58)$$

因此, 总的输出场为

$$\hat{\mathbf{E}}_{\text{out}}^+(\mathbf{r}, \omega) = \hat{\mathbf{E}}^+(\mathbf{r}, \omega) + \mu_0 \omega^2 \sum_{j=1}^N \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j, \omega) \cdot \hat{\sigma}_j^- \mathbf{d}_j. \quad (59)$$

忽略光的极化, 腔系统中共振部分的有效哈密顿量和 Lindblad 算符写作:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}^{\text{eff}} = & -\hbar\Delta \sum_{j=1}^N \hat{\sigma}_j^+ \hat{\sigma}_j^- - \hbar \sum_{i,j=1}^N g_{ij} \hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j^- \\ & - \sum_{j=1}^N [\mathbf{d}_j^* \cdot \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{r}) \hat{\sigma}_j^+ + \text{h.c.}], \end{aligned} \quad (60)$$

$$\mathcal{L}^{\text{eff}}[\rho] = \sum_{i,j=1}^N -\frac{\Gamma_{ij}}{2} \mathcal{L}[\rho, \hat{\sigma}_i^+, \hat{\sigma}_j^-], \quad (61)$$

式中, 耦合强度和衰减系数分别为

$$g_{ij} = \frac{\mu_0 \omega^2}{\hbar} \mathbf{d}^* \cdot \text{Re}[\mathbf{G}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega)] \cdot \mathbf{d}, \quad (62)$$

$$\Gamma_{ij} = \frac{2\mu_0 \omega^2}{\hbar} \mathbf{d}^* \cdot \text{Im}[\mathbf{G}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega)] \cdot \mathbf{d}. \quad (63)$$

由于薄膜平面腔只在 z 方向产生驻波, 因此在求解格林函数时只考虑一维结构特性, 即对 x - y 平面的波矢积分为

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) = & \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{G}_{\text{ID}}(z_i, z_j, \omega) \\ & \times e^{i\mathbf{k}_{x,y} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} d^2\mathbf{k}_{x,y}, \end{aligned} \quad (64)$$

其中, $\mathbf{k}_{x,y}$ 和 $\mathbf{r}$ 为原子 (核) 所处 x - y 平面的波矢和位置矢量. 对于掠入射角度下工作的平面腔, z 方向的格林函数可以近似为

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{\text{ID}}(z_i, z_j, \omega) \approx & \frac{i}{2k_z} [p(z_i)q(z_j)\Theta(z_i - z_j) \\ & + p(z_j)q(z_i)\Theta(z_j - z_i)]. \end{aligned} \quad (65)$$

在内嵌薄膜厚度很薄的情况下, 可以近似认为这些原子 (核) 所处的场相同. 而当内嵌薄膜较厚时, 可以将薄膜划分为足够薄的亚层, 对于每个亚层中的 N_l 个原子 (核), 认为其所处的场是相同的. 每个亚层的集体自旋算符为

$$\hat{\sigma}_l^-(\mathbf{k}_{x,y}) = \frac{1}{\sqrt{N_l}} \sum_{j=1}^{N_l} \hat{\sigma}_j^- e^{-i\mathbf{k}_{x,y} \cdot \mathbf{r}_j}. \quad (66)$$

并将哈密顿量和 Lindblad 算符简化为

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = & -\hbar\Delta \sum_l \hat{\sigma}_l^+ \hat{\sigma}_l^- - \hbar \sum_{ll'} J_{ll'} \hat{\sigma}_l^+ \hat{\sigma}_{l'}^- \\ & - \hbar \sum_l [\Omega_l \hat{\sigma}_l^+ + \text{h.c.}], \end{aligned} \quad (67)$$

$$\mathcal{L}_{\text{eff}}[\rho] = -\sum_{ll'} \frac{\Gamma_{ll'}}{2} \mathcal{L}[\rho, \hat{\sigma}_{l'}^+, \hat{\sigma}_l^-] - \sum_l \frac{\Gamma_0}{2} \mathcal{L}[\rho, \hat{\sigma}_l^+, \hat{\sigma}_l^-], \quad (68)$$

其中,

$$J_{ll'} = \frac{\sqrt{N_l N_{l'}}}{A} \frac{\mu_0 \omega^2}{\hbar} \mathbf{d}^* \cdot \text{Re}[\mathbf{G}(z_l, z_{l'}, \omega)] \cdot \mathbf{d}, \quad (69)$$

$$\Gamma_{ll'} = \frac{\sqrt{N_l N_{l'}}}{A} \frac{2\mu_0 \omega^2}{\hbar} \mathbf{d}^* \cdot \text{Im}[\mathbf{G}(z_l, z_{l'}, \omega)] \cdot \mathbf{d}. \quad (70)$$

集体自旋算符满足方程:

$$\dot{\hat{\sigma}}^- = i \left(\Delta + i \frac{\Gamma}{2} \right) \hat{\sigma}^- + i \Omega_l + i \sum_{l'} \mathbf{G}_{ll'} \hat{\sigma}^-. \quad (71)$$

其定态解为

$$\hat{\sigma}^- = -\sum_{l'} (\mathbf{M}^{-1})_{ll'} \Omega_{l'}, \quad (72)$$

其中,

$$\mathbf{M} = \left(\Delta + i \frac{\Gamma}{2} \right) \mathbf{I}^{N_l} + \mathbf{G}. \quad (73)$$

矩阵 $\mathbf{G}$ 和 $\mathbf{I}^{N_l}$ 是 N_l 维矩阵, 且:

$$\mathbf{G}_{ll'} = J_{ll'} + i\Gamma_{ll'}/2 = \frac{\sqrt{N_l N_{l'}}}{A} \frac{\mu_0 \omega^2}{\hbar} \mathbf{d}^* \cdot \mathbf{G}(z_l, z_{l'}, \omega) \cdot \mathbf{d}. \quad (74)$$

最终, 可以求出平面腔中任意位置 z 处的反射场为

$$\hat{\mathbf{E}}_{\text{out}}^+(z) = \hat{\mathbf{E}}_1^+(z) + \frac{\mu_0 \omega^2}{A} \sum_l \sqrt{N_l} \mathbf{G}(z_l, z, \omega) \cdot \mathbf{d} \hat{\sigma}^-, \quad (75)$$

式中两项分别来自于空腔的汤姆逊散射和原子(核)的共振散射. 可以看出, 格林函数给出了与矩阵方法及唯象量子光学模型数学形式相同的反射幅, 原子(核)层对光场的响应都可以表示为包含集体效应和腔效应的洛伦兹峰形. 在使用格林函数方法计算观测量时, 只需要计算出薄膜平面腔的空腔场幅度, 再叠加上原子(核)的共振散射后, 就可以得到总散射幅. 对于单个共振原子层的腔结构, 格林函数方法的优势并不明显. 但对于多原子层等更加复杂的腔结构, 格林函数在给出反射谱的同时还可以解释内部物理机理, 例如原子层之间的交换相互作用等, 进一步地指导腔结构设计, 预测新的物理现象.

4 结果与讨论

目前, 内壳层 X 射线腔量子光学的可观测量主要有反射谱和荧光谱, 本节将介绍这两类结果,

并引出一些已经实现的量子光学现象.

4.1 反射谱

反射信号是 X 射线薄膜平面腔的一个主要可观测量, 对反射信号的不同测量和不同分析方法被广泛应用在原子及原子核体系的腔量子光学研究中. 在采集反射信号时, 可以扫描入射光角度得到 θ - 2θ 摇摆曲线 (rocking curve), 用来确定腔模式角度、矫正角度发散、获得腔多层膜结构参数等, 代表性的应用是用来观测 X 射线腔的 Purcell 效应; 也可以扫描入射能量得到反射谱 (reflectivity spectrum), 用来分析共振和非共振弹性散射通道以及提取腔效应和集体效应等, 代表性的工作包括超辐射和集体兰姆移位、法诺干涉等现象.

反射光的测量可以直观表现出样品表面曲率的影响. 图 6 展示了表面平行度较好 (图 6(a)) 和有较大表面曲率 (图 6(b)) 的反射光图像. 在图 6(a) 中, 反射光的光斑形状均匀、强度集中、边缘平行, 意味着薄膜平面腔如同平行度很好的反射镜, 对入射 X 射线的发散无明显影响. 在图 6(b) 中, 反射光斑形状扭曲、强度发散、边缘不平行, 意味着此时薄膜平面腔样品表面有较大的曲率. 由于腔效应敏感地依赖入射光角度, 反射光斑形状的判断对采集正确的实验结果至关重要. 除了入射光本身引入的极小的发散之外 (一般控制在 $10 \mu\text{rad}$ 左右), 表面曲率将贡献最主要的角度分辨. 一旦表面曲率过大, 腔效应将被显著弱化. 摇摆曲线的测量即通过扫描 X 射线的入射角度, 采集反射光的强度. 在理论模型中提到, 反射光来源于弹性散射, 既包含了原子层的共振弹性散射, 也包含了多层膜的非共振弹性散射, 后者一般被称为空腔散射. 在实验中仅记录强度信息, 无法区分这两个通道.

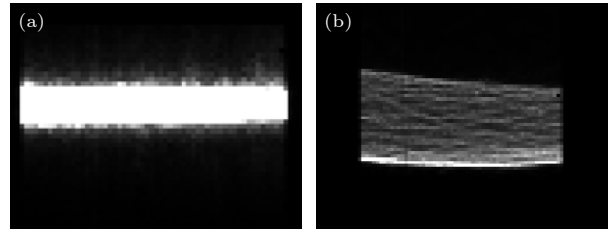


图 6 表面平行度较好 (a) 和较差的 (b) 的反射光图像, 入射光斑尺寸横向大于纵向

Fig. 6. Reflected X-ray patterns from the cavity samples with (a) flat surface and (b) distorted surface, respectively. The horizontal beam size is larger than the vertical one.

4.1.1 X 射线腔 Purcell 效应

X 射线腔量子光学的核心是将空腔响应和原子(核)的共振响应剥离开,对空腔场模式量子化后,构建光子和原子的相互作用哈密顿量,讨论其对原子共振行为的调控作用.然而,X 射线腔是一体制样的多层膜结构,共振原子层位于中间夹层,因此需要用巧妙的方式获得空腔响应.实验中,一般将入射光能量调至远离共振能量,获得几乎不含共振弹性散射的反射信号.图 7(a) 给出了一条典型的摇摆曲线,即薄膜平面腔的反射率随入射角的变化关系.反射率曲线主要取决于腔结构,即各薄膜层的材料和厚度.换言之,通过拟合实验测量的反射率曲线,可以得到平面腔各层薄膜的厚度及其粗糙度.极小值所对应的角度为薄膜平面腔的模式角,即光场极大程度地耦合入腔内形成驻波.不同模式角度下平面腔内场强随着 z 方向深度的变化如图 7(b) 所示.当入射角为模式角度时,腔内的场强分布存在极大值,而当入射角度远离模式角度时,大部分 X 射线被腔反射,腔内场强分布近乎为零.因此,在模式角度下可以更好地观察驻波光场与内嵌原子(核)的相互作用.当腔内嵌入原子层时,场强分布在原子层处会受到一定扰动,因此,原子层厚度不宜超过 3 nm.这些腔结构设计过程中的细节在早期的研究中并未受到重视,致使可观测的腔效应不够显著.

θ - 2θ 摇摆曲线能直观反映腔效应.在 X 射线腔量子光学早期研究工作中,一个代表性的工作实现了 X 射线波段的腔 Purcell 效应^[23].腔的 Purcell 效应是弱耦合条件下的一个经典现象,指的是原子的辐射速率受腔调控而加快,其伴随现象是退激发强度的提升,也即共振弹性散射强度在反射方向上被大幅提高.2005 年, Röhlsberger 等^[23]首次在原子核体系的摇摆曲线中,观测到在共振能量下反射强度在腔模式角度下被增强,报道了 X 射线腔的 Purcell 效应.在最初的设计中,腔结构除了反射镜层,中间夹层设计为 $^{56}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$,引入的耗散较强,致使仅能在一阶模式角度下观测到反射强度的增强.图 8 所示为入射能量为共振能量和偏离共振能量下的摇摆曲线,腔结构夹层设计为 $\text{C}/^{57}\text{Fe}/\text{C}$, ^{57}Fe 位于整体腔结构的中间位置.这种设计是现阶段薄膜平面腔最常见的结构,低原子序数的传到层可以极大地减少腔的耗散.可以看出,共

振时奇数阶(1 阶、3 阶和 5 阶)的反射率从几乎为 0 的反射谷被急剧抬高,偶数阶(2 阶、4 阶、6 阶)则几乎不变.这是由于奇数阶的驻波波峰位置恰是偶数阶的驻波波节.在内壳层体系中,这种共振弹

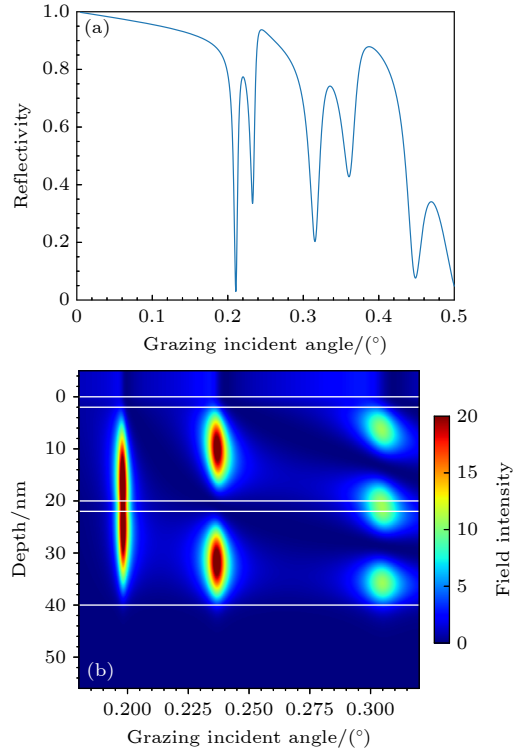


图 7 (a) 结构 $\text{Pt}(2.0 \text{ nm})/\text{C}(18.0 \text{ nm})/\text{WSi}_2(2.0 \text{ nm})/\text{C}(18.0 \text{ nm})/\text{Pt}(16.0 \text{ nm})/\text{Si}_{100}(\text{infinitely thick})$ 的薄膜平面腔的 X 射线反射率曲线; (b) 不同角度下腔内场强随着 z 方向深度的分布,其中白色实线描绘了不同膜层的边界

Fig. 7. (a) Rocking curve of the cavity with the structure of $\text{Pt}(2.0 \text{ nm})/\text{C}(18.0 \text{ nm})/\text{WSi}_2(2.0 \text{ nm})/\text{C}(18.0 \text{ nm})/\text{Pt}(16.0 \text{ nm})/\text{Si}_{100}(\text{infinitely thick})$; (b) the field intensity distribution inside the cavity. The white solid lines depict the boundaries of different layers.

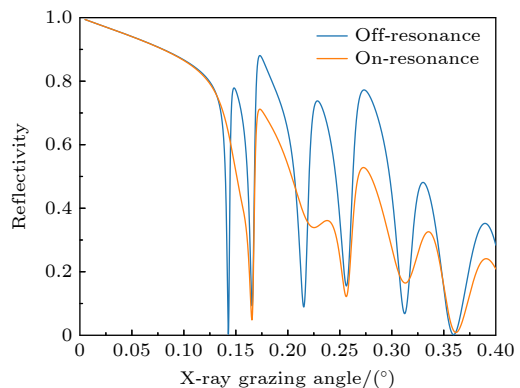


图 8 入射 X 射线在共振能量和偏离共振能量下的摇摆曲线

Fig. 8. Rocking curves under on-resonance and off-resonance X-ray energies.

性散射强度增强的现象应同样存在^[60], 但共振和非共振能量下的摇摆曲线暂未有实验报道. 可以预测的是, 由于内壳层共振散射幅较小, 反射谷的强度抬升应弱于原子核体系. 同时, 实验结果的解读也会因为没有精确的振子强度数据而更加复杂.

4.1.2 超辐射和集体兰姆移位

在 X 射线腔量子光学的萌芽阶段, 受限腔效应较弱, 且没有合适的理论工具, 人们将反射方向散射强度增强和辐射速率增快的现象称为 X 射线波段的 Purcell 效应, 并未深入研究其内在机理. 与可见光和微波波段不同的是, X 射线腔结构中的原子(核)薄膜层含有大量的原子(核), 并不符合单粒子受腔调控的简单耦合图像. Scully 等^[105]在 2006 年提出了单光子超辐射的概念, 给 X 射线腔量子光学提供了基本的物理图像. 实验方面, 通过改进优化的三明治结构使得 X 射线腔效应明显变强, 为底层机制研究提供了验证平台. 在含有 N 个原子的体系中, 虽然只有单激发, 但由于原子的全同性, 无法区分是哪个原子被激发. 因此, 这种单光子激发态需要写成集体激发态, 将所有可能性相干叠加, 致使整体原子系综的辐射速率会随着粒子数的增加而增大. 这种典型的集体效应在 2010 年被实验证实. Röhlberger 等^[26]将腔结构改进为反射层、传导层、原子核层这种三明治结构, 很大程度上降低了 X 射线腔耗散. 利用 ^{57}Fe 原子核的共振跃迁, 首次观测到了超辐射和集体兰姆移位. 值得一提的是, 这是包括可见光和微波波段的腔研究中, 实验上首次观测到集体兰姆移位. 此后, 该课题组从普适性出发, 利用内壳层体系 (Ta 的 L_3 边共振跃迁), 再现了超辐射和集体兰姆移位现象^[59].

在集体效应的实验观测中, 反射谱是非常重要的可观测量. 和摇摆曲线不同的是, 反射谱是在固定腔失谐的入射角度下, 通过扫描入射光的能量得到的. 在原子核体系中, 由于共振线宽很窄, 反射谱的计数率很低. 在有限的实验时间内, 很难获得完备的二维反射谱 (改变入射角度和入射 X 射线能量), 因此已经报道的实验数据中大多仅收集了有限角度下的反射谱. 在内壳层体系中, 反射谱的计数率高很多, 因此已经报道的实验数据大都展示了完整的二维反射谱^[59-61]. 理论方面, 最新发展的量子格林函数模型较为完备, 能够很好地解释超辐射和集体兰姆移位这两个典型的集体效应.

关注入射角在模式角度附近的情况, 即角度失谐很小的范围内, 分别利用 Parratt 迭代方法、传输矩阵方法和格林函数方法计算了图 7 中腔结构对应的 X 射线反射谱. 图 9 所示为该薄膜平面腔在一阶模式角度附近的反射率二维谱, 不同方法给出的结果一致. 反射率在模式角度下趋近于零, 而当入射 X 射线能量与内嵌原子跃迁共振时, 反射率受共振散射影响而增大. 图 10 给出了一阶模式角度下以及正负偏移 10^{-3} 度情况下反射率的能量响应, 3 种方法的结果彼此符合较好. 内壳层跃迁会受到吸收边的影响, 高能量端和低能量端不对称, 但仍能清晰地观察到在不同的角度失谐下, 跃迁能量有移动的现象, 即集体兰姆移位. 此外, 由于内壳层跃迁自然线宽较宽, 谱线增宽的现象并不明显. 在相同的腔结构中, 将 WSi_2 替换成 ^{57}Fe , 图 11 所示为一阶模式角度下的反射谱, 可观察到 14.4 keV 处穆斯堡尔跃迁明显的集体兰姆移位和超辐射速率增强^[26]. 值得一提的是, 内壳层体系中的单光子集体效应仍存在争论, 这主要是因为内壳层体系的

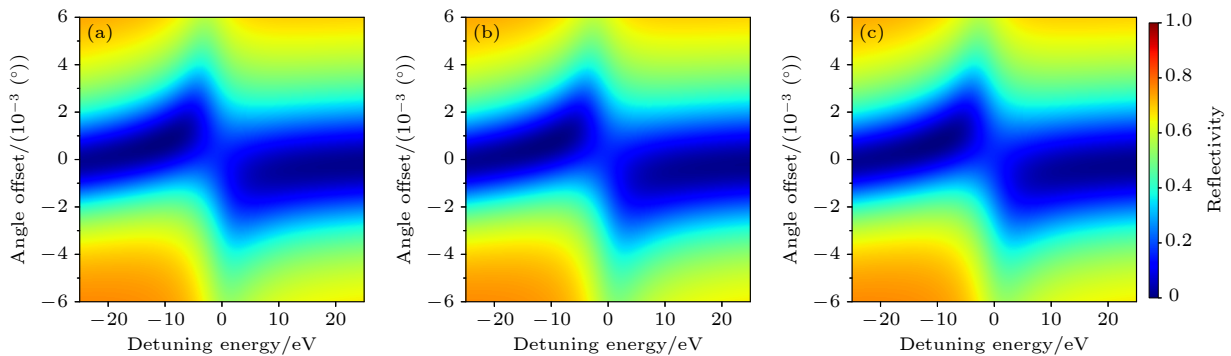


图 9 (a) Parratt 迭代、(b) 传输矩阵以及 (c) 格林函数方法模拟的平面腔一阶模式角附近的反射率二维谱

Fig. 9. Simulated two-dimensional reflectivity maps of the cavity around the first mode angle using (a) the Parratt's recursion, (b) the transfer matrix method, and (c) the Green's function framework, respectively.

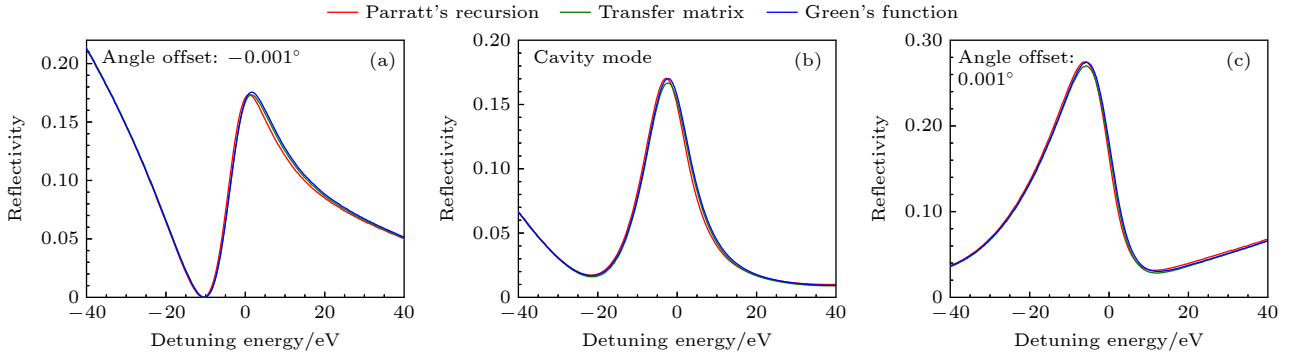


图 10 3 种方法计算的反射谱对比, 入射角度相对于一阶模式角分别为 (a) -0.001° 角失谐、(b) 0° 以及 (c) 0.001° 角失谐

Fig. 10. Comparisons of reflectivity spectra at (a) -0.001° , (b) 0° and (c) 0.001° offsets deviate from the first mode angle.

共振散射幅较低, 且原子层自身引入的耗散较强. 随着粒子数增加, 虽然集体效应变强, 但腔的调控能力却变弱, 导致比较难观察到随着粒子数 N 增加, 集体效应等比例增强的确凿证据. 在近期基于原子内壳层跃迁的格林函数理论中, 提出了验证集体效应的临界粒子数概念^[64]. 当粒子数低于临界值时, 集体效应随着粒子数增加而增强; 当粒子数超过临界值时, 集体效应几乎不变或轻微减弱. 常用的 Ta 和 WSi_2 原子层, 其临界粒子数对应小于 1 nm 的临界膜层厚度, 从实验制备 X 射线腔样品角度来看, 这几乎是不现实的. 因此临界粒子数的实验验证, 需要改进腔结构并寻找更为合适的内壳层跃迁体系.

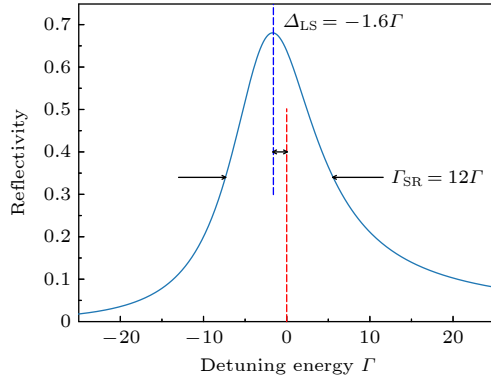


图 11 薄膜平面腔内的 ^{57}Fe 核跃迁的集体兰姆移位与超辐射速率增强效应, 腔结构与图 8 中使用的一致

Fig. 11. Collective Lamb shift and superradiance of Mössbauer transition of ^{57}Fe due to the cavity effect. The cavity structure used here is same to Fig. 8.

4.1.3 法诺干涉

前文提到, 反射方向的信号是空腔的非共振弹性散射和原子 (核) 层的共振弹性散射的共同作用. 从 (33) 式—(35) 式的反射系数可以看出, 腔效应

除了造成内嵌原子 (核) 共振跃迁的集体兰姆移位和超辐射速率增强外, 总反射系数可以被视为共振弹性散射与空腔连续散射的相干叠加. 而且, 空腔散射的能量响应非常平缓, 类似自电离态中的连续态通道; 共振散射的能量响应为洛伦兹线形, 类似自电离态中的分立态通道. 因此, 这两个通道的相干叠加可以很好地近似为著名的法诺干涉^[106,107]. 为了方便, 将 (33) 式的反射幅写成如下形式:

$$R = A \left(1 + \frac{q - i}{\varepsilon + i} \right), \quad (76)$$

其中, $\varepsilon = 2(\Delta - \Delta_{\text{LS}})/(\Gamma + \Gamma_{\text{SR}})$ 为约化能量, 振幅 A 和法诺因子 q 分别为

$$A = -\frac{\kappa - 2\kappa_{\text{R}} + i\Delta_{\text{c}}}{\kappa + i\Delta_{\text{c}}}, \quad (77)$$

$$q - i = i \frac{\Gamma_{\text{SR}}}{\Gamma_{\text{SR}} + \Gamma} \frac{2\kappa_{\text{R}}}{\kappa} \frac{\kappa - i\Delta_{\text{c}}}{\kappa - 2\kappa_{\text{R}} + i\Delta_{\text{c}}}. \quad (78)$$

可以看出法诺因子 q 受超辐射速率 Γ_{SR} 、耗散系数 κ 、腔耦合强度 κ_{R} 以及腔失谐 Δ_{c} 调控. 这种对法诺因子的大范围、多维度调控能力, 表明 X 射线腔是研究法诺干涉的出色平台. 进一步, 可将反射率的能量响应写成经典的法诺公式:

$$|R|^2 = \sigma_0 \frac{|q + \varepsilon|^2}{1 + \varepsilon^2}. \quad (79)$$

与经典法诺理论不同的是, 这里的法诺因子 q 一般为复数, 其虚部表征了系统的非相干损耗通道, 此时, 可以将反射率改写成经典法诺线形与洛伦兹线形的非相干叠加:

$$|R|^2 = \sigma_0 \left[\frac{(\text{Re}[q] + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} + \frac{(\text{Im}[q])^2}{1 + \varepsilon^2} \right]. \quad (80)$$

可以看出, 法诺因子的虚部贡献了一个额外的非相干洛伦兹线形, 其幅度受法诺因子虚部大小控制, 而反射谱峰型的非对称部分取决于法诺因子的实

部, 即

$$\text{Re}[q] = \frac{\Gamma_{\text{SR}}}{\Gamma_{\text{SR}} + \Gamma} \frac{2\kappa_{\text{R}}}{\kappa} \frac{2(\kappa - \kappa_{\text{R}})\Delta_{\text{c}}}{(\kappa - 2\kappa_{\text{R}})^2 + \Delta_{\text{c}}^2}. \quad (81)$$

对于薄膜平面腔, 非相干散射以及驻波场与输出模式之间的耦合会造成固有损耗 κ 始终大于耦合强度 κ_{R} , 即 $(\kappa - \kappa_{\text{R}}) > 0$. 因此, 腔失谐决定了法诺因子实部的符号 (腔失谐为负则 $\text{Re}[q]$ 为负, 腔失谐为正则 $\text{Re}[q]$ 为正). 特别地, 在腔模式下, 法诺因子的实部为零, (80) 式中第 1 项的贡献为窗共振, 它所形成的谷结构与虚部贡献的洛伦兹峰结构在特定情况 ($\text{Im}[q] = \pm 1$) 下会相互抵消, 形成特殊的直线线形. 在实际情况下, 腔顶层对 X 射线会有一定程度的吸收并且带来微小的相移, 对谱线会造成轻微扭曲, 这些因素在拟合实验数据时都需要考虑. 此外, 对于内壳层跃迁, 还需要考虑 X 射线能量大范围扫描造成的模式角度偏移.

耗散系数 κ 与腔耦合强度 κ_{R} 主要取决于腔结构, 两者之间相互耦合, 难以实现对其中一个参数的调控, 依据两者之间相对大小 $\eta = 2\kappa_{\text{R}}/\kappa$, 可以把

薄膜平面腔分为 3 类: 欠临界耦合 (undercritical, $\eta < 1$)、临界耦合 (critical, $\eta = 1$) 和过临界耦合 (overcritical, $\eta > 1$). 通过设计不同的腔结构 (主要包括镜子层的材料和厚度), 可以构造出耦合程度不同的薄膜平面腔. 对于特定的腔结构, 改变入射角度调节腔失谐 Δ_{c} 是行之有效的反射谱线形调控手段, 这在内嵌 ^{57}Fe 核薄膜的平面腔系统中得到了充分的证实. 在腔模式下, 腔失谐 $\Delta_{\text{c}} = 0$, 法诺因子 q 为纯虚数^[108]:

$$q = i \left(1 + \Pi \frac{2\kappa_{\text{R}}}{\kappa - 2\kappa_{\text{R}}} \right), \quad (82)$$

此时, 当 $|q|^2 < 1$ 时, 反射谱呈现为对称的谷, 即窗共振; 当 $|q|^2 > 1$ 时, 反射谱为正常的洛伦兹线形; 特别地, 当 $|q|^2 = 1$ 时, $|R|^2 = \sigma_0$, 反射率的响应为与能量无关的直线线形. 注意到 Π 和 κ_{R} 均为正实数, 纯虚数的法诺因子在欠耦合腔 ($2\kappa_{\text{R}} < \kappa$) 中, 始终有 $\text{Im}[q] > 1$. 而在过耦合腔中, $\text{Im}[q] = -1$ 是有解的. 因此, 直线线形只会在模式角度下的过耦合腔中出现. 图 12 给出了腔结构为 Pt(1.0 nm)/

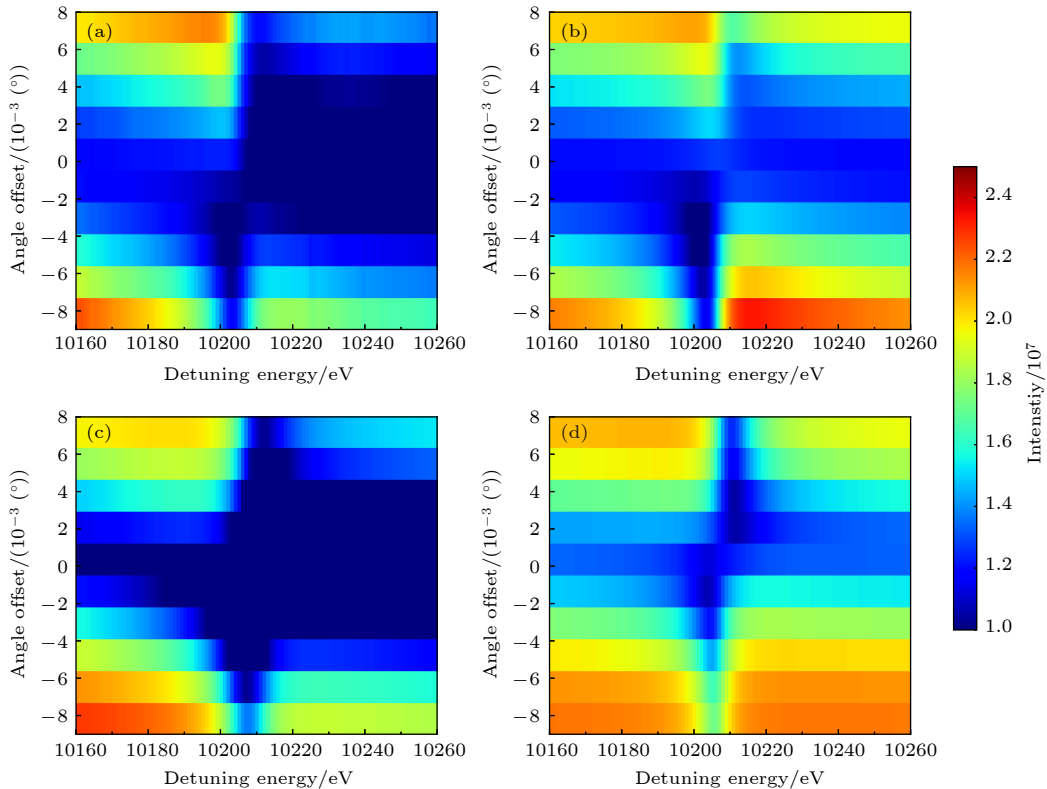


图 12 实验测量与理论模拟的 X 射线反射二维谱 (a) 实验测量结果; (b) 实验数据扣除吸收边; (c) 理论模拟结果; (d) 理论模拟扣除吸收边

Fig. 12. X-ray reflection two-dimensional spectrum of experimental measurements and theoretical simulations: (a) Experimental reflectivity map; (b) experimental data by exclusion of the absorption edge; (c) simulated reflectivity map; (d) simulated map by exclusion of the absorption edge.

C(17.8 nm)/WSi₂(2.1 nm)/C(18.2 nm)/Pt(15.6 nm)/Si₁₀₀(infinitely thick) 时一阶模式角附近的反射谱, 分别为实验测量的反射 X 射线的强度与基于量子光学模型模拟的反射率谱以及扣除边结构之后的实验与模拟数据. 可以看出, 模拟结果基本重现了实验观测结果, 表明唯象模型可以较好地描述平面腔中的白线跃迁二能级系统. 然而, 吸收边的存在阻碍了对共振跃迁谱线的观测, 通过拟合去除吸收边之后, 可以得到白线跃迁对反射谱的贡献, 即法诺线形.

图 13 给出了 3 种不同顶层 Pt 膜厚度的腔结构在一阶模式角度时的反射谱^[61], 结合理论模型拟合实验数据可以提取出法诺线形并得到法诺因子 q . 在模式角度下, q 的实部为零, 考虑到实际中有限的角分辨和精度, 在拟合时考虑了较小的实部因子. 图 13 中绿色实线为实验数据减去吸收边的贡献, 可以看出其基本呈现对称线形, 特别地, 在顶层厚度为 1.0 nm 时, 该响应几乎为直线线形. 直线线形作为一种特殊的法诺干涉, 造成了一种共振响应不存在的错觉. 这种特殊的法诺线形只存在于法诺因子 q 为纯虚数且模值为 1 的特殊情况,

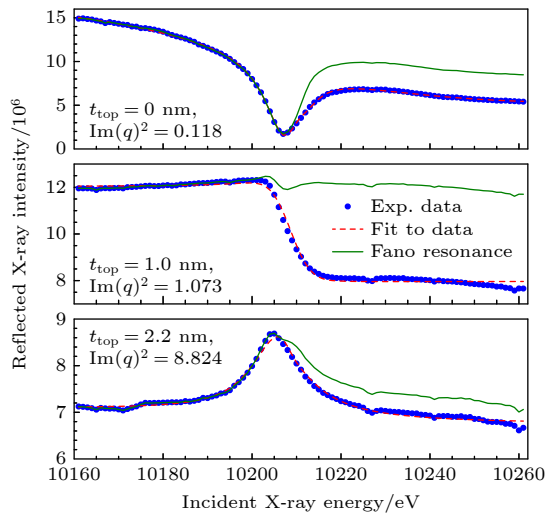


图 13 3 种腔结构下实验测量的模式角度下的反射谱及拟合曲线, 其中数据点和红色虚线分别为实验测量结果与拟合结果, 绿色实线为实验数据去除拟合的吸收边得到的法诺线形, 数据引自文献^[61]

Fig. 13. Measured reflectivity spectra at the first mode angle. The dots are experimental data, and the dashed lines are the fit to data according to the theoretical model. The solid lines present the Fano profiles in the reflectivity spectra by subtracting the fitted edge components from the experimental data. The squares of $\text{Im}(q)$ for each data set are also presented. Data are quoted from Ref. ^[61].

也即来源于分立态和连续态之间的特定的相位差和幅度比值. 换言之, 对于具有一定散射幅度的分立态跃迁, 可以通过调控连续态的相位和幅度, 实现对该分立态的“隐身”效果. X 射线薄膜平面腔即具备该能力, 其散射幅度和相位可以在较大的范围内调节. 在图 13 中, 只有白线实现了直线线形, 吸收边台阶仍存在. 这是由于白线与吸收边跃迁强度有差别, 而腔贡献的连续态通道的相位和幅度在该能量范围内几乎不变. 这种利用法诺干涉实现直线线形的技术可能为 X 射线谱学提供一种新的思路. 例如在 K 边吸收谱中一个由来已久的问题是如何有效地探测边前结构 (pre-edge). 对 K 边吸收谱而言, 边前一般为 s 壳层到 d 壳层的电四极跃迁, 其强度比偶极跃迁的主边 (main-edge), 例如白线弱很多. 因此边前的探测常受主边的干扰. 但正是因为主边和边前有很大的跃迁强度区别, 若通过法诺直线线形的手段将主边变得不可见的同时, 边前仍能保持其结构, 从而变得易于探测. 从这个例子可以看出, X 射线腔量子光学可为内壳层谱学提供一些新思路.

利用超辐射速率, 可以通过改变 $\Pi = \Gamma_{\text{SR}} / (\Gamma_{\text{SR}} + \Gamma)$ 的大小, 进而调控法诺因子^[109], 因此这也是一种实现直线法诺线形的手段. 原则上, 可以通过调节内嵌层的厚度改变共振散射的有效粒子数, 进而实现对峰型的调控. 然而不幸的是, 厚度的改变会同时造成腔损耗等其他参数的变化, 干扰调控效果. 但是对于核跃迁, 还可以通过控制原子层中穆斯堡尔核的元素丰度实现调控. 图 14(a) 所示为欠耦合腔的反射谱模拟结果, 在腔模式下, 反射谱呈现为对称的洛伦兹线形, 且谱线线宽随着丰度增大而增大, 这是由于有效粒子数增加使得耦合强度变大, 腔增强辐射速率随之增大. 在失谐角度下, 反射谱呈现为典型的法诺线形, 且在负失谐时, 线形为左谷右峰 ($\text{Re}[q] < 0$), 而在正失谐时恰好相反, 为左峰又谷 ($\text{Re}[q] > 0$). 图 14(b) 所示为含有不同丰度 ⁵⁷Fe 的过耦合腔的反射谱. 在模式角度下, 反射谱均为对称线形, 随着丰度的增大, 反射谱从窗共振逐渐演化为洛伦兹线形, 且谱线的半高全宽逐渐变大, 在特定丰度下, 呈直线线形. 对于丰度相同的平面腔, 从负失谐角度到正失谐角度, 反射谱由左谷右峰逐渐演化为左峰右谷, 在模式角度为对称的窗共振或洛伦兹线形. 这些现象与前文由法诺因子预测反射谱线形是一致的.

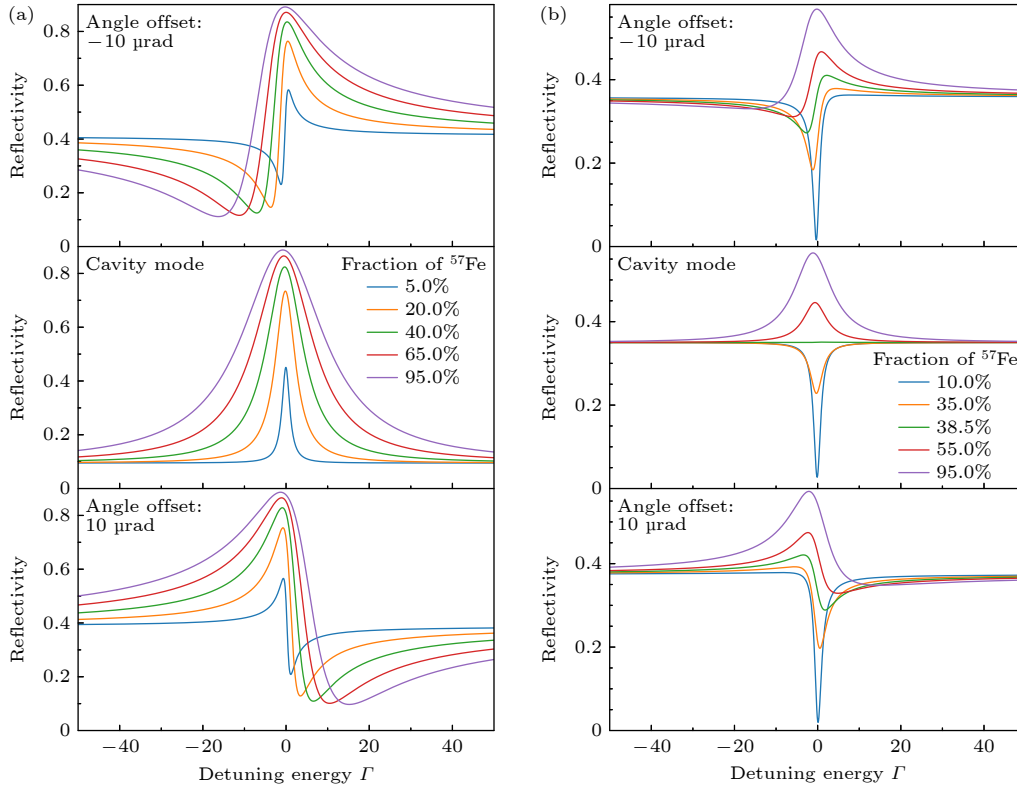


图 14 不同 ^{57}Fe 占比的原子核层在 (a) 欠耦合腔和 (b) 过耦合腔中对入射角度为 $10\ \mu\text{rad}$ 负失谐、模式角与 $10\ \mu\text{rad}$ 正失谐的反射谱
Fig. 14. Reflectivity spectra at the first mode angle and $\pm 10\ \mu\text{rad}$ offsets of (a) undercritical cavities and (b) overcritical cavities with different fractions of ^{57}Fe .

总而言之, 反射率是薄膜平面腔体系中一类十分重要的可观测量. 在非共振能量下, 反射率曲线主要取决于薄膜层材料的厚度与折射率, 反射谷所在的角度为驱动腔的模式角, 即 X 射线以倏逝波的形式与腔耦合, 在腔内形成场分布的极大值, 这对薄膜平面腔的设计具有重要意义. 在材料折射率已知的前提下, 通过拟合实验测量的反射率曲线, 还可以得到薄膜层的厚度和粗糙度. 在腔模式与内嵌层某个跃迁共振时, 可以通过反射率的能量响应探索 X 射线光场与二能级系统之间的相互作用, 观察集体兰姆移位和超辐射效应. 另一方面, 平面腔的反射幅可以看作空腔连续反射与内嵌层共振反射的相干叠加, 反射率的能量响应由于分立态与连续态干涉形成法诺线形, 因此薄膜平面腔系统为线形调控提供了丰富的手段. 在临界耦合条件下, 通过改变入射角度调节反射谱的法诺因子, 进一步还可以从线形中提取相位因子. 特别地, 对于穆斯堡尔核跃迁, 还可以通过改变元素丰度调节法诺因子, 探索法诺因子在复空间的行为轨迹^[108,109]. 而在模式角度下, 法诺因子为纯虚数, 反射谱退化为洛伦兹线形, 当 $|q|^2 = 1$ 时, 呈现为特殊的直线线

形^[61]. 此外, 在多层膜平面腔中还可以实现 X 射线光场与三能级系统的相互作用, 在反射谱中观察电磁诱导透明^[27] 和拉比振荡^[39] 等量子光学现象.

4.2 荧光谱

伴随白线跃迁自然产生了不稳定的内壳层空穴中间态, 它可以通过辐射或者非辐射通道退激, 即通过辐射荧光或俄歇过程退激到低能量的稳定状态. 相应地, 空穴态寿命 (core-hole lifetime) 由所有通道的辐射速率决定. 其中, 辐射退激的荧光强度 and 发射谱可以利用具有能量分辨的探测器或晶体谱仪收集. 例如图 15 展示了实验中 SDD 采集的荧光全谱, 阴影部分为 L_α 线. SDD 探测器能量分辨能力有限, 并不能区分 $L_{\alpha 1}$ 和 $L_{\alpha 2}$. 对该范围内的荧光计数进行积分即可得到该入射能量下 L_α 荧光的强度. 根据互易定理, 荧光谱可以由原子 (核) 层位置处的场强 $I(\omega, \theta, z_a)$ 计算:

$$\mathcal{F}(\omega, \theta) = c(\phi_F, z_a) \mu(\omega) I(\omega, \theta, z_a) I_f(\omega_f, \theta_f, z_a), \quad (83)$$

其中, $c(\phi_F, z_a)$ 是描述荧光产额、探测效率以及荧光传输路径上吸收的常数, $\mu(\omega)$ 为吸收系数, $I_f(\omega_f, \theta_f, z_a)$ 为在荧光探测器位置处假设的虚拟光源在原

子(核)层处的场强. 通常荧光发射角度 θ_f 较大, 因此 I_f 也约为常数. 此外, θ_f 为掠出射角度时, 也有很强的角度调制效应, 即 Kossel^[46–50] 或定向辐射^[51,52] 效应. 图 16 所示为一阶模式角度附近荧光强度随角度与入射 X 射线能量变化的二维谱. 尽管有吸收边的存在, 仍然可以清楚地看出荧光谱的线宽在模式角度下最大, 随着角度偏离模式角, 线宽逐渐变小, 与根据场强分布预测的行为一致. 相较于反射谱, 荧光是共振非弹性散射过程, 不存在与腔非共振弹性散射通道的干涉, 因此更能直观地反映空穴态的行为. 例如, 其线宽即为空穴寿命展宽.

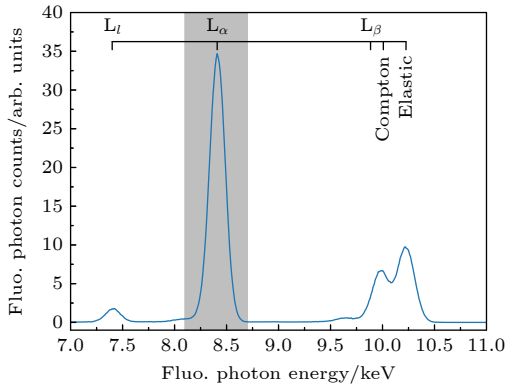


图 15 SDD 探测器采集的荧光全谱

Fig. 15. Full fluorescence spectrum collected by the SDD detector.

4.2.1 空穴寿命调控

一般情况下, 尤其是对于原子的 L 和 M 壳层, 空穴态寿命被认为是原子的固有性质, 是不可改变

的, 且主要由俄歇过程决定. 然而, 可调控的空穴态寿命对于 X 射线波段的非线性研究非常重要, 空穴寿命与自由电子激光脉冲宽度的比例, 是决定多光子电离、双光子吸收、粒子数翻转等现象的关键参数. 此外, 空穴寿命也是 X 射线谱学中非常重要的物理参数, 例如在 RIXS 中, 空穴与价电子之间的相互作用的时间尺度与空穴寿命相当, 基元激发的时间尺度与空穴寿命的比例决定着间接 RIXS 技术的有效性, 尤其是电荷与磁子激发, 其谱线线形依赖于空穴寿命的大小. 此外, RIXS 中间态存在的时间窗口同样取决于空穴寿命, 在时间分辨 RIXS 技术中, 这个时间窗口需要远小于 X 射线脉宽, 因此在追求更高时间分辨时, 需要对空穴寿命进行调控. 尽管在 X 射线非线性以及谱学研究中非常重要, 实验上实现可调控的空穴态寿命却异常困难.

基于薄膜平面腔, 原则上可以通过调制环境中外场的强度改变辐射速率, 进而实现对空穴态寿命的调控. 对于 WSi_2 , 所关注的白线跃迁源于 2p 与 5d 轨道之间的电偶极允许跃迁, 其辐射速率与腔和二能级之间的耦合强度直接相关, 而耦合强度依赖于 WSi_2 膜层所在位置处的场强度. 通过选择不同的腔模式以及入射角度, 可以对场强进行调控, 进而观察辐射速率与场强的依赖关系. 图 16(a) 所示为平面腔中原子层所在位置场强随着角度以及入射 X 射线能量的变化关系. 在模式角度下, 原子层位置处的场强达到极大值, 随着入射角度偏离模

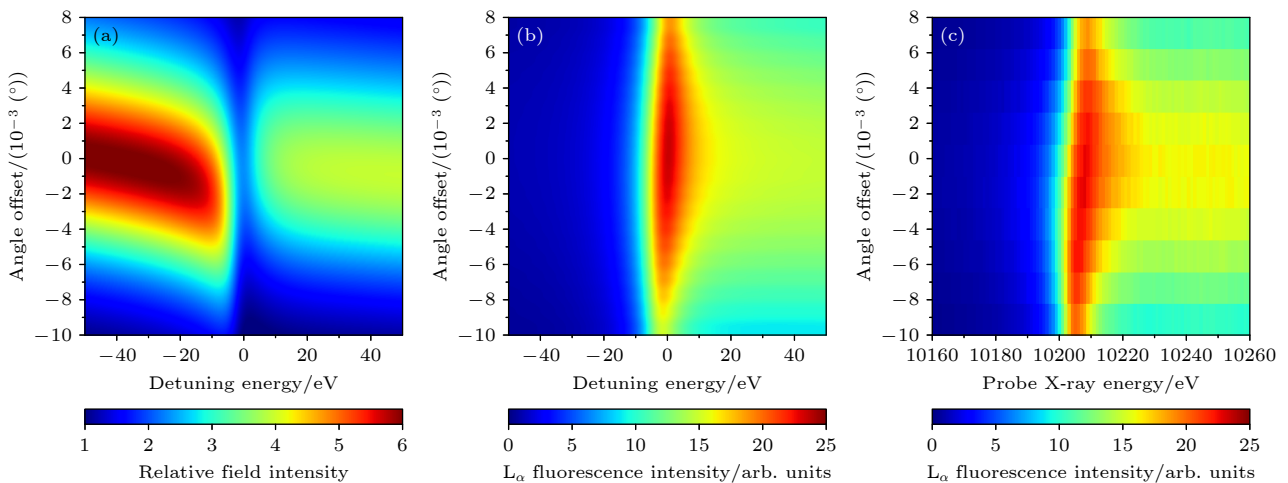


图 16 (a) 原子层位置处的场强模拟值与 X 射线能量及入射角度的关系, 使用的腔结构与图 7 相同; (b) 根据互易定理模拟的荧光二维谱; (c) 实验测量的荧光二维谱

Fig. 16. (a) Simulated field intensity at the atom position for the cavity in Fig. 7; (b) simulated fluorescence 2D map according to the reciprocal theory; (c) the measured fluorescence 2D map.

于硬 X 射线波段不同能量的荧光同样适用. 自发辐射的辐射特性依赖激发态原子所处的真空场模式. 例如, 在自由空间内, 真空场模式分布均匀, 这正是一般情况下荧光在 4π 角度上均匀发射的内在机制. 在 X 射线腔内, 由于特定的场模式, 自发辐射将具有方向倾向性. 这种定向辐射效应是腔中的典型现象, 在低频段已经开展了广泛的研究^[110]. X 射线波段的定向辐射在薄膜平面腔体系中同样存在. 定向辐射产生的大量光子进入特定的模式, 可以减小连续模式的损耗, 有助于降低粒子数翻转阈值并提高 X 射线激光的产率. 另外, 自发辐射的角分布信息直接对应腔内的场分布信息, 对研究薄膜平面腔本身特性也非常有用.

早期的研究工作指出, X 射线多层周期膜中存在一种定向辐射现象, 被称为 Kossel 效应^[46–50]. 在布拉格角度附近, 荧光产额相对于连续角度有 10% 左右的差别, 其调控能力较弱, 因此在 Kossel 效应的研究工作中, 并未将其归纳到腔效应中. 2021 年 Vassholz 和 Salditt^[58] 利用薄膜平面腔, 首次观测到了在腔模式角度下约 10 倍左右的荧光强度增强. 在该工作中, 空穴态可以使用高于吸收边能量的 X 射线电离激发, 或使用电子束碰撞激发. 腔结构中的原子层为金属 Co 或金属 Cu, 测量的荧光为 K_α . 图 18 所示为其中 Co K_α 的定向辐射结果, 可以看出在关键的模式角度, 相较于较大的出射角度 (腔调控能力几乎不存在), 荧光强度大大增强, 其增强效果远高于多层周期膜中的 Kossel 效应. 在这项工作中, 研究者也提到了利用薄膜平面腔调控荧光定向辐射的应用场景. 例如, 在 X 射线光机中, 由于特征 X 射线 4π 立体角均匀发射, 其亮度难以提升. 但在定向辐射中, 荧光辐射角度与腔模式的角度半高宽相当, 仅为千分之几度, 可以大幅度提升光源亮度. 除此之外, 与共振弹性散射在反射方向增强的机制类似, 定向辐射中的强度增强和辐射速率增快是两个伴随的现象. 在后续的实验, 还可以进一步提升角度分辨率并使用晶体分析器, 证实发射谱的线宽同样存在角度依赖性.

总而言之, 不同于原子核体系常常依赖于反射谱的测量, 荧光是内壳层 X 射线腔量子光学中另一个重要的可观测量. 一方面, 它不受法诺干涉影响, 可以直观地反映线宽和跃迁能量, 同样可以用来研究集体效应和腔效应, 是反射谱的有力补充. 另一方面, 荧光也可以提供额外的信息, 例如其宽

度和空穴寿命对应, 可以用来研究腔效应对空穴态的影响; 同样因为荧光能量也处于硬 X 射线波段, 其自身也受腔模式调控, 可以用来实现定向辐射等经典现象. 除此之外, 相对于反射信号的测量方法, 荧光的分析手段更加多样, 除了本文中介绍的简单的强度积分, 其细节信息可通过晶体分析器给出. 共振条件下的荧光满足共振非弹性 X 射线散射的物理图像, 例如对荧光的细节分析也被称为共振发射谱或共振 X 射线非弹性散射谱. 相信在后续的研究工作中, 荧光将能提供更加丰富的物理内容, 提升对 X 射线腔量子光学的认知.

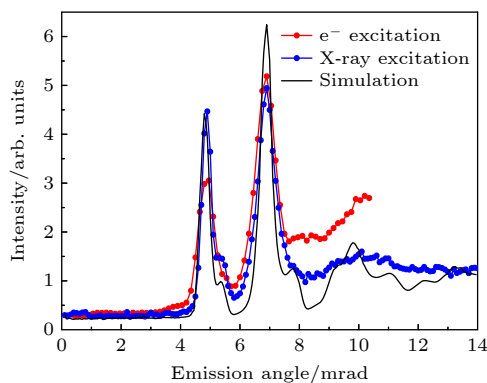


图 18 远场下不同出射角度的 Co K_α 荧光辐射强度, 在第 1 阶和第 3 阶腔模式角度下观测到了明显的荧光强度增强. 黑色实线为基于互易定理的模拟结果, 蓝色点线是使用 X 射线激发空穴态, 红色点线是使用电子束激发空穴态, 数据引自^[58]

Fig. 18. Far-field fluorescence intensities at different emission angles. The directional emission is observed at the first and third cavity modes. The blue and red dotted lines are experimental data resulted from X-ray excitation and electron beam excitation, respectively. The solid black line is the simulation based on the reciprocity theorem. Data are digitized from^[58].

5 总结与展望

X 射线腔量子光学是新的学科方向, 它的出现得益于高品质 X 射线光源在近年来取得的巨大进步. 最初的 X 射线腔量子光学研究集中在原子核共振跃迁体系, 它具有能级体系简单、环境解耦、相干时间长等特点, 但受限于较为单一的候选体系和技术方案, 存在一定的瓶颈. 随后, 基于内壳层共振跃迁体系的实验工作证实腔量子光学效应同样适用于内壳层跃迁. 本文概述了 X 射线腔量子光学的发展脉络, 并对基本的实验体系、实验方法、理论模型和几个经典的 X 射线波段量子光学

现象做了介绍. 本综述侧重于内壳层体系, 并介绍了它与原子核体系的一些相同和差异之处, 包括吸收边干扰的法诺线形、较弱的腔效应和集体效应等. 内壳层共振跃迁在硬 X 射线波段范围内广泛存在, 基于空穴态诞生的众多谱学技术为 X 射线腔量子光学提供了更加丰富的诊断手段. 此外, 内壳层较为复杂的能级结构, 也为 X 射线腔量子光学提供了新的物理内容. 我们研究组近年来专注于内壳层跃迁体系, 逐渐凝炼出了 X 射线腔量子光学调控内壳层 X 射线谱学这一概念, 预期除了发掘更多的量子光学现象外, 还可以反哺 X 射线谱学领域, 发展新的谱学方法. 依托 X 射线腔量子光学效应对空穴态的调控能力, 可以展望一些具体的应用场景. 例如, 对共振通道的直接调控, 可以用来增强共振弹性散射信号. 将其应用到非对称衍射峰, 还可以提高弱衍射峰 (如电荷密度波等) 的测量. 再如, 间接调控非弹性散射过程, 实现对诸如共振发射谱的线形和强度调制. 共振发射谱的完备信息, 可以提取出高分辨吸收谱 (high energy resolution fluorescence detection, HERFD)^[111]、高分辨失谐发射谱 (high energy resolution off-resonant spectroscopy, HEROS)^[112] 等种类丰富的谱学信息. 另一方面, 共振发射谱包含的拉曼-斯托克斯移位 (Raman-Stokes shift) 效应^[113] 还可以将共振跃迁与吸收边部分剥离开来, 以便更加清晰地观测腔效应. 由于 X 射线腔只能工作在掠入射角度, 且原子层只有纳米尺度, 从技术层面这将对 X 射线的亮度、稳定性和谱仪的工作模式提出更高的要求.

另一方面, 虽然已经成功在实验上观测到内壳层跃迁的能量移位、谱线增宽、法诺干涉等确凿的腔效应, 但较强的耗散导致是否具有可观测的集体效应仍有争论. 这主要是因为, 内壳层体系与原子核不同, 随着粒子数的增加, 原子层引起的耗散更加明显, 从而削弱腔效应, 导致集体效应较难观测. 为了观测到集体效应, 一方面可以提高腔样品的制备工艺, 将原子层厚度降低到 1 nm 以下; 另外还可以搜寻更为合适的原子内壳层跃迁体系, 以及设计新的腔结构, 例如利用合金方式制备原子层、使用硬 X 射线波段更锐利的共振跃迁体系等. 此外, 由于内壳层跃迁较弱的共振强度和薄膜平面腔较强的耗散, 原子层间的交换相互作用同样未被实验证实. 依托于交换相互作用, 可以实现层间强耦合, 给空穴态极化子^[62,63] 等新颖的物理概念提供

实验平台. 这也依赖于寻找更合适的内壳层体系, 以及设计新的腔结构, 提升腔的品质因子, 例如串联腔结构^[39]、光子晶体结构^[36] 等. 除了新的腔结构之外, 光场与腔的耦合方式也同样重要. 近期, Lohse 等^[114] 对比了薄膜平面腔端面耦合和掠入射耦合两种不同的模式对原子核体系超辐射速率的影响. 但由于技术限制, 未能获得能域谱峰形、对比不同腔模式等细节信息. 原子内壳层跃迁对特殊耦合模式的技术兼容性更高, 更适用于寻找更丰富的腔耦合模式. 同时, X 射线腔结构也不应受限于一维薄膜结构, 二维腔结构的引入也势必会带来新的物理内容^[55].

至今, X 射线腔量子光学研究均局限在线性激发范围内, 这主要是因为同步辐射的光子简并度较低. 自由电子激光脉冲强度一般比同步辐射高 5—6 个数量级 (同等能量带宽下), 脉冲宽度比同步辐射小约 3 个数量级. 脉冲光子简并度的提高, 可以将研究内容拓展至非线性和多光子激发范围. 例如, 在原子核体系中实现多光子激发 Dicke 态超辐射^[115]; 内壳层体系由于自然线宽更大, 光子简并度更高, 更容易实现非线性过程, 例如多电离^[116]、多光子激发^[117,118]、布居数反转^[119]、受激辐射^[120–122]、超荧光^[123] 和强场 X 射线拉比振荡^[124,125] 等典型的量子光学现象已经被实验验证. 这部分研究内容与传统原子分子非线性物理交叉, 并已经逐渐形成了非线性 X 射线谱学这一方向^[126–128]. 此外, 基于 X 射线光学器件的几个典型非线性现象, 例如参量下转换^[129–131] 和 X 射线瞬态光栅四波混频^[132,133] 也在实验中相继实现. 另一方面, 利用 XFEL 中 SASE 谱的随机性 (stochastic), 一些研究工作者利用 HBT (Hanbury Brown and Twiss interference) 方法实现了经典的量子光学现象: 强度干涉成像^[134]、X 射线自相干法测量 XFEL 的脉冲宽度^[135]; 以及与压缩感知 (compressive sampling) 算法结合提出的鬼谱学 (ghost spectroscopy)^[136] 概念也在近期的实验中得到验证. 然而, 这些非线性谱学研究均使用简单的气相原子分子或固相靶材样品, 不含腔的调制作用. 例如, X 射线腔内可以增强集体效应和原子系综间交换相互作用, 是非线性 X 射线谱学领域缺少的调控手段. 可以预期, 非线性与多光子激发及 X 射线腔量子光学的结合, 将会带来更加广阔的研究内容.

感谢曾在本课题组学习和工作过的马子茹博士的贡献, 以及李波、王希源、赵喆芊、苏洋等同学的工作. 感谢多次束流实验中, 欧洲自由电子激光超快实验站 (European XFEL FXEInstrument) 的 Y. Uemura 博士、F. Alves Lima 博士和汪皓博士, DESY 光子科学的王碧涵博士和唐敏学博士, 以及亥姆霍兹 HZDR 的潘夏云博士等合作者的参与和讨论. 感谢同济大学的李文斌教授课题组在样品制备上的协助, 复旦大学孔祥进研究员在量子光学理论上的帮助. 感谢 PETRA-III 光源 P23 线站的 A. Khadiev 博士和 D. Novikov 博士, Diamond 光源 B16 线站的王洪昌博士、O. Fox 博士、胡凌飞博士和 V. Dhamgaye 博士, SOLEIL 光源 GALAXIES 线站的 J.-P. Rueff 博士和 A. James 博士, SLS 光源 SuperXAS 线站的 G. Smolentsev 博士, ESRF 光源 ID18(14) 线站的 A. Chumakov 博士、D. Bessas 博士和 R. Rüffer 博士, SPring-8 光源 BL35 XU 线站 R. Masuda 博士和 Y. Yoshitaka 博士, 上海同步辐射 BL15U 线站的杨科研究员和闫帅研究员, 北京高能同步辐射光源的徐伟研究员、张玉骏研究员等线站科学家在束流实验中的帮助.

参考文献

- [1] Pan J W 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 010301 (in Chinese) [潘建伟 2024 物理学报 **73** 010301]
- [2] Adams B W, Buth C, Cavaletto S M, Cavaletto, Evers J, Harman Z, Keitel C H, Pálffy A, Picón A, Röhlberger R, Rostovtsev Y, Tamasaku K 2013 *J. Mod. Opt.* **60** 2
- [3] Kuznetsova E, Kocharovskaya O 2017 *Nat. Photonics* **11** 685
- [4] Röhlberger R, Evers J, Shwartz S 2020 *Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers: Accelerator Physics, Instrumentation and Science Applications*, chap. *Quantum and Nonlinear Optics with Hard X-Rays* (Cham: Springer International Publishing) pp1399–1431
- [5] Röhlberger R, Evers J 2021 *Modern Mössbauer Spectroscopy*, chap. *Quantum Optical Phenomena in Nuclear Resonant Scattering* (Topics in Applied Physics, Vol. 137) (Singapore: Springer) pp105–171
- [6] Wong L J, Kaminer I 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 130502
- [7] Röntgen W C 1895 *Sitzung Physikal-Medicin Gesellschaft* **137** 132
- [8] Planck M 1901 *Annalen der Physik* **4** 553
- [9] ESRF website. <https://www.esrf.fr/> [2024-8-30]
- [10] APS website. <https://www.aps.anl.gov/> [2024-8-30]
- [11] SPring-8 website. <http://www.spring8.or.jp/ja/> [2024-8-30]
- [12] PETRA-III website. https://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/index_eng.html [2024-8-30]
- [13] Raimondi P, Carnignani N, Carver L R, Chavanne J, Farvacque L, Le Bec G, Martin D, Liuzzo S M, Perron T, White S 2021 *Phys. Rev. Accel. Beams* **24** 110701
- [14] Bostedt C, Boutet S, Fritz D M, Huang Z, Lee H J, Lemke H T, Robert A, Schlotter W F, Turner J J, Williams G J 2016 *Rev. Mod. Phys.* **88** 015007
- [15] Yu L H, Babzien M, Ben-Zvi I, DiMauro L F, Doyuran A, Graves W, Johnson E, Krinsky S, Malone R, Pogorelsky I, Skaritka J, Rakowsky G, Solomon L, Wang X J, Woodle M, Yakimenko V, Biedron S G, Galayda J N, Gluskin E, Jagger J, Sajaev V, Vasserman I 2000 *Science* **289** 932
- [16] Huang Z, Ruth R D 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 144801
- [17] Margraf R, Robles R, Halavanau A, Kryzysinski J, Li K, MacArthur J, Osaka T, Sakdinawat A, Sato T, Sun Y, Tamasaku K, Huang Z, Marcus G, Zhu D 2023 *Nat. Photonics* **17** 878
- [18] Adams B, Aeppli G, Allison T, Baron A Q, Bucksbaum P, Chumakov A I, Corder C, Cramer S P, DeBeer S, Ding Y, Evers J, Frisch J, Fuchs M, Grübel G, Hastings J B, Heyl C M, Holberg L, Huang Z, Ishikawa T, Kaldun A, Kim K J, Kolodziej T, Krzywinski J, Li Z, Liao W T, Lindberg R, Madsen A, Maxwell T, Monaco G, Nelson K, Pálffy A, Porat G, Qin W, Raubenheimer T, Reis D A, Röhlberger R, Santra R, Schoenlein R, Schünemann V, Shpyrko O, Shvyd'ko Y, Shwartz S, Singer A, Sinha S K, Sutton M, Tamasaku K, Wille H C, Yabashi M, Ye J, Zhu D 2019 *arXiv: 1903.09317 [physics.ins-det]*
- [19] Brown M, Peierls R E, Stern E A 1977 *Phys. Rev. B* **15** 738
- [20] Wei P S P, Lytle F W 1979 *Phys. Rev. B* **19** 679
- [21] Mössbauer R L 1958 *Zeitschrift für Physik* **151** 124
- [22] Röhlberger R 2004 *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation: Basic Principles, Methodology and Applications* (Springer Science & Business Media) pp1–312
- [23] Röhlberger R, Schlage K, Klein T, Leupold O 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 097601
- [24] Purcell E 1946 *Phys. Rev.* **69** 681
- [25] Scully M O 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 143601
- [26] Röhlberger R, Schlage K, Sahoo B, Couet S, Rüffer R 2010 *Science* **328** 1248
- [27] Röhlberger R, Wille H C, Schlage K, Sahoo B 2012 *Nature* **482** 199
- [28] Heeg K P, Evers J 2013 *Phys. Rev. A* **88** 043828
- [29] Heeg K P, Evers J 2015 *Phys. Rev. A* **91** 063803
- [30] Lentrodt D, Heeg K P, Keitel C H, Evers J 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 023396
- [31] Lentrodt D, Evers J 2020 *Phys. Rev. X* **10** 011008
- [32] Kong X, Chang D E, Pálffy A 2020 *Phys. Rev. A* **102** 033710
- [33] Andrejić P, Lohse L M, Pálffy A 2024 *Phys. Rev. A* **109** 063702
- [34] Heeg K P, Wille H C, Schlage K, Guryeva T, Schumacher D, Uschmann I, Schulze K S, Marx B, Kämpfer T, Paulus G G, Röhlberger R, Evers J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 073601
- [35] Heeg K P, Ott C, Schumacher D, Wille H C, Röhlberger R, Pfeifer T, Evers J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 207401
- [36] Haber J, Schulze K S, Schlage K, Loetzsch R, Bocklage L, Guryeva T, Bernhardt H, Wille H C, Rüffer R, Uschmann I, Paulus G G, Röhlberger R 2016 *Nat. Photonics* **10** 445
- [37] Heeg K P, Haber J, Schumacher D, Bocklage L, Wille H C, Schulze K S, Loetzsch R, Uschmann I, Paulus G G, Rüffer R, Röhlberger R, Evers J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 203601
- [38] Kong X, Pálffy A 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 197402
- [39] Haber J, Kong X, Strohm C, Willing S, Gollwitzer J, Bocklage L, Rüffer R, Pálffy A, Röhlberger R 2017 *Nat. Photonics* **11** 720
- [40] Lentrodt D, Diekmann O, Keitel C H, Rotter S, Evers J 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 263602
- [41] Velten S, Bocklage L, Zhang X, Schlage K, Panchwancee A, Sadashivaiah S, Sergeev I, Leupold O, Chumakov A I, Kocharovskaya O, Röhlberger R 2024 *Sci. Adv.* **10** eadn9825
- [42] Raimond J M, Brune M, Haroche S 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 565
- [43] Ivchenko E, Poddubny A 2013 *Phys. Solid State* **55** 905
- [44] Cowan P L, Golovchenko J A, Robbins M F 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 1680

- [45] Zegenhagen J, Kazimirov A 2013 *X-ray Standing Wave Technique: Principles and Applications* (Vol. 7) (Singapore: World Scientific) pp122–131
- [46] Kossel W, Loeck V, Voges H 1935 *Zeitschrift für Physik* **94** 139
- [47] Jonnard P, André J M, Bonnelle C, Bridou F, Pardo B 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1524
- [48] André J M, Jonnard P 2010 *E. Phys. J. D* **57** 411
- [49] André J, Jonnard P, Le Guen K, Bridou F 2015 *Phys. Scr.* **90** 085503
- [50] Li W B, Yuan X F, Zhu J T, Zhu J, Wang Z S 2014 *Phys. Scr.* **90** 015804
- [51] Feng X P, Ujihara K 1990 *Phys. Rev. A* **41** 2668
- [52] Ujihara K 1993 *Opt. Commun.* **101** 179
- [53] de Boer D K G 1991 *Phys. Rev. B* **44** 498
- [54] Ghose S K, Dev B N, Gupta A 2001 *Phys. Rev. B* **64** 233403
- [55] Pfeiffer F, David C, Burghammer M, Riekel C, Salditt T 2002 *Science* **297** 230
- [56] Salditt T, Krüger S P, Fuhse C, Bähz C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 184801
- [57] Okamoto K, Noma T, Komoto A, Kubo W, Takahashi M, Iida A, Miyata H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 233907
- [58] Vassholz M, Salditt T 2021 *Sci. Adv.* **7** eabd5677
- [59] Haber J, Gollwitzer J, Francoual S, Tolkiehn M, Stempffer J, Röhlberger R 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 123608
- [60] Huang X C, Kong X J, Li T J, Ma Z R, Wang H C, Liu G C, Wang Z S, Li W B, Zhu L F 2021 *Phys. Rev. Res.* **3** 033063
- [61] Ma Z R, Huang X C, Li T J, Wang H C, Liu G C, Wang Z S, Li B, Li W B, Zhu L F 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 213602
- [62] Gu B, Cavaletto S M, Nascimento D R, Khalil M, Govind N, Mukamel S 2021 *Chem. Sci.* **12** 8088
- [63] Gu B, Nenov A, Segatta F, Garavelli M, Mukamel S 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 053201
- [64] Huang X C, Li T J, Lima F A, Zhu L F 2024 *Phys. Rev. A* **109** 033703
- [65] Vettier C 2012 *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **208** 3
- [66] Fink J, Schierle E, Weschke E, Geck J 2013 *Rep. Prog. Phys.* **76** 056502
- [67] Bergmann U, Glatzel P 2009 *Photosynth. Res.* **102** 255
- [68] Van Bokhoven J A, Lamberti C 2016 *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications* (Vol. 1) (John Wiley & Sons) pp125–149
- [69] Kotani A, Shin S 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 203
- [70] Schülke W 2007 *Electron Dynamics by Inelastic X-Ray Scattering*, vol. 7 (Oxford University Press) pp377–485
- [71] Ament L J P, van Veenendaal M, Devereaux T P, Hill J P, van den Brink J 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 705
- [72] CXRO website. https://henke.lbl.gov/optical_constants/. [2024-11-12]
- [73] Shvyd'ko Y 2004 *X-Ray Optics: High-Energy-Resolution Applications*, vol. 98 (Springer Science & Business Media) pp 215–286
- [74] Als-Nielsen J, McMorrow D 2011 *Elements of Modern X-Ray Physics* (John Wiley & Sons) pp207–238
- [75] Heeg K P 2014 *Ph. D. Dissertation* (Heidelberg: Ruperto-Carola-Universität of Heidelberg)
- [76] Kong X 2016 *Ph. D. Dissertation* (Heidelberg: Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg)
- [77] Haber J F A 2017 *Ph. D. Dissertation* (Hamburg: Universität Hamburg)
- [78] Huang X C 2020 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [黄新朝 2020 博士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [79] Lentrodt D 2021 *Ph. D. Dissertation* (Heidelberg: Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg)
- [80] Li T J 2023 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [李天钧 2023 博士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [81] Ma Z R 2023 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [马子茹 2023 博士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [82] Wach A, Sá J, Szlachetko J 2020 *J. Synchrotron Radiat.* **27** 689
- [83] Spiller E, Segmüller A 1974 *Appl. Phys. Lett.* **24** 60
- [84] Tang W Z 1998 *Principles, Technologies, and Applications of Thin Film Material Preparation* (Beijing: Metallurgical Industry Press) pp1–323 (in Chinese) [唐伟忠 1998 薄膜材料制备原理, 技术及应用 (北京: 冶金工业出版社) 第 1—323 页]
- [85] Zheng W T 2004 *Thin Film Materials and Thin Film Technology* (Beijing: Chemical Industry Press) pp1–962 [郑伟涛 2004 薄膜材料与薄膜技术 (北京: 化学工业出版社) 第 1—962 页]
- [86] Liu X H, Yan X C, Luo M D, Li W 2002 *Chin. J. Nat.* **24** 36 (in Chinese) [刘小虹, 颜肖慈, 罗明道, 李伟 2002 自然杂志 **24** 36]
- [87] Phua L, Phuoc N, Ong C 2013 *J. Alloys Compd.* **553** 146
- [88] Khyzhum O Y, Solonin Y M, Dobrovolsky V 2001 *J. Alloys Compd.* **320** 1
- [89] Shahin A M, Grandjean F, Long G J, Schuman T P 2005 *Chem. Mater.* **17** 315
- [90] P23 bealene of PETRA-III. https://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/p23_in_situ_x_ray_diffraction_and_imaging/beamline_layout/index_eng.html [2024-11-12]
- [91] Chumakov A I, Shvyd'ko Y, Sergueev I, Bessas D, Rüffer R 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 097402
- [92] Potapkin V, Chumakov A I, Smirnov G V, Celse J P, Rüffer R, McCammon C, Dubrovinsky L 2012 *J. Synchrotron Radiat.* **19** 559
- [93] Rüffer R, Chumakov A I 1996 *Hyper. Int.* **97** 589
- [94] Li W B, Zhu J T, Ma X Y, Li H C, Wang H C, Sawhney K J, Wang Z S 2012 *Rev. Sci. Instrum.* **83** 053114
- [95] Hoszowska J, Dousse J C, Kern J, Rhéme C 1996 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **376** 129
- [96] Kleymenov E, Bokhoven J A V, David C, Glatzel P, Janousch M, Alonso-Mori R, Studer M, Willi-mann M, Bergamaschi A, Henrich B, Nachttegaal M 2011 *Rev. Sci. Instrum.* **82** 065107
- [97] Jagodzinski P, Szlachetko J, Dousse J C, Hoszowska J, Szlachetko M, Vogelsang U, Banaś D, Pakendorf T, Meents A, van Bokhoven J A, Kubala-Kukuś A, Pajek M, Nachttegaal M 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 063106
- [98] Sawhney K J S, Dolbnya I P, Tiwari M K, Alianelli L, Scott S M, Preece G M, Pedersen U K, Walton R D 2010 *AIP Conf. Proc.* **1234** 387
- [99] Frahm R, Nachttegaal M, Stötzl J, Harfouche M, van Bokhoven J A, Grunwaldt J 2010 *AIP Conf. Proc.* **1234** 251
- [100] Rueff J P, Ablett J M, Céolin D, Prieur D, Moreno T, Balédent V, Lassalle-Kaiser B, Rault J E, Simon M, Shukla A 2015 *J. Synchrotron Radiat.* **22** 175
- [101] Parratt L G 1954 *Phys. Rev.* **95** 359
- [102] Röhlberger R, Klein T, Schlage K, Leupold O, Rüffer R 2004 *Phys. Rev. B* **69** 235412
- [103] Tomaš M S 1995 *Phys. Rev. A* **51** 2545
- [104] Scheel S, Buhmann S Y 2008 *Acta Phys. Slovaca* **58** 675
- [105] Scully M O, Fry E S, Ooi C H R, Wódkiewicz K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 010501
- [106] Fano U 1961 *Phys. Rev.* **124** 1866
- [107] Fano U, Cooper J W 1965 *Phys. Rev.* **137** A1364

- [108] Li T J, Huang X C, Ma Z R, Li B, Zhu L F 2022 *Phys. Rev. Res.* **4** 023081
- [109] Li T J, Huang X C, Ma Z R, Li B, Wang X Y, Zhu L F 2023 *Phys. Rev. A* **108** 033715
- [110] Dutra S M, Knight P L 1996 *Phys. Rev. A* **53** 3587
- [111] Bauer M 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 13827
- [112] Błachucki W, Szlachetko J, Hoszowska J, Dousse J C, Kayser Y, Nachtegaal M, Sá J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 173003
- [113] Gel'mukhanov F, Ågren H 1999 *Phys. Rep.* **312** 87
- [114] Lohse L M, Andrejić P, Velten S, Vassholz M, Neuhaus C, Negi A, Panchwance A, Sergeev I, Pálffy A, Salditt T, Röhlberger R 2024 *arXiv: 2403.06508 [quant-ph]*
- [115] Chumakov A I, Baron A Q, Sergueev I, Strohm C, Leupold O, Shvyd'ko Y, Smirnov G V, Rüffer R, Inubushi Y, Yabashi M, Tono K, Kudo T, Ishikawa T 2018 *Nat. Phys.* **14** 261
- [116] Fukuzawa H, Son S K, Motomura K, Mondal S, Nagaya K, Wada S, Liu X J, Feifel R, Tachibana T, Ito Y, Kimura M, Sakai T, Matsunami K, Hayashita H, Kajikawa J, Johnsson P, Siano M, Kuk E, Rudek B, Erk B, Foucar L, Robert E, Miron C, Tono K, Inubushi Y, Hatsui T, Yabashi M, Yao M, Santra R, Ueda K 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 173005
- [117] LaForge A C, Son S K, Mishra D, Ilchen M, Duncanson S, Eronen E, Kuk E, Wiork-Stoletow S, Kolbasova D, Walter P, Boll R, De Fanis A, Meyer M, Ovcharenko Y, Rivas D E, Schmidt P, Usenko S, Santra R, Berrah N 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 213202
- [118] Tamasaku K, Shigemasa E, Inubushi Y, Inoue I, Osaka T, Katayama T, Yabashi M, Koide A, Yokoyama T, Ishikawa T 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 083901
- [119] Yoneda H, Inubushi Y, Nagamine K, Michine Y, Ohashi H, Yumoto H, Yamauchi K, Mimura H, Kitamura H, Katayama T, Ishikawa T, Yabashi M 2015 *Nature* **524** 446
- [120] Wu B, Wang T, Graves C E, Zhu D, Schlotter W, Turner J, Hellwig O, Chen Z, Dürr H, Scherz A, Stöhr J 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 027401
- [121] Chen Z, Higley D J, Beye M, Hantschmann M, Mehta V, Hellwig O, Mitra A, Bonetti S, Bucher M, Carron S, Chase T, Jal E, Kukreja R, Liu T, Reid A H, Dakovski G L, Föhlisch A, Schlotter W F, Dürr H A, Stöhr J 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 137403
- [122] Liu J, Li Y, Wang L, Zhao J, Yuan J, Kong X 2021 *Phys. Rev. A* **104** L031101
- [123] Mercadier L, Benediktovitch A, Weninger C, Blessohl M A, Bernitt S, Bekker H, Dobrodey S, Sanchez-Gonzalez A, Erk B, Bomme C, Boll R, Yin Z, Majety V P, Steinbrügge R, Khalal M A, Penent F, Palaudoux J, Lablanquie P, Rudenko A, Rolles D, Crespo López-Urrutia J R, Rohringer N 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 023201
- [124] Nandi S, Olofsson E, Bertolino M, Carlström S, Zapata F, Busto D, Callegari C, Di Fraia M, Eng-Johnsson P, Feifel R, Gallician G, Gisselbrecht M, Maclot S, Neoričić L, Peschel J, Plekan O, Prince K C, Squibb R J, Zhong S, Demekhin P V, Meyer M, Miron C, Badano L, Danailov M B, Giannessi L, Manfreda M, Sottocorona F, Zangrando M, Dahlström J M 2022 *Nature* **608** 488
- [125] Cui J J, Cheng Y, Wang X, Li Z, Rohringer N, Kimberg V, Zhang S B 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 043201
- [126] Kayser Y, Milne C, Juranić P, Sala L, Czapla-Masztafiak J, Follath R, Kavčič M, Knopp G, Rehanek J, Błachucki W, Delcey M G, Lundberg M, Tyrälä K, Zhu D, Alonso-Mori R, Abela R, Sá J, Szlachetko J 2019 *Nat. Commun.* **10** 4761
- [127] Rohringer N 2019 *Philos. Trans. R. Soc. A* **377** 20170471
- [128] Matsuda I, Arafune R 2023 *Nonlinear X-Ray Spectroscopy for Materials Science* (Springer) pp1–160
- [129] Shwartz S, Harris S E 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 080501
- [130] Shwartz S, Coffee R N, Feldkamp J M, Feng Y, Hastings J B, Yin G Y, Harris S E 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 013602
- [131] Shwartz S, Fuchs M, Hastings J B, Inubushi Y, Ishikawa T, Katayama T, Reis D A, Sato T, Tono K, Yabashi M, Yudovich S, Harris S E 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 163901
- [132] Bencivenga F, Cucini R, Capotondi F, Battistoni A, Mincigrucci R, Giangrisostomi E, Gessini A, Manfreda M, Nikolov I, Pedersoli E, Principi E, Svetina C, Parris P, Casolari F, Danailov M B, Kiskinova M, Masciovecchio C 2015 *Nature* **520** 205
- [133] Rouxel J R, Fainozzi D, Mankowsky R, Rösner B, Seniutinas G, Mincigrucci R, Catalini S, Foglia L, Cucini R, Döring F, Kubeč A, Koch F, Bencivenga F, Haddad A A, Gessini A, Maznev A A, Cirelli C, Gerber S, Pedrini B, Mancini G F, Razzoli E, Burian M, Ueda H, Pamfilidis G, Ferrari E, Deng Y, Mozzanica A, Johnson P J M, Ozerov D, Izzo M G, Bottari C, Arrell C, Divall E J, Zerdane S, Sander M, Knopp G, Beaud P, Lemke H T, Milne C J, David C, Torre R, Chergui M, Nelson K A, Masciovecchio C, Staub U, Patthey L, Svetina C 2021 *Nat. Photonics* **15** 499
- [134] Trost F, Ayer K, Prasciolu M, Fleckenstein H, Barthelmess M, Yefanov O, Dresselhaus J L, Li C, Bajt S C V, Carnis J, Wollweber T, Mall A, Shen Z, Zhuang Y, Richter S, Karl S, Cardoch S, Patra K K, Möller J, Zozulya A, Shayduk R, Lu W, Braue F, Friedrich B, Boesenberg U, Petrov I, Tomin S, Guetg M, anders M, Timneanu N, Coleman C, Röhlberger R, von Zanthier J, Chapman H N 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 173201
- [135] Inoue I, Tamasaku K, Osaka T, Inubushi Y, Yabashi M 2019 *J. Synchrotron Radiat.* **26** 2050
- [136] Klein Y, Tripathi A K, Strizhevsky E, Capotondi F, De Angelis D, Giannessi L, Pancaldi M, Pedersoli E, Prince K C, Sefi O, Kim Y Y, Vartanyants I A, Shwartz S 2023 *Phys. Rev. A* **107** 053503

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

X-ray cavity quantum optics of inner-shell transitions*Wang Shu-Xing¹⁾²⁾ Li Tian-Jun¹⁾ Huang Xin-Chao^{3)†} Zhu Lin-Fan^{1)‡}¹⁾ (*Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)²⁾ (*I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen and Helmholtz Forschungsakademie Hessen für FAIR (HFHF), Campus Gießen, GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Gießen 35392, Germany*)³⁾ (*FXE Instrument, European XFEL, Schenefeld 22869, Germany*)

(Received 30 August 2024; revised manuscript received 25 October 2024)

Abstract

Over the past decade, X-ray quantum optics has emerged as a dynamic research field, driven by significant advancements in X-ray sources such as next-generation synchrotron radiation facilities and X-ray free-electron lasers, as well as improvements in X-ray methodologies and sample fabrication techniques. One of the most successful platforms in this field is the X-ray planar thin-film cavity, also known as the X-ray cavity QED setup. To date, most studies in X-ray cavity quantum optics have focused on Mössbauer nuclear resonances. However, this approach is constrained by the limited availability of suitable nuclear isotopes and the lack of universal applicability. Recently, experimental realizations of X-ray cavity quantum control in atomic inner-shell transitions have demonstrated that cavity effects can simultaneously modify transition energies and core-hole lifetimes. These pioneering studies suggest that X-ray cavity quantum optics based on inner-shell transitions will become a promising new platform. Notably, the core-hole state is a fundamental concept in various modern X-ray spectroscopic techniques. Therefore, integrating X-ray quantum optics with X-ray spectroscopy holds the potential to open new frontiers in the field of core-level spectroscopy.

In this review, we introduce the experimental systems used in X-ray cavity quantum optics with inner-shell transitions, covering cavity structures, sample fabrications, and experimental methodologies. We explain that X-ray thin-film cavity experiments require high flux, high energy resolution, minimal beam divergence, and precise angular control, necessitating the use of synchrotron radiations. Grazing reflectivity and fluorescence measurements are described in detail, along with a brief introduction to resonant inelastic X-ray scattering techniques. The review also outlines simulation tools, including the classical Parratt algorithm, semi-classical matrix formalism, quantum optical theory based on the Jaynes-Cummings model, and the quantum Green's function method. We discuss the similarities and unique features of electronic inner-shell transitions and highlight recent advancements, focusing on cavity-induced phenomena such as collective Lamb shift, Fano interference, core-hole lifetime control, etc. Observables such as reflectivity and fluorescence spectra play a central role in these studies. Finally, we review and discuss potential future directions for the field. Designing novel cavities is crucial for addressing current debates regarding cavity effects in inner-shell transitions and uncovering new quantum optical phenomena. Integrating modern X-ray spectroscopies with X-ray cavity quantum optics represents a promising research frontier with significant application potential. Furthermore, X-ray free-electron lasers, with much higher pulse intensity and shorter pulse duration, are expected to propel X-ray cavity quantum optics into the nonlinear and multiphoton regimes, opening new avenues for exploration.

Keywords: X-ray quantum optics, X-ray planar thin-film cavity, synchrotron radiation, inner-shell transition**PACS:** 61.05.cm, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc**DOI:** 10.7498/aps.73.20241218**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241218

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12334010, U1932207).

† Corresponding author. E-mail: xinchao.huang@xfel.eu‡ Corresponding author. E-mail: lfzhu@ustc.edu.cn

专题: 极端条件原子分子动力学 • 封面文章

高电荷态 Ar^{8+} 离子与 He 原子碰撞中双电子俘获量子态选择截面实验研究*

吴怡娇¹⁾ 孟天鸣¹⁾ 张献文¹⁾ 谭旭¹⁾ 马蒲芳¹⁾ 殷浩¹⁾ 任百惠¹⁾
屠秉晟¹⁾ 张瑞田^{2)†} 肖君¹⁾ 马新文²⁾ 邹亚明¹⁾ 魏宝仁^{1)‡}

1) (复旦大学现代物理研究所, 核物理与离子束应用教育部重点实验室, 上海 200433)

2) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

(2024 年 9 月 12 日收到; 2024 年 10 月 10 日收到修改稿)

高电荷态离子俘获靶原子、分子中的电子是一个多原子中心束缚态电子跃迁相关的基本原子物理过程, 所形成的高激发态离子的退激辐射对于 X 射线天文建模、聚变等离子体诊断及离子束与物质作用机理研究等方面至关重要. 经过不断的完善和发展, 冷靶反冲离子动量谱仪 (COLTRIMS) 技术已经广泛应用于测量电子俘获过程中的量子态选择布居. 基于复旦大学 150 keV 高电荷态离子碰撞实验平台及冷靶反冲离子动量谱仪, 本文开展了 1.4—20.0 keV/u 的 Ar^{8+} 炮弹离子与 He 原子碰撞过程中双电子俘获量子态选择截面的系统测量, 并获得了 $3l3l'$ 至 $3l7l'$ 双激发态的相对截面. 研究发现 Ar^{8+} -He 双电子俘获过程中, 随着碰撞能量的增大, 更多的量子态转移反应通道被打开, 而且量子态选择布居的相对截面对炮弹离子能量呈现强烈的依赖关系.

关键词: 高电荷态离子, 双电子俘获, 量子态选择, 冷靶反冲离子动量谱仪

PACS: 07.81.+a, 34.70.+e

DOI: 10.7498/aps.73.20241290

CSTR: 32037.14.aps.73.20241290

1 引言

在离子与原子、分子碰撞中, 将离子俘获靶原子或分子体系中一个或多个电子的过程称为电荷交换 (也叫电子俘获或电荷转移). 根据炮弹离子碰撞速度是否远大于、远小于靶原子中激活电子的轨道速度以及与其相当, 电荷交换过程分为高能、低能及中能 3 个能区, 不同的能区呈现出不同的微观机理, 如高能区速度匹配机理^[1], 低能区准分子机制^[2]. 已有研究表明在中低能区, 相比于电离、激发过程, 电荷交换是高电荷态离子与原子、分子碰撞

中最为主要的原子物理过程, 同时伴随着高激发态离子退激辐射. 这些独有特性使得电荷交换在聚变等离子体诊断和模拟、太阳风离子与彗星物质相互作用以及生物系统离子诱导辐射损伤等多个研究领域中具有重要的应用价值^[3-7].

在过去几十年里, 单电子俘获过程的实验取得了显著的进展^[8-10]. 然而双电子俘获 (double electron capture, DEC) 过程由于截面相对较小、通道鉴别复杂, 实验研究进展相对缓慢. 已报道的实验研究多基于 20 世纪 80 年代发展的能损谱仪和电子谱仪技术而开展. 例如 Roncin 等^[11] 利用符合能损谱方法测量了低能高电荷态离子 (N^{7+} , O^{7+} , O^{8+} ,

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1602504)、国家自然科学基金 (批准号: 12204110, 12374227, U1832201)、上海市重点学科建设项目 (批准号: B107) 和中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (批准号: XDB34020302) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangrt@impcas.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: brwei@fudan.edu.cn

Ne^{7+} , Ne^{8+}) 与 He, Ar, H_2 作用中单、双电子俘获的微分截面, 结果表明高电荷态离子 ($q = 7, 8$) 俘获两个电子是连续两次俘获单个电子. Hutton 等^[12] 使用零度俄歇电子能谱技术研究了 90 keV 的 Ar^{9+} 离子与 He 原子双电子俘获形成 Ar^{7+} 离子的双激发态布居, 并测量了双电子俘获过程对 He 靶气压的依赖关系, 提出了类 Na 核心激发态的俘获机制. 随后, 双电子俘获过程中电子-电子关联效应对量子态布居的影响成为研究的热点问题. Mack 等^[13] 通过实验分析 60 keV 裸核离子 C^{6+} 与 H_2 碰撞产生的电子能谱, 发现电子关联效应导致了电荷交换过程中特定高激发态的形成. Poshumus 等^[14,15] 通过测量电子能谱发现类 He 离子 (N^{5+} , O^{6+}) 与 H_2 碰撞中量子态的布居强烈地依赖于入射离子速度, 且高角动量量子数分辨的量子态布居随着碰撞速度的增大而增大. Lee 等^[16] 利用量子态选择平动能谱技术对 6 keV 的 C^{3+} 离子与 He, Ne 和 Ar 原子碰撞中双电子俘获过程进行了研究, 发现在 C^{3+} 离子与 He 原子碰撞过程中, 存在同时俘获两个电子和次序俘获两个电子的两种竞争机制. 然而, 能损谱仪仅限于低碰撞能区, 电子谱仪难以保证发射电子的各向同性导致无法准确测量量子态布居, 这些不足导致准确的宽碰撞能区的双电子俘获量子态选择截面数据依旧稀少.

近 30 年来, 反冲离子动量谱仪 (recoil ion momentum spectroscopy, RIMS) 技术的成熟实现了中低能区高电荷态离子与原子、分子碰撞中电子俘获过程反冲离子的 4π 立体角完全收集, 极大地促进了量子态选择截面的直接测量^[17,18]. 2001 年, Fléclard 等^[19] 采用反冲离子动量谱仪测量和紧耦合理论计算相结合的方法, 对 50—150 keV 的 Ne^{10+} 离子与 He 原子碰撞过程进行了研究, 获得了一系列双电子俘获形成的双激发态的总截面和微分截面. 2010 年, 吕瑛等^[20] 利用冷靶反冲离子动量谱仪 (cold target recoil-ion momentum spectroscopy, COLTRIMS), 探讨了低能高电荷态离子 C^{q+} , N^{q+} , O^{q+} , Ne^{q+} ($4 \leq q \leq 7$) 与 He 碰撞中的双电子转移过程, 发现了双电子俘获与转移电离的截面反转效应, 揭示了两种通道的竞争机制.

在理论研究方面, 由于全量子理论对于电子俘获过程多通道、多粒子、高激发态的复杂动力学算力不足, 目前常用的方法基于经典或半经典理论模型, 主要有以下几种: 多通道 Landau-Zener 模型

(multichannel Landau-Zener, MCLZ)^[21]、分子库仑过垒模型 (molecular Coulomb over barrier, MCBM)^[22]、经典轨迹蒙特卡罗方法 (classical trajectory Monte Carlo, CTMC)^[23]、原子轨道紧耦合模型 (atomic-orbital close-coupling, AOCC)^[24]、分子轨道紧耦合模型 (molecular orbit close-coupling, MOCC)^[25] 以及量子力学分子轨道紧耦合方法 (quantum-mechanical molecular-orbital close-coupling, QMOCC)^[26]. 其中, CTMC, MCLZ 和 MCBM 等都是利用经典的原子势垒以及分子势垒来处理电子的运动, 易于开展计算, 但是计算精度不高. 而 AOCC 以及 MOCC 采用了半经典近似, 用经典方法来处理核的运动, 将碰撞体系中所有电子运动用有限的量子态描述, 在处理单电子系统时能够提供更为细致的动力学信息, 然而对于多电子过程, 尤其需要同时考虑电子-电子关联效应以及电子-核相互作用时, 当前理论依旧面临挑战.

本工作选择 1.4—20.0 keV/u 能量范围 Ar^{8+} 离子与 He 原子碰撞反应中的量子态选择双电子俘获过程进行研究. 首先, 早期可见光谱和紫外光谱及能损谱实验研究表明 Ar^{8+} 离子与 He 原子电荷交换过程中双电子俘获具有不可忽视的贡献^[27-29]. 其次, 基态 Ar^{8+} ($2p^6$) 具有 Ne 类似的闭壳层电子结构, He 是最简单的两关联电子原子, 该体系激发态能级间隔较大, 为实验测量带来了一定的便利^[30,31]. 再次, 最近发展的半经典的两激活电子渐近态紧耦合方法计算结果完全重复了 Ar^{8+} -He 单电子俘获过程^[32], 然而该方法是否能准确计算并应用于双电子俘获过程, 依旧缺乏系统的实验检验^[33]. 基于以上考虑, 本工作采用先进的反冲离子动量谱仪技术, 开展了 Ar^{8+} 离子与 He 原子碰撞量子态选择双电子俘获相对截面测量, 研究双激发态电子转移截面对碰撞能量的依赖关系.

2 实验方法

本文实验工作基于复旦大学 150 kV 高电荷态离子碰撞实验平台进行开展. 该平台主要由电子回旋共振离子源与高压平台、束流输运系统、冷靶反冲离子动量谱仪 (cold target recoil ion momentum spectroscopy, COLTRIMS) 等构成. 其中 COLTRIMS 装置主要包括超音速冷靶系统、飞行时间谱仪、散射离子静电分析器、位置灵敏探测器、

电子学和数据采集系统等组成部分^[9,17,18], 实验装置简图如图 1 所示.

以 Ar^{8+} -He 双电子俘获实验为例, 离子源产生的多种电荷态 Ar 离子, 经引出极引出、被加速到设定能量, 然后由 90° 分析磁铁筛选出实验所需的 Ar^{8+} 离子, Ar^{8+} 离子经狭缝限束后由 45° 磁铁偏转到动量谱仪所在的束流线, 两对电偏转板微调束流位置, 两道狭缝对束流进行准直和限束. 在进入碰撞腔室之前, Ar^{8+} 离子束流被调节到大约 100 pA, 同时束流直径小于 1 mm.

高纯 He 气体以 2 bar (1 bar = 0.1 MPa) 压力经过 20 μm 喷嘴绝热膨胀进入真空腔室, 经过三级 skimmer 选择并限束形成局域高密的超声速气体束. 超声气体靶密度约为 10^{12} atom/ cm^3 , 在飞行时间谱仪中心与 Ar^{8+} 离子束垂直交叉碰撞, 发生电荷交换反应. 飞行时间谱仪包括均匀电场加速区和无场漂移区, 谱仪加速区长度为 100 mm, 漂移区长度为 300 mm. 加速区由等间距的环形电极片和等值高电阻相连组成, 提供均匀引出电场. 无电场的漂移区增长离子飞行距离与时间, 便于在探测器上区分不同种类与初始动量的离子, 提高动量分辨. 反应所产生的反冲离子 He^+ , He^{2+} , 首先经由飞行时间谱仪的均匀电场作用加速, 再经过无场漂移区后被二维位置灵敏探测器, 即反冲离子探测器 (position sensitive detector, PSD-r) 探测. 反应所产生的 $\text{Ar}^{(8-n)+}$ 由碰撞区下游的平行板静电分析器进行电荷态区分, 然后被另一个位置灵敏探测器, 即散射离子探测器 (PSD-p) 探测. 未发生电荷

交换的炮弹离子束被谱仪末端的法拉第筒收集. 在实验过程中, 碰撞腔室的真空维持在大约 1×10^{-9} Torr (1 Torr = 133.322 Pa).

如图 1 中直角坐标系所示, 在 COLTRIMS 中定义超声气体束方向为 X 方向, 飞行时间谱仪引出电场方向为 Y 方向, 入射离子束流方向为 Z 方向. 利用 PSD-r 的位置和飞行时间信息可以重构反冲离子三维动量, 定义沿束流方向的动量分量为纵向动量 P_z . 根据碰撞过程能量和动量守恒, 电子俘获过程动力学关系如下所示:

$$Q = -\frac{n}{2}V_p^2 - V_p \cdot P_z, \quad (1)$$

$$P_z = -\frac{Q}{V_p} - \frac{n \cdot V_p}{2}, \quad (2)$$

其中, V_p 是炮弹离子速度, n 为俘获电子数, Q 代表反应前后体系总束缚能的变化. 根据定义, $Q = \varepsilon_f - \varepsilon_i$, 其中 ε_i 和 ε_f 分别是被俘获的电子在靶和散射离子上的结合能. 由于 He 原子在碰撞之前处于基态, 结合动力学关系式 (1) 和 (2), 散射离子俘获电子后形成激发态的能级可由反冲离子纵向动量计算给出.

由于反应前后电荷守恒, 通过散射离子的二维位置谱, 反冲离子飞行时间谱, 以及散射离子与反冲离子的符合条件, 可以清晰鉴别出单、双电子俘获事件. 实验中反冲离子在飞行时间谱仪中的引出电场强度约为 20 V/cm, 实现了反冲离子高于 95% 的收集效率. 以 12.0 keV/u 的炮弹离子能量为例, 图 2 展示了 Ar^{8+} 离子与 He 原子碰撞过程中

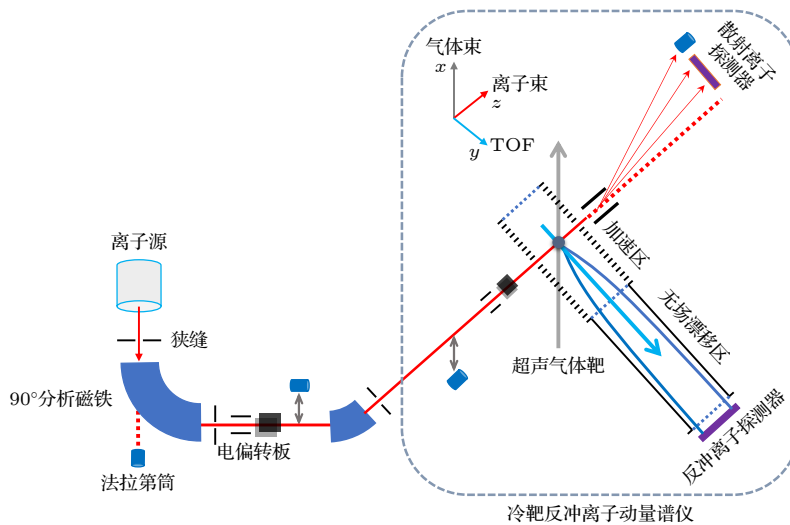


图 1 复旦大学 150 kV 高电荷态离子平台及冷靶反冲离子动量谱仪装置示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the COLTRIMS apparatus at 150 kV high voltage platform in Fudan University.

发生双电子俘获后反冲离子 He^{2+} 的 Z 方向的一维位置谱. 其中, 黑色点为测量的实验数据点, 红色实线为高斯拟合曲线, 不同峰位对应着散射离子俘获两个电子后的双激发量子态, 峰面积代表了该激发态的相对截面. 谱仪的动量分辨为 0.25 a.u. [9], 主要来自靶温度和作用区域的贡献, 探测器位置分辨以及飞行时间分辨对谱仪的动量分辨的影响同样不能忽略.

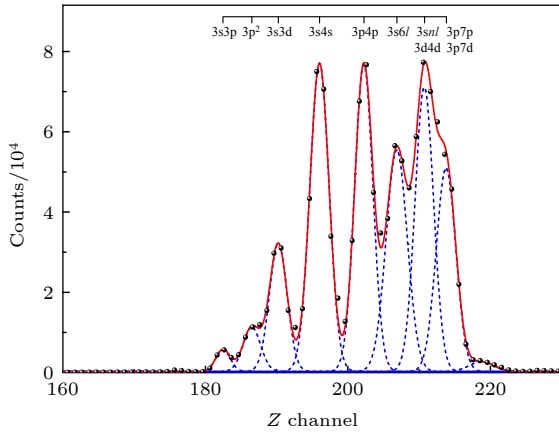


图 2 12.0 keV/u 的 Ar^{8+} 与 He 原子碰撞中发生双电子俘获后反冲离子的一维位置谱 (黑色点为测量的实验数据点, 红色实线为高斯拟合曲线)

Fig. 2. One-dimensional position spectrum of the recoil ion of double electrons capture in the 12.0 keV/u Ar^{8+} collision with He. The black dots represent the measured experimental data, and the red solid line represents the Gaussian fitting curve.

3 结果与讨论

本质上由于反冲离子在电场中的运动轨迹类似于重力场中的平抛运动, 因此结合反冲离子 He^{2+} 的纵向位置与飞行时间, 可以重建获得 Ar^{8+} -He 碰撞反冲离子纵向动量谱. 具体如下, 根据 (1) 式将动量转化为 Q 值, 对图 2 中不同位置的峰中心坐标与相应 Q 值进行线性拟合转换, 使一维位置谱转化为 Q 值谱, 图 3 给出了 Ar^{8+} -He 双电子俘获中测得的 Q 值分布情况, 覆盖了 1.4—20.0 keV/u 的碰撞能量范围. 黑色点为实验数据点, 红色实线为高斯拟合曲线. Q 值谱可以反映量子态选择双电子俘获 Ar^{6+} 离子的双激发态分布情况. 从图 3 可以看出, 双电子俘获过程在该能区的 Q 值分布范围为 40—190 eV, 存在较为丰富的双激发量子态选择布居通道. 电子态占主导作用的双激发态为 $3pnl$ ($n > 6$), $3d4l$ 和 $3snl$ ($n > 3$), 双电子俘获趋

向于布居到更高能级的双激发态.

当双电子俘获发生时, 不同反应能 Q 值对应不同的反冲离子动量, Q 值越大意味着体系释放的能量越大. 从态的分布密度来看, 随着炮弹离子能量的增大, 较低能级的相对截面增大, 而较高能级的相对截面变小, 即 Q 的平均值趋向更大, 其原因是随着炮弹能量的增加反应窗变宽, 允许电子被俘获布居到更多的量子态上 [34].

双电子俘获涉及的量子态数量多, 能级分布密集. 由于实验分辨有限, 本工作中难以对各个能级进行逐一区分和鉴别, 因此, 按主量子数和角动量量子数双激发态可分辨的层次加以区分. 以 20.0 keV/u 对应的图 3(1) 为例, 双电子俘获的 Q 值谱由多个分立的峰组成, 说明双电子俘获过程中存在多种可能的反应 Q 值, 即炮弹离子俘获两个电子后处于不同的双激发态. 这些不同的 Q 值峰对应于不同的量子态, 通过 Gaussian 多峰拟合确定 Q 值谱多峰中心值后, 结合 He 原子的第一电离能与 NIST 数据库中 Ar^{6+} 量子态能量, 确定不同双激发态对应的 Q 值, 识别出 $3s^2$, $3s3p$, $3p^2$, $3s3d$, $3s4s$, $3p4p$, $3s6l$, $3snl$, $3d4d$, $3d4f$ 在内的多种双激发量子态. 由于双电子俘获过程动量转移比较大, 为了收集全部反冲离子, 在飞行时间谱仪中采用了较强引出电场 (20 V/cm, 通常情况是 3 V/cm), 而强引出场会导致动量分辨变差. 本文对于图 3 中前 3 个主要峰 (从左至右) 不能明确给出具体的激发态, 对相关的态进行了梳理: 第 1 主要峰中心的 Q 值范围为 59—62 eV, 其中包含 $3p8s$, $3p8d$, $3p7f$, $3p7d$, $3p7p$, $3d4f$ 等可能的双激发态, 经分析认为 $3p7p$ 和 $3p7d$ 态为最可能的激发态, 因此在后续讨论中, 将这个峰位标记为 $3p7l$; 同理, 对于第 2 主要峰中心的 Q 值范围约为 70—74 eV, 其中包含 $3s10l$, $3s9l$, $3p5d$, $3p5f$, $3d4d$ 等可能的双激发态, 分析认为最有可能的态是 $3s10l$ 和 $3d4d$, 在后续讨论将该峰位标记为 $3s10l$; 对于第 3 主要峰, 其中心 Q 值范围为 85—88 eV, 其中包含 $3s6s$, $3s6p$, $3s6d$, $3p4f$ 等可能的双激发态, 最有可能的态是 $3s6s$ 和 $3s6p$, 在后续讨论中将该峰位标记为 $3s6l$. Bliman 等 [27] 利用转移能谱仪测量了 Ar^{6+} 离子所处的双激发态布居情况, 观察到能量增益分布中的最大峰值强度对应于双激发态 $3d4d$ 和 $3d4f$. 本实验结果的 Q 值范围以及分析给出的电子态, 包含 Bliman 等识别出的 $3p7l$, $3d4d$ 和 $3d4f$ 等激发态.

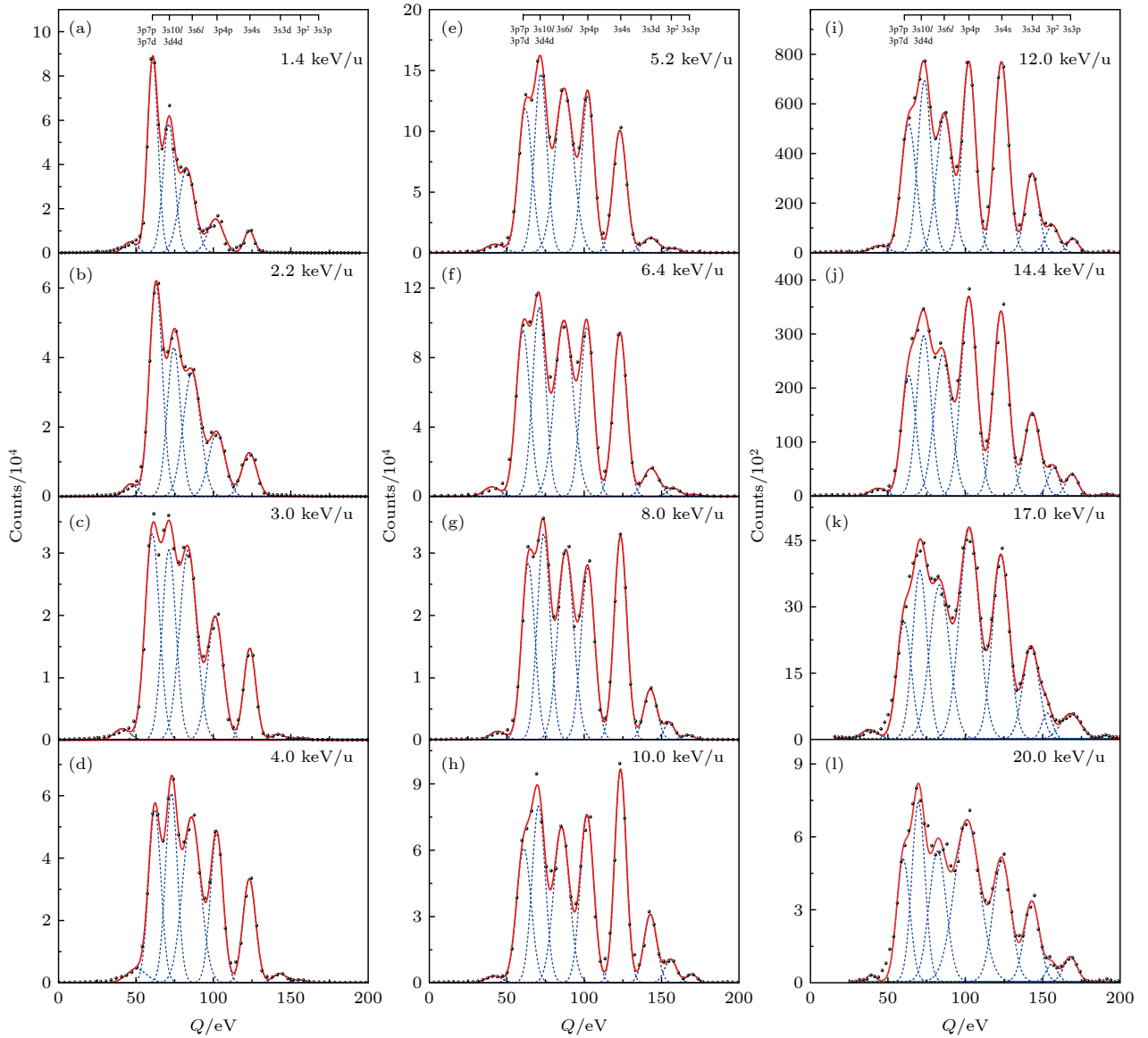


图3 Ar^{8+} 与He碰撞中双电子俘获的 Q 值谱 (黑色点为测量的实验数据点, 蓝色虚线为高斯曲线拟合, 红色实线为高斯拟合结果的总和)

Fig. 3. Measured Q spectra between Ar^{8+} and He. The black dots represent the measured experimental data. The blue dashed lines and red solid lines represent the Gaussian curve fitting and the sum of the Gaussian fitting results, respectively.

为了定量比较各个态的强度, 采用多峰高斯拟合确定每个峰的位置、宽度和高度, 从而更精确地评估不同激发态的贡献. 具体来说, 根据 (2) 式以及动量的定义式 $P = m \cdot \Delta X / T$ 可得

$$P_z = -\frac{Q}{V_p} - \frac{n \cdot V_p}{2} = k \cdot m_t \frac{X_i - X_0}{T}, \quad (3)$$

其中, m_t 为反冲离子质量, T 为反冲离子的飞行时间, k 为线性拟合的斜率, X_i 为反冲离子一维纵向位置谱的各 Gaussian 峰中心坐标, X_0 为反冲离子纵向动量为 0 时对应的位置零点坐标. 对不同位置的峰中心坐标与相应纵向动量进行线性拟合, 可获得位置零点 X_0 以及斜率 k 等参数. 对 Q 值谱进行

Gaussian 多峰拟合, 约束拟合峰中心的位置为理论 Q 值 (引自 NIST 数据库), 使所有 Q 值谱中多峰拟合的误差值减到最小, 半高宽设置约为 10 eV, 如图 3 中多条蓝色的拟合曲线所示.

对不同量子态的 Q 值峰拟合曲线进行积分, 可以获得双电子俘获过程中不同量子态的贡献, 由此获得了 Ar^{8+} 离子与 He 双电子俘获的量子态选择相对截面, 见表 1, 括号内为误差值. 本实验中误差包括: 统计误差约 1%、探测器不同位置的均匀性引入的误差约 6%、飞行时间谱仪收集率的影响约 3% 以及高斯拟合误差约 9%, 通过误差传递公式获得实验测量相对误差约为 12%.

表1 Ar^{8+} 与He双电子俘获的 n 和 l 分辨的量子态选择相对截面(括号内为误差值(%))Table 1. Measured relative state-selective cross sections for DEC in collisions of Ar^{8+} with He (Error value (%) in parentheses).

Energy/(keV·u ⁻¹)	$nl'n'l'$						
	3p7l	3s10l	3s6l	3p4p	3s4s	3s3d	3p ²
1.4	35.4(3.8)	26.4(2.9)	22.8(2.5)	9.1(1.2)	3.9(0.6)		
2.2	32.0(3.4)	22.5(2.4)	24.2(2.6)	11.9(1.4)	7.4(0.9)		
3.0	24.5(2.6)	21.5(2.3)	26.6(2.9)	15.9(1.7)	9.1(1.0)	0.6(0.4)	0.3(0.0)
4.0	19.3(2.3)	20.6(2.5)	27.0(3.0)	17.0(1.8)	12.1(1.3)	1.1(0.2)	0.4(0.2)
5.2	17.6(1.9)	19.7(2.1)	26.7(2.9)	17.3(1.9)	14.6(1.6)	2.2(0.4)	0.5(0.3)
6.4	17.4(1.9)	18.8(2.0)	24.5(2.6)	16.9(1.8)	16.9(1.8)	3.3(0.7)	0.8(0.6)
8.0	17.1(1.8)	18.6(2.0)	22.0(2.4)	16.0(1.7)	18.8(2.0)	4.7(0.6)	1.3(0.5)
10.0	15.2(1.7)	18.1(2.0)	19.1(2.1)	17.6(1.9)	19.4(2.1)	6.8(1.0)	2.2(0.7)
12.0	14.6(1.6)	17.1(2.0)	16.4(1.8)	19.1(2.1)	20.2(2.1)	7.8(1.0)	2.7(0.6)
14.4	12.0(1.4)	16.0(1.8)	16.7(1.8)	21.8(2.4)	19.3(2.1)	9.1(1.1)	2.2(0.7)
17.0	10.6(1.2)	15.1(1.7)	16.8(1.8)	24.2(2.6)	18.8(2.1)	8.9(1.2)	1.6(0.5)
20.0	11.3(1.3)	16.6(1.9)	15.6(1.9)	28.7(3.5)	15.1(2.0)	8.6(1.4)	1.3(0.9)

为了定量显示双电子俘获量子态选择截面与碰撞能量的变化关系,将实验测量结果归一到Zhang等^[33]双电子俘获的理论总截面,图4展示了 Ar^{8+} 与He双电子俘获的量子态选择截面与Zhang等^[33]的计算结果对比. 实心点是实验测量的结果,虚线是理论计算的结果,不同的颜色与形状代表不同的俘获通道. 结合图4和表1数据可以得出,随着碰撞能量的提高,3个高激发态(3s6l, 3s10l, 3p7l)相对截面整体呈现出下降的趋势,而

3l3l'和3l4l'(3p4p, 3s4s和3s3d)态的占比随着能量增大逐渐增大. 一方面,态的相对布居显示了不同量子态的截面对炮弹离子速度具有依赖性. Rapphaelian等^[35]在 Ne^{8+} 与He原子碰撞的双电子俘获实验中也发现了类似的趋势,进一步证实电子俘获过程的复杂性及其对碰撞条件的敏感性.

另一方面,低能碰撞条件下高激发态 $3snl$ ($n \geq 6$)的双电子俘获过程占主导地位,随着碰撞能量的升高,高激发态贡献逐渐降低,而3l3l', 3l4l'激发态的贡献显著增强. 这一转变趋势与Zhang等^[33]的理论结果相似,他们指出在低碰撞能量条件下更高激发态(高于3s5l且低于 Ar^{6+} 的第一电离阈值)的双电子俘获过程完全占主导地位,这一趋势表明随着碰撞速度的增大,碰撞反应时间缩短,可能导致在较高速度下,双电子俘获过程中炮弹离子与靶之间的能量转移减少,不足以使电子形成高激发态;同时他们还指出在能量高于约7 keV/u时,基态等效电子构型3l3l'的贡献不能被忽视,且其重要性与高激发态相当. 然而实验数据显示,虽然等效电子构型3l3l'的相对截面随能量升高逐渐上升,在14.4 keV/u能量时可达11.6%,但还是远小于高激发态的贡献. 这一显著差异可能是这是由于实验中探测器边缘效率较低以及半经典理论方法对双电子俘获过程描述的局限性造成的. 此外, Ar^{6+} 量子态密集的能级结构增大了实验分析的复杂性,今后开展双电子俘获实验需要发展更为精细的测量技术和数据分析方法. 综上所述,现有的实

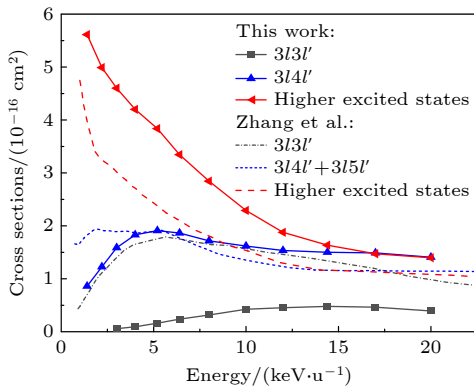


图4 Ar^{8+} 与He碰撞中双电子俘获截面对碰撞能量的依赖关系,实心灰色方块、蓝色三角和红色三角点为实验测量结果(实线为引导线),虚线为Zhang等^[33]的计算结果,不同的颜色与形状代表不同的俘获通道

Fig. 4. Dependence of cross section of double electron capture into doubly excited states on collision energy in Ar^{8+} collision with He. The gray squares, blue triangles and red triangles are the experimentally measured results (The solid lines are used to guide the eyes), and the dashed lines are the calculated results of Zhang et al.^[33].

验数据和理论之间还存在一定的差异, 需要开展更高分辨的实验和更高精度的理论计算研究来进一步澄清.

4 结 论

基于复旦大学高电荷态离子碰撞平台, 本工作开展了 1.4—20.0 keV/u Ar^{8+} 离子与 He 靶碰撞中的量子态选择双电子俘获截面的测量实验. 实验结果表明在不同能量点下, 双激发态 $3pnl$ ($n > 6$), $3d4l$ 和 $3snl$ ($n > 3$) 在双电子俘获过程中占主导地位, 与前人的研究结果在相应碰撞能区呈现出良好的一致性. 实验观察到的双电子俘获过程中 Q 值谱的分布范围较广, 反映出双电子俘获量子态布居的复杂性. 实验数据进一步表明, 双电子俘获过程中不同量子态布居的相对截面对炮弹离子能量具有强烈的依赖性, 在低能量下, 高激发态的双电子俘获过程占主导地位. 本文获得的双电子俘获过程实验数据, 不仅为电荷交换过程提供了宝贵的量子态选择截面数据, 也为理论上理解炮弹离子能量调制的双电子俘获量子态选择提供实验参考, 将有助于加深对强库仑场中少体系统双激发态碰撞动力学、电子-电子关联效应理解. 然而由于实验装置分辨的限制, 对于角动量量子数乃至自旋分辨的双激发量子态的精确识别仍存在不足, 这也为未来高分辨实验和高精度理论方法的发展提供了指引.

参考文献

- [1] Abdallah M A, Wollf W, Wolf H E, Kamber E Y, Stöckli M, Cocke C L 1998 *Phys. Rev. A* **58** 2911
- [2] Liu C H, Liu L, Wang J G 2014 *Phys. Rev. A* **90** 012708
- [3] Cumbee R S, Henley D B, Stancil P C, Shelton R L, Nolte J L, Wu Y, Schultz D R 2014 *Astrophys. J. Lett.* **787** L31
- [4] Katsuda S, Tsunemi H, Mori K, Uchida H, Kosugi H, Kimura M, Nakajima H, Takakura S, Petre R, Hewitt J W, Yamaguchi H 2011 *Astrophys. J.* **730** 24
- [5] Liu J, Wang Q D, Mao S 2012 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **420** 3389
- [6] Hoekstra R, Anderson H, Blik F W, von Hellermann M, Maggi C F, Olson R E, Summers H P 1998 *Plasma Phys. Control. Fusion* **40** 1541
- [7] Cravens T E 1997 *Geophys. Res. Lett.* **24** 105
- [8] Xu J W, Xu C X, Zhang R T, Zhu X L, Feng W T, Zhao D M, Liang G Y, Guo D L, Gao Y, Zhang S F, Su M G, Ma X W 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 080702 (in Chinese) [徐佳伟, 许传喜, 张瑞田, 朱小龙, 冯文天, 赵冬梅, 梁贵云, 郭大龙, 高永, 张少锋, 苏茂根, 马新文 2021 *物理学报* **70** 080702]
- [9] Meng T, Ma M X, Tu B, Ma P, Zhang Y W, Liu L, Xiao J, Yao K, Zou Y, Wu Y, Wang J G, Wei B 2023 *New J. Phys.* **25** 093026
- [10] Fischer D, Gudmundsson M, Berényi Z, Haag N, Johansson H A B, Misra D, Reinherd P, Källberg A, Simonsson A, Stöckel K, Cederquist H, Schmidt H T 2010 *Phys. Rev. A* **81** 012714
- [11] Roncin P, Barat M, Laurent H 1986 *Eur. Phys. Lett.* **2** 371
- [12] Hutton R, Prior M H, Chantrenne S, Chen M H, Schneider D 1989 *Phys. Rev. A* **39** 4902
- [13] Mack M, Nijland J H, Straten P V D, Niehaus A, Morgenstern R 1989 *Phys. Rev. A* **39** 3846
- [14] Posthumus J H, Morgenstern R 1990 *J. Phys. B* **23** 2293
- [15] Posthumus J H, Lukey P, Morgenstern R 1992 *J. Phys. B* **25** 987
- [16] Lee A R, Wilkins A C R, Brenton A G 1996 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **152** 201
- [17] Dörner R, Mergel V, Jagutzki O, Spielberger L, Ullrich J, Moshhammer R, Schmidt-Böcking H 2000 *Phys. Rep.* **330** 95
- [18] Ullrich J, Moshhammer R, Dorn A, Dörner R, Schmidt L P H, Schmidt-Böcking H 2003 *Rep. Prog. Phys.* **66** 1463
- [19] Flécharde X, Harel C, Jouin H, Pons B, Adoui L, Frémont F, Cassimi A, Hennecart D 2001 *J. Phys. B* **34** 2759
- [20] Lü Y, Chen X M, Cao Z R, Wu W D 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3892 (in Chinese) [吕瑛, 陈熙萌, 曹柱荣, 吴卫东 2010 *物理学报* **59** 3892]
- [21] Cumbee R S, Liu L, Lyons D, Schultz D R, Stancil P C, Wang J R, Ali R 2016 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **458** 3554
- [22] Niehaus A 1986 *J. Phys. B* **19** 2925
- [23] Olson R E, Salop A 1976 *Phys. Rev. A* **14** 579
- [24] Fritsch W, Lin C D 1984 *Phys. Rev. A* **29** 3039
- [25] Kimura M, Lane N F 1989 *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **26** 79
- [26] Liu L, Liu C H, Wang J G, Janev R K 2011 *Phys. Rev. A* **84** 032710
- [27] Bliman S, Suraud M, Hitz D, Huber B, Lebius H, Cornille M, Rubensson J, Nordgren J, Knystautas E 1992 *Phys. Rev. A* **46** 1321
- [28] Druetta M, Martin S, Bouchama T, Harel C, Jouin H 1987 *Phys. Rev. A* **36** 3071
- [29] Boduch P, Chantepie M, Hennecart D, Husson X, Kucal H, Lecler D, Stolterfoht N, Druetta M, Fawcett B, Wilson M 1992 *Phys. Scr.* **45** 203
- [30] Cao Z R, Cai X H, Yu D Y, Yang W, Lu R C, Shao C J, Chen X M 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2943 (in Chinese) [曹柱荣, 蔡晓红, 于得洋, 杨威, 卢荣春, 邵曹杰, 陈熙萌 2004 *物理学报* **53** 2943]
- [31] Siddiki M A K A, Zhao G, Liu L, Misra D 2024 *Phys. Rev. A* **109** 032819
- [32] Zhang R T, Gao J W, Zhang Y W, Guo D L, Gao Y, Zhu X L, Xu J W, Zhao D M, Yan S, Xu S, Zhang S F, Wu Y, Wang J G, Ma X 2023 *Phys. Rev. Res.* **5** 023123
- [33] Zhang Y W, Gao J W, Wu Y, Wang J G, Sisourat N, Dubois A 2022 *Phys. Rev. A* **106** 042809
- [34] Chen L F, Ma X W, Zhu X L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6347 (in Chinese) [陈兰芳, 马新文, 朱小龙 2006 *物理学报* **55** 6347]
- [35] Raphaelian M, Berry H, Berrah N, Schneider D 1993 *Phys. Rev. A* **48** 1292

Experimental measurement of state selective double electron capture in collision between 1.4–20 keV/u Ar^{8+} with He^*

Wu Yi-Jiao¹⁾ Meng Tian-Ming¹⁾ Zhang Xian-Wen¹⁾ Tan Xu¹⁾Ma Pu-Fang¹⁾ Yin Hao¹⁾ Ren Bai-Hui¹⁾ Tu Bing-Sheng¹⁾Zhang Rui-Tian^{2)†} Xiao Jun¹⁾ Ma Xin-Wen²⁾Zou Ya-Ming¹⁾ Wei Bao-Ren^{1)‡}

1) (*Key Laboratory of Nuclear Physics and Ion Beam Application of the Ministry of Education,
Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

2) (*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

(Received 12 September 2024; revised manuscript received 10 October 2024)

Abstract

Electron capture in the collision of highly charged ions with atoms and molecules is a fundamental process related to the electron transition between bound states belonging to two atomic-centers. The X-ray emission after electron capture is important for X-ray astrophysical modeling, fusion plasma diagnostics, and ion irradiated biophysics. In the past few decades, momentum-imaging cold-target recoil ion momentum spectroscopy has been a significantly developed technique and widely used to measure the quantum state-selective population in electron capture processes. Based on the cold target recoil ion momentum spectroscopy installed on the 150 kV highly charged ion platform in Fudan University, Shanghai City, China, the state-selectivity of double electron capture in the bombardment of 1.4–20 keV/u Ar^{8+} on He is measured, and the relative cross sections of the $3l3l'$ to $3l7l'$ double excited states are obtained. It is found that with the increase of collision energy, more quantum state-selectivity channels are open in the double electron capture of Ar^{8+} - He collision. It is also found that the relative cross section of the quantum state population is strongly dependent on the collision energy of the projectile ion. The present measurements not only enrich the state-selective cross-sectional library and collision dynamics of highly charged ion charge exchange processes, but also provide experimental benchmarks for existing theoretical calculations.

Keywords: highly charged ions, double electron capture, quantum state-selective, cold target recoil ion momentum spectroscopy

PACS: 07.81.+a, 34.70.+e

DOI: 10.7498/aps.73.20241290

CSTR: 32037.14.aps.73.20241290

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1602504), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12204110, 12374227, U1832201), the Shanghai Municipal Key Discipline Construction Project Funding, China (Grant No. B107), and the Strategic Leading Science and Technology Project of Chinese Academy of Sciences (Class B) (Grant No. XDB34020302).

† Corresponding author. E-mail: zhangrt@impcas.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: brwei@fudan.edu.cn

专题: 极端条件原子分子动力学

强场激发 Rydberg 态的激光包络调控*

赵零一¹⁾ 刘金磊^{1)2)†} 江涛¹⁾ 郎跃¹⁾²⁾ 赵增秀^{1)2)‡}

1) (国防科技大学理学院, 长沙 410073)

2) (国防科技大学, 湖南省极端条件物理及应用重点实验室, 长沙 410073)

(2024 年 8 月 31 日收到; 2024 年 9 月 25 日收到修改稿)

强激光相干激发为 Rydberg 态的产生和调控提供了新的手段. 本文主要研究不对称包络强激光场中 Rydberg 态产生的动力学过程, 发现 Rydberg 态的产率随激光包络上升沿的持续时间延长而增加. 利用电离率与随时间变化的再捕获率的乘积计算 Rydberg 态的布居, 将定量再散射理论推广到强场激发过程中. 通过分析 Rydberg 态的产生窗口, 得到了再捕获率的解析公式, 发现再捕获率与包络形状呈负相关, 并随剩余相互作用时间的延长而减小. 利用激光包络影响 Rydberg 态产生的新机理, 为强场激发原子分子的超快动力学提供了新的调控手段, 也为基于 Rydberg 原子的超快量子信息技术提供了新的方案.

关键词: Rydberg 态, 强场激发, 超快动力学**PACS:** 32.80.Ee, 31.15.xg, 32.80.Rm, 32.80.Aa**DOI:** 10.7498/aps.73.20241222**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241222

1 引言

Rydberg 态是指将原子最外层电子激发至主量子数很大的轨道上的状态, 即电子被放置在一个距离核很远的轨道上, 这类电子被激发到高能级激发态的原子被称为 Rydberg 原子. Rydberg 原子具有轨道半径大、运动轨道周期长、束缚能低、寿命长等特点, 这些特性使其成为原子分子光物理领域的重要研究对象, 在量子计算、量子通信和量子传感等领域得到新的应用^[1-3], 是量子信息系统实现的重要途径. Rydberg 原子间的相互作用导致 Rydberg 阻塞效应^[4,5], 在这种情况下距离 Rydberg 原子一定范围内的其他原子的激发会受到抑制, 使得阻塞区域内仅存在单原子激发, 实现特定量子态的量子存储^[6,7].

传统 Rydberg 原子的制备常采用的是单光子激发^[8]或多光子激发方法^[9], 通过对激光的控制, 能够实现光子的选择性吸收将电子激发到特定的 Rydberg 态. 通常将原子从基态激发至高激发态需要较大的能量, 以碱金属为例, 单光子激发所需的光子频率在紫外波段, 多光子激发则通常使用红外和可见光波段的能量. 碱金属原子最外层轨道只有一个电子, 可以看作由带正电的原子实和价电子组成的类氢结构, 使其在 Rydberg 态的制备中具有重要应用. 而随着强场物理的不断发展, 伴随着电场力和库仑势共同作用下产生的各种物理现象^[10-12], 强激光场下的 Rydberg 态激发 (Rydberg states excitation, RSE) 成为了制备 Rydberg 原子的一种新方法. 相较于传统的通过共振激发 Rydberg 态原子的制备方式, 强激光与原子分子作用产生的 Rydberg 波包可以同时包含多个相干的 Rydberg

* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFA0307703)、国家自然科学基金 (批准号: 12234020, 12274461, 11974426)、湖南省自然科学基金 (批准号: 211141972034) 和国防科技大学学校科研项目 (批准号: ZK22-31) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liujinlei@nudt.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhaozengxiu@nudt.edu.cn

态, 且制备方式简单, 产生的 Rydberg 态具有很好的相干性. 尽管强场 Rydberg 态激发具有多方面的优点, 目前对其产生机制却没有一个确切的结论, 因此强场 Rydberg 态激发中内含的物理过程一直以来备受人们关注^[13].

目前有关强场 Rydberg 态激发存在两种可能的机制, 分别为受挫电离 (frustrated tunneling ionization, FTI) 和多光子共振激发. 1987 年, Freeman 等^[14]发现能级移动导致阈上电离过程中的共振增强. 1992 年, De Boer 和 Muller^[15]基于多光子电离的理论提出了多光子共振激发机制, 认为激发态产率受到因激光强度变化导致的能级移动影响. 2006 年, Wang 等^[16]数值求解含时薛定谔方程 (time-dependent Schrödinger equation, TDSE), 提出了阈上电离的再捕获机制, 即在强场电离的过程结束时有一部分电子被再捕获到激发态. 2008 年, Nubbenmeyer 等^[17]实验测量了强激光场下中性激发态氢原子的产率, 发现强激光场下 Rydberg 态的产额随着椭圆度的增大而急剧降低, 提出了受挫电离的机制, 即在强激光场的作用下, 基态上的电子通过被扭曲的库仑势而发生隧穿, 当其返回离子实附近时并不回到基态, 而是被母离子俘获到高的 Rydberg 态, 称为受挫的隧穿电离.

由于强激光诱导束缚态之间的动态共振和不同电离时刻产生的电子波包干扰, Rydberg 态激发对驱动激光的强度^[18–20]、波长^[21]、脉冲持续时间^[22,23]和载波包络相位^[24,25]存在明显的依赖关系. 随着激光整形技术的发展, 通过特定的激光场可以优化 Rydberg 态的产率, 例如双色激光场^[26,27]、三色激光场^[28]、半周期对激光场^[29]和 π 相位阶跃^[30]可以实现对特定 Rydberg 态的选择性激发. 近年来, 在理论上发现激光脉冲包络能够对激发和电离过程产生影响, 这为电子动力学的相干调控提供了新的途径^[31,32]. 在实验上也证明了可以通过光栅对压缩器的非线性啁啾来实现对激光时域包络的控制^[33]. 然而, 激光脉冲包络如何影响 Rydberg 态激发, 以及是否可以使用不对称激光包络来控制 Rydberg 态激发, 目前还尚未有定论.

本文采用经典轨迹蒙特卡罗 (classical trajectory Monte Carlo, CTMC) 和数值求解含时薛定谔方程方法, 从理论上研究了强激光场中 Rydberg 态产生的激光包络效应, 计算了不同不对称包络参数下的 Rydberg 态布居. 基于定量再散射理论 (quantitative rescattering, QRS), 阐明了布居数

随不对称参数的变化以及再捕获率与激光脉冲包络线的关系, 并给出再捕获率的解析公式.

2 计算方法

本文分别使用 CTMC 方法^[23]和 Qprop 软件包求解 TDSE 方法^[34], 计算强度为 $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 、波长为 800 nm 的强激光场作用下氢原子的 Rydberg 态占比. 选择激光脉冲在 z 方向极化, 形式为 $F(t) = F_0 f(t) \cos(\omega t + \phi)$. 这里 F_0 为峰值电场振幅, ω 为激光角频率, ϕ 为激光的载波包络相位; $f(t)$ 由如下激光包络线给出:

$$f(t) = \begin{cases} \cos^2 [\pi(t - \tau_1)/2\tau], & 0 < t \leq \tau_1, \\ \cos^2 [\pi(t - \tau_1)/2(\tau - \tau_1)], & \tau_1 < t \leq \tau, \end{cases} \quad (1)$$

其中 $\tau = nT_0$ 为脉冲总持续时间, τ_1 为上升沿的宽度, $\tau - \tau_1$ 为下降沿的宽度, T_0 为激光周期; n 为总周期数, 计算中分别取 10, 15, 20. 为了描述激光包络的形状, 定义不对称参数

$$\alpha = \frac{\tau_1 - \tau/2}{\tau/2}, \quad (2)$$

用来描述上升沿与整个脉冲的时间宽度之比. 负 α 值对应上升沿短于半脉冲的情况, 正 α 值对应上升沿长于半脉冲的情况. 不同 α 和相同脉冲持续时间 $\tau = 10T_0$ 的电场如图 1(a) 所示. 黑色实线、红色虚线和蓝色点线分别为 $\alpha = -0.6, 0, 0.6$ 时, 对应 $\tau = 10T_0$ 时上升沿持续时间 $\tau_1 = 2T_0, 5T_0, 8T_0$. $\alpha = \pm 0.6$ 的激光脉冲电场关于 $t = \tau/2$ 对称.

在 CTMC 计算中, 假设电子在每一个瞬间都沿着激光偏振方向隧穿出来, 根据 ADK (Ammosov-Delone-Krainov) 隧穿理论的初始动量分布和电离率^[35,36], t_0 时刻电子隧穿速率为

$$W_0(t_0) = 4 \left(\frac{2\kappa^2}{F(t_0)} \right)^{2/\kappa-1} \exp \left[\frac{-2\kappa^3}{3F(t_0)} \right], \quad (3)$$

其中 $\kappa = \sqrt{2I_p}$, I_p 为原子电离势. 在每个激光参数下, 计算 10 亿个电子轨迹, 轨迹的初始纵向动量 (沿瞬时激光偏振方向) 为零, 初始横向动量 (垂直于瞬时激光偏振方向) 呈概率分布:

$$W_1(p_\perp^i) = \frac{p_\perp^i}{\pi} \frac{\kappa}{F(t_0)} \exp \left[\frac{-\kappa(p_\perp^i)^2}{F(t_0)} \right]. \quad (4)$$

每个电子轨迹的权重为

$$W(t_0, p_\perp^i) = W_0(t_0) W_1(p_\perp^i). \quad (5)$$

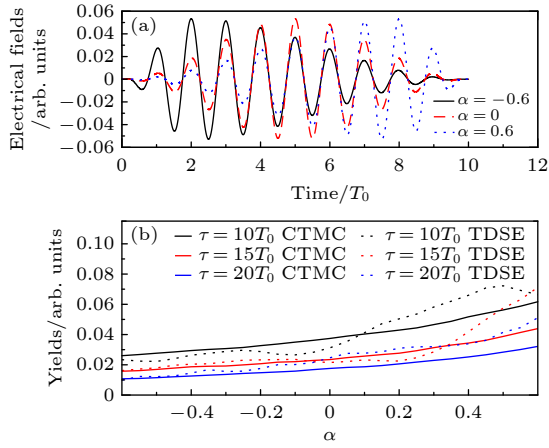


图 1 Rydberg 态产额随激光脉冲参数的变化 (a) 具有相同脉冲持续时间 $\tau = 10T_0$ 和不同不对称参数 α 的激光电场, 其中黑色实线、红色虚线、蓝色点线分别对应 $\alpha = -0.6, 0, 0.6$; (b) 在不同激光脉冲持续时间下, Rydberg 态的产率随不对称参数的变化而变化, 黑、红、蓝线分别对应 $\tau = 10T_0, 15T_0, 20T_0$, 实线和点线分别为 CTMC 和 TDSE 计算的 Rydberg 态激发的产率, 当 α 从 -0.6 增至 0.6 时, Rydberg 态的产率约增大 1 倍, 表明在上升沿较长的激光脉冲中更有可能产生 Rydberg 态

Fig. 1. Rydberg state yield variation with laser pulse parameters. (a) Laser electric fields with the same pulse duration $\tau = 10T_0$ and different asymmetric parameters α . Black solid line, red dashed line and blue dotted line are for $\alpha = -0.6, 0, 0.6$ respectively. (b) The yields of Rydberg states change with the asymmetric parameter under different laser pulse duration. Black, red and blue lines are for $\tau = 10T_0, 15T_0, 20T_0$, while solid line and dotted line are for RSE yields calculated using CTMC and TDSE respectively. The yields of the Rydberg states approximately double when α increases from -0.6 to 0.6 , indicating the Rydberg states are more possible to be generated in the laser pulse with longer rising edge.

电离时刻和初始横向动量分别在参数空间 $[0, \tau]$ 和 $[0, 3\sigma_\perp]$ 两个坐标中进行均匀随机采样, 其中 $\sigma_\perp = \sqrt{F(t_0)/\kappa}$ 是 $p_\perp^i$ 高斯分布的宽度. 初始动量设为 $p_x^i = p_\perp^i \cos(\alpha)$, $p_y^i = p_\perp^i \sin(\alpha)$, 其中 α 是 $p_\perp^i$ 与 x 轴之间的夹角, 且在 $[0, 2\pi)$ 之间均匀随机采样 [24,37].

通过求解激光场和库仑势共同作用下的牛顿方程, 能够得到激光脉冲末端电子的位置 $\mathbf{r}$ 和动量 $\mathbf{q}$. 为了确定电子被重新捕获时的激发态, 我们计算了经典主量子数 $n_c = 1/\sqrt{2|E_f|}$, 其中 $E_f = -1/r + q^2/2 < 0$ 为束缚电子的总能量. 量子数根据以下准则判定 [38,39]:

$$[(n-1)(n-1/2)n]^{1/3} \leq n_c \leq [n(n+1/2)(n+1)]^{1/3}. \quad (6)$$

通过对末态能量 $E_f = -1/r + q^2/2 < 0$ 的轨迹求和来计算 Rydberg 态的总量:

$$Y = \sum_{j,n \geq 2} W_j(t_0, p_\perp^i). \quad (7)$$

3 结果与讨论

图 1(b) 中黑、红、蓝线分别表示 $\tau = 10T_0, 15T_0, 20T_0$ 下不同 α 的 Rydberg 态的总产额. 实线和点线分别表示使用 CTMC 和 TDSE 的计算结果. 当 α 从 -0.6 增至 0.6 时, Rydberg 态的产率约增大 1 倍, 表明在上升沿较长的激光脉冲中更有可能产生 Rydberg 态. 为了研究激光场波形对激发动力学的影响, 我们比较了 $\alpha = 0, \pm 0.6$ 激光脉冲下随时间变化的 Rydberg 态布居. 如图 2 所示, Rydberg 态主要是由电子在每个半周期的场峰附近隧穿产生的 [24,40], 可以称之为“载波效应”. 当 $\alpha = -0.6, 0$ 和 0.6 时, Rydberg 态布居主要来自于 $t \in [2T_0, 4T_0], [4T_0, 6T_0]$ 和 $[6T_0, 8T_0]$ 处的电子隧穿. 主导周期随着包络线的不对称性而变化, 这可称为“包络效应”.

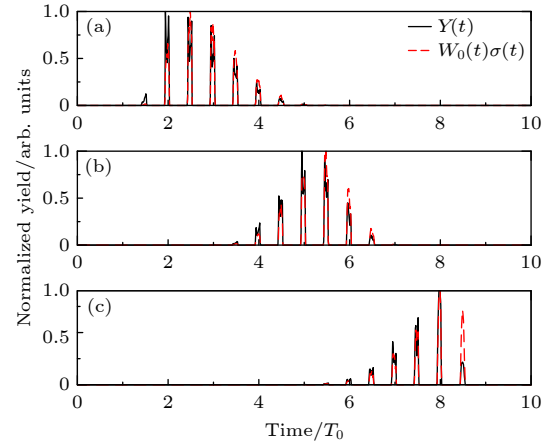


图 2 Rydberg 态的时间依赖性, 在相同脉冲持续时间 $\tau = 10T_0$ 下, 不对称参数 (a)–(c) $\alpha = -0.6, 0, 0.6$ 时的 $Y(t)$ (黑色实线) 和 $W_0(t)\sigma(t)$ (红色虚线), Rydberg 态主要是由电子在每个半周期的场峰附近隧穿产生的, 称为“载波效应”, 对于不同的 α , 主导周期随包络线的不对称性而变化, 这可称为“包络效应”

Fig. 2. Time dependence of the Rydberg states yields. (a)–(c) The time dependence of the Rydberg states yields $Y(t)$ (black solid line) and $W_0(t)\sigma(t)$ (red dashed line) with the same pulse duration $\tau = 10T_0$ and the asymmetric parameters $\alpha = -0.6, 0, 0.6$. The Rydberg states are mainly generated from electrons tunneling near the field peak of each half-cycle termed as “carrier-wave effect”. For different α , the dominating cycles change with the asymmetry of the envelope, which can be termed as “envelope effect”.

将定量再散射理论^[41]推广到强激光激发,在强场中重新捕获到 Rydberg 轨道的电子产率由

$$Y = \int W_0(t) \sigma(t) dt \quad (8)$$

确定,其中 $W_0(t)$ 和 $\sigma(t)$ 为 t 时刻隧穿电子的电离率和再捕获率. 当 $\alpha = 0, \pm 0.6$ 时,归一化 Rydberg 态布居与 $W_0(t)\sigma(t)$ 的时间依赖性吻合,验证了定量再散射理论在强激光激发过程中的适用性. 再捕获率通过 $\sigma(t) = N_r(t)/N(t)$ 计算,其中 $N(t)$ 和 $N_r(t)$ 分别是在时间 t 隧穿的所有电子和再捕获电子的数量. 由于原子的能级因交流斯塔克效应会发生强烈的变化^[25,42,43],很难确定隧穿电子进入特定 Rydberg 轨道的再捕获时间,因此将电子的再捕获率 $\sigma(t)$ 定义为隧穿时间的函数.

由于电离率 $W_0(t)$ 只与电场有关,所以激光包络不对称的 Rydberg 态单调变化可归因于随时间变化的再捕获速率 $\sigma(t)$. 对比图 3(b)、图 3(a) 和

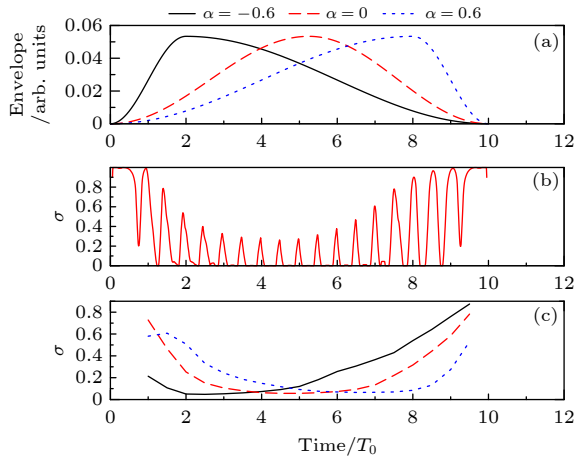


图 3 不对称包络下的时间依赖性 (a) 不同不对称参数下的激光脉冲包络线; (b) 激光包络对称 $\alpha = 0$ 时再捕获率的时间依赖性; (c) 不同不对称参数下每半周期平均总再捕获率的时间依赖性; 在 (a) 和 (c) 中, 黑色实线、红色虚线和蓝色点线分别表示 $\alpha = -0.6, 0, 0.6$, 对于不同的不对称参数, 再捕获率与包络线均呈现负相关关系, 使得再捕获率在隧穿电离的主导周期内达到最小

Fig. 3. Time dependence of the recapture rate with asymmetric laser pulse envelopes: (a) Laser pulse envelopes with different asymmetric parameters; (b) the time dependence of the recapture rate with symmetric laser envelope $\alpha = 0$; (c) the time dependence of the total recapture rate averaged in every half-cycle with different asymmetric parameters; black solid line, red dashed line and blue dotted line are for $\alpha = -0.6, 0, 0.6$ respectively in (a) and (c), the negative relation between recapture rate and the envelope is universal for different asymmetric parameters, making the recapture rate attain minimization in the dominating cycles of tunneling ionization.

图 1(a) 所示的再捕获率 $\sigma(t)$ 、激光包络线和 $\alpha = 0$ 时的激光场, 再捕获率与激光包络线呈负相关, 与各半周期内电场幅值呈正相关. 如图 3(c) 所示, 在每个半周期内对 $\alpha = -0.6, 0$ 和 0.6 的再捕获率进行积分, 以消除载波效应. 对于不同的不对称参数, 再捕获率与包络线呈普适的负相关关系, 使得再捕获率在隧穿电离的主导周期内达到最小.

基于半经典模型的隧穿电子再捕获条件^[24,40], 可估算得到每半周期内隧穿坐标 (隧穿时间和垂直动量) 相空间的再捕获截面:

$$\Sigma^* \approx 2\omega(t_+ - t_-)v_{\max} \propto \frac{\omega}{\left[F - 2(F/2I_p)^2\right]\tau^{2/3}}, \quad (9)$$

其中 $t_+ \approx -\frac{\lambda}{\omega} - \frac{1}{F}(4/\tau)^{1/3}$ 和 $t_- \approx -\lambda/\omega$ 分别为半周期内最小和最大隧穿时间, $v_{\max} \approx \frac{(4/\tau)^{1/3}}{1 - 2F/(2I_p)^2}$ 为再捕获电子的最大隧穿动量, F 为峰值电场. 对于

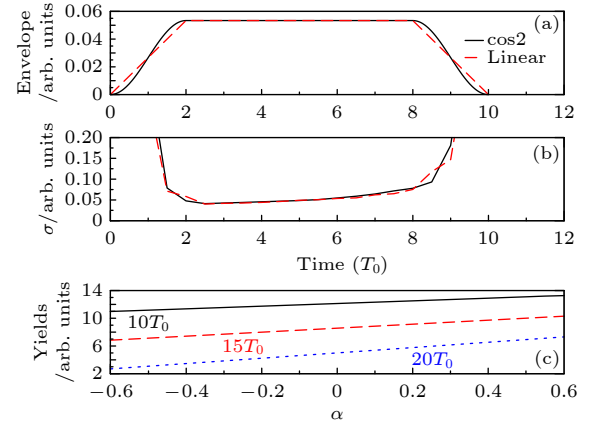


图 4 梯形激光脉冲包络线下的时间依赖性 (a) 具有余弦平方和线性边缘的梯形激光脉冲包络; (b) 梯形激光脉冲包络每半周期总再捕获率的时间依赖性, 当残余激光相互作用时间超过特定标准时, 电子轨迹从再捕获转变为弹性散射; (c) 在与图 1 相同的激光参数下, 利用 (10) 式得到的 Rydberg 态的产率, 其中随 α 的增大与利用 CTMC 和 TDSE 计算得到的布居吻合得很好

Fig. 4. Time dependence of the recapture rate with trapezoidal laser pulse envelopes: (a) Trapezoidal laser pulse envelopes with cosine square and linear edges; (b) the time dependence of the total recapture rate in every half-cycle with trapezoidal laser pulse envelopes, the increase can be due to the change of the electron's trajectory from recapture to elastic recollision when the residual laser interaction time exceed a specific criterion; (c) the yield of the Rydberg states using Eq. (10) under the same laser parameters with Fig. 1, where the increase with α agrees well with the calculated population using CTMC and TDSE.

CTMC 计算中使用的激光参数, 有 $F \ll 2I_p$ 和 $\Sigma^* \propto \omega/(F\tau^{2/3})$, 对应于 $\sigma(t)$ 和 $f(t)$ 之间的负相关关系.

为了研究包络上随时间变化的再捕获率的不对称性, 比较了具有余弦平方边缘和线性边缘的梯形激光包络中 Rydberg 态的产生, 如图 4(a) 所示. 在图 4(b) 中包络线的平台范围 ($t \in [2T_0, 8T_0]$) 内, 平均再捕获率随着时间的延长而增大. 这种增大是由于当残余激光相互作用时间超过特定标准时, 隧穿电子的轨迹从再捕获转变为弹性散射, 这使得 Rydberg 态的布居对于激光脉冲持续时间非常敏感^[22]. Rydberg 态产额随上升沿持续时间增大正是由于包络峰值之后的激光作用时间缩短导致的再捕获率逐渐增大.

结合再捕获率的包络效应和载波效应, Rydberg 态的产率随时间的变化近似为

$$Y(t) \propto W_0(t) \frac{t - \tau + c}{f(t)} \cos(\omega t + \phi). \quad (10)$$

再捕获率的激光包络项和载波项分别近似为 $(t - \tau + c)/f(t)$ 和 $\cos(\omega t + \phi)$. 如图 4(c) 所示, 利用 (10) 式计算 Rydberg 态总体对不对称参数 α 的依赖性, 随着 α 的增大与图 1(b) 中利用 CTMC 和 TDSE 计算的总体一致.

4 结 论

Rydberg 原子由于高激发态形成很大的电偶极矩, 拥有范围和强度远大于一般基态原子的相互作用, 是理想的量子物理研究平台. 近年来强场激发为相干多位 Rydberg 态的产生提供了可行方案. 本文采用 CTMC 和 TDSE 方法对不对称激光包络进行了计算, 发现随着不对称参数的线性增大, Rydberg 态的占比增大. 基于定量再散射理论, 计算出的再捕获率的时间依赖性与激光包络和残余激光相互作用时间呈负相关, 称为包络效应. 结合载波效应, 提出了计算 Rydberg 态布居的解析公式. 本文研究结果为利用激光包络控制增强 Rydberg 态的产生打开了大门, 利用激光包络影响 Rydberg 态产生的新机理, 为强场激发原子分子的超快动力学提供了新的调控手段, 也为基于 Rydberg 原子的超快量子信息技术提供了新的方案.

参考文献

[1] Saffman M, Walker T G, Mølmer K 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 2313

[2] Jing M Y, Hu Y, Ma J, Zhang H, Zhang L J, Xiao L T, Jia S T 2020 *Nat. Phys.* **16** 911

[3] Adams C S, Pritchard J D, Shaffer J P 2020 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **53** 012002

[4] Urban E, Johnson T A, Henage T, Isenhower L, Yavuz D D, Walker T G, Saffman M 2009 *Nat. Phys.* **5** 110

[5] Pan L, Zhai H 2022 *Phys. Rev. Res.* **4** L032037

[6] Jaksch D, Cirac J I, Zoller P, Rolston S L, Côté R, Lukin M D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2208

[7] Baur S, Tiarks D, Rempe G, Dürr S 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 073901

[8] Vassen W, Cohen-Tannoudji C, Leduc M, et al. 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 175

[9] Saffman M, Walker T G 2002 *Phys. Rev. A* **66** 065403

[10] Corkum P B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1994

[11] Schafer K J, Yang B, DiMauro L F, Kulander K C 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1599

[12] Becker W, Liu X J, Ho P J, Eberly J H 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1011

[13] Shen X C, Liu Y, Chen Q, Lü H, Xu H F 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 233202 (in Chinese) [沈星辰, 刘洋, 陈淇, 吕航, 徐海峰 2022 物理学报 **71** 233202]

[14] Freeman R R, Bucksbaum P H, Milchberg H, Darack S, Schumacher D, Geusic M E 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 1092

[15] De Boer M P, Muller H G 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2747

[16] Wang B B, Li X F, Fu P M, Chen J, Liu J 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 2729

[17] Nubbemeyer T, Gorling K, Saenz A, Eichmann U, Sandner W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 233001

[18] Eichmann U, Saenz A, Eilzer S, Nubbemeyer T, Sandner W 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 203002

[19] Li Q G, Tong X M, Morishita T, Wei H, Lin C D 2014 *Phys. Rev. A* **89** 023421

[20] Ortmann L, Hofmann C, Landsman A S 2018 *Phys. Rev. A* **98** 033415

[21] Liu M Q, Xu S P, Hu S L, Becker W, Quan W, Liu X J, Chen J 2021 *Optica* **8** 765

[22] Ortmann L, Hofmann C, Ivanov I A, Landsman A S 2021 *Phys. Rev. A* **103** 063112

[23] Zhao J, Liu J L, Wang X W, Zhao Z X 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 013201

[24] Liu J L, Zhao J, Huang Y D, Wang X W, Zhao Z X 2020 *Phys. Rev. A* **102** 023109

[25] Chetty D, Glover R D, Tong X M, deHarak B A, Xu H, Haram N, Bartschat K, Palmer A J, Luiten A N, Light P S, Litvinyuk I V, Sang R T 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 173201

[26] Larimian S, Lemell C, Stummer V, et al. 2017 *Phys. Rev. A* **96** 021403

[27] Venzke J, Gebre Y, Becker A, Jarof-Becker A 2020 *Phys. Rev. A* **101** 053425

[28] Solanpää J, Räsänen E 2018 *Phys. Rev. A* **98** 053422

[29] Zhang B, Chen W B, Zhao Z X 2014 *Phys. Rev. A* **90** 023409

[30] Zhao X Y, Wang C C, Hu S L, Li W D, Chen J, Hao X L 2019 *Chin. Phys. B* **28** 083202

[31] Toyota K, Saalmann U, Rost J M 2015 *New J. Phys.* **17** 073005

[32] Ning Q C, Saalmann U, Rost J M 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 033203

[33] Leemans W P, Catravas P, Esarey E, Geddes C, Toth C, Trines R, Schroeder C B, Shadwick B A, Van-Tilborg J, Faure J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 174802

[34] Tulsy V, Bauer D 2020 *Comput. Phys. Commun.* **251** 107098

[35] Ammosov M V, Delone N B, Krainov V P 1986 *J. Exp. Theor. Phys.* **64** 1191

[36] Delone N B, Krainov V P 1991 *J. Opt. Soc. Am. B* **8** 1207

[37] Liu J L, Chen W B, Zhang B, Zhao J, Wu J H, Yuan J M, Zhao Z X 2014 *Phys. Rev. A* **90** 063420

[38] Becker R L, MacKellar A D 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **17** 3923

- [39] Emmanouilidou A, Lazarou C, Staudte A, Eichmann U 2012 *Phys. Rev. A* **85** 011402
- [40] Shvetsov-Shilovski N I, Goreslavski S P, Popruzhenko S V, Becker W 2009 *Laser Phys.* **19** 1550
- [41] Le A T, Lucchese R R, Tonzani S, Morishita T, Lin C D 2009 *Phys. Rev. A* **80** 013401
- [42] Chetty D, Glover R D, deHarak B A, et al. 2020 *Phys. Rev. A* **101** 053402
- [43] Bengs U, Patchkovskii S, Ivanov M, Zhavoronkov N 2022 *Phys. Rev. Res.* **4** 023135

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

Laser envelope control of strong field excited Rydberg states*

Zhao Ling-Yi¹⁾ Liu Jin-Lei^{1)2)†} Jiang Tao¹⁾

Lang Yue¹⁾²⁾ Zhao Zeng-Xiu^{1)2)‡}

1) (College of Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

2) (Hunan Key Laboratory of Extreme Matter and Applications, National University of Defense Technology,

Changsha 410073, China)

(Received 31 August 2024; revised manuscript received 25 September 2024)

Abstract

Rydberg atoms are important building blocks for quantum technologies, and because of their unique tunable quantum properties, they possess new applications in quantum computing, quantum communication, and quantum sensing. Besides the widely-used few-photon resonant excitation for the specific Rydberg state, multiple Rydberg states can be populated coherently and efficiently through the frustrated tunneling ionization or the Coulomb potential recapture effect in a strong laser field. The excitation of Rydberg states in a strong field provides an opportunity for realizing the ultrafast quantum control on Rydberg atom and bridging the gap between strong field physics and quantum information technology. Using the classical trajectory Monte Carlo method and Qprop package to solve time-dependent Schrödinger equation, we calculate the population of Rydberg states. Our results show that the population increases with the increase of parameter of the asymmetric laser envelope. Based on the quantitative rescattering theory, the calculated time-dependent recapture rate is negatively related to the laser envelope and the residual laser interaction time, which is termed the envelope effect. Combined with the carrier-wave effect, an analytic formula can be used to calculate the Rydberg state population: $Y(t) \propto W_0(t) \frac{t - \tau + c}{f(t)} \cos(\omega t + \phi)$. This result opens the way to enhancing the generation of Rydberg states by using the laser envelope control, which is beneficial to the future quantum technology based on the Rydberg states generated in the strong laser field.

Keywords: Rydberg states, strong field excitation, ultrafast dynamics

PACS: 32.80.Ee, 31.15.xg, 32.80.Rm, 32.80.Aa

DOI: 10.7498/aps.73.20241222

CSTR: 32037.14.aps.73.20241222

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFA0307703), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12234020, 12274461, 11974426), the National Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 211141972034), and the Foundation of National University of Defense Technology, China (Grant No. ZK22-31).

† Corresponding author. E-mail: liujinlei@nudt.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhaozengxiu@nudt.edu.cn

专题: 极端条件原子分子动力学

超快强场相干调控氯溴甲烷分子的解离研究*

景文泉^{1)2)#} 贾利娟^{1)#} 孙兆鹏³⁾ 赵松峰^{2)†} 束传存^{1)‡}

1) (中南大学物理学院, 湖南省超微结构与超快过程重点实验室, 长沙 410083)

2) (西北师范大学物理与电子工程学院, 甘肃省原子分子物理与功能材料重点实验室, 兰州 730070)

3) (鲁东大学物理与光电工程学院, 理论物理研究所, 烟台 264025)

(2024 年 10 月 8 日收到; 2024 年 11 月 13 日收到修改稿)

超快强场相干调控分子解离在原子与分子物理、物理化学、量子调控等多个领域引起了重要关注, 在现象理解、机理探究和调控方案等多个方面仍然存在许多值得深入研究的问题. 近期研究表明, 在保持光谱振幅分布不变的条件下, 对最初处于基电子态纯本征态的分子, 通过调制单个超快强紫外激光脉冲的光谱相位分布, 可以有效调控总解离概率和分支比. 本文采用含时量子波包方法, 进一步探讨了光谱相位调控氯溴甲烷 (CH_2BrCl) 分子的光解离反应, 着重探究了初始振动态对解离反应的影响. 为了凸显超快强场脉冲调控解离机理与弱场的不同, 本文展示了在弱场极限下, 改变单个超快脉冲的谱相位不会影响总解离概率和分支比; 然而在强场极限下, 总解离概率和分支比对单个超快脉冲的谱相位有明显依赖性. 通过分析基电子态振动态布居分布, 发现啁啾脉冲可以有效调控强场极限下诱导的共振拉曼散射 (resonance Raman scattering, RRS) 现象, 从而导致解离概率和分支比对初始振动态的选择性. 研究结果进一步表明, 通过选择合适的初始振动态并调控啁啾率的值和符号, 可以实现 $\text{Cl-CH}_2\text{Br}$ 键的优先断裂. 该研究为理解超快光场相干控制多原子分子光解反应提供了新的视角.

关键词: 光解离, 相干控制, 初始振动态, 共振拉曼散射**PACS:** 33.20.Tp, 33.80.-b, 33.80.Gj, 82.50.Nd**DOI:** 10.7498/aps.73.20241401**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241401

1 引言

超快激光脉冲凭借其超短时间尺度和超宽频率范围, 成为探索和理解光与物质相互作用中快速动态过程的重要工具, 使得研究者能够捕捉到快速的物理、化学和生物过程^[1-3], 例如分子中的化学反应动态、光激发下的电子运动、分子振动和能量转移等^[4-7]. 在超快强场与分子的相互作用过程中, 会产生一系列有趣的非线性物理现象, 如准直^[8-10]、

取向^[11-14]、解离^[15-18]、阈上电离^[19-22]、非次序双电离^[23,24]、高次谐波生成^[25-27]和强场光电子全息^[28-30]等. 随着激光技术的快速发展, 尤其是飞秒激光和阿秒激光的出现, 可以在极短的时间尺度上观测并操控分子内部的动态过程^[31,32]. 超快强场控制分子解离的研究是现代物理和化学领域中的重要课题之一, 涉及到量子力学、分子动力学以及激光技术的融合.

分子解离是指分子在外部能量 (如激光场) 的作用下, 发生原子间的分离, 形成自由原子或更小

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1604204)、国家自然科学基金 (批准号: 12164044, 12274470, 61973317) 和湖南省杰出青年自然科学基金 (批准号: 2022JJ10070) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: zhaosf@nwnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: cc.shu@csu.edu.cn

的分子片段. 解离过程可以是直接的, 如通过吸收激光能量而导致的瞬间解离^[31], 也可以是通过激发到不稳定状态然后自发解离的方式^[33]. 超快强场调控分子解离主要可以分为时域控制和频域控制两大类. 时域控制主要通过调节激光脉冲的持续时间、强度和延迟来影响分子的激发态, 从而实现对分子解离路径和产物的控制^[34,35]. 频域控制则侧重于激光频谱的调控, 激光脉冲的频率成分可以表示为其时间域信号的傅里叶变换. 具体来说, 可以通过以下数学表达式来表示含时激光脉冲场 $\mathcal{E}(t)$ 的频谱特征:

$$E(\omega) \equiv \mathcal{A}(\omega) \exp(i\phi(\omega)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathcal{E}(t) \exp(i\omega t) dt, \quad (1)$$

这里 $\mathcal{A}(\omega)$ 为谱振幅, $\phi(\omega)$ 为谱相位^[36-40]. 改变激光脉冲的频谱宽度可以影响分子的解离动态, 宽频谱激光能激发多重能级, 促进复杂的解离机制, 而谱相位调控可以使得不同频率成分之间相互干涉, 从而影响能量转移和分子解离的选择性^[41-43]. 谱相位分布刻画了脉冲中不同频率成分之间的相对相位差. 若保持谱振幅不变, 改变激光脉冲的谱相位, 其时间轮廓发生改变. 从能量角度看, 仅由谱相位调制超短脉冲整形技术并不改变脉冲的总输出能量, 而是改变脉冲的能量分布、强度和形状, 因而对研究光与原子分子相互过程中纯的量子相干和干涉效应具有独特的优势, 受到了越来越多理论和实验研究者的关注^[44,45].

针对最初处于基电子态本征态的孤立气相分子, 相关的解离研究主要集中于弱场极限下的单光子相干控制解离过程^[46-51], 探究激光光谱相位与生成碎片信息之间的关系. 多个研究结论表明, 在长时间极限下, 各种可观测量 (如碎片的产量和能量分布) 与激光光谱的相位无关. 这一发现对于理解分子响应的机制非常重要, 表明在某些条件下, 激光光谱的相位对最终结果的影响是有限的^[52,53]. 近期也有研究突破了这一传统观点, 揭示了谱相位控制在解离过程中的重要性. 通过控制激光光谱的相位, 研究者能够在分子解离的不同阶段对反应中间体进行干预, 从而改变瞬态碎片的分布^[54]. 当考虑稳态相干叠加激发时, 观察到的与固定带宽相位调制脉冲相关的相位依赖性, 进一步强调了相位对于分子动力学的重要性^[55]. 这意味着, 在相干光场中, 通过适当设计相位, 可以有效控制反应过程, 不仅限于最终的产物分布, 也包括反应动态的多样

性. 在极端强场的条件下, 分子的解离过程变得愈加复杂, 因此, 研究谱相位对解离碎片的影响成为了一个新的研究课题. 对于多原子分子而言, 它们具有多个振动自由度, 并且电子态与振动态之间存在复杂的相互作用, 以及多个势能面之间的非绝热耦合^[56-59]. 这些因素共同构成了一个高度复杂的量子系统, 使得研究光解离反应的相干调控问题变得更加困难. 通过对初始处于基振动态的卤代甲烷分子在强场下的解离进行分析, 最近的研究发现, 在长时间极限下, 总解离概率和分支比都依赖于激光光谱相位^[60]. 此外, 还有研究表明, 不同的初始态选择会导致振动模的优先拉伸, 从而优先解离特定的化学键^[61]. 尽管在超快光场下关于分子解离方面的研究已经取得了显著进展, 但初始振动态、强场相位调制与分子解离动力学之间复杂关系的探索, 尤其是在多原子分子体系中, 仍面临许多未解的难题, 亟待进一步的研究与探索.

卤代甲烷 (如氯仿、溴仿及其衍生物) 因在紫外线 (UV) 辐射的作用下发生光解反应, 释放出卤素原子, 参与臭氧层的消耗反应, 成为全球气候变化和环境保护中关注的重点, 也因此成为研究光解离反应的典型模型^[62-64]. 本文将以超短强紫外光诱导三态氯溴甲烷分子 (CH_2BrCl) 为例^[65-68], 研究超快强场相干调控多原子分子解离问题. 该模型包括基电子态和两个最低的激发态. 在吸收约 200 nm 的 UV 光子后, CH_2BrCl 分子从基电子态跃迁至激发电子态, 随后分解生成卤素原子和卤甲基自由基. 先前的研究表明, 在第一激发态相关的吸收带 ($\tilde{A}$ 带) 中, 主要的光解产物为 $\text{Br} + \text{CH}_2\text{Cl}$ ^[62]; 而在第二激发态 ($\tilde{B}$ 带) 的吸收带中, 激发态之间的非绝热耦合促使分子从第二激发态转移至第一激发态, 导致光解产物为 $\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Br}$ ^[65]. 研究结果表明, 在 170—180 nm 波长范围内, 改变波长不会显著影响解离过程中分支比 Br/Cl 的比值. 而当波长大于 180 nm 时, 分支比 Br/Cl 会随着波长的增大而增大. 本文针对波长不敏感区域解离, 通过对比研究卤代甲烷分子在强场极限区域解离机理与弱场极限区域的不同, 并着重探讨不同初始振动态下, 解离概率和分支比对谱啁啾的依赖性. 研究发现, 在强场极限区域, 初始振动态的选择导致强场极限下诱导的共振拉曼散射 (resonance Raman scattering, RRS) 现象产生显著差异, 导致了差异化的解离总概率和解离分支比; 而在弱场极限区域, 主要是发生单光子吸收解离过程, RRS 过程对

解离的过程影响可以忽略. 此外, 啁啾脉冲对 RRS 现象的调控效果也因初始振动态而异, 这为选择性断裂 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 键提供了更大的可控性. 本文通过分析振动态布居变化与总解离概率及 Cl/Br 分支比之间的关系, 解释了如何在强场极限下通过调控啁啾参数有效调控分子解离过程. 本文的研究结果将揭示初始振动态、啁啾参数与分子解离动力学之间的内在联系, 深化对超快强场谱相位调控多原子分子解离机理的理解.

2 理论模型

本文考虑一个三态 CH_2BrCl 分子模型, 来研究外场调控光解离问题. 由于考虑的激光激发时间尺度远小于分子的转动时间尺度, 并且主要考虑电子态间的共振激发, 因而由超短脉冲诱导的基电子

态转动激发带来的准直和取向效应予以忽略. 进一步地, 该模型忽略 $\text{C}-\text{H}$ 键高频振动的影响, 仅考虑 $\text{Br}-\text{CH}_2$, $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 两个伸缩振动自由度, 因而 CH_2BrCl 可以简化为由 Br , CH_2 和 Cl 组成的伪三原子模型. 在该模型中, $\text{Br}-\text{CH}_2$ 和 $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 的键长分别用 r_b 和 r_c 表示. 此外, $\text{Br}-\text{C}-\text{Cl}$ 之间的固定键角 $\theta = 113.5^\circ$, 忽略弯曲振动模式的影响. CH_2BrCl 分子的光解离发生在基电子态 a^1A' 和两个最低单重态 b^1A' 和 c^1A' , 如图 1 所示. 为了方便, 本文用 S_0 , S_1 , S_2 分别标记这三个态. 在外场作用下, 含时哈密顿量可以写为^[60,65,66]

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ij}(r_b, r_c, \mathcal{E}(t)) = & -\frac{\partial^2}{2m_b \partial^2 r_b} - \frac{\partial^2}{2m_c \partial^2 r_c} - \frac{\cos \theta}{m_h} \frac{\partial^2}{\partial r_b \partial r_c} \\ & + V_{ij}(r_b, r_c) - \mu_{ij}(r_b, r_c) \mathcal{E}(t), \end{aligned} \quad (2)$$

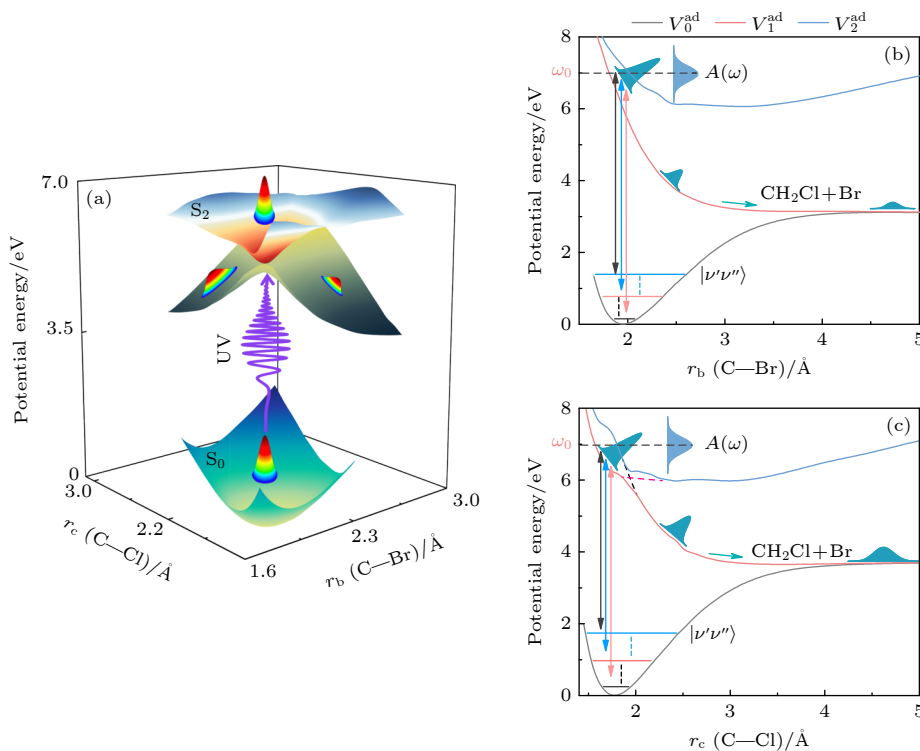


图 1 CH_2BrCl 光解离激光控制示意图 (a) 基电子态 $S_0(a^1A')$ 、激发态 $S_1(b^1A')$ 和 $S_2(c^1A')$ 的光解离动力学模型; (b) 不同初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 沿着 $\text{Br}-\text{CH}_2$ 反应坐标描绘的光解离通道; (c) 不同初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 沿 $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 反应坐标的光解离通道. 其中黑色线、红色线和蓝色线分别表示基电子态 $S_0(V_0^{\text{ad}})$ 、第一激发电子态 $S_1(V_1^{\text{ad}})$ 和第二激发电子态 $S_2(V_2^{\text{ad}})$ 的绝热势能曲线, 红色虚线和黑色虚线分别表示非绝热势能曲线 V_1^{di} 和 V_2^{di} .

Fig. 1. Schematic illustration of laser control in the photodissociation process of CH_2BrCl . (a) The model showcasing the photodissociation dynamics involving the ground electronic state $S_0(a^1A')$, as well as the excited adiabatic electronic states $S_1(b^1A')$ and $S_2(c^1A')$. (b) Photodissociation channel along the $\text{Br}-\text{CH}_2$ reaction coordinate for different initial vibrational states $|\nu'\nu''\rangle$. (c) The channel along the $\text{Cl}-\text{CH}_2$ reaction coordinate for the same initial states $|\nu'\nu''\rangle$. The black, red, and blue solid lines represent the adiabatic potential energy curves of ground electronic state $S_0(V_0^{\text{ad}})$, the first excited electronic state $S_1(V_1^{\text{ad}})$, and the second excited electronic state $S_2(V_2^{\text{ad}})$, respectively. Notably, the red-dashed line and the black-dashed line represent the non-adiabatic potential V_1^{di} and V_2^{di} .

其中, m_b , m_c , m_h 分别表示振动模 Br—CH₂, Cl—CH₂, CH₂ 的约化质量, 表示为

$$\begin{aligned} m_b &= \frac{M_{\text{Br}}M_{\text{CH}_2}}{M_{\text{Br}} + M_{\text{CH}_2}}, \\ m_c &= \frac{M_{\text{Cl}}M_{\text{CH}_2}}{M_{\text{Cl}} + M_{\text{CH}_2}}, \\ m_h &= M_{\text{CH}_2}, \end{aligned} \quad (3)$$

这里, M_{Br} , M_{Cl} 和 M_{CH_2} 分别表示 Br, Cl 原子的质量 (这些原子的平均原子质量) 和自由基 CH₂ 的质量. 对角元 $V_{ij}(r_b, r_c)(i = j)$ 表示电子态 S₀–S₂ 非绝热势能面, $\mu_{ij}(r_b, r_c)(i = j)$ 表示电子态 S₀–S₂ 的固有偶极矩; 非对角元 $V_{ij}(r_b, r_c)(i \neq j)$ 描述交叉电子态 S₁ 和 S₂ 之间的非绝热相互作用, $\mu_{ij}(r_b, r_c)(i \neq j)$ 表示 S₀ 与 S₁, S₂ 之间的跃迁偶极矩. 假设分子预定向, 即 Cl—C—Br 原子位于实验室坐标系的 XZ 平面, 并且 C—Br 键平行于 Z 轴, 则跃迁偶极矩 $\mu_{ij}(r_b, r_c)$ 有两个非零的分量 $\mu_{ij}^x(r_b, r_c)$ 和 $\mu_{ij}^z(r_b, r_c)$. 本文考虑激光场极化方向与 Z 轴平行 (即平行 C—Br 矢量), 因此, 在后续计算中, 仅考虑跃迁偶极矩 $\mu_{01}^z(r_b, r_c)$ 和 $\mu_{02}^z(r_b, r_c)$, 其余偶极矩项均设为零. 由于计算复杂度的限制, 只对 Franck-Condon (FC) 区域, 即 $1.86 \text{ \AA} \leq r_b \leq 2.05 \text{ \AA}$ 以及 $1.68 \text{ \AA} \leq r_c \leq 1.88 \text{ \AA}$ 的偶极矩采用从头计算的方式获得; 对于 FC 区域外的跃迁偶极矩, 采用 FC 区域边界上从头计算值代替^[65,66].

本文考虑激光脉冲振幅具有高斯分布, 且谱相位可用二次函数描述. 则相应的含时激光场 $\mathcal{E}(t)$ 可表示为

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(t) &= \mathcal{A}_0 \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \mathcal{R} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[\frac{-(\omega - \omega_0)^2}{2\Delta\omega^2} \right] \right. \\ &\quad \times \exp \left[\frac{i\beta_0(\omega - \omega_0)^2}{2} \right] \exp(-i\omega t) d\omega \Big\}, \end{aligned} \quad (4)$$

式中, $\mathcal{R}$ 表示取实数部分; $\mathcal{A}_0$, ω_0 , $\Delta\omega$ 和 β_0 分别表示频谱的强度 (振幅)、中心频率、带宽和啁啾率. 可以发现, 脉冲能量完全由参数 $\mathcal{A}_0$ 和 $\Delta\omega$ 决定, 与光谱相位参数 β_0 无关. 通过计算 (4) 式的积分, 可以获得含时激光场为

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \mathcal{R} \left[\sqrt{\frac{\tau_0^2}{\tau_0^2 - i\beta_0}} \exp \left(-\frac{t^2}{2\tau^2} - \frac{i\beta t^2}{2} - i\omega_0 t \right) \right], \quad (5)$$

其中, 电场峰值强度 $\mathcal{E}_0 = \frac{\mathcal{A}_0}{\tau_0}$, $\tau_0 = \frac{1}{\Delta\omega}$, 线性啁

啾 $\beta = \frac{\beta_0}{\tau_0^4 + \beta_0^2}$, 脉冲持续时间 $\tau^2 = \tau_0^2 \left(1 + \frac{\beta_0^2}{\tau_0^4} \right)$, 半高全宽 $\tau_{\text{FWHM}} = \tau_0 \sqrt{8 \ln 2}$.

本文通过兰索斯代数方法^[69–71] 获得基电子态不同振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 的本征函数 $\varphi_{\nu'\nu''}(r_b, r_c)$. 数值计算中将两个振动坐标空间划分为 512×512 份网格, 所用的空间步长为 $0.01 \text{ \AA}$. 通过使用快速傅里叶变换技术和分裂算符方法对不同振动态波函数进行含时演化^[72], 获得第 i ($i = S_0, S_1, S_2$) 个态的含时波函数 $\Psi_i(r_b, r_c, t)$, 所用的演化时间步长为 0.01 fs , 对应的收敛精度为 10^{-3} 水平. 边界处可能引入的非物理效应通过引入吸收函数来予以消除^[33]. 基电子态上振动态的含时布居及各电子态的含时布居可以计算如下^[60,66]:

$$P_{\nu'\nu''}(t) = \left| \int_0^\infty \int_0^\infty \Psi_{S_0}^*(r_b, r_c, t) \varphi_{\nu'\nu''}(r_b, r_c) dr_b dr_c \right|^2, \quad (6a)$$

$$P_i(t) = \int_0^\infty \int_0^\infty \Psi_i^*(r_b, r_c, t) \Psi_i(r_b, r_c, t) dr_b dr_c. \quad (6b)$$

利用时间积分通量方法计算激发电子态上 Br+CH₂ 通道和 Cl+CH₂ 通道的解离概率为^[60,66]

$$\begin{aligned} P_i^{\text{Br}}(t) &= \int_0^t \left(\int_0^\infty \Psi_i^*(r_b, r_c, \tau) \hat{J}_b \Psi_i(r_b, r_c, \tau) dr_c \right. \\ &\quad \left. + \frac{m_c \cos \theta}{m_h} \int_{r_b^d}^\infty \Psi_i^*(r_b, r_c, \tau) \hat{J}_c \Psi_i(r_b, r_c, \tau) dr_b \right) d\tau \end{aligned} \quad (7a)$$

和

$$\begin{aligned} P_i^{\text{Cl}}(t) &= \int_0^t \left(\int_0^\infty \Psi_i^*(r_b, r_c, \tau) \hat{J}_c \Psi_i(r_b, r_c, \tau) dr_b \right. \\ &\quad \left. + \frac{m_b \cos \theta}{m_h} \int_{r_c^d}^\infty \Psi_i^*(r_b, r_c, \tau) \hat{J}_b \Psi_i(r_b, r_c, \tau) dr_c \right) d\tau, \end{aligned} \quad (7b)$$

式中通量算符 $\hat{J}_k$ ($k = b, c$) 为

$$\hat{J}_k = \frac{\hat{p}_k \delta(r_k - r_k^d) + \delta(r_k - r_k^d) \hat{p}_k}{2m_k}, \quad (8)$$

其中, $\hat{p}_k$ 是第 k 个振动模的动量算符, m_k 为相应的约化质量, 非绝热耦合区域外的渐近点选取为 $r_b^d = 6.23 \text{ \AA}$ 和 $r_c^d = 6.05 \text{ \AA}$. 通过以上计算, Cl 和 Br 解离碎片的含时分支比可以定义为

$$R(t) = \frac{P_{S_1}^{\text{Cl}}(t) + P_{S_2}^{\text{Cl}}(t)}{P_{S_1}^{\text{Br}}(t) + P_{S_2}^{\text{Br}}(t)}. \quad (9)$$

3 结果与讨论

3.1 初始振动态对解离概率和分支比的影响

本文将研究 CH_2BrCl 分子的初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 和激光脉冲谱相位 β_0 如何影响 $\text{Br}+\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 两个解离通道的解离概率以及分支比 R (Cl/Br). 在计算中, 仅考虑 $\text{Br}-\text{CH}_2$ 和 $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 键伸缩振动模式, 选择基电子态的六个不同振动态 $|00\rangle$, $|10\rangle$, $|01\rangle$, $|20\rangle$, $|11\rangle$ 和 $|02\rangle$ 作为初始态, 选择基振动态的能量为 0, 其他各个振动态的振动频率分别为 575, 757, 1149, 1330, 1506 cm^{-1} . 为保持基电子态不同振动态激发到第二激发电子态的激发能量相同, 选择的 UV 脉冲波长分别对应为 177, 178.8, 179.4, 180.7, 181.3, 181.8, 182.5 nm. 这些参数选择避免了波长对解离概率的影响, 从而凸显非绝热交叉耦合机制在谱相位调控中的重要角色.

首先对比研究了弱场极限区域 (只发生单光子

吸收解离且解离概率与强度呈线性关系) 和强场极限区域 (解离概率与强度不再呈线性关系) 下变换极限脉冲 ($\beta_0 = 0$, 也就是谱相位函数为 0 的脉冲) 分子的解离情况. 弱场极限下的激光脉冲频谱强度为 $A_0 = 0.1$ a.u., 对应的含时电场峰值强度为 $\mathcal{E}_0 \approx 0.46 \times 10^{11}$ W/ cm^2 ; 为有效避免强场电离现象, 强场极限下的激光脉冲频谱强度为 $A_0 = 2.0$ a.u., 对应的含时电场峰值强度为 $\mathcal{E}_0 \approx 1.82 \times 10^{13}$ W/ cm^2 . 由于研究体系对应的激发态解离过程很快, (4) 式选取的脉冲带宽为 $\Delta\omega = 2500$ cm^{-1} , 对应 (5) 式中 $\tau_0 = \frac{1}{\Delta\omega} \approx 2$ fs, 以及半高全宽为 $\tau_{\text{FWHM}} = \tau_0 \sqrt{8 \ln 2} = 5$ fs. 为了研究单个振动模改变所带来的影响, 图 2 给出了在保持 $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 振动模处于基振动态的情况下, 改变 $\text{Br}-\text{CH}_2$ 振动模量子数时的初始波函数密度分布、以及在弱场和强场极限下变换极限脉冲导致激发态产生的含时解离概率 $P^{\text{Br}}(t) = P_{\text{S}_1}^{\text{Br}}(t) + P_{\text{S}_2}^{\text{Br}}(t)$ 和 $P^{\text{Cl}}(t) = P_{\text{S}_1}^{\text{Cl}}(t) + P_{\text{S}_2}^{\text{Cl}}(t)$, 以及对应的含时解离分支比 $R(t)$. 从初始态波函数的分布

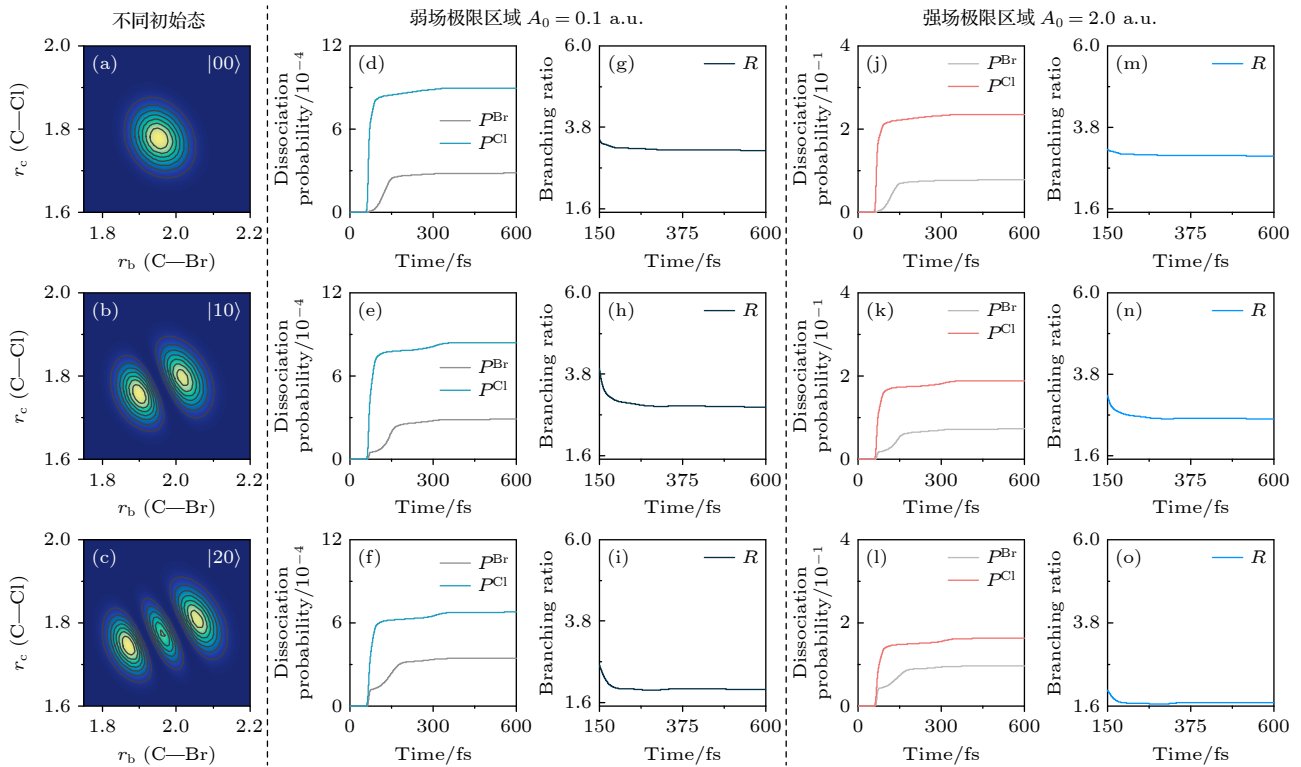


图 2 CH_2BrCl 分子初始振动态为 $|00\rangle$, $|10\rangle$ 和 $|20\rangle$ 时, (a)–(c) 基电子态的二维振动本征函数密度分布; (d)–(f) 弱场极限下 $\text{Br}+\text{CH}_2\text{Cl}$ 通道和 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 通道的含时解离概率 (分别用 P^{Br} 和 P^{Cl} 标记), (g)–(i) 相应的含时分支比 R ; (j)–(l) 强场极限下 $\text{Br}+\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 两个通道的含时解离概率, (m)–(o) 相应的含时解离分支比

Fig. 2. For the initial vibrational states of $|00\rangle$, $|01\rangle$ and $|02\rangle$, (a)–(c) two-dimensional vibrational eigenfunction density distributions; (d)–(f) the dissociation probabilities of $\text{Br}+\text{CH}_2\text{Cl}$ and $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ channels in the weak-field limit (marked with P^{Br} and P^{Cl} , respectively), and (g)–(i) the corresponding time-dependent dissociation branching ratios R ; (j)–(l) and (m)–(o) as well as in the strong-field limit.

来看, 处于更高激发振动态的 $\text{Br}-\text{CH}_2$ 振动偏离基态平衡位置越明显. $\text{Br}-\text{CH}_2$ 的拉伸有助于 $\text{Br}+\text{CH}_2\text{Cl}$ 通道的解离, 同时抑制 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 通道的解离. 此外, 可以观察到这两种振动模式之间存在着强耦合 (图 2(a)–(c)). 在不同场强下, 150 fs 之前的主要解离产物为 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$. 此后, 由于 S_1 和 S_2 激发态之间的非绝热耦合相互作用, 150 fs 后沿 $\text{Br}+\text{CH}_2\text{Cl}$ 通道的解离产物有所增强. 因此, 在相同振动态下, 150 fs 后, 随着时间的增加, 解离分支比下降至稳定. 而随着 $\text{Br}-\text{CH}_2$ 振动模的增大, $\text{Br}+\text{CH}_2\text{Cl}$ 通道的解离概率逐渐增加, 更高的激发振动态对应着更小的解离分支比. 相比于弱场极限, 在强场极限下, $\text{Br}+\text{CH}_2\text{Cl}$ 通道和 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 通道的解离概率均有所增加, 但解离分支比却明显降低.

图 3 给出了在保持 $\text{Br}-\text{CH}_2$ 振动模处于基振动态的情况下, 改变 $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 振动模量子数, 以及同时改变 $\text{Br}-\text{CH}_2$ 和 $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 振动模量子数时的初始波函数密度分布, 以及在弱场和强场极限下

变换极限脉冲导致激发态产生的含时解离概率 $P^{\text{Br}}(t)$ 和 $P^{\text{Cl}}(t)$ 以及解离分支比 $R(t)$. 在 150 fs 附近, 解离行为与图 2 相似, 但在 300 fs 后, $\text{Cl}+\text{CH}_2$ 通道的解离概率进一步提升. 由于初始态 $|01\rangle$ 和 $|02\rangle$ 对应 $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 键的优先拉伸, $|11\rangle$ 对应 $\text{Br}-\text{CH}_2$ 键和 $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 键的共同拉伸. 这种键的优先拉伸现象使得振动态波包从非平衡位置被激发. 由于激发态势能面 S_2 与基态 S_1 之间存在非绝热交叉, 有利于 $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 键的解离. 因此, 从非平衡位置激发到 S_2 势能面的电子波包会在势阱中振荡. 当振荡至非绝热耦合区时, 部分电子波包会泄漏到排斥势能面 S_1 , 促进 $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 键的进一步解离. 这一过程导致了 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 通道的解离概率在 300 fs 之后出现阶梯型增强的现象. 阶梯的宽度与电子波包在势阱中的振荡周期密切相关. 类似的阶梯型解离现象在 NaI 分子的解离过程中也有所体现^[52]. 可以看到, $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 通道的解离概率和分支比均高于图 2 中各初始态对应的解离概率和分支比. 与图 2 类似, 相比于弱场极限, 在强场极限脉冲激发下,

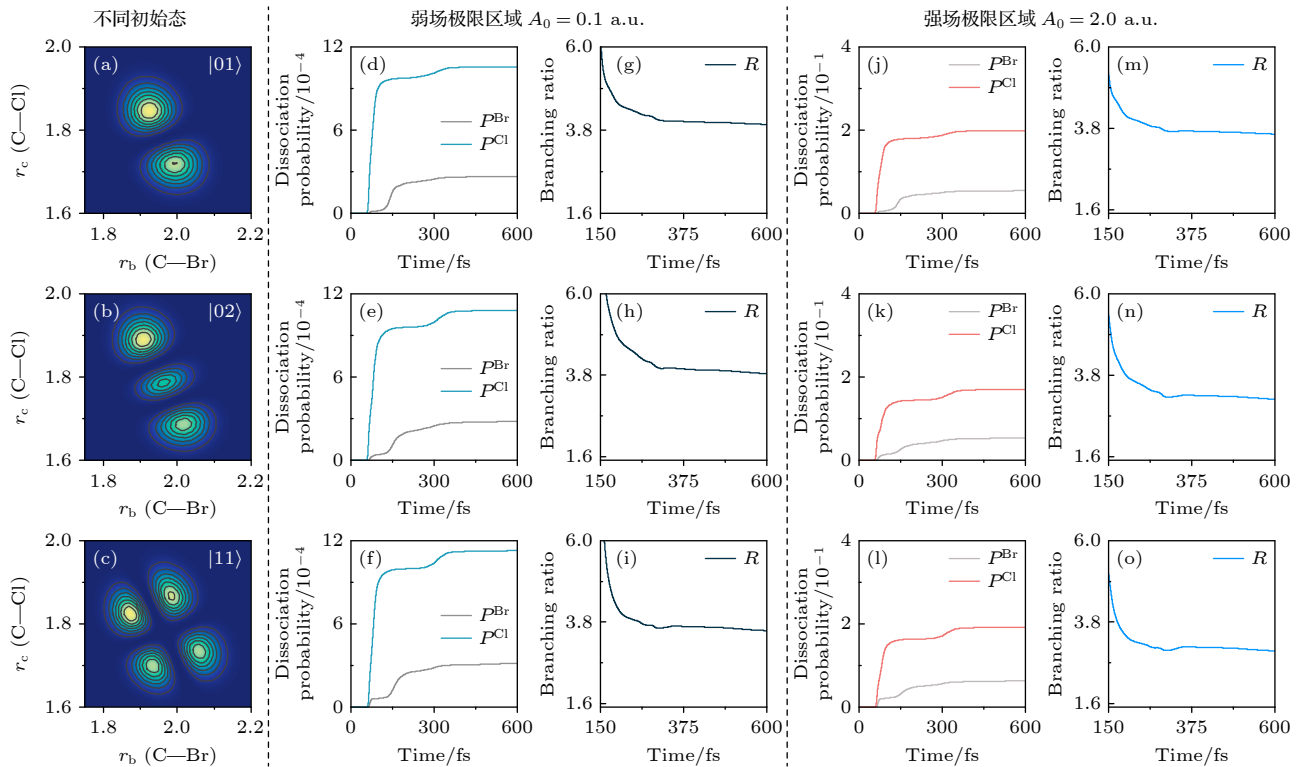


图 3 CH_2BrCl 分子初始振动态为 $|01\rangle$, $|02\rangle$ 和 $|11\rangle$ 时, (a)–(c) 基电子态的二维振动本征函数密度分布; (d)–(f) 弱场极限下 $\text{Br}+\text{CH}_2\text{Cl}$ 通道和 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 通道的含时解离概率 (分别用 P^{Br} 和 P^{Cl} 标记), (g)–(i) 相应的含时分支比 R ; (j)–(l) 强场极限下 $\text{Br}+\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 两个通道的含时解离概率, (m)–(o) 相应的含时解离分支比

Fig. 3. For the initial vibrational states of $|00\rangle$, $|01\rangle$ and $|02\rangle$, (a)–(c) two-dimensional vibrational eigenfunction density distributions; (d)–(f) the dissociation probabilities of $\text{Br}+\text{CH}_2\text{Cl}$ and $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ channels in the weak-field limit (marked with P^{Br} and P^{Cl} , respectively), and (g)–(i) the corresponding time-dependent dissociation branching ratios R ; (j)–(l) and (m)–(o) as well as in the strong-field limit.

两个通道的解离概率均有所增加, 但解离分支比均减小. 此外, 在强场极限下, 与 $|00\rangle$ 初始振动态相比, $|01\rangle$, $|02\rangle$ 和 $|11\rangle$ 初始振动态下 $\text{Br}+\text{CH}_2\text{Cl}$ 通道和 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 通道的解离概率均有所减少.

通过以上模拟可以发现, 在变换极限脉冲与分子作用下, 不同初始振动态导致了键的不同优先拉伸方向以及拉伸程度, 从而调控了不同解离通道的优先性和解离概率, 这为选择性控制 $\text{C}-\text{Cl}$ 和 $\text{C}-\text{Br}$ 键的断裂提供了可能的途径. 此外, 在强场极限下, 尽管解离概率普遍增加, 但解离分支比却有所降低. 接下来, 将利用啁啾脉冲进一步研究不同强度区域及不同初始振动态对解离概率和分支比的影响.

3.2 弱场极限下谱相位对总解离概率和分支比的影响

图 4 给出了弱场极限下 ($A_0 = 0.1$ a.u.) 总解离概率 $P(\text{Br}+\text{Cl})$ 和分支比 $R(\text{Cl}/\text{Br})$ 与不同初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 以及啁啾率 β_0 之间的关系, 其中啁啾

率 β_0 在 -100 — 100 fs^2 范围内变化. 如图 4 所示, 对于变换极限脉冲, 总解离概率 $P(\text{Br}+\text{Cl})$ 和分支比 $R(\text{Cl}/\text{Br})$ 对初始振动态的选择表现出明显的依赖性. 与基振动态 $|00\rangle$ 相比, 当 $|10\rangle$ 和 $|20\rangle$ 振动态作为初始态时, $\text{Br}-\text{CH}_2$ 的振动模量子数逐渐增大, 导致对应的总解离概率和分支比均逐渐减小; 相反, 当 $|01\rangle$ 和 $|02\rangle$ 振动态作为初始态时, $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 振动模量子数的增大导致总解离概率和分支比均增大. 值得注意的是, 分支比 $R(\text{Cl}/\text{Br})$ 在 $|01\rangle$ 振动态作为初始态时达到了最大值. 这一现象与 $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 振动模的优先拉伸密切相关; 当 $|11\rangle$ 振动态作为初始态时, $\text{Br}-\text{CH}_2$ 和 $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 振动模量子数同时增加, 从而导致总解离概率达到最大值, 同时分支比 $R(\text{Cl}/\text{Br})$ 也随之增大. 这表明分子内部的振动模式对解离过程具有显著影响, 而不同振动态的选择对于研究分子解离动力学具有重要意义. 此外, 对于不同的基电子态振动态, 在长时间极限下, 改变啁啾率 β_0 并不能有效调控总解离概

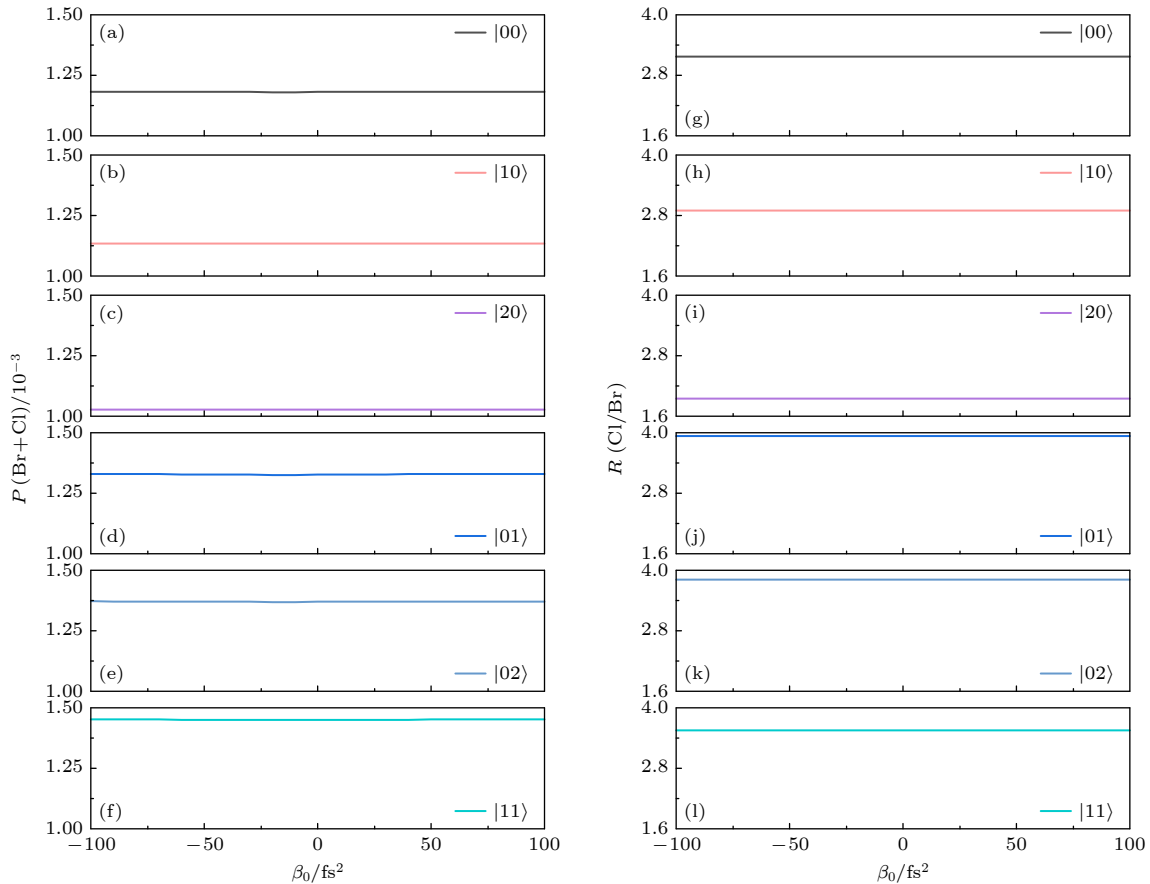


图 4 弱场极限下 CH_2BrCl 分子总解离概率 (a)–(f) 和分支比 (g)–(l) 作为啁啾率 β_0 和不同初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 的函数

Fig. 4. Dependence of (a)–(f) total dissociation probability and (g)–(l) branching ratio of CH_2BrCl on the chirp rate β_0 and different initial state $|\nu'\nu''\rangle$ in the weak-field limit.

率和分支比. 这与先前关于初始处于基电子态基振动态的双原子和多原子分子的研究结果一致^[52,60]. 这些发现揭示了在弱场极限下, 啁啾率对 CH_2BrCl 分子光解离动力学的重要影响.

3.3 强场极限下谱相位对总解离概率和分支比的影响

图 5 给出了强场极限下 ($A_0 = 2.0$ a.u.) 不同初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 的总解离概率 P (Br+Cl) 和分支比 R (Cl/Br) 随啁啾率 β_0 的变化, 其中啁啾率 β_0 在 -100 — 100 fs^2 范围内变化. 对于所有初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$, 相比于弱场极限, 在变换极限脉冲下, 强场极限虽然提高了分子总解离概率 P (Br+Cl), 但却降低了分支比 R (Cl/Br). 这表明仅仅增加变换极限脉冲的强度并不能有效提高 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 通道的解离概率. 相对而言, 啁啾脉冲不仅显著提高了总解离概率, 更重要的是将分支比提升至接近弱场极限的值. 因此, 啁啾脉冲有效促进了 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 通道的解离. 啁啾脉冲的效应也依赖于初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$, 其对 $|01\rangle$, $|02\rangle$ 和 $|11\rangle$ 振动态的调控效果尤

为明显. 不同振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 对应的最佳啁啾率值及其符号各不相同. 这些结果揭示了在强场极限下, 通过调控啁啾率可以有效控制光解离过程, 特别是对于特定初始振动态. 这种调控不仅影响总解离概率, 还能调节不同解离通道的相对产率.

3.4 强场极限下诱导的共振拉曼散射现象

为了深入理解强场极限下光解离对光谱啁啾率 β_0 依赖性的潜在物理机制, 本节首先计算了在初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 下, 基电子态其余振动态末态布居之和 $P(t_f)$, 定义为

$$P(t) = P_{S_0}(t) - P_{\nu'\nu''}(t),$$

其中 $P_{\nu'\nu''}(t)$ 表示初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 的含时布居, $t = t_f$, t_f 为激光脉冲结束时刻. 图 6 给出了 $P(t_f)$ 与啁啾率 β_0 之间的关系. 从图 6 可以看出, 在变换极限脉冲作用时, $P(t_f)$ 显著填充, 不同初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 的布居填充程度不同. 具体来说, 当初始振动态为 $|20\rangle$ 时, 布居填充最少, 而 $|02\rangle$ 振动态作为初始态时, 布居填充最多. 通过调控啁啾率的值和符号, 可以有效地抑制或增强 $P(t_f)$. 如图 6 中虚线

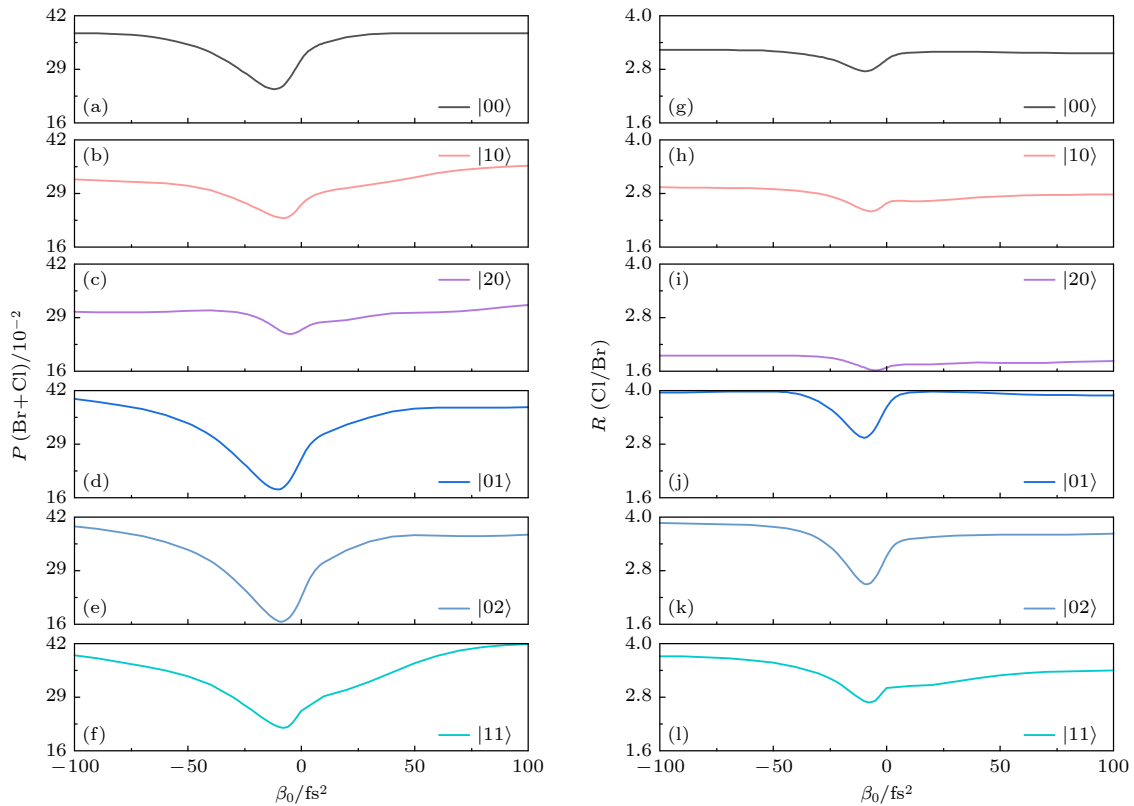


图 5 强场极限下, CH_2BrCl 分子总解离概率 (a)–(f) 和分支比 (g)–(l) 作为啁啾率 β_0 和不同初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 的函数

Fig. 5. (a)–(f) Total dissociation probability and (g)–(l) branching ratio in CH_2BrCl as a function of chirp rate β_0 and different initial state $|\nu'\nu''\rangle$ in the strong-field limit.

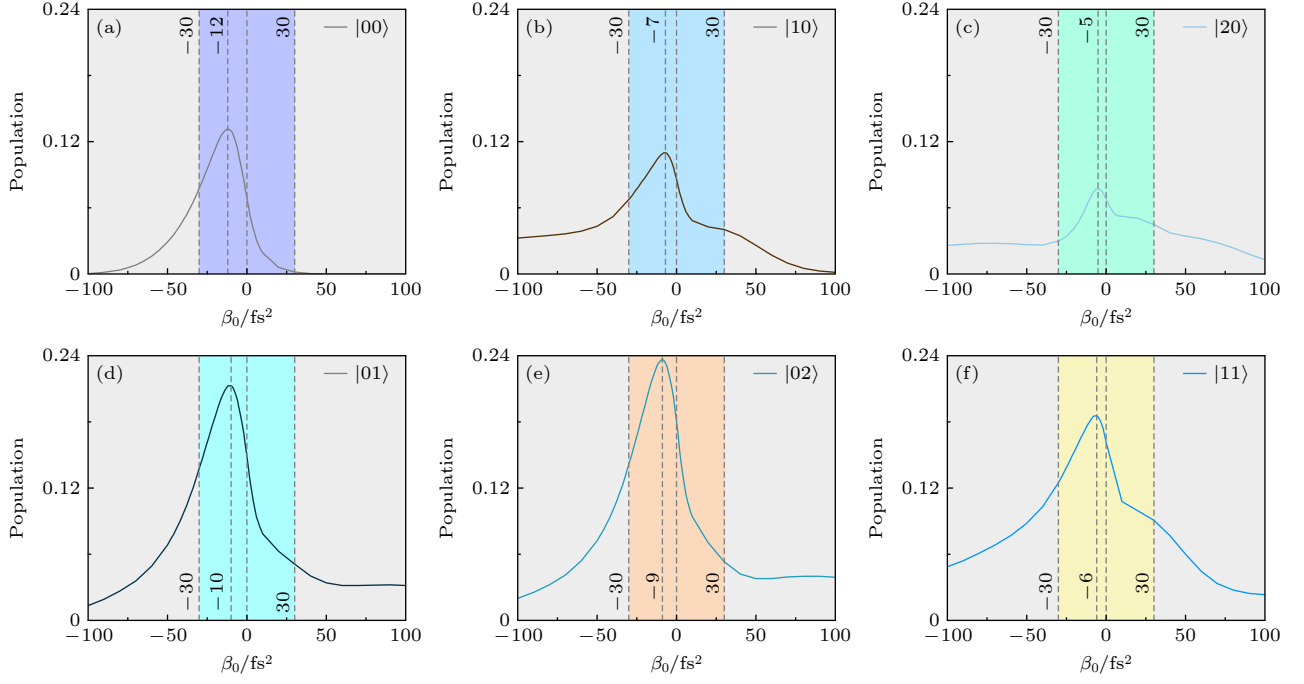


图 6 (a) $|00\rangle$, (b) $|10\rangle$, (c) $|20\rangle$, (d) $|01\rangle$, (e) $|02\rangle$, (f) $|11\rangle$ 分别作为初始振动态时, 基电子态其余振动态末态布居之和 $P(t_f)$ 随啁啾率 β_0 的变化行为. 对于所有不同的初始振动态, $P(t_f)$ 的最大值都出现在 $\beta_0 = 0$ 附近

Fig. 6. (a)–(f) Sum of the remaining vibrational states populations $P(t_f)$ of the ground electronic state for the initial vibrational state (a) $|00\rangle$, (b) $|10\rangle$, (c) $|20\rangle$, (d) $|01\rangle$, (e) $|02\rangle$ and (f) $|11\rangle$ as a function of β_0 , respectively. The maximum of $P(t_f)$ appears near $\beta_0 = 0$ for all different initial vibrational states.

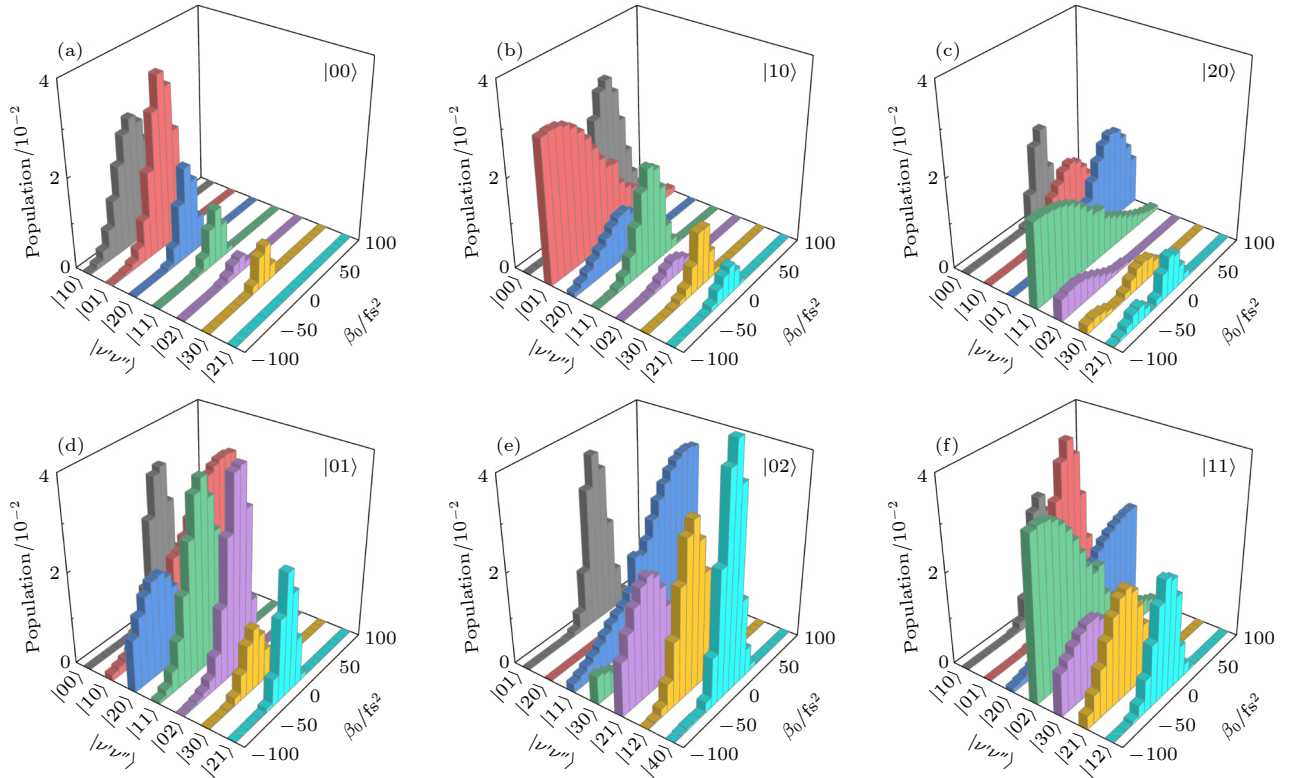


图 7 随着啁啾率 β_0 的改变, (a) $|00\rangle$, (b) $|10\rangle$, (c) $|20\rangle$, (d) $|01\rangle$, (e) $|02\rangle$, (f) $|11\rangle$ 分别作为初始振动态时, 基电子态不同振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 的末态布居分布

Fig. 7. Final population distributions of different vibrational states $|\nu'\nu''\rangle$ for the different initial vibrational state (a) $|00\rangle$, (b) $|10\rangle$, (c) $|20\rangle$, (d) $|01\rangle$, (e) $|02\rangle$ and (f) $|11\rangle$, varying with the chirp rate β_0 .

所示, 在变换极限脉冲附近的负啁啾率处, $P(t_f)$ 达到最大值. 对于初始振动态 $|00\rangle$, 当啁啾率 $|\beta_0| > 100 \text{ fs}^2$ 时, $P(t_f) = 0$; 对于初始振动态 $|10\rangle$, 当啁啾率 $\beta_0 > 100 \text{ fs}^2$ 时, $P(t_f) = 0$; 而对于其他初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$, 较大的啁啾率明显抑制 $P(t_f)$ 的大小.

图 7 进一步给出了在不同初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 下, 基电子态不同振动态的末态布居分布 $P_{\nu'\nu''}(t_f)$ 与啁啾率 β_0 的关系. 当初始态为振动态 $|00\rangle$ 时, 较低的激发振动态 $|10\rangle$ 到 $|30\rangle$ 都有明显的布居分布, 其中较低激发振动态的布居填充尤为显著. 这表明在强场作用下, 分子容易被激发到这些低激发态. 当初始态为 $|10\rangle$, $|20\rangle$ 和 $|01\rangle$ 时, 从基振动态 $|00\rangle$ 到 $|21\rangle$ 振动态都有布居分布, 且各振动态的布居分布呈现显著差异. 值得注意的是, 当初始态为 $|20\rangle$ 时, 各振动态的布居分布相对较少, 这可能与该初始态下分子的能级结构和跃迁概率有关. 当初始态为 $|02\rangle$ 时, 基态和最低激发振动态几乎没有布居分

布, 主要分布在振动态 $|01\rangle$ 到 $|40\rangle$ 上. 这表明在该初始态下, 分子更倾向于被激发到这些特定的振动态. 当初始态为 $|11\rangle$ 时, 基振动态布居分布较少, 主要集中在振动态 $|10\rangle$ 到 $|12\rangle$ 上. 这可能与该初始态下分子的振动模式和能量分布有关. 此外, 对于不同初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$, 基电子态不同振动态布居分布明显依赖于啁啾率的值和符号, 且这种依赖性各不相同. 这些结果深化了对分子振动态动力学的理解, 通过调节啁啾率, 可以实现对特定振动态布居的选择性控制. 这种控制方法有望在分子光物理和光化学领域找到重要的应用, 例如通过优化啁啾率来提高特定化学反应的产率或选择性.

从先前的研究可以发现, 宽带强脉冲可以通过中间激发态 S_1 和 S_2 发生共振拉曼散射 (RRS), 从而有效驱动布居从初始态 $|00\rangle$ 转移到基电子态 S_0 的激发振动态上^[60,73,74], 如图 1(b) 和图 1(c) 所示. 在强场极限下, RRS 改变了激发态 S_1 和 S_2 的相对

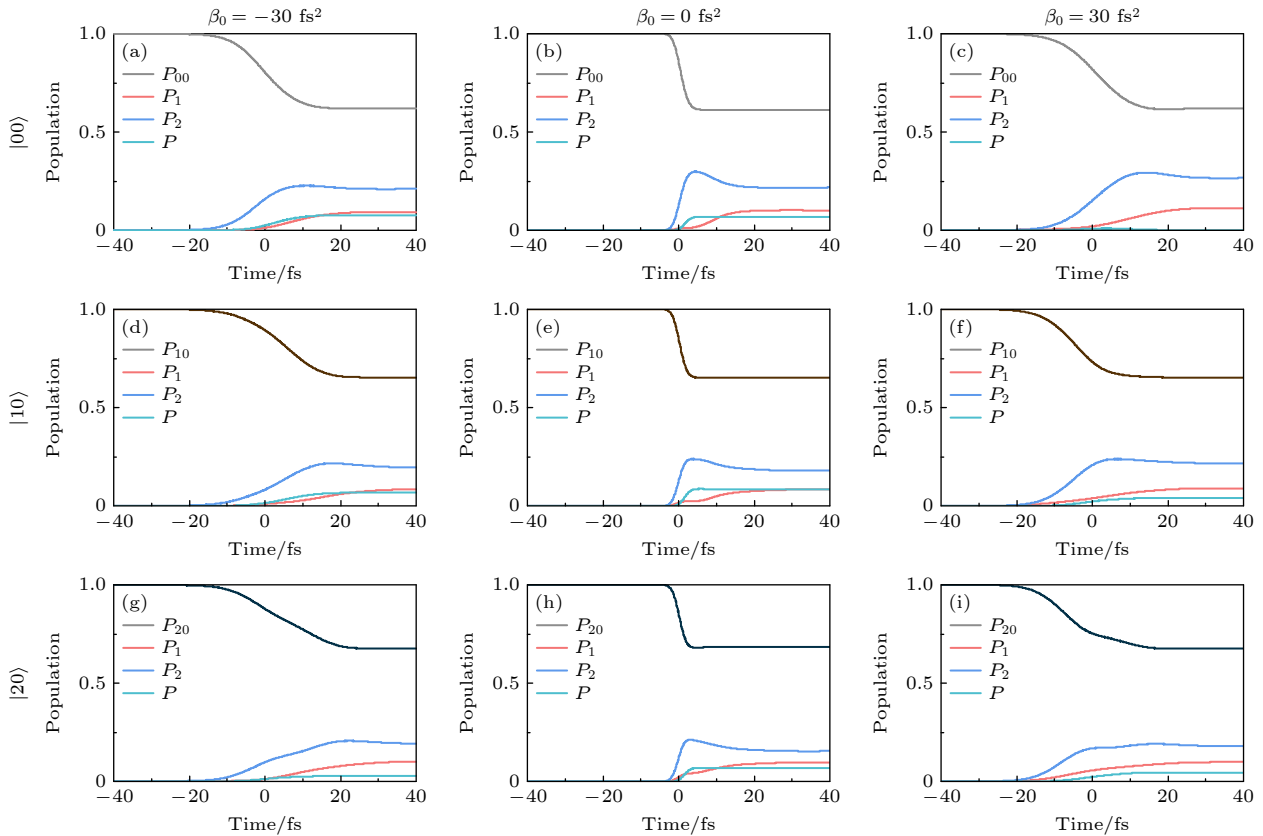


图 8 强场极限下啁啾脉冲诱导的基电子态振动态共振拉曼散射现象. 初始振动态为 $|00\rangle$, $|10\rangle$ 和 $|20\rangle$ 时, (a)–(i) 啁啾率 $\beta_0 = 0, \pm 30 \text{ fs}^2$ 时的初态含时布居 $P_{\nu'\nu''}$ 、基电子态其余振动态布居之和 $P(t)$ 、两个激发电子态的含时布居 P_1 和 P_2

Fig. 8. Resonance Raman scattering phenomenon of the vibrational states of the ground electronic state induced by a chirped pulse in the strong-field limit. For the initial vibrational states of $|00\rangle$, $|10\rangle$ and $|20\rangle$, (a)–(i) the time-dependent populations of the initial state $P_{\nu'\nu''}$, the total of remaining vibrational states of the ground electronic state $P(t)$, and the two excited electronic states P_1 and P_2 with three different chirp rates $\beta_0 = 0, \pm 30 \text{ fs}^2$.

布居, 从而影响了解离分支比. 在上述研究中发现, 谱啁啾率 β_0 可以有效调控基电子态不同振动态上的末态布居. 为此, 图 8 和图 9 给出了不同初始振动态在不同啁啾脉冲下, 与共振拉曼散射现象相关的不同态的含时布居变化. 可以看出, 啁啾脉冲有效调控了强场 RRS 现象. 具体来说, 当初始振动态为 $|00\rangle$ 时, 与变换极限脉冲相比, 较小的正啁啾脉冲 ($\beta_0 = 30 \text{ fs}^2$) 明显抑制了基电子态激发振动态的 RRS, 使更多布居分布在激发电子态上; 而较小的负啁啾脉冲 ($\beta_0 = -30 \text{ fs}^2$) 增强了基电子态激发振动态的 RRS, 同时激发电子态布居分布减少 (见图 8(a)–(c)). 当初始态振动态为 $|10\rangle$ 时, 与变换极限脉冲相比, 较小的正负啁啾脉冲均有效减弱了基电子态不同振动态的 RRS 现象, 如图 8(d)–(f) 所示. 对于初始振动态 $|20\rangle$, 较小的负啁啾脉冲 ($\beta_0 = -30 \text{ fs}^2$) 明显抑制了基电子态激发振动态的 RRS, 而较小的正啁啾脉冲 ($\beta_0 = 30 \text{ fs}^2$) 同样有效减

弱了基电子态激发振动态的 RRS (见图 8(g)–(i)). 特别地, 对于初始振动态 $|01\rangle$ 和 $|02\rangle$, 与 $\beta_0 = 0 \text{ fs}^2$ 相比, $\beta_0 = 30 \text{ fs}^2$ 时, 啁啾脉冲显著抑制了基电子态激发振动态的 RRS 现象, 使激发电子态的布居大幅度增加 (图 9(c) 和图 9(f)).

从图 3(a)–(c) 中计算的基电子态不同振动态的概率密度分布可知, $|01\rangle$ 和 $|02\rangle$ 振动态对应了 Cl–CH₂ 振动模的拉伸. 啁啾脉冲有效抑制了基电子态激发振动态 RRS 现象的发生, 不仅提高了总解离概率, 更主要的是提高了 Cl–CH₂ 的解离概率, 从而提升了解离分支比 $R(\text{Cl}/\text{Br})$. 同样地, 当 $\beta_0 = -30 \text{ fs}^2$ 时, 啁啾脉冲也抑制了基电子态激发振动态的 RRS 现象. 因此, 通过调控啁啾率, 可以有效抑制强场极限下的 RRS 现象, 使解离分支比 $R(\text{Cl}/\text{Br})$ 提升至接近弱场极限下的值, 如图 5 右栏所示. 当初始态为 $|11\rangle$ 时, 与变换极限脉冲相比, 较小的正负啁啾脉冲均有效减弱了基电子态不同振

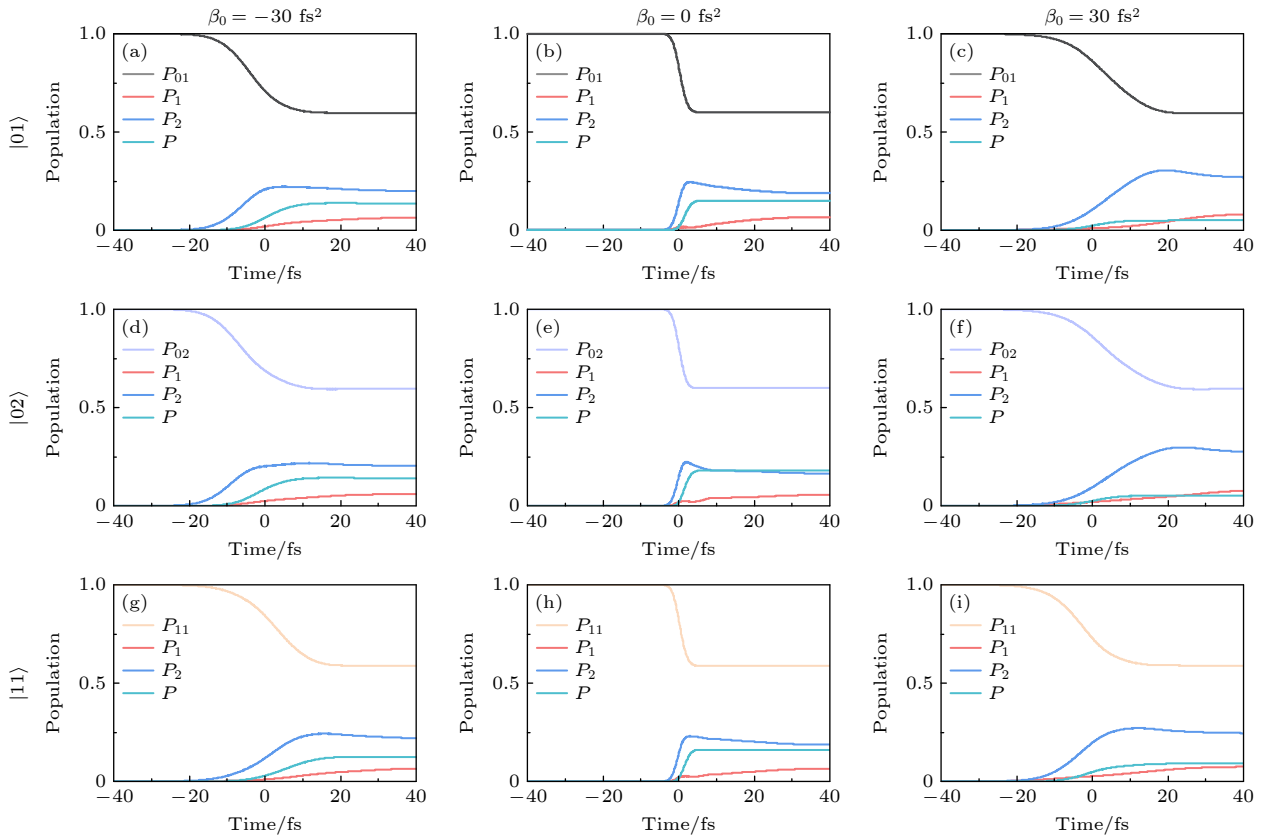


图 9 强场极限下啁啾脉冲诱导的基电子态振动态共振拉曼散射现象. 初始振动态为 $|01\rangle$, $|02\rangle$ 和 $|11\rangle$ 时, (a)–(i) 啁啾率 $\beta_0 = 0, \pm 30 \text{ fs}^2$ 时的初态含时布居 $P_{\nu'\nu''}$ 、基电子态其余振动态布居之和 $P(t)$ 、两个激发电子态的含时布居 P_1 和 P_2

Fig. 9. Resonance Raman scattering phenomenon of the vibrational states of the ground electronic state induced by a chirped pulse in the strong-field limit. For the initial vibrational states of $|01\rangle$, $|02\rangle$ and $|11\rangle$, (a)–(i) the time-dependent populations of the initial state $P_{\nu'\nu''}$, the total of the remaining vibrational states of the ground electronic state $P(t)$, and the two excited electronic states P_1 and P_2 with three different chirp rates $\beta_0 = 0, \pm 30 \text{ fs}^2$.

动态的 RRS 现象 (见图 9(g)–(i)). 这些结果表明, 调控啁啾脉冲的方式对激发态的动态过程有显著的影响, 为优化分子解离过程提供了一种有效途径.

RRS 过程涉及基电子态初始振动态与特定激发振动态之间的共振双光子跃迁, 不同的中间激发电子态会产生不同的 RRS 路径. 通过调控啁啾率的值和符号, 可以改变不同路径之间的延迟, 从而导致量子干涉效应的相长或相消^[60,75]. 由于分子在激发态上的快速解离, 长激光脉冲会导致不同时间激发的波包发生退相干. 当应用较大的啁啾率时, 脉冲持续时间显著延长, 在此延长的时间内, 激发态的快速解离导致不同 RRS 通道的相消干涉, 最终消除或者抑制 RRS, 如图 6 所示. 值得注意的是, 当初始态为 $|00\rangle$, $|10\rangle$, $|20\rangle$ 和 $|11\rangle$ 时, 较大的正啁啾加速了激发电子态波包的退相干, 因此正啁啾脉冲比负啁啾脉冲导致的 RRS 抑制更快. 相反, 当初始振动态为 $|01\rangle$ 和 $|02\rangle$ 时, 较大的负啁啾脉冲加速了激发电子态波包的退相干, 导致 RRS 抑制更明显. 这主要是不同振动模的拉伸造成波包的动量不同, 进而影响量子干涉效应, 从而使 RRS 现象对啁啾脉冲的符号和大小的依赖性表现出不同的特征. 相比之下, 在弱场极限下, 几乎没有发生共振拉曼散射现象, 因此总解离概率和分支比对啁啾率的值和符号不敏感. 这种通过啁啾操控量子干涉的能力, 为在强场极限下探索分子光解反应提供了另一种方法. 通过合理调控啁啾率, 可以有效控制量子干涉效应, 从而实现对分子光解反应路径的选择性调控.

4 结 论

本文理论研究了单束飞秒脉冲的谱相位对 CH_2BrCl 分子光解离的相干调控机制. 通过对比研究强场极限区域解离与弱场极限区域的不同, 揭示了强场极限区域不同初始振动态及光谱相位对 CH_2BrCl 分子总解离概率和分支比的调控机理. 研究结果显示, 当选择的 $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Br}$ 振动模式相对于 $\text{Br}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 振动模式显著拉伸时, 该初始振动态会促进 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 通道的解离. 通过分析基电子态振动态布居分布, 证明了强场极限下诱导的 RRS 现象, 并观察到啁啾脉冲对 RRS 的抑制效果在不同初始振动态下表现不同. 调控啁啾率的大小和符号, 可以有效控制激发电子态的量子退相干

效应, 从而显著提高光解产率. 这一效果在初始振动态为 $|01\rangle$ 和 $|02\rangle$ 时尤为明显, 尤其对 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 通道的解离过程. 这些发现对研究超快光场调控三原子或多原子系统的光解离问题具有重要的参考价值.

参考文献

- [1] Mokhtari A, Cong P, Herek J, Zewail A 1990 *Nature* **348** 225
- [2] Brumer P, Shapiro M 1992 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43** 257
- [3] King W E, Campbell G H, Frank A, Reed B, Schmerge J F, Siwick B J, Stuart B C, Weber P M 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 111101
- [4] Sun Z, Wang C, Zhao W, Yang C 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 224307
- [5] Yang J, Zhu X, Wolf T J, Li Z, Nunes J P F, Coffee R, Cryan J P, Gühr M, Hegazy K, Heinz T F, Jobe K, Li R, Shen X, Veccione T, Weathersby S, Wilkin K J, Yoneda C, Zheng Q, Martinez T J, Centurion M, Wang X 2018 *Science* **361** 64
- [6] Sun Z, Liu Y 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 17397
- [7] Rubio-Lago L, Chicharro D V, Poullain S M, Zanchet A, Koumariannou G, Glodic P, Samartzis P C, García-Vela A, Bañares L 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 11684
- [8] Kranabetter L, Kristensen H H, Ghazaryan A, Schouder C A, Chatterley A S, Janssen P, Jensen F, Zillich R E, Lemeschko M, Stapelfeldt H 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 053201
- [9] Lian Z, Hu Z, Qi H, Fei D, Luo S, Chen Z, Shu C C 2021 *Phys. Rev. A* **104** 053105
- [10] Xu S, Lian Z, Hong Q Q, Wang L, Chen H, Huang Y, Shu C C 2024 *Phys. Rev. A* **110** 023116
- [11] Zhang H, Lavorel B, Billard F, Hartmann J M, Hertz E, Faucher O, Ma J, Wu J, Gershnel E, Prior Y, Averbukh I S 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 193401
- [12] Hong Q Q, Fan L B, Shu C C, Henriksen N E 2021 *Phys. Rev. A* **104** 013108
- [13] Shu C C, Henriksen N E 2013 *Phys. Rev. A* **87** 013408
- [14] Hong Q Q, Lian Z Z, Shu C C, Henriksen N E 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 32763
- [15] Zhang W, Gong X, Li H, Lu P, Sun F, Ji Q, Lin K, Ma J, Li H, Qiang J, He F, Wu J 2019 *Nat. Commun.* **10** 757
- [16] Lu P, Wang J, Li H, Lin K, Gong X, Song Q, Ji Q, Zhang W, Ma J, Li H, Zeng H, He F, Wu J 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115** 2049
- [17] Guo Z, Fang Y, Ge P, Yu X, Wang J, Han M, Gong Q, Liu Y 2021 *Phys. Rev. A* **104** L051101
- [18] Yu X, Zhang X, Hu X, Zhao X, Ren D, Li X, Ma P, Wang C, Wu Y, Luo S, Ding D 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 023001
- [19] Sansone G, Kelkensberg F, Pérez-Torres J, Morales F, Kling M F, Siu W, Ghafur O, Johnsson P, Swoboda M, Benedetti E, Ferrari F, Lépine F, Sanz-Vicario L J, Zherebtsov S, Znakovskaya I, L'Huillier A, Ivanov Y M, Nisoli M, Martín F, Vrakking M J J 2010 *Nature* **465** 763
- [20] Kang H, Quan W, Wang Y, Lin Z, Wu M, Liu H, Liu X, Wang B B, Liu H J, Gu Y Q, Jia X Y, Liu J, Chen J, Cheng Y 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 203001
- [21] Luo S Z, Chen Z, Li X K, Hu Z, Ding D J 2019 *Acta Opt. Sin.* **39** 0126007 (in Chinese) [罗嗣佐, 陈洲, 李孝开, 胡湛, 丁大军 2019 *光学学报* **39** 0126007]
- [22] Li X, Liu Y, Zhang D, He L, Luo S, Shu C C, Ding D 2023 *Phys. Rev. A* **108** 023114
- [23] Zhang W, Yu Z, Gong X, Wang J, Lu P, Li H, Song Q, Ji Q,

- Lin K, Ma J, Li H, Sun F, Qiang J, Zeng H, He F, Wu J 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 253202
- [24] Guo Z, Zhang Z, Deng Y, Wang J, Ye D, Liu J, Liu Y 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 143201
- [25] McFarland B K, Farrell J P, Bucksbaum P H, Guhr M 2008 *Science* **322** 1232
- [26] Chen Y J, Fu L B, Liu J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 073902
- [27] Huang Y, Meng C, Wang X, Lü Z, Zhang D, Chen W, Zhao J, Yuan J, Zhao Z 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 123002
- [28] Yang W, Sheng Z, Feng X, Wu M, Chen Z, Song X 2014 *Opt. Express* **22** 2519
- [29] He M, Li Y, Zhou Y, Li M, Cao W, Lu P 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 133204
- [30] Xie W, Yan J, Li M, Cao C, Guo K, Zhou Y, Lu P 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 263202
- [31] Zewail A H 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 5660
- [32] Kobayashi Y, Chang K F, Zeng T, Neumark D M, Leone S R 2019 *Science* **365** 79
- [33] Shu C C, Yuan K J, Dong D, Petersen I R, Bandrauk A D 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 1
- [34] Yang D, Cong S L 2011 *Phys. Rev. A* **84** 013424
- [35] Jia Y W, Yuen C, Jing W Q, Zhou Z Y, Lin C, Zhao S F 2024 *Phys. Rev. A* **110** 023112
- [36] Shapiro M, Brumer P 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 2897
- [37] Csehi A, Halász G J, Cederbaum L S, Vibók Á 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 014305
- [38] Liebel M, Kukura P 2017 *Nat. Chem.* **9** 45
- [39] Wilma K, Shu C C, Scherf U, Hildner R 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 15329
- [40] Morichika I, Murata K, Sakurai A, Ishii K, Ashihara S 2019 *Nat. Commun.* **10** 3893
- [41] Csehi A, Halász G J, Cederbaum L S, Vibók Á 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 074309
- [42] Tiwari A K, Henriksen N E 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 014306
- [43] Sun Z, Wang C, Zhao W, Zheng Y, Yang C 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 20957
- [44] Spanner M, Arango C A, Brumer P 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 151101
- [45] Weigel A, Sebesta A, Kukura P 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4032
- [46] Brumer P, Shapiro M 1986 *Chem. Phys. Lett.* **126** 541
- [47] Shapiro M, Brumer P 2003 *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes* (New York: Wiley)
- [48] Garcia-Vela A, Henriksen N E 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 824
- [49] García-Vela A 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 10346
- [50] Serrano-Jiménez A, Bañares L, García-Vela A 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 7885
- [51] Dey D, Henriksen N E 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 8470
- [52] Shu C C, Henriksen N E 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 164308
- [53] Tiwari A K, Dey D, Henriksen N E 2014 *Phys. Rev. A* **89** 023417
- [54] Liu Y, Meng J Q, Sun Z, Shu C C 2024 *J. Phys. Chem. Lett.* **15** 8393
- [55] García-Vela A 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 153204
- [56] Abrashkevich D G, Shapiro M, Brumer P 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 5584
- [57] Nichols S R, Weinacht T C, Rozgonyi T, Pearson B J 2009 *Phys. Rev. A* **79** 043407
- [58] Luo S, Zhou S, Hu W, Li X, Ma P, Yu J, Zhu R, Wang C, Liu F, Yan B, Liu A, Yang Y, Guo F, Dajun D 2017 *Phys. Rev. A* **96** 063415
- [59] Esposito V J, Liu T, Wang G, Caracciolo A, Vansco M F, Marchetti B, Karsili T N, Lester M I 2021 *J. Phys. Chem. A* **125** 6571
- [60] Jing W Q, Sun Z P, Zhao S F, Shu C C 2023 *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 11305
- [61] Sarma M, Adhikari S, Mishra M K 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 13302
- [62] Geißler D, Marquetand P, González-Vázquez J, González L, Rozgonyi T, Weinacht T 2012 *J. Phys. Chem. A* **116** 11434
- [63] Corrales M E, de Nalda R, Bañares L 2017 *Nat. Commun.* **8** 1345
- [64] Bouallagui A, Zanchet A, Bañares L, García-Vela A 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 20365
- [65] Rozgonyi T, González L 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 5573
- [66] Shu C C, Rozgonyi T, González L, Henriksen N E 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 174303
- [67] Chicharro D, Marggi Poullain S, González-Vázquez J, Bañares L 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 013945
- [68] Muthiah B, Kasai T, Lin K C 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 6098
- [69] Lanczos C 1950 *J. Res. Natl. Bur. Stand* **45** 255
- [70] Park T J, Light J 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 5870
- [71] Sun Z, Yang C, Zheng Y 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 224309
- [72] Kosloff R 1988 *J. Phys. Chem.* **92** 2087
- [73] Simpson J R, Roslyak O, Duque J G, Hároz E H, Crochet J J, Telg H, Piryatinski A, Walker A R H, Doorn S K 2018 *Nat. Commun.* **9** 637
- [74] Guo Y, Shu C C, Dong D, Nori F 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 223202
- [75] Shapiro M, Brumer P 2012 *Quantum Control of Molecular Processes* (New York: John Wiley & Sons) pp95–152

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

Dissociation of chlorobromomethane molecules coherently controlled by ultrafast strong field*Jing Wen-Quan^{1)2)#} Jia Li-Juan^{1)#} Sun Zhao-Peng³⁾Zhao Song-Feng^{2)†} Shu Chuan-Cun^{1)‡}1) (*Hunan Key Laboratory of Super Microstructure and Ultrafast Process, School of Physics,
Central South University, Changsha 410083, China*)2) (*Key Laboratory of Atomic and Molecular Physics and Functional Materials of Gansu Province, College of Physics and Electronic
Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China*)3) (*Institute of Theoretical Physics, School of Physics and Optoelectric Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China*)

(Received 8 October 2024; revised manuscript received 13 November 2024)

Abstract

Coherent control of molecular dissociation in ultrafast strong fields has received considerable attention in various scientific disciplines, such as atomic and molecular physics, physical chemistry, and quantum control. Many fundamental issues still exist regarding the understanding of phenomena, exploration of mechanisms, and development of control strategies. Recent progress has shown that manipulating the spectral phase distribution of a single ultrafast strong ultraviolet laser pulse while maintaining the same spectral amplitude distribution can effectively control the total dissociation probability and branching ratio of molecules initially in the ground state. In this work, the spectral phase control of the photodissociation reaction of chlorobromomethane (CH_2BrCl) is studied in depth by using a time-dependent quantum wave packet method, focusing on the influence of the initial vibrational state on the dissociation reaction. The results show that modifying the spectral phase of a single ultrafast pulse does not influence the total dissociation probability or branching ratio in the weak field limit. However, these factors exhibit significant dependence on the spectral phase of the single ultrafast pulse in the strong field limit. By analyzing the population distribution of vibrational states in the ground electronic state, we observe that chirped pulses can effectively control the resonance Raman scattering (RRS) phenomenon induced in strong fields, thereby selectively affecting the dissociation probability and branching ratio based on initial vibrational states. Furthermore, we demonstrate that by selecting an appropriate initial vibration state and controlling both the value and sign of the chirp rate, it is possible to achieve preferential cleavage of $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ bonds. This study provides new insights into understanding of ultrafast coherent control of photodissociation reactions in polyatomic molecules.

Keywords: photodissociation, coherent control, initial vibrational states, resonance Raman scattering**PACS:** 33.20.Tp, 33.80.-b, 33.80.Gj, 82.50.Nd**DOI:** 10.7498/aps.73.20241401**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241401

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1604204), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12164044, 12274470, 61973317), and the Natural Science Foundation of Hunan Province for Distinguished Young Scholars, China (Grant No. 2022JJ10070).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: zhaosf@nwnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: cc.shu@csu.edu.cn

专题: 极端条件原子分子动力学

C_4^- 离子的低能电子弹性散射研究: 共振态与同分异构*

李炅远 孟举 王克栋†

(河南师范大学物理学院, 新乡 453007)

(2024 年 9 月 30 日收到; 2024 年 10 月 18 日收到修改稿)

基于从头算 R -矩阵方法, 在固定核近似下, 采用单态密耦合 (close couple, CC) 模型, 研究了低能电子与 C_4^- 负离子的散射过程. 研究结果预测了该负离子四种异构体在 0—12 eV 的能区内的电子弹性散射积分截面, 研究了存在的共振态以及构型变化对共振态位置与宽度的影响. 此外还对理论结果与现有实验数据进行了细致的比较和分析, 结果表明, 实验观测到的 8.8 eV 共振峰主要是异构体 A 的 Σ_u^+ 和 Σ_u^- 共振态的贡献以及少部分来自异构体 C 的 A_2 共振态的贡献. 散射截面上揭示了异构体 A 存在五个共振态, 异构体 B 有三个共振态, 异构体 C 和 D 各存在四个共振态. 最后, 根据玻尔兹曼分布计算了不同温度下各异构体的布居, 模拟了在常温条件下 C_4^- 的低能电子弹性散射积分截面, 与已有的实验结果符合较好. 同时还发现在 3.3 eV 的低能区处存在一个宽度为 0.20 eV 的形势共振态, 为实验的进一步证实提供了理论参考.

关键词: 电子散射, C_4^- 离子构象, R -矩阵方法, 共振态, 散射截面**PACS:** 34.50.-s, 34.80.Bm**DOI:** 10.7498/aps.73.20241377**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241377

1 引言

自从 1984 年发现 C_{60} 团簇以来, 由于其具有许多优异性能, 如超导、强磁性、耐高压、抗化学腐蚀, 在光、电、磁等领域有潜在的应用前景, 因此备受人们关注. 自 20 世纪末以来, 人们对碳团簇的结构和动力学特性进行了深入的探讨, 尤其是小型碳阴离子团簇, 因其在燃烧、热解过程以及天体物理学中的关键作用而引起了人们的兴趣^[1-4]. 随着碳原子数目的递增, 碳团簇的异构体多样性显著增加; Helden 等^[5-7] 与 Gotts 等^[8] 通过离子色谱技术结合计算机模拟, 对碳团簇可能的几何结构及其含量进行了详尽的分析, 揭示了线性结构在碳原子数目较少时的普遍性, 以及随着碳原子数目的进一步

增加, 环形结构逐渐成为主导形态; Giuffreda 等^[9] 则通过密度泛函方法 (density functional theory, DFT) 研究了 C_3 — C_{13} 碳团簇的转动和振动特性.

C_4^- 作为最基本的小型碳阴离子团簇之一, 已经引起了广泛的研究兴趣. Adamowicz^[10] 和 Schmatz 与 Botschwina^[11] 使用考虑单双激发以及非迭代三激发的耦合簇方法 (coupled cluster singles, doubles, and perturbative triples, CCSD(T)) 分别研究了 C_4^- 线性构型的激发态, 报道了低激发态的垂直激发能. Dreuw 与 Cederbaum^[12] 则使用局域近似方法讨论了 C_4^{2-} 中通过垂直发射电子转变为 C_4^- 离子的排斥库仑势垒 (the repulsive coulomb barrier, RCB). Padellac 等^[13] 通过溅射离子源在重离子储存环上产生稳定的 C_4^- 离子, 测量了电子与 C_4^- 碰撞脱附截面, 并研究了生成 C , C_2 , C_3 和 C_4 的绝

* 河南省优秀青年科学基金 (批准号: 212300410054) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangkd@htu.cn

对解离截面. 他们在脱附截面上发现近阈处寿命为 0.7 fs 的共振态, 与此同时采用涉及双替代的耦合簇方法理论预测了存在四种 C_4^- 同分异构体. 随后他们提高了测量的统计性, 再次测量了其脱附截面^[14], 观测到在 8.85 eV 处有宽度为 1.45 eV 的共振峰. 然而由于缺乏理论计算结果, 无法说明该共振态的形成机制. 另一方面由于 C_4^- 离子存在多种同分异构体, 这些异构体因结构差异可能表现出不同的截面特征, 进一步给分析指认实验结果带来挑战.

本研究采用从头算 R -矩阵方法^[15,16] 研究电子与 C_4^- 离子的散射动力学过程. 该方法已被证实来处理复杂分子体系的散射问题时具有高效性和准确性. 研究低能电子分别与 C_4^- 离子的四种异构体发生弹性散射的积分截面, 标识存在的电子离子共振态. 通过细致比较这些异构体的散射截面, 分析结构变化如何影响共振态的位置和宽度, 以及对散射截面的影响. 最后, 根据计算得到各异构体的散射截面和丰度, 拟合常温下 C_4^- 离子的低能电子弹性散射截面, 并与已有的实验测量结果进行对比, 分析截面的组成成分.

2 理论方法

2.1 R -矩阵方法

R -矩阵方法通过定义在质心的球将坐标空间划分为内区和外区. 内区与多中心积分紧密相关, 采用高斯型轨道来解析地求解束缚态和散射态电子. 靶波函数及其相应的电荷密度完全被包含在球内, 电子与靶之间的相互作用可以通过交换势和相关势来表征, 能够精确描述电子与靶分子的散射体系^[17-19]. 因此, 选择内区半径必须确保所有短程相互作用均被包含在内. 通过内区将靶分子和散射电子的哈密顿量对角化, 获得在内外区边界处的边界条件. 外区通过单中心耦合近似来考虑散射电子在靶的长程多极相互作用下的运动. 将前面求解内区得到的边界条件代入外区散射方程, 结合无穷远处的渐进条件, 即可求解外区方程. 这里外区的范围设定为 $100a_0$ (a_0 代表玻尔半径), 这一半径足以满足每个通道中散射电子径向波函数的渐近展开式要求.

R -矩阵方法开展散射计算的特点是: 内区与散

射能量无关, 这意味着内区的求解只需要执行一次, 并且入射电子能量只与物理上更简单的外区有关. 外区可以使用十分精细的能量步长, 这对于发现和标识共振很重要. 内区中 $N+1$ 电子波函数由下列公式描述:

$$\begin{aligned} \psi_k(\chi_1, \dots, \chi_{N+1}) \\ = \mathcal{A} \sum_{ij} \phi_i(\chi_1, \dots, \chi_{N+1}; r_{N+1}, \sigma_{N+1}) \\ \times r_{N+1}^{-1} B_j(r_{N+1}) a_{ijk} \\ + \sum_i \chi_i(\chi_1, \dots, \chi_{N+1}) b_{ik}. \end{aligned} \quad (1)$$

这里, ϕ_i 表示由 n 电子靶态构造的通道函数; $\mathcal{A}$ 是反对称算符; χ_n 是第 n 个电子的空间和自旋坐标, 表示 n 电子靶的第 i 个状态; $B_j(r)$ 表示连续轨道; 系数 a_{ijk} 和 b_{ik} 是由矩阵对角化得到的变分参数. 方程 (1) 的第 2 项求和反映了短程相互作用和极化效应, 这些效应作用于 $N+1$ 电子结构的函数上. 在这个结构中, 电子被允许跃迁到靶分子的占据轨道和虚分子轨道上. 为了精确描述电子结构, 必须考虑正交弛豫效应以及由虚激发引起的更高电子态的相关效应. 因此, 合理选择变分参数 χ_i 对于构建准确的电子散射模型至关重要.

2.2 靶态

C_4^- 阴离子存在四种不同的异构体, 不同理论计算结果预测最稳定异构体 A 的结构非常相似, 如图 1 所示. Padellec 等^[13] 使用 CCD 计算得到的中心键长为 1.343 Å 和两端键长为 1.277 Å; Watts 等^[20] 通过四阶多体微扰理论计算得到的中心和两端键长分别为 1.343 Å 和 1.283 Å. 我们使用密度泛函理论 B3LYP/aug-cc-pVTZ 方法^[21-23] 重新对异构体 A 进行了结构优化, 得到中心键长为 1.333 Å, 两端键长为 1.277 Å, 如表 1 所列. 这与 Padellec 等和 Watts 等的结果十分接近, 因此我们采用 Padellec 等得到的四种异构体结构开展散射研究. 为了提高计算能量的准确度, 采用 CCSD(T) 方法结合 aug-cc-pVQZ 基组重新计算了四种异构体的相对能量. 结果显示异构体 A 的能量最低, 是线性结构, 基态为 $^2\Pi_g$, 电子组态为 $3\sigma_g^2 3\sigma_u^2 4\sigma_g^2 1\pi_u^4 4\sigma_u^2 5\sigma_g^2 1\pi_g^3$. 异构体 B 同样是线性结构, 其电子组态为 $3\sigma_g^2 3\sigma_u^2 4\sigma_g^2 1\pi_u^4 4\sigma_u^2 1\pi_g^4 5\sigma_g^1$, 中心键长为 1.387 Å, 两端键长为 1.234 Å. 异构体 B 的能量比 A 高出 1.09 eV.

异构体 C 为 C_{2v} 对称性的三角形平面构型, 其基态电子组态为 $2b_2^2 6a_1^2 1b_1^2 7a_1^2 8a_1^2 3b_2^2 2b_1^1$. 在构型 C 中, 第四个碳原子与三角形的顶点相连, 三角形底边的键长为 1.34 Å, 两腰的键长为 1.156 Å, 而顶点与第四个碳原子之间的键长为 1.281 Å. 异构体 D 是 D_{2h} 对称性的菱形结构, 基态电子组态为 $2b_{2u}^2 4a_g^2 1b_{1g}^2 1b_{1u}^2 3b_{3u}^2 5a_g^2 1b_{2g}^1$. 其四条边长相等, 均为 1.451 Å. 异构体 D 的能量与 C 相当, 比 A 高出 1.39 eV.

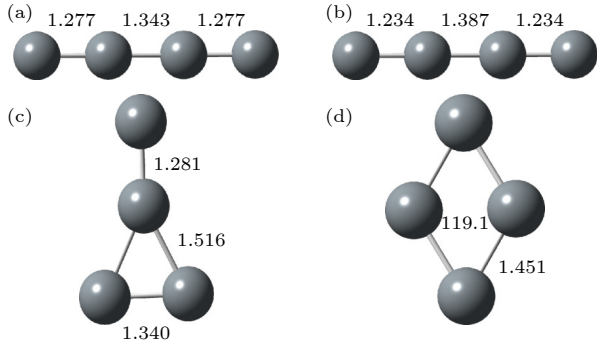


图 1 C_4^- 离子的四种异构体和相对能量 (单位 eV) (a) 异构体 A ($^2\Pi_g$) 0.00; (b) 异构体 B ($^2\Sigma_g$) +1.09; (c) 异构体 C (2B_1) +1.36; (d) 异构体 D ($^2B_{2g}$) +1.39; 使用的方法是 CCSD(T), 基组为 aug-cc-pVQZ

Fig. 1. Four conformers of C_4^- anion and there relative energy (In unit of eV): (a) Conformer A ($^2\Pi_g$) 0.00; (b) conformer B ($^2\Sigma_g$) +1.09; (c) conformer C (2B_1) +1.36; (d) conformer D ($^2B_{2g}$) +1.39. The theoretical method is CCSD(T) and the basis set is aug-cc-pVQZ.

表 1 C_4^- 异构体 A 的键长

Table 1. Bond length of conformer A of C_4^- .

	中心键长/Å	两边键长/Å
Our	1.333	1.270
Padllec et al. ^[13]	1.343	1.277
Watts et al. ^[20]	1.343	1.283

在靶态计算中, 对小分子通常 Hartree-Fock (HF) 方法可以得到较好的靶态波函数. 初始采用 HF 自洽场方法来描述靶态, 进一步采用完全活性空间组态相互作用方法来提高对靶态描述的准确性. 单态密耦合 (close couple, CC) 模型中, 四种异构体均冻结能量最低的八个轨道, 其余的 9 个电子可以跃迁到 10 个活性轨道中, 针对异构体 A 活化空间为 ($5a_g$, $1b_{3u}$ - $2b_{3u}$, $2b_{2u}$, $4b_{1u}$ - $5b_{1u}$, $1b_{2g}$ - $2b_{2g}$, $1b_{3g}$ - $2b_{3g}$), 形成了一个包含 9 个活性电子和 10 个活性轨道的活性空间, 记为 CAS(9, 10). 理论上, 更大的活性空间能够增加电子相关效应, 提高计算结果

的准确性. 然而, 考虑到计算资源的限制, 需要在精度和可行性之间做出权衡. 我们测试了几种不同的活性空间: CAS(9, 10), CAS(7, 15) 和 CAS(5, 20). 截面结果如图 2 所示, CAS(7, 15) 在小于 3 eV 的低能区预测了两个共振态, 然而在其他两个活化空间中只看到一个共振态, 预示着该活化空间不能充分地描述极化作用. 与 CAS(9, 10) 的结果相比, CAS(5, 20) 在 4—6 eV 预测了很强的共振峰, 与实验测量在该区域的截面平坦且强度接近零的结果严重不符. 因此, 我们采用 CAS(9, 10) 的活化空间开展散射计算. 在 CC 模型中, 异构体 C 的偶极矩为 0.22 Debye. 由于异构体 A, B 和 D 这三个结构的对称性, 他们不存在偶极矩.

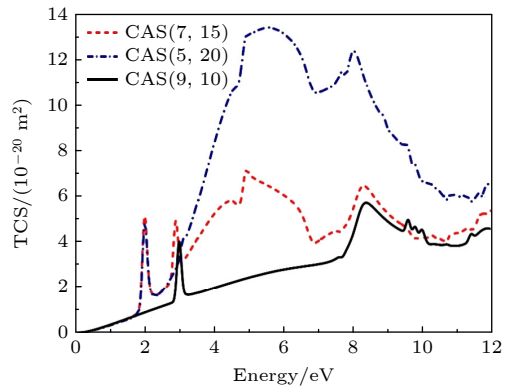


图 2 不同的活化空间下 C_4^- 离子异构体 A 弹性散射截面
Fig. 2. Elastic scattering cross sections for the conformer A of C_4^- anion in three different CAS.

2.3 散射模型

为了准确模拟电子分子的散射过程, 讨论电子相关效应对散射过程的影响, 采用不同的散射模型. 其中, 静态交换 (static exchange, SE) 模型是一种最简单的散射模型. 在 SE 模型中, 靶分子被冻结, 散射电子可占据在虚轨道上, 形成特定的组态表达式, 如 (2) 式所示:

$$HF^N \text{Virt}^1. \quad (2)$$

由于 SE 模型忽略了靶分子的极化效应, 它通常预测的势形共振态位置偏高. 静态交换加极化 (static exchange plus polarization, SEP) 模型在 SE 的基础上增加了极化效应, 靶分子占据轨道同样被冻结, 散射电子占据在虚轨道上, 如 (3) 式所示:

$$\text{Core}^{N_c} \text{Val}^{N-N_c} \text{Virt}^1. \quad (3)$$

这里, N 为电子总数, N_c 为冻结电子数. 通常, SEP

模型选择的活性轨道数量应尽可能得多,以便更准确地描述势形共振和费什巴赫共振. SEP 模型中,为确保足够的极化效应,取 23 个空轨道作为上述的虚轨道.

进一步地,CC 模型考虑了更多的靶态,并采用完整的活性空间来描述这些状态,如 (4) 式所示:

$$\text{Core}^{N_c} \text{CAS}^{N-N_c} \text{Cont}^1. \quad (4)$$

CC 模型是描述电子激发的有效工具,也是研究费什巴赫共振的理想选择. CC 模型对费什巴赫共振以及核激发势形共振态十分敏感,然而,CC 模型的计算成本通常远高于 SE 或 SEP 模型. 在某些情况下,CC 模型也可以简化为只使用一个靶态,此时主要计算与基态相关的弹性散射截面.

在散射计算中采用高斯函数来描述连续态, R -矩阵半径为 $13a_0$. 为测试该半径是否包含足够多的靶态电子密度分布,计算了 R -矩阵半径为 $15a_0$ 的结果,发现两者之间没有显著差异. 这表明 R -矩阵半径选为 $13a_0$ 已经足够大. 外区半径设定为 $100a_0$, 能量范围为 0—12 eV, 扫描步长为 0.1 eV. 当前我们采用 SEP 和 CC 单态模型来开展散射计算研究.

3 结果与讨论

3.1 测试计算

为了准确模拟散射过程,以最稳定的异构体 A 为研究对象,测试了不同的散射模型和基组. 考虑到精确度和计算速度,中小 zeta 基组是较为合适的,因而基组的选择上使用 6-31G*, 6-311G, 6-311G*, cc-pVTZ 四种不同基组来计算 CC 单态模型在下的弹性散射截面,如图 3 所示. 由图 3 可以看出,不同基组的计算结果均预测两个明显的共振峰. 对于第一个共振峰,这四个基组预测的位置分别在 3.8 eV, 3.5 eV, 3.3 eV 和 3.1 eV. 对于第二个共振峰,四个基组预测的位置分别在 9.7 eV, 9.2 eV, 8.82 eV 和 8.3 eV. 在 Fritioff 等^[14] 实验测量的解离截面上,观察到一个位于 8.8 eV 处的宽共振峰,该共振峰与 6-311G* 的计算结果吻合很好. 因此,将采用此基组计算 SEP 和单态 CC 模型的散射截面. 需要指出的是我们预测的位于 3—4 eV 的低能共振峰并没有在 Fritioff 等^[14] 的实验中观测到. 这主要是由于该共振峰较小的共振宽度

以及处于较低的能区,实验测量时较大的能量扫描步长可能探测不到该共振峰. 图 3 同样给出了我们在 6-311G* 基组下采用 SEP 和单态 CC 两种散射模型的截面结果. SEP 模型同样预测了两个明显的势形共振态,分别位于 5.7 eV 和 10.6 eV. 第二个共振态高出实验观测值 1.8 eV. 在 CC 模型中,这两个共振态分别向能量更低的位置移动,位于 3.3 eV 和 8.82 eV 处. 这主要是与 SEP 模型相比,CC 模型考虑了多通道耦合效应,该效应同样会提供额外的极化作用使得共振态的能量位置更低. 因此在后面对所有异构体的计算中,均采用单态 CC 模型和 6-311G* 基组计算散射截面.

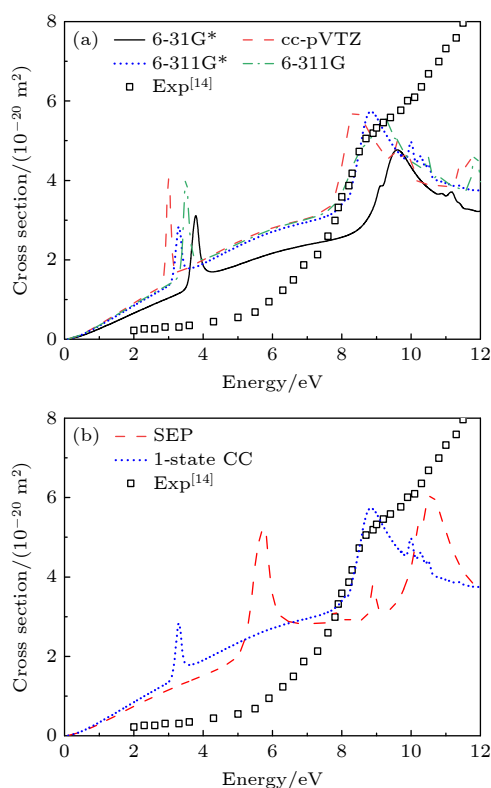


图 3 C_4^- 离子异构体 A 的低能弹性积分散射截面 (a) 不同基组的 CC 单态散射截面; (b) SEP, CC 单态模型的散射截面. 方框为 Fritioff 等获得的实验数据

Fig. 3. Low energy elastic integral cross section of the conformer A of C_4^- : (a) The cross sections of single state CC model with four different basis sets; (b) the cross sections of SEP and single state CC models. The experimental data obtained by Fritioff et al. is also shown.

3.2 结果分析

为了更好地分析共振态,计算了各种对称成份对散射截面的贡献. 图 4 给出了异构体 A 在单态 CC 模型下的低能电子弹性散射各种对称成份的截

面结果. 总截面上第一个共振峰位于 3.3 eV 处, 来自 Σ_g^+ 对称性, 宽度为 0.20 eV; 第二个峰位于 8.83 eV 处的, 主要来自 8.8 eV 处的 Σ_u^+ 成份和 9.1 eV 处 Σ_u^- 对称性的贡献, 宽度分别为 0.75 eV 和 1.76 eV; 第三个峰位于 10.1 eV, 来自 Π_u 对称性, 宽度为 0.15 eV; 第四个峰位于 10.4 eV, 由 Π_g 组成, 宽度为 0.15 eV. 表 2 列出了我们根据相移拟合的共振态位置和宽度参数. 由此可知: Fritioff 等^[14] 研究中所观察到的 8.8 eV 处的共振峰, 主要来自 Σ_u^+ 和 Σ_u^- 共振态的贡献. 此外, 我们还发现位于 3.3 eV 处宽度为 0.20 eV 的 Σ_g^+ 共振态, 在 Fritioff 等的实验中没有被检测到. 当前的结果为进一步的实验研究提供了理论参考.

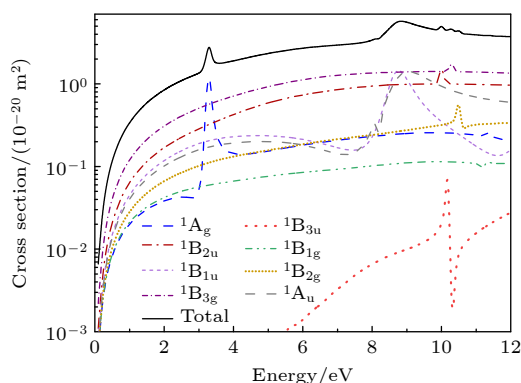


图 4 C_4^- 离子 A 异构体的弹性散射积分截面

Fig. 4. Elastic integral cross sections of symmetry components of C_4^- conformer A.

表 2 C_4^- 的异构体 A 的共振位置和宽度

Table 2. Resonance position and width of conformer A of C_4^- .

State	Position/eV	Width/eV
Σ_g^+ / A_g	3.3	0.20
Σ_u^+ / B_{1u}	8.8	0.75
Σ_u^- / A_u	9.1	1.99
$\Pi_u / B_{2u} + B_{3u}$	10.1	0.15
$\Pi_g / B_{2g} + B_{3g}$	10.4	0.15

采用与 A 异构体相同的活化空间, 我们也计算了异构体 B 包括各种对称成份的散射截面, 如图 5 所示. 由于同为线性结构, 故两者的截面有很多相同之处, 第一个能峰位于 2.10 eV, 具有 Σ_g^+ 对称性, 宽度为 0.23 eV; 第二个能峰位于大约 9.60 eV, 来自 Π_u 共振态, 宽度为 2.20 eV; 第三个能峰位于 10.10 eV, 宽度大约为 0.14 eV, 具有 Π_g 对称性. 与

异构体 A 相比, 异构体 B 的共振特性表现出显著不同. 首先, 异构体 B 的 Σ_g^+ 共振峰能量位置更低, 并且其宽度增加了 0.03 eV. 异构体 A 在 9.0 eV 附近的 Σ_u^+ 和 Σ_u^- 共振峰并没有在异构体 B 中图示的能区内出现, 转移到了能量更高的能区, 超出了当前研究的能量范围. Π_u 和 Π_g 共振峰位置与异构体 A 相比略微向低能量端移动, 前者共振峰的宽度显著增加. 根据海森伯不确定性原理, 表明该位置的共振态寿命与异构体 A 相比有显著减少. Π_g 共振峰的宽度则减小了 0.1 eV, 变化不大. 表 3 列出了我们根据相移拟合的共振态位置和宽度.

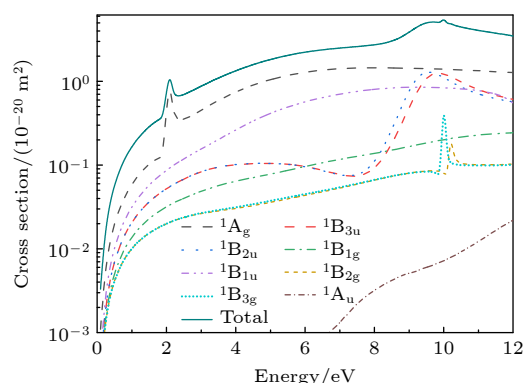


图 5 C_4^- 离子 B 异构体的弹性散射积分截面

Fig. 5. Elastic integral cross sections of symmetry components of C_4^- conformer B.

表 3 C_4^- 的异构体 B 的共振位置和宽度

Table 3. Resonance position and width of conformer B of C_4^- .

State	Position/eV	Width/eV
Σ_g^+ / A_g	2.1	0.23
$\Pi_u / B_{2u} + B_{3u}$	9.6	2.2
$\Pi_g / B_{2g} + B_{3g}$	10.1	0.14

在异构体 C 的散射计算中, 冻结了能量最低的 8 个轨道, 允许 9 个靶电子和 1 个散射电子在 10 个活性轨道中 ($7a_1-9a_1$, $1b_1-3b_1$, $3b_2-5b_2$, $1a_2$) 跃迁, 即 CAS(10, 10) 模型. 计算得到的散射截面结果如图 6 所示. 表 4 列出了我们根据相移拟合的共振态位置和宽度参数. 异构体 C 的截面上前两个能峰位于 4.7 eV 和 8.6 eV, 宽度分别为 0.42 eV 和 1.36 eV, 分别来自 A_1 和 A_2 共振态. 第三个能峰位于 10.8 eV, 主要是由于 10.6 eV 的 B_2 共振态和位于 11.0 eV 的 A_1 共振态的贡献, 它们的宽度分别为 3.23 eV 和 0.56 eV. 异构体 C 与异构体 A

和 B 在结构上存在显著差异, 其结构呈现出环形特征. 这种差异导致了共振态能量位置与异构体 A 和 B 相比发生了显著变化. 在 8.6 eV 处观察到的宽度为 1.36 eV 的 A_2 共振峰与 Fritioff 等^[14] 的实验结果非常接近. 这一共振态可能对 Fritioff 等实验共振峰有贡献.

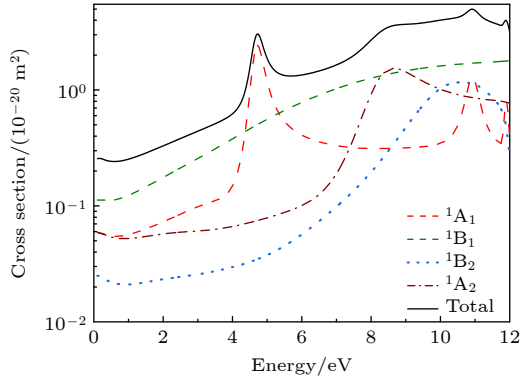


图 6 C_4^- 离子 C 异构体的弹性散射积分截面

Fig. 6. Elastic integral cross sections of symmetry components of C_4^- conformer C.

表 4 C_4^- 的异构体 C 的共振位置和宽度

Table 4. Resonance position and width of conformer C of C_4^- .

State	Position/eV	Width/eV
A_1	4.7	0.42
A_2	8.6	1.36
B_2	10.6	3.23
A_1	11.0	0.56

对异构体 D, 我们同样冻结能量最低的 8 个轨道上的 16 个电子, 其余 10 个电子可以跃迁到 10 个活性轨道中 ($5a_g-6a_g$, $3b_{3u}-4b_{3u}$, $3b_{2u}$, $1b_{1g}$, $1b_{1u}-2b_{1u}$, $1b_{2g}$, $1b_{3g}$), 得到的截面结果如图 7 所示. 总截面上第一个能峰位于 5.7 eV, 主要来自 B_{1g} 共振态, 宽度为 0.47 eV. 该能峰右侧位于 6.0 eV 处的肩膀是由于宽度为 0.14 eV 的 A_g 共振态的贡献. 随着能量的增加, 总截面不断抬升, 暗示着可能存在着不同的共振态. 根据我们的计算, 在该能区发现了位于 9.2 eV 的 A_g 共振态, 宽度为 5.20 eV; 位于 11.00 eV 宽度为 1.80 eV 的 B_{1u} 共振态. 与异构体 C 具有三角形结构相比, 异构体 D 是菱形, 结构发生了显著变化, 导致其共振态位置和对称性发生变化. A_g 和 B_{1u} 对称性的共振态具有相当大的宽度, 其中 A_g 共振态的宽度达到了 5.20 eV. 表 5 列出了共振态参数.

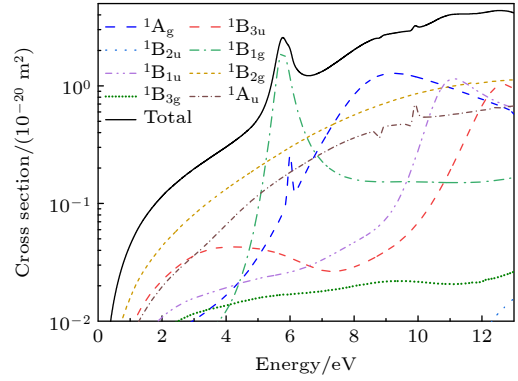


图 7 C_4^- 离子 D 异构体的弹性散射积分截面

Fig. 7. Elastic integral cross sections of symmetry components of C_4^- conformer D.

表 5 C_4^- 的异构体 D 的共振位置和宽度

Table 5. Resonance position and width of the conformer D of C_4^- .

State	Position/eV	Width/eV
B_{1g}	5.76	0.47
A_g	6.0	0.14
A_g	9.2	5.20
B_{1u}	11.0	1.80

图 7 列出了四种异构体的弹性散射总截面. 可以看出, 四种异构体均存在一个低能 σ^* 共振态, 随着构型结构由 B, A, C 到 D 变化, 该共振态位置由 2.1 eV 升高到 5.8 eV. 共振态表现出明显依赖构型结构的特征. 与此同时, 散射截面也随着异构体结构的变化呈现明显不同, 随着 A, B, C 到 D 变化, 截面逐渐减小, 同样呈现出依赖结构的特征. 根据这四种异构体的相对能量, 我们利用 Boltzmann 分布计算出某一温度下各个异构体丰度, 公式为

$$p_{ij} = \frac{n_i}{n_j} = e^{-\Delta E/RT}, \quad (5)$$

其中 p_{ij} 是异构体 i 相对异构体 j 的丰度比, n_i 和 n_j 是两种构型的分子数, ΔE 是两种构型的能量差, R 是玻尔兹曼常数, T 是温度 (单位 K). 表 6 列出了在玻尔兹曼分布下 C_4^- 四种异构体丰度随温度的变化. 可见在常温 (25 $^{\circ}\text{C}$) 条件下, 异构体 A 的丰度占比为 74.15%, B 占比为 11.47%, C 为 7.49%, 而 D 为 6.89%. 基于这一丰度结果和前面计算四种异构体的散射截面, 拟合了在常温下 C_4^- 异构体四种混合物的电子弹性散射总截面, 如图 8 所示. 为便于比较, Fritioff 等^[14] 实验测量的截面也在图中给出. 由图 8 可以看出, 我们拟合的总截面在小

于 8.0 eV 的低能区, 高于实验测量截面. 我们在 8.8 eV 处预测一个宽峰结构, 在实验测量中也同样被观察到. 在更高的能区 10.0 eV 处, 实验测量的截面不断增大, 这主要来自构象 A 和 B 的 Π_u 以及 Π_g 共振态的贡献.

表 6 C_4^- 四种异构体随温度变化的百分比

Table 6. Proportions of the four conformers vary with temperature.

异构体	温度 T / K							
	100	200	298.15	400	800	1500	3000	10000
A	99.43	89.00	74.15	62.50	42.79	33.93	29.27	26.24
B	0.38	5.51	11.47	15.55	21.34	23.41	24.31	24.82
C	0.11	2.92	7.49	11.32	18.21	21.51	23.31	24.50
D	0.08	2.58	6.89	10.63	17.65	21.15	23.11	24.44

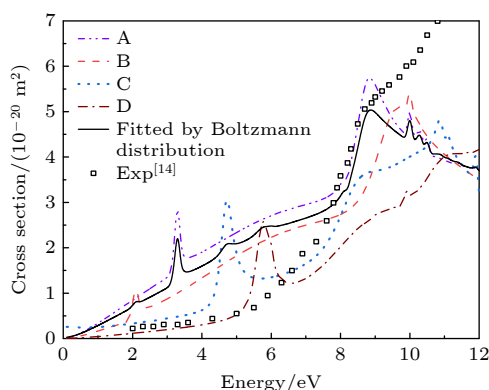


图 8 C_4^- 四种异构体的电子弹性散射截面以及根据玻尔兹曼分布拟合的常温下的散射总截面

Fig. 8. Total elastic scattering cross sections of four C_4^- conformers and cross sections of the mixed conformers fitted at room temperature according to the Boltzmann distribution.

4 总 结

本研究选取了在实验数据上相对缺乏, 但在科学和应用上具有重要性的 C_4^- 离子作为研究对象. 由于 C_4^- 离子的散射截面的理论结果尚未有报道, 本文采用 R -矩阵方法研究了电子与 C_4^- 离子的低能碰撞过程. 采用 CC 单态模型, 研究了 0—12 eV 能量范围内四种异构体的低能电子弹性积分散射截面. 此外, 还利用玻尔兹曼分布拟合了常温下的弹性积分散射截面. 计算结果显示, 异构体 A 有 5 个共振态, 异构体 B 存在 3 个共振态、C 和 D 各有 4 个共振态. Fritioff 等^[14] 实验测得位于 8.8 eV 的共振峰, 重要来自异构体 A 的 Σ_u^+ 和 Σ_u^- 共振态

的贡献, 以及少部分来自异构体 C 的 A_2 共振态贡献. 此外, 当线性异构体 A 的键长发生变化, 过渡到异构体 B 时, 可以观察到部分共振态的位置和宽度发生了变化, 表现出明显的依赖构型结构的特征. 另一方面, 本研究提供了 C_4^- 离子的理论电子散射截面, 报道了可能存在的 2 价负离子共振态, 为进一步的实验探测提供了可能. 同时报道了共振态的宽度, 为进一步实验测量负离子寿命提供了理论参考. 特别需要指出, 我们预言在 3.3 eV 的低能区处存在一个势形共振态, 有待实验工作者的进一步证实.

参考文献

- [1] Douglas A E 1977 *Nature* **269** 130
- [2] Gerhardt P, Löffler S, Homann K H 1987 *Chem. Phys. Lett.* **137** 306
- [3] Bernath P F, Hinkle K H, Keady J J 1989 *Symp. Int. Combust.* **244** 562
- [4] Tulej M, Kirkwood D A, Pachkov M, Maier J P 1998 *Astrophys. J* **506** 69
- [5] Helden G V, Hsu M T, Kemper P R, Bowers M T 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 3835
- [6] Helden G V, Kemper P R, Gotts N G, Bowers M T 1993 *Science* **259** 1300
- [7] Helden G V, Hsu M T, Gotts N G, Bowers M T 1993 *Chem. Phys. Lett.* **97** 8182
- [8] Gotts N G, Helden G V, Bowers M T 1995 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **149-150** 217
- [9] Giuffreda M G, Deleuze M S, François J P 2002 *J. Chem. Phys.* **106** 8569
- [10] Adamowicz L 1991 *Chem. Phys.* **156** 387
- [11] Schmatz S, Botschwina P 1995 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **149** 621
- [12] Dreuw A, Cederbaum L S 2001 *Phys. Rev. A* **63** 049904
- [13] Padellec A L, Rabilloud F, Pegg D, Neau A, Hellberg F, Thomas R D, Schmidt H T, Larsson M, Danared H, Kallberg A, Andersson K, Hanstorp D 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10671
- [14] Fritioff K, Sandström J, Andersson P, Hanstorp D, Hellberg F, Thomas R, Larsson M, Österdahl F, Collins G F, Le Padellec A, Pegg D J, Gibson N D, Danared H, Källberg A 2004 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** 2241
- [15] Morgan L A, Gillan C J, Tennyson J, Chen X 1997 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30** 4087
- [16] Morgan, L A, Tennyson J, Gillan C J 1998 *Comput. Phys. Commun.* **114** 120
- [17] Mařín Z, Benda J, Gorfinkiel J D, Harvey A G, Tennyson J, 2020 *Comput. Phys. Commun.* **249** 107092
- [18] Tennyson J 2010 *Phys. Rep.* **491** 29
- [19] Carr J M, Galiatsatos P G, Gorfinkiel J D, Harvey A G, Lysaght M A, Madden D, Mařín Z, Plummer M, Tennyson J, Varambhia H N 2012 *Eur. Phys. J. D* **66** 58
- [20] Watts J D, Gauss J, Stanton J F, Bartlett R J 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 8372
- [21] Takeshi Y, Tew D P, Handy N C 2004 *Chem. Phys. Lett.* **393** 51
- [22] Tirado-Rives J, Jorgensen W L 2008 *J. Chem. Theory Comput.* **4** 297
- [23] Andersson M P, Uvdal P 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 2937

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

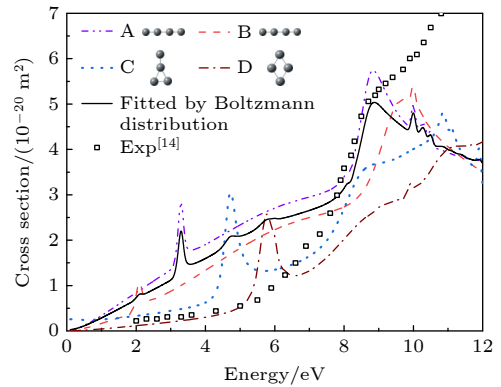
Low-energy electron elastic scattering of C_4^- anions:
Resonance states and conformers^{*}Li Jiong-Yuan Meng Ju Wang Ke-Dong[†]

(School of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(Received 30 September 2024; revised manuscript received 18 October 2024)

Abstract

This paper reports low-energy electron scattering with C_4^- anions by using the *ab initio* R -matrix method in the single state close-coupling (CC) model and the fixed-nuclei approximation. We predict the elastic integral scattering cross sections (ICSs) of four conformers of C_4^- ions in an energy range of $0 < E \leq 12$ eV and discuss the effects of configuration changes on resonance position and width. Additionally, the theoretical results and experimental data are compared and analyzed. The results indicate that the 8.8 eV resonance peak observed in experiment is mainly derived from the Σ_u^+ and Σ_u^- resonances of the conformer A and the A_2 resonance of the conformer C. The scattering cross-section reveals that the conformer A has five resonant states, and the conformer B has three resonances, while C and D each have four resonances. Finally, we use the Boltzmann distribution to calculate the populations of different conformers at different temperatures, and simulate the low-energy electron elastic integrated scattering cross-section at room temperature, which is in good agreement with available experimental results. We also find a shape resonance with a width of 0.20 eV at 3.3 eV in our total cross sections, which is not detected in the existing experimental results. This provides new opportunities for measurement.

**Keywords:** electron scattering, conformers of C_4^- ions, R -matrix method, resonance, cross section**PACS:** 34.50.-s, 34.80.Bm**DOI:** 10.7498/aps.73.20241377**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241377^{*} Project supported by the Excellent Youth Science Fund of Henan Province, China (Grant No. 212300410054).[†] Corresponding author. E-mail: wangkd@htu.cn

专题: 极端条件原子分子动力学

氢原子贝塞尔涡旋光电离的理论研究*

赵婷 官毛毛[†] 张松斌[‡]

(陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710119)

(2024 年 9 月 30 日收到; 2024 年 10 月 23 日收到修改稿)

涡旋光携带额外的轨道角动量, 在与原子分子相互作用时能揭示更深层次的动力学信息. 本文基于一阶 Born 近似构建了涡旋光电离原子分子的理论计算框架, 并以氢原子为例进行详细计算和分析. 系统地研究了涡旋光引起的光电离截面如何随入射能量及光电子发射角度变化, 特别分析了位于涡旋光中心相位奇点的电离现象, 揭示了涡旋光在引发电离过程中的独特行为模式, 为进一步研究涡旋光电离过程及其应用奠定了一定的理论基础.

关键词: 涡旋光, 相位奇点, 光电离, 光电子角分布

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: 10.7498/aps.73.20241378

CSTR: 32037.14.aps.73.20241378

1 引言

随着涡旋激光技术的不断发展, 越来越多的研究开始关注涡旋光与物质相互作用这一领域^[1-4]. 涡旋光除了自旋角动量外, 其波前结构同时具有动态旋转特性, 携带轨道角动量. 涡旋光这种额外的自由度在与物质相互作用中发挥着独特的重要作用^[4]. 例如, 光的轨道角动量^[5]可以通过施加扭矩^[6]的方式转移到物质中, 已在光学镊子和玻色-爱因斯坦凝聚体^[7,8]中观察到; 或者通过改变电子分布实现内部转移^[9], 如原子对于涡旋光的吸收引起的电子激发. 涡旋光的独特性质已成为多个领域(如基础物理学、量子信息处理、量子通信及光学操控)中的热点研究主题, 并展现出广泛的应用潜力^[1,3].

对于物质吸收涡旋光的激发过程, 研究人员通过光电子波函数在坐标空间中的表示形式, 对类氢原子的跃迁进行了深入的理论分析, 明确了其跃迁矩阵元, 并阐述了贝塞尔光束和拉盖尔-高斯光束

所遵循的量子选择定则^[9,10,11]. 此外, 研究人员还提出利用贝塞尔涡旋光激发单个离子, 从理论上探讨离子阱中离子内部的拉比振荡^[12]与质心之间的动态相互作用过程. 对于物质吸收涡旋光的电离过程, 光的轨道角动量^[13,14]能够显著影响原子分子在光电离过程中的角分布、时间延迟^[15]以及光电子的动态行为^[16-18]. 此外, 除了光激发与光电离, 涡旋光在康普顿散射和弹性光子-原子散射等领域的应用^[5,16,18-22]也显现出重要性. 这些研究揭示了光子轨道角动量在原子碰撞散射及相位特性研究中的重要影响. 值得注意的是, 针对涡旋光的螺旋二向色性和手性相互作用^[23-31]的研究同样也得到了广泛关注. 通过探讨贝塞尔涡旋光诱导的原子分子内部的物理过程, 不仅能加深对光与原子分子相互作用的理解, 还有望为光通信、激光加工及原子物理实验等领域带来新的应用与发展机遇.

为了探究原子对于涡旋光与平面波光不同的反应特性, 本文系统地研究了贝塞尔涡旋光诱导的氢原子的单电离过程. 首先, 计算了与碰撞参数无关

* 中央高校基本科研业务费(批准号: GK202304006)和国家自然科学基金(批准号: 11934004, 12374238, 11974230)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: gongmm@snnu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: song-bin.zhang@snnu.edu.cn

的光电离截面随能量的变化, 以及光电子角分布. 结果显示, 涡旋光的轨道角动量不会影响光电离截面, 但与平面波光的计算结果有很大差异. 此外, 为了探究涡旋光中心相位奇点处的光学特性, 本文还研究了不同轨道角动量的涡旋光在相位奇点处的光电子角分布. 结果表明, 光电子角分布对于具有不同轨道角动量的涡旋光展现出不同的特性, 光电离截面依赖于涡旋光轨道角动量的大小和方向.

本文的主要内容如下: 第 2 节简要阐述平面波光和贝塞尔涡旋光电离的理论方法; 结果和讨论部分将在第 3 节介绍; 最后第 4 节是总结与展望. 本文中所有的单位均为原子单位 ($\hbar = 4\pi\epsilon_0 = e = m_e = 1, c = 1/\alpha$, 其中 α 是精细结构常数).

2 理论方法

对于平面波光, 原子分子单电离已得到了广泛的探索与研究. 在非相对论框架下, 对于具有波矢量为 $\mathbf{k}$, 能量为 $E_\gamma = k/\alpha$ 的光子, 其与电子的相互作用算符可以表示为

$$\hat{V}^{(pl)} = \alpha \mathbf{A}_\lambda^{(pl)}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{p}}, \quad (1)$$

式中 $\hat{\mathbf{p}} = -i\nabla$ 是线性动量算符; 平面波的矢势为

$$\mathbf{A}_\lambda^{(pl)}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2)$$

其中 $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}$ 为偏振矢量, $\lambda = \pm 1$ 表征与自旋相关的螺旋性. 平面波光子的光电离截面公式为^[32]

$$\frac{d^2\sigma^{(pl)}}{d\Omega d\hat{\mathbf{k}}_e} = \frac{2\pi}{j^{pl}} n_i |\langle \psi_f(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) | \alpha e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle|^2, \quad (3)$$

式中 $j^{pl} = k/(2\pi)$ 为入射平面波光子辐射的通量^[33], n_i 为电离轨道的电子占据数, Ω 为分子相对于实验室框架下的分子取向, $\mathbf{k}_e$ 为出射电子动量, $\psi_i(\mathbf{r})$ 为激发电子的初始束缚态的波函数. 将 (3) 式进一步进行简化:

$$\frac{d^2\sigma^{(pl)}}{d\Omega d\hat{\mathbf{k}}_e} = \frac{4\pi^2 \alpha n_i}{E_\gamma} \left| M_{fi}^{(pl)}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}) \right|^2, \quad (4)$$

那么, 平面波跃迁散射振幅 $M_{fi}^{(pl)}(\mathbf{k})$ 为

$$M_{fi}^{(pl)}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}) = \langle \psi_f(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle. \quad (5)$$

在一阶 Born 近似下, 末态电离电子的平面波表示形式为

$$\psi_f(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}_e\cdot\mathbf{r}}. \quad (6)$$

然后, 由 (5) 式定义的平面波散射振幅简化为

$$\begin{aligned} M_{fi}^{(pl)}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}) &= -i \int \text{div}[\psi_f^*(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \psi_i(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \\ &\quad + i \int \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \psi_i(\mathbf{r}) \cdot \nabla[\psi_f^*(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}] d^3\mathbf{r} \\ &= -i \oint \psi_f^*(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \psi_i(\mathbf{r}) d^2S \\ &\quad + i \int \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \psi_i(\mathbf{r}) \cdot \nabla[\psi_f^*(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}] d^3\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (7)$$

在 (7) 式第 2 步处理中, 采用高斯积分定理将体积分转换为面积分. 当半径 r 趋于无穷时, 由于初始束缚态波函数 $\psi_i(\mathbf{r})$ 快速衰减, 面积分逐渐趋于零. 最终, 跃迁散射振幅的形式为

$$\begin{aligned} M_{fi}^{(pl)}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}) &= -\frac{e_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{k}_e}{(2\pi)^{3/2}} \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_e)\cdot\mathbf{r}} \psi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ &= -(e_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{k}_e) \tilde{\psi}_i(\mathbf{k}_e - \mathbf{k}), \end{aligned} \quad (8)$$

式中跃迁散射振幅与初始束缚轨道的傅里叶变换成正比, 其自变量为 $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}$ ^[34]. 这个结果也常常被用于原子分子轨道成像技术中^[35].

为了描述贝塞尔涡旋光电离过程, 跃迁算符 ((1) 式) 中矢势的空间部分需要从平面波变成涡旋波. 理论上说, 需要在柱坐标系 ($\mathbf{r} = (r_\perp, z) = (r_\perp, \phi_r, z)$) 下描述总轨道角动量 m_γ 在 z 轴的投影 (TAM) 为 $m_\gamma \hbar$ 以及能量 E_γ 的涡旋光. 涡旋光的波矢定义为 $\mathbf{k} = (\mathbf{k}_\perp, k_z) = (k_\perp, \phi_k, k_z)$, 该波矢躺在开放角为 $\theta_k = \arctan(|\mathbf{k}_\perp|/k_z) = \arctan(\kappa/k_z)$ 的锥面上. 其中 κ 为横向动量, ϕ_k 为旋转角, 如图 1 所示. 一般来说, 可以用下面的矢量势来描述贝塞尔涡旋光^[33,36,37]:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{k_z \kappa m_\gamma \lambda}^{(tw)}(\mathbf{r}, \mathbf{b}) &= e^{ik_z z} \int \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp} a_{\kappa m_\gamma}(\mathbf{k}_\perp) e^{-i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{b}} \frac{d\mathbf{k}_\perp}{(2\pi)^2}, \end{aligned} \quad (9)$$

式中,

$$a_{\kappa m_\gamma}(\mathbf{k}_\perp) = (-i)^{m_\gamma} e^{im_\gamma \phi_k} \sqrt{\frac{2\pi}{k_\perp}} \delta(k_\perp - \kappa), \quad (10)$$

那么,

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{k_z \kappa m_\gamma \lambda}^{(tw)}(\mathbf{r}, \mathbf{b}) &= (-i)^{m_\gamma} \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi}} \int_0^{2\pi} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{im_\gamma \phi_k - i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{b}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{d\phi_k}{2\pi}, \end{aligned} \quad (11)$$

其中, 指数项 $e^{-i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{b}}$ 表示涡旋光相对于原子分子靶的平移. 矢量 $\mathbf{b}$ (笛卡尔坐标系 (b_x, b_y) 或者极坐标系 (b, ϕ_b)) 是碰撞参数, 如图 1 所示, 定义在

3 结果与讨论

图2给出了光电离截面作为能量的函数分布, 将沿 z 轴传播的入射平面波光与开放角分别为 5° , 30° 和 60° 的贝塞尔涡旋光进行了比较. (θ_e, ϕ_e) 代表电子探测器的立体角, 能量的变化范围为200—10000 eV. 从图2可以看出, 在不同的探测器立体角 (θ_e, ϕ_e) 下, 平面波和不同开放角贝塞尔涡旋光电离截面随能量增加而减小. 由(19)式可知, 光电离截面存在一个与光子能量 E_γ 成反比的系数, 当能量增加时, 光电离截面相应减小. 此外, 涡旋光的光电离截面亦受开放角的大小的影响, 开放角越大, 光电离截面的数值就越大. 在不同电子探测器立体角下, 涡旋光的光电离截面始终大于平面波光. 如图2所示, 光电子的出射方向影响着涡旋光开放角对截面的贡献大小, 当 $\theta_e = 90^\circ$, $\phi_e = 90^\circ$ 时, 涡旋光和平面波光的光电离截面几乎重合在一起, 开放角大小影响较小, 而对于图2(a)和图2(b)的光电子极角 θ_e 较小时, 开放角的大小对截面的影响较大. 这主要是(19)式中散射振幅中存在矢量点乘 $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{k}_e$, 当 (θ_e, ϕ_e) 取不同的值, 就会影响矢量积 $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{k}_e$ 的大小, 进而影响跃迁散射振幅的大小.

图3(a)和图3(b)给出了光电子角分布关于极角 θ_e 的函数, 光电子出射的方位角固定为 $\phi_e = 0^\circ$; 图3(c)和图3(d)是光电子角分布关于方位角 ϕ_e 的函数, 光电子出射的极角固定为 $\theta_e = 20^\circ$. 其中图3(a)和图3(c)的光子能量为1000 eV, 图3(b)和图3(d)的光子能量为10000 eV. 图3(a)和图3(b)

比较了平面波光和不同开放角(5° , 30° 和 60°)的贝塞尔涡旋光的光电子角分布. 对于平面波光, 光电离截面在 $\theta_e = 0^\circ$ 处截面为0, 这个原因很容易从平面波散射振幅公式(8)中得到, 其中的因子 $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{k}_e = \sin \theta_e \cos \phi_e + i \lambda \sin \theta_e \sin \phi_e$, 当 $\theta_e = 0^\circ$ 时, 该因子为0. 而对于涡旋光, 在 $\theta_e = 0^\circ$ 处截面非零. 且随着开放角的增加, 在该角度处的绝对截面逐渐增加. 这种差异主要来源于涡旋光的偏振特性, 涡旋光在传播方向(z 轴上)上有一个非零的 z 分量, 且随着开放角的增加, 该分量越大, 因此涡旋光电离截面在 $\theta_e = 0^\circ$ 处截面展现出非零特性.

图3(c)和图3(d)显示了光电离截面随光电子方位角 ϕ_e 的变化. 从这两幅图可以明显地看出, 光电离截面的角分布几乎没有发生明显的变化, 形状是各向同性的圆形, 只有截面的绝对强度随着涡旋光开放角的增大而增大. 这主要是由于方位角 ϕ_e 主要在 xy 平面上变化, 而涡旋光的偏振矢量 $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}$ 在 xy 平面上的投影覆盖了方位角的取值范围, 当方位角从 0° 变化到 360° 时, 光电离截面角分布的形状不发生变化. 由(19)式可知, 光电离截面与光子能量 E_γ 成反比, 因此当光子能量 E_γ 增大时, 截面的绝对强度变小. 值得注意的是, 从图3(a)—(d)均可以看出, 涡旋光的光电离截面始终大于入射平面波, 主要是由于光电离截面与 $\cos \theta_k$ 成反比((19)式), 截面的绝对强度随开放角的增加而增大.

涡旋光的螺旋中心处是相位奇点, 该点处的光强为0, 但是存在光强的梯度. 为了深入理解该点的特性, 本文计算了He原子在该点处的光电子角分布. 图4给出了在 xz 平面上光电子角分布作为极角 θ_e 的函数, 方位角固定为 $\phi_e = 0^\circ$, 光子能量

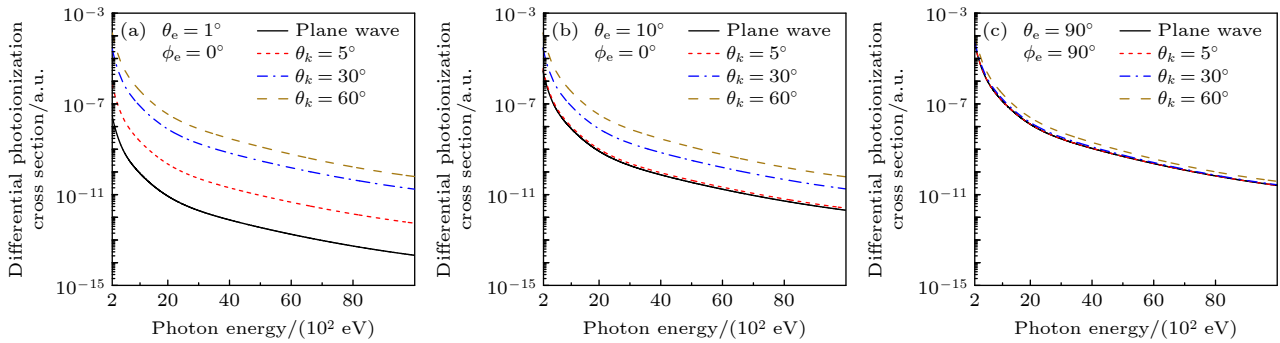


图2 电子探测器在不同位置处光电离截面随光子能量的变化 (a) $\theta_e = 1^\circ$, $\phi_e = 0^\circ$; (b) $\theta_e = 10^\circ$, $\phi_e = 0^\circ$; (c) $\theta_e = 90^\circ$, $\phi_e = 90^\circ$

Fig. 2. Photoionization cross section as a function of photon energy detected at different ejected angles: (a) $\theta_e = 1^\circ$, $\phi_e = 0^\circ$; (b) $\theta_e = 10^\circ$, $\phi_e = 0^\circ$; (c) $\theta_e = 90^\circ$, $\phi_e = 90^\circ$.

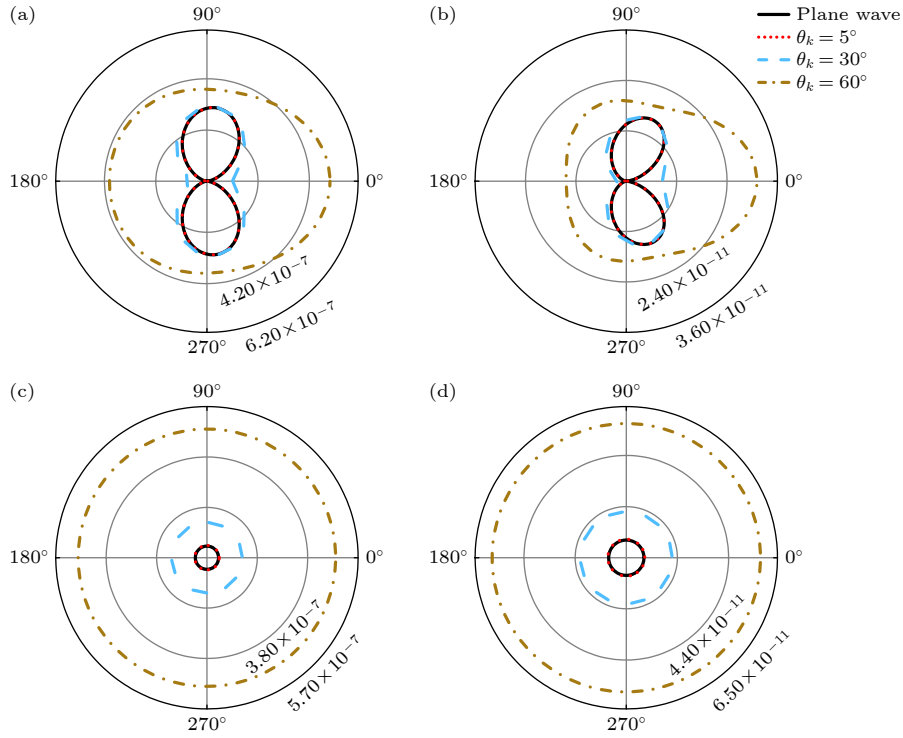


图3 光子能量分别为 (a) 1000 eV 和 (b) 10000 eV 时, 在 xz 平面的光电离截面角分布; 光子能量分别为 (c) 1000 eV 和 (d) 10000 eV 时, 在 xy 平面的光电离截面角分布

Fig. 3. Angular distribution of the photoionization cross section: (a), (b) In xz plane, the corresponding photon energies are 1000 eV and 10000 eV, respectively; (c), (d) the photoionization cross section in xy plane, corresponding to photon energies of 1000 eV and 10000 eV, respectively.

为 1000 eV. 图中三列分别代表涡旋光开放角为 5° , 30° 和 60° , 五行代表不同的 TAM m_γ 取值 2, 1, 0, -1, -2. 当开放角为 $\theta_k = 5^\circ$ 时 (第一列), $m_\gamma = 0$ 的光电子角分布与 m_γ 非零时有明显区别, 图上可以看到 $\pi/2$ 的相位差. 当 $m_\gamma = 2$ 时, 光电子角分布在 86° , 274° 处取最大值; 当 $m_\gamma = 1$ 时, 光电子角分布在 84° , 276° 处取最大值; $m_\gamma = -1$ 时, 光电子角分布在 71° , 289° 处强度最大; $m_\gamma = -2$ 时, 光电子角分布在 81° , 279° 处强度最大. 当 m_γ 不为 0 时, 光电子角分布在 0° , 180° 处的强度为 0. 当 $m_\gamma = 0$ 时, 光电子角分布在 0° , 180° 取极大值, 在 90° , 270° 处为 0. 此外, 不同 m_γ 对应的角分布的绝对强度也有巨大差别, $m_\gamma = 1$ 时光电子角分布强度最大. 这种差异由下面的推导可以简单给出解释. 当开放角 $\theta_k \rightarrow 0$ 时, $\tilde{\psi}_i(\mathbf{k}_e - \mathbf{k})$ 视为一个常数, 可从等式 (16) 右边的积分号中提出来. 根据 m 阶第一类贝塞尔函数的定义,

$$J_m(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i(m\phi - x \sin \phi)} d\phi, \quad (20)$$

当 θ_e 的取值是从 0° 到 360° , ϕ_e 固定为 0° 时, 可以

写出

$$M_{\text{fi}}^{(\text{tw})}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}, \mathbf{b}) \propto \frac{1}{\sqrt{2}} k_e \sin \theta_e \sin^2 \frac{\theta_k}{2} e^{i(m_\gamma+1)(\phi_b-\pi/2)} J_{m_\gamma+1}(\kappa b) + \frac{1}{\sqrt{2}} k_e \cos \theta_e \sin \theta_k e^{im_\gamma(\phi_b-\pi/2)} J_{m_\gamma}(\kappa b) - \frac{1}{\sqrt{2}} k_e \sin \theta_e \cos^2 \frac{\theta_k}{2} e^{i(m_\gamma-1)(\phi_b-\pi/2)} J_{m_\gamma-1}(\kappa b). \quad (21)$$

跃迁散射振幅由三个贝塞尔函数 ($J_{m_\gamma-1}$, J_{m_γ} 和 $J_{m_\gamma+1}$) 的线性组合而成. 考虑到在相位奇点处 $b = 0$, 贝塞尔函数 $J_m(0) = \delta_{m,0}$. 当 $m_\gamma \neq 0$ 时, (21) 式右边只有第三项留下,

$$M_{\text{fi}}^{(\text{tw})}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}, 0) \propto -\frac{1}{\sqrt{2}} k_e \sin \theta_e \cos^2 \frac{\theta_k}{2} \times e^{i(m_\gamma-1)(\phi_b-\pi/2)} J_{m_\gamma-1}(0). \quad (22)$$

此时, 光电子角分布由 $\sin^2 \theta_e$ 主导. 当 $m_\gamma = 0$ 时, (21) 式右边只有第二项留下,

$$M_{\text{fi}}^{(\text{tw})}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}, \mathbf{b}) \propto \frac{1}{\sqrt{2}} k_e \cos \theta_e \sin \theta_k e^{i(\phi_b-\pi/2)} J_0(0). \quad (23)$$

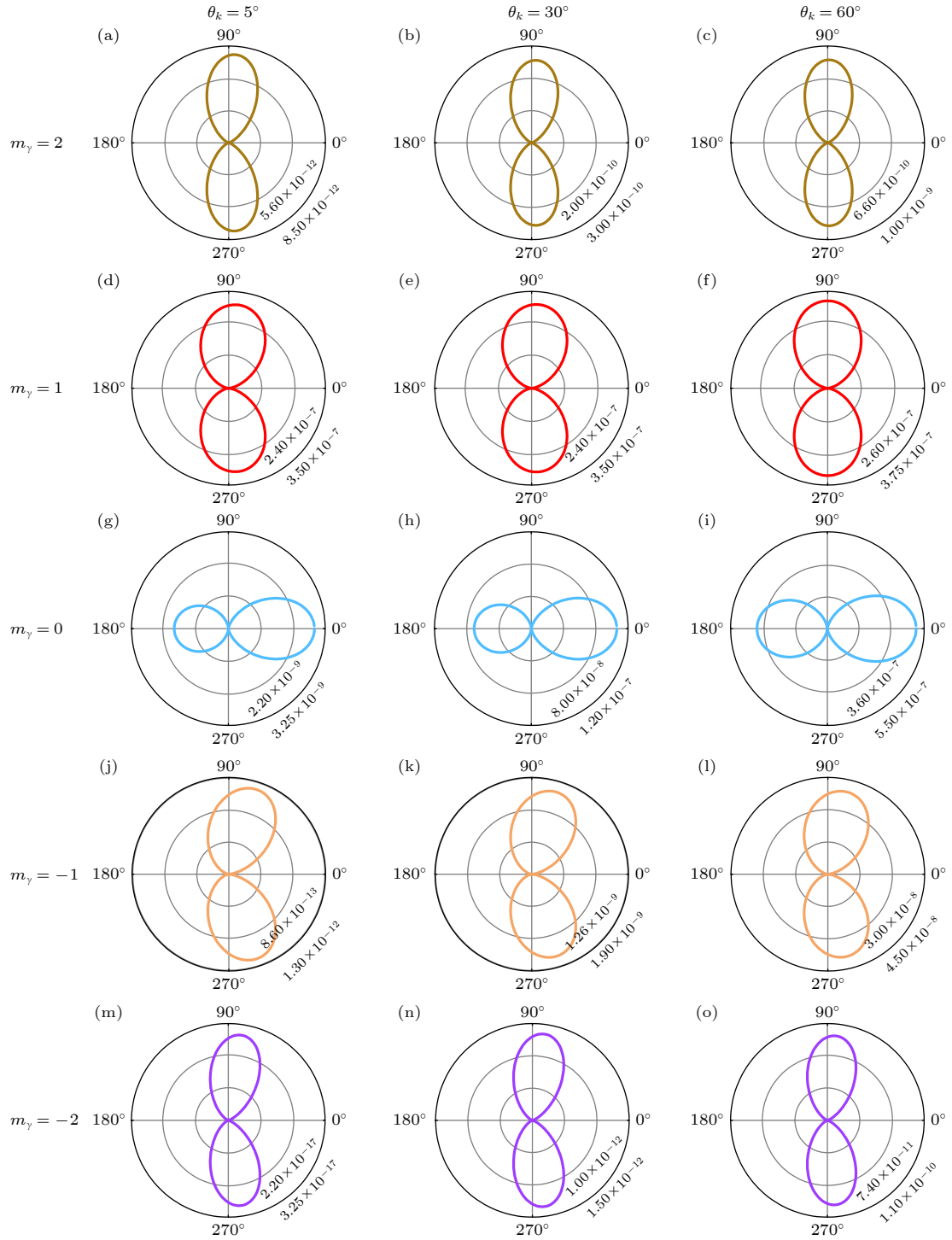


图4 不同开放角和不同 TAM m_γ 下的涡旋光诱导的光电离截面在 xz 平面的角分布 (光子能量为 1000 eV), 图中三列分别代表涡旋光开放角为 5° , 30° 和 60° , 五行代表不同的 TAM m_γ 取值 2, 1, 0, -1, -2

Fig. 4. Angular distribution of photoionization cross sections with different opening angles and TAM with photon energy of 1000 eV. The opening angles of the three columns are 5° , 30° and 60° , respectively. The five rows represent different TAM values, which are 2, 1, 0, -1, -2, respectively.

此时, 光电子角分布由 $\cos^2 \theta_e$ 主导. 上面的推导都是基于涡旋光的开放角 $\theta_k \rightarrow 0$ 时得到. 实际上, 当贝塞尔涡旋光的开放角不能满足这个条件时, 我们无法将 $\tilde{\psi}_i(\mathbf{k}_e - \mathbf{k})$ 视为一个常数, 而从等式 (16) 右

边的积分号中提出来, 且由于 $\tilde{\psi}_i(\mathbf{k}_e - \mathbf{k})$ 的影响, 导致实际的光电子角分布并不会完美满足这种正余弦函数形式. 由图4可以看出, 光电子角分布前向出射 ($0^\circ < \theta_e < 90^\circ$) 的强度要大于后向的强

度 ($90^\circ < \theta_e < 180^\circ$), 呈现出左右不对称的情形. 值得注意的是, 当 $\theta_k = 5^\circ$ 时, 光电子角分布强度从大到小依次是 $m_\gamma = 1$, $m_\gamma = 2$, $m_\gamma = 0$, $m_\gamma = -1$, $m_\gamma = -2$, 在 $m_\gamma = 1$ 时强度最大. 对于 $m_\gamma \neq 1$, (22) 式右边为 0, 但是实际上图 4 中 $\theta_k \neq 0$, 使得最终对于 $m_\gamma \neq 1$ 的情形截面亦非零, 这实际上也对应着高轨道角动量涡旋光子的吸收, 是一种典型的非偶极效应. 总的来说, 涡旋光相位奇点处光强为 0, 但存在光强梯度以及高阶跃迁相互作用, 光电离过程亦有概率发生, 这是涡旋光与平面波光完全不同的特性.

4 结 论

本文系统研究了贝塞尔涡旋光作用下的原子分子单电离截面的理论框架, 并对氢原子进行了具体的计算. 对于宏观气体靶, 氢原子在整个贝塞尔涡旋光束范围附近随机分布, 导致最终的光电离截面不依赖于涡旋光的轨道角动量, 但会依赖于贝塞尔涡旋光的开放角. 本文系统计算了光电离截面随光子能量的变化规律, 以及不同几何条件下的光电子角分布. 计算结果表明, 涡旋光的光电离截面显著不同于平面波光. 为了深入了解涡旋光相位奇点 (光强为 0) 的特性, 本文还计算了开放角分别为 5° , 30° , 60° 的涡旋光在相位奇点处的光电离. 研究表明在该点处的光电子角分布显著依赖于涡旋光的轨道角动量和开放角, 且计算的绝对截面并不为 0. 这也是贝塞尔涡旋光与原子发生相互作用时, 不同于平面波的重要特征. 总的来说, 本文旨在探索涡旋光在原子单电离过程中的作用机制及其相关特性, 为进一步研究涡旋光电离及其超快过程提供一定的理论基础.

参考文献

- [1] Torres J P, Torner L 2011 *Twisted Photons: Application of Light with Orbital Angular Momentum* (New York: John Wiley)
- [2] Andrews D, Babiker M 2013 *The Angular Momentum of Light* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [3] Yao A M, Padgett M J 2011 *Adv. Opt. Photon.* **3** 161
- [4] Babiker M, Bennett C R, Andrews D L, Dávila Romero L C 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 143601
- [5] Surzhykov A, Seipt D, Fritzsche S 2016 *Phys. Rev. A* **94** 033420
- [6] Franke-Arnold S, Allen L, Padgett M 2008 *Laser Photonics Rev.* **2** 299

- [7] Andersen M F, Ryu C, Cladé P, Natarajan V, Vaziri A, Helmerson K, Phillips W D 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 170406
- [8] He H, Friese M E J, Heckenberg N R, Rubinsztein-Dunlop H 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 826
- [9] Afanasev A, Carlson C E, Mukherjee A 2013 *Phys. Rev. A* **88** 033841
- [10] Afanasev A, Carlson C E, Solyanik M 2017 *J. Opt.* **19** 105401
- [11] Alharbi A, Lyras A, Lembessis V E, Al-Dossary O 2023 *Results in Physics* **46** 106311
- [12] Peshkov A A, Bidasyuk Y M, Lange R, Huntemann N, Peik E, Surzhykov A 2023 *Phys. Rev. A* **107** 023106
- [13] Schmiegelow C T, Schulz J, Kaufmann H, Ruster T, Poschinger U G, Schmidt-Kaler F 2016 *Nat. Commun.* **7** 12998
- [14] Picón A, Mompart J, de Aldana J R V, Plaja L, Calvo G F, Roso L 2010 *Opt. Express* **18** 3660
- [15] Wätzel J, Berakdar J 2016 *Phys. Rev. A* **94** 033414
- [16] Matula O, Hayrapetyan A G, Serbo V G, Surzhykov A, Fritzsche S 2013 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **46** 205002
- [17] Peshkov A A, Fritzsche S, Surzhykov A 2015 *Phys. Rev. A* **92** 043415
- [18] Kiselev M D, Gryzlova E V, Grum-Grzhimailo A N 2023 *Phys. Rev. A* **108** 023117
- [19] De Ninno G, Wätzel J, Ribič P R, Allaria E, Coreno M, Danailov M B, David C, Demidovich A, Di Fraia M, Giannessi L, Hansen K, Krusić Š, Manfreda M, Meyer M, Mihelič A, Mirian N, Plekan O, Ressel B, Rösner B, Simoncig A, Spampinati S, Stupar M, Žitnik M, Zangrando M, Callegari C, Berakdar J 2020 *Nat. Photonics* **14** 554
- [20] Davis B S, Kaplan L, McGuire J H 2013 *J. Opt.* **15** 035403
- [21] Jentschura U D, Serbo V G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 013001
- [22] Picón A, Benseny A, Mompart J, de Aldana J R V, Plaja L, Calvo G F, Roso L 2010 *New J. Phys.* **12** 083053
- [23] Rouxel J R, Rösner B, Karpov D, Bacellar C, Mancini G F, Zinna F, Kinschel D, Cannelli O, Oppermann M, Svetina C, Diaz A, Lacour J, David C, Chergui M 2022 *Nat. Photonics* **16** 570
- [24] Bégin J L, Jain A, Parks A, Hufnagel F, Corkum P, Karimi E, Brabec T, Bhardwaj R 2023 *Nat. Photonics* **17** 82
- [25] Li X, Hu C, Tian Y, Liu Y, Chen H, Xu Y, Lu M H, Fu Y 2023 *Sci. Bull.* **68** 2555
- [26] Fanciulli M, Pancaldi M, Pedersoli E, Vimal M, Bresteanu D, Luttmann M, De Angelis D, Ribič P R, Rösner B, David C, Spezzani C, Manfreda M, Sousa R, Prejbeanu I L, Vila L, Dieny B, De Ninno G, Capotondi F, Sacchi M, Ruchon T 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 077401
- [27] Brullot W, Vanbel M K, Swusten T, Verbiest T 2016 *Sci. Adv.* **2** e1501349
- [28] Forbes K A, Andrews D L 2018 *Opt. Lett.* **43** 435
- [29] Ye L, Rouxel J R, Asban S, Rösner B, Mukamel S 2019 *J. Chem. Theory Comput.* **15** 4180
- [30] Kerber R M, Fitzgerald J M, Oh S S, Reiter D E, Hess O 2018 *Commun. Phys.* **1** 87
- [31] Forbes K A, Jones G A 2021 *Phys. Rev. A* **103** 053515
- [32] Cooper J W 1993 *Phys. Rev. A* **47** 1841
- [33] Scholz-Marggraf H M, Fritzsche S, Serbo V G, Afanasev A, Surzhykov A 2014 *Phys. Rev. A* **90** 013425
- [34] Brumboiu I E, Eriksson O, Norman P 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 044306
- [35] Waitz M, Bello R Y, Metz D, Lower J, Trinter F, Schober C, Keiling M, Lenz U, Pitzer M, Mertens K, Martins M, Viefhaus J, Klumpp S, Weber T, Schmidt L P H, Williams J B, Schöffler M S, Serov V V, Kheifets A S, Argenti L,

- Palacios A, Martín F, Jahnke T, Dörner R 2017 *Nat. Commun.* **8** 2266
- [36] Ivanov I P, Serbo V G 2011 *Phys. Rev. A* **84** 033804
- [37] Gong M, Cheng Y, Zhang S B, Chen X 2022 *Phys. Rev. A* **106** 012818
- [38] Varshalovich D A, Moskalev A N, Khersonskii V K 1988 *Quantum Theory of Angular Momentum* (Singapore: World Scientific)
- [39] Ivanov V K, Chaikovskaia A D, Karlovets D V 2023 *Phys. Rev. A* **108** 062803
- [40] Duan J, Gong M, Cheng Y, Zhang S B 2024 *Phys. Rev. A* **109** 063114
- [41] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [42] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [43] Dunning Jr. T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [44] Sanna N, Baccarelli I, Morelli G 2009 *Comput. Phys. Commun.* **180** 2544

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

Theoretical study on photo-ionization of helium atoms by Bessel vortex light*

Zhao Ting Gong Mao-Mao[†] Zhang Song-Bin[‡]

(School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

(Received 30 September 2024; revised manuscript received 23 October 2024)

Abstract

Owing to vortex light possessing the additional orbital angular momentum, its interaction with atoms and molecules can reveal in more depth insights into dynamics than the plane wave light. This paper aims to establish a theoretical framework for the photoionization of atoms and molecules by Bessel vortex light. In the case of macroscopic gas target, helium atoms are randomly dispersed around the entire region of the Bessel vortex beam. The final photoionization cross-section is not dependent on the angular momentum of the vortex light, but depends on the opening angle of the Bessel vortex light. This paper systematically computes the variation of photoionization cross-section with photon energy and the angular distributions of photoelectrons under different geometric conditions. The computation results demonstrate that there is a significant difference in the photo-ionization cross-section between vortex light and plane wave light. In order to further investigate the characteristics of the phase singularity of the vortex light (when the light intensity reaches zero), this paper further calculates the photo-ionization of the vortex light with opening angles of 5° , 30° , and 60° at the phase singularity, respectively. The results indicate that the angular distribution of photoelectrons at these three angles is significantly dependent on the orbital angular momentum and the opening angle of the vortex light, and the calculated absolute cross-section does not equate to zero. This represents an important distinguishing feature of the Bessel vortex light when interacting with atoms, distinguishing it from the plane wave. This work lays the foundation for further studying vortex light photo-ionization and their applications.

Keywords: vortex light, phase singularity, photoionization, photoelectron angular distribution

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: 10.7498/aps.73.20241378

CSTR: 32037.14.aps.73.20241378

* Project supported by the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. GK202304006) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11934004, 12374238, 11974230).

[†] Corresponding author. E-mail: gongmm@snnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: song-bin.zhang@snnu.edu.cn

专题: 极端条件原子分子动力学

时间延迟双色飞秒激光中 H_2^+ 的解离动力学研究*王景哲¹⁾ 董福龙^{2)†} 刘杰^{1)‡}

1) (中国工程物理研究院研究生院, 北京 100193)

2) (河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2024 年 9 月 12 日收到; 2024 年 10 月 18 日收到修改稿)

通过数值求解薛定谔方程, 计算了具有时间延迟的泵浦及探测飞秒激光联合作用下氢分子离子解离的时间演化动力学. 研究发现, 通过调节探测光的脉宽长度可以对解离过程进行有效的操控; 同时, 结合延迟时间依赖的离子解离动能谱, 可以反演出解离过程中的电子与核的微观动力学行为. 另外, 基于能动量守恒发展了一个描述解离动力学的经典模型, 该模型能够定性地预言延迟时间依赖的解离动能谱. 利用离子动能谱对探测光频率的依赖关系, 提出了一个重构离子核间距的含时演化的方案.

关键词: 飞秒激光, 氢分子离子, 解离动力学**PACS:** 82.50.Nd, 33.20.Xx, 42.50.Hz**DOI:** 10.7498/aps.73.20241283**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241283

1 引言

近年来, 超短脉冲激光技术的迅猛发展使得对原子分子的电离与解离动力学的调控成为了可能, 其中分子解离的微观动力学过程一直是研究热点^[1-8]. 研究人员发现对于不同的激光参数, 存在着不同的分子解离机制^[9-12]. 研究电子和离子的动能谱 (KER) 是探究解离过程中的动力学机制的一种重要手段^[13-17]. 这是由于通过对电子、离子动能谱分布的分析可以获得离子的解离概率, 再结合分子势能面和激光频率等信息, 就可以解析分子解离过程中的重要物理过程^[18-23]. 前期的研究也表明, 分子的解离动力学及离子的动能谱与激光场的强度、频率及脉冲宽度等密切相关^[24-28].

H_2^+ 作为最简单的分子离子, 研究其反应和结

构是物理、化学、生物、材料等领域的基础^[29-31]. 飞秒强激光场与 H_2^+ 分子相互作用致分子解离现象受到了广泛关注^[32-36]. 例如通过调节强激光场的载波包络相位 (CEP) 或泵浦光与探测光之间的时间延迟, 可以有效控制 H_2^+ 解离过程中局域电子波包的不对称性^[37,38], 这种不对称性来源于吸收不同光子数的多个阈上解离通道之间的干涉. 理论方面, 通过数值求解含时薛定谔方程, 人们发现通过改变双色激光场的时间延迟, 可以控制 H_2^+ 分子高次谐波的空间分布^[39], 以及有效调控 H_2^+ 解离过程中电子在双核之间的分布^[40,41].

本文通过数值求解薛定谔方程, 深入研究了 H_2^+ 在序列双色激光场中延迟时间依赖的解离动力学. 并发展了基于能动量守恒的解离动力学的经典模型, 此模型能够定性预言离子动能的含时演化过程及延迟时间依赖的离子解离动能谱. 此外, 利用离

* 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金 (批准号: U1930403) 和国家自然科学基金 (批准号: 12022513, 12404394) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fldonghb@126.com

‡ 通信作者. E-mail: jliu@gscaep.ac.cn

子动能谱对探测光的依赖, 提出了重构离子核间距含时演化过程的方案. 本文第 2 节介绍物理模型以及主要的计算方法; 第 3 节展示主要的计算结果, 给出基于能动能守恒的经典模型, 利用模型对数值进行解释并对可能的应用进行讨论, 第 4 节是总结.

2 物理模型与计算方法

本文考虑两束具有时间延迟的飞秒激光与 H_2^+ 分子离子相互作用, 且激光电场极化方向与 H_2^+ 取向相同, 因此可以近似将相互作用体系简化为一个一维系统. 对于一维三体系统 H_2^+ , 本文引进雅可比坐标^[42]描述该系统的哈密顿量. 雅可比坐标下 H_2^+ 的哈密顿量为

$$\hat{H}_0 = \frac{-1}{2\mu_N} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{-1}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z, R) + V_c(R), \quad (1)$$

其中 $\mu_N = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ 是双核的约化质量, 两个核的质量为 $M_1 = M_2 = 1836 \text{ a.u.}$; R 和 z 分别是双核和其质心的相对坐标; $m_e = \frac{M_1 + M_2}{M_1 + M_2 + 1}$ 是电子的约化质量; $V(z, R) = \frac{-1}{\sqrt{(z+R/2)^2}} + \frac{-1}{\sqrt{(z-R/2)^2}}$ 是电子-核库仑吸引势能; $V_c(R) = 1/R$ 是核-核排斥势能. 除非特殊说明, 本文使用原子单位制.

H_2^+ 的含时薛定谔方程为

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(z, R, t) = \hat{H}(t) \psi(z, R, t), \quad (2)$$

其中, $\psi(z, R, t)$ 是 H_2^+ 在光场中演化的波函数. 在长度规范下, 采用偶极近似的哈密顿量为

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + E(t, t_d)z. \quad (3)$$

光场的表达式为 $E(t, t_d) = E_1(t) + E_2(t - t_d)$, 其中泵浦光 $E_1(t) = E_1 \sin^2(\pi t/\tau_1) \cos(\omega_1 t)$ 首先与 H_2^+ 相互作用. E_1 为泵浦激光电场的振幅, 对应的激光强度为 $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. $\tau_1 = 8T_1$, 其中 $T_1 = 2\pi/\omega_1$, ω_1 为波长 $\lambda = 105 \text{ nm}$ 的泵浦激光的圆频率. 泵浦光计算开始时间为 $t = -\tau_1$, 结束时刻为 $t = 0$. 泵浦光结束后, 系统经过一定时间延迟 t_d 的无场演化, 然后与探测光 $E_2(t - t_d) = E_2 \sin^2[\pi(t - t_d)/\tau_2] \times \cos[\omega_2(t - t_d)]$ 发生相互作用. E_2 为探测激光电场的振幅, 对应的激光强度为 $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $T_2 = 2\pi/\omega_2$. 下文中改变 t_d , τ_2 和 ω_2 计算了不同物理参数及条件下的解离动能谱.

利用 Crank-Nicholson 方法^[43]数值求解薛定谔方程. 在数值计算中, z 方向使用 1280 个空间格点, 空间步长 0.1 a.u. , R 方向使用 600 个空间格点, 空间步长 0.05 a.u. , 时间步长为 0.1 a.u. , 为防止边界处的波函数反弹造成非物理效应, 在 z 方向使用一个光滑的吸收函数用来吸收边界处的波函数. 当 $|z| < z_c$ 时, $\text{Mask}(z) = 1.0$; 当 $z_c \leq |z| \leq (z_c + z_b)$ 时, $\text{Mask}(z) = \cos[\pi(|z| - z_c)/(2z_b)]^{1/8}$; 当 $|z| > (z_c + z_b)$ 时, $\text{Mask}(z) = 0$. 其中 $z_c = 30 \text{ a.u.}$, $z_b = 20 \text{ a.u.}$, 考虑到原子核运动得非常慢, 在 R 方向不加吸收函数.

考虑到所研究的 H_2^+ 系统中, 原子核的运动远远慢于电子运动. 故描述电子的运动可以采用玻恩-奥本海默近似 (Born-Oppenheimer approximation, BO 近似), 其哈密顿量为

$$\hat{H}_{\text{BO}}(R) = \frac{-1}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z, R) + V_c(R), \quad (4)$$

此厄密算符满足的本征方程为

$$\hat{H}_{\text{BO}}(R) \chi_n^e(z, R) = \varepsilon_n(R) \chi_n^e(z, R). \quad (5)$$

在特定核间距 R 下, 利用虚时演化算法^[44,45]求解方程 (5), 可得电子波函数 $\chi_n^e(z, R)$ 和能量本征值 $\varepsilon_n(R)$. 图 1 给出了核间距 R 依赖的电子本征态中基态 $\varepsilon_1(R)$, 第一激发态 $\varepsilon_2(R)$, 这两个态分别对应先前工作中的 $1s\sigma_g$ 和 $2p\sigma_u$ ^[37]. 另外本文也展示了第二激发态 $\varepsilon_3(R)$ 和第三激发态 $\varepsilon_4(R)$ 对应的分子势能面. 其中基态 $\varepsilon_1(R)$ 为束缚态, 其余激发态为解离态. 当 H_2^+ 分子稳定时, 电子处于束缚态, $R_0 = 1.85 \text{ a.u.}$ 为稳定时的核间距, 即基态势能曲线谷底对应的核间距. 当 H_2^+ 分子被激发, 电子可能跃迁

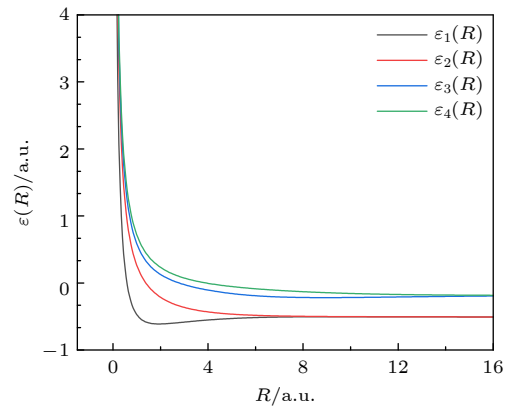


图 1 不同电子本征态对应的核间距依赖的分子势能面
Fig. 1. Molecular potential energy surfaces as a function of the internuclear distance for different electronic eigenstates.

到解离态, 随时间演化分子的双核间距逐渐增加, 导致解离发生.

无场哈密顿量 $\hat{H}_0$ 的本征方程为

$$\hat{H}_0\psi(z, R) = E\psi(z, R), \quad (6)$$

其中 E 表示 $\hat{H}_0$ 的本征谱. 由于 $\hat{H}_{\text{BO}}(R)$ 的厄密性, 可以将本征波函数做如下展开:

$$\psi(z, R) = \chi_n^e(z, R) \otimes \phi_n^{(m)}(R), \quad (7)$$

其中 $\phi_n^{(m)}(R)$ 为核的本征态. 玻恩-奥本海默近似下:

$$[\hat{T}_N + \varepsilon_n(R)]\phi_n^{(m)}(R) = E\phi_n^{(m)}(R), \quad (8)$$

其中 $\hat{T}_N = \frac{-1}{2\mu_N} \frac{\partial^2}{\partial R^2}$. 利用虚时演化算法求解方程 (8), 就可以得到玻恩-奥本海默近似下算符 $\hat{H}_0$ 的本征函数 $\phi_n^{(m)}(R)$, 其中 $n = 1, 2, 3, 4$; $m = 1, 2, 3, \dots, 600$.

通过对系统本征能量 E 正负值的判断, 可将 H_2^+ 在强激光场中的演化分为两个通道: P1 通道, 电子被激发, 但双核仍为束缚态, 产物为 H_2^{+*} , 基矢为 $\chi_1^e(z, R) \otimes \phi_1^{(m)}(R)$ ($m = 1, 2, 3, \dots, 15$); P2 通道, 电子被激发, 双核自由, 产物为 $\text{H}^+ + \text{H}^*$, 基矢为 $\chi_1^e(z, R) \otimes \phi_1^{(m)}(R)$ ($m = 16, 17, 18, \dots, 600$) 以及 $\chi_n^e(z, R) \otimes \phi_n^{(m)}(R)$ ($n = 2, 3, 4$; $m = 1, 2, 3, \dots, 600$).

3 主要结果与讨论

3.1 核与电子能量的联合分布

初始时刻的基态 H_2^+ 分子, 被泵浦光激发后, 部分发生解离. 在之后的无场演化中, 解离 $\text{H}^+ + \text{H}^*$ 波函数的核间距不断增加. 本节讨论当双核距离足够远, $1/R$ 足以忽略不计, 双核不再做加速运动, 整个系统稳定之后, 核动能与电子能量的联合分布情况.

设 H_2^+ 在演化过程中 t 时刻的波函数为 $\psi(z, R, t)$, 它在不同电子态核振动能级的布居数为

$$C_m(t) = \iint (\chi_1^e(z, R) \otimes \phi_1^{(m)}(R))^* \psi(z, R, t) dz dR, \\ m = 1, 2, 3, \dots, 15,$$

所以描述 H_2^{+*} (H_2^+ 分子的激发态) 的波函数为

$$\psi_{\text{P1}}(z, R, t) = \sum_{m=1}^{15} C_m(t) \chi_1^e(z, R) \phi_1^{(m)}(R),$$

描述 $\text{H}^+ + \text{H}^*$ 这个解离通道的波函数为 $\psi_{\text{P2}}(z, R, t) = \psi(z, R, t) - \psi_{\text{P1}}(z, R, t)$.

结束泵浦光作用后的波函数为 $\psi(z, R, t = 0)$.

本文计算了当无场演化时间 $t = 400$ a.u. 时 (单色泵浦光作用下解离动力学稳定后) 的核动能与电子联合分布的波函数为 $\psi(z, R, t)$. 将解离通道的波函数做二维傅里叶变换, 就可以得到电子-核的联合分布动量谱:

$$F(P_e, P_N, t) = |\tilde{\psi}_{\text{P2}}(P_e, P_N, t)|^2 \\ = \left| \frac{1}{2\pi} \iint e^{-iP_e \cdot z - iP_N \cdot R} \psi_{\text{P2}}(z, R, t) dz dR \right|^2, \quad (9)$$

式中, P_e 和 P_N 分别是电子和核的动量. 再考虑双核自由通道激发电子的库仑吸引势能, 将位于 $E_e \sim E_e + dE_e$ 且 $E_N \sim E_N + dE_N$ 的能量谱相加, 就可以得到核动能与电子能量的联合分布 $F(E_e, E_N, t)$.

图 2 是计算得到的单色泵浦光作用下解离动力学稳定时的核动能与电子能量的联合分布. 能够发现在核能量 $E_N = 0.36$ a.u. 和电子能量 $E_e = -0.63$ a.u. 附近存在一个明显亮斑, 表明在相应的核能量和电子能量处解离的 $\text{H}^+ + \text{H}^*$ 可能稳定存在. 图 2 最亮点处 E_e 恰好等于 $\varepsilon_1(R_0 = 1.85 \text{ a.u.}) + \omega_1$, 这说明初始时刻处于基态的 H_2^+ 分子在泵浦光场中吸收了一个泵浦光光子解离为 $\text{H}^+ + \text{H}^*$. 另外, 在核能量 $E_N = 0.36$ a.u., 电子能量 E_e 介于 -0.4 — -0.2 a.u. 范围内也能发现分布概率. 这是因为初始处于基态的电子不仅可以跃迁到第一激发态发生解离 (此时 $E_e = -0.63$ a.u.), 还可能跃迁到更高能量的第二和第三激发态发生解离. 根据图 1 中第二和第三激发态势能曲线, 可以得到此时解离后电子的能量大约分布在 -0.4 — -0.2 a.u. 之间.

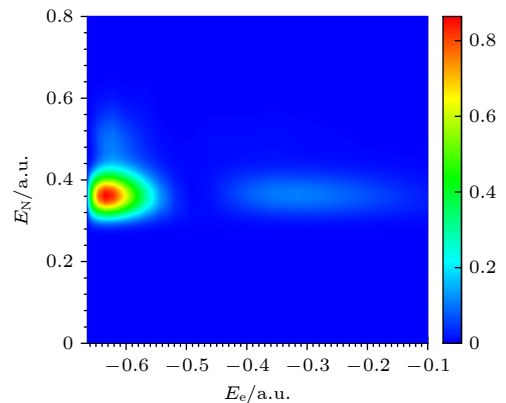


图 2 单色泵浦光作用下解离动力学稳定时的核动能与电子能量的联合分布

Fig. 2. Joint distribution of the nuclear and electron energy after the dissociation caused by the monochromatic pump laser.

3.2 序列双色激光中 H_2^+ 的延迟时间依赖的离子解离动能谱

在序列双色飞秒激光中, 探测光参数为 $I_2 = 1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\lambda_2 = 580 \text{ nm}$. 经过时间 t_d 的无场演化后, 探测光作用结束的波函数为 $\psi(z, R, t_d + \tau_2)$. 其中描述 H_2^+ 的波函数为 $\psi_{p1}(z, R, t_d + \tau_2) = \sum_{m=1}^{15} C_m(t_d + \tau_2) \chi_1^e(z, R) \otimes \varphi_1^{(m)}(R)$, 其中 $C_m(t_d + \tau_2) = \iint (\chi_1^e(z, R) \otimes \varphi_1^{(m)}(R))^* \psi(z, R, t_d + \tau_2) (m = 1, 2, 3, \dots, 15)$ 是序列双色激光场作用下延迟时间依赖的束缚态核振动能级布居数.

描述解离通道 $H^+ + H^*$ 的波函数为 $\psi_{p2}(z, R, t_d + \tau_2) = \psi(z, R, t_d + \tau_2) - \psi_{p1}(z, R, t_d + \tau_2)$, 可得四个电子态对应的连续态核波函数为 $\phi_n(R, t_d + \tau_2) = \int \chi_n^e(z, R) \psi_{p2}(z, R, t_d + \tau_2) dz$, 对应的动量谱为 $\tilde{\phi}_n(P_e, t + \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{-iP_R \cdot R} \phi_n(R, t + \tau_2) dR$. 序列双色激光中 H_2^+ 的延迟时间依赖的离子解离动

能谱为

$$F(E_N, t_d + \tau_2) = \sum_{n=1}^4 |\tilde{\phi}_n(E_N, t_d + \tau_2)|^2. \quad (10)$$

图 3 为利用 (10) 式计算得到的序列双色激光中 H_2^+ 的延迟时间依赖的离子解离动能谱. 图中横轴为延迟时间 t_d , 纵轴为双核动能 E_N . 图 3(a)—(d) 对应的探测光脉冲时间分别为 $\tau_2 = 2T_2, 4T_2, 6T_2, 8T_2$. 从图 3 可以看出, 随着探测光脉冲时间变长, 离子解离动能谱收敛需要的延迟时间越短. 这是因为, 当第一电子态和第二电子态的能级差满足 $\Delta\varepsilon(R) = \varepsilon_2(R) - \varepsilon_1(R) = \omega_2$ 时, 被泵浦光激发至第二电子态的核振动波包会在探测光作用下返回第一电子态, 并释放一个能量为 ω_2 的光子. 这反映在序列双色激光中 H_2^+ 的延迟时间依赖的离子解离动能谱上, 就是在探测光场的演化里发生共振跃迁的双核动能会比没有发生共振跃迁的双核动能低 ω_2 . 由于探测光为正弦平方包络的电场, 所以其

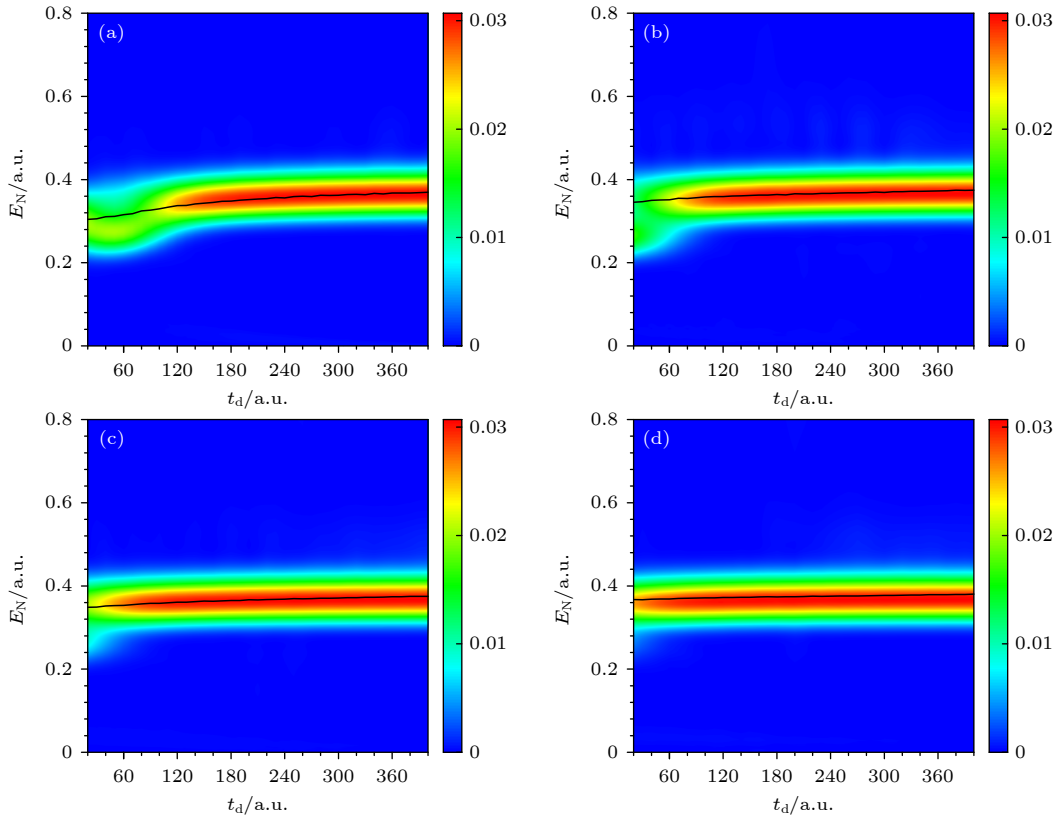


图 3 序列双色激光中 H_2^+ 的延迟时间依赖的离子解离动能谱 (a) 经 (10) 式计算所得的 H_2^+ 的离子解离动能谱, 其中探测光 $\tau_2 = 2T_2$, $\lambda_2 = 580 \text{ nm}$; (b)—(d) 与 (a) 相同, 区别仅在于探测光脉冲时间为 $\tau_2 = 4T_2, 6T_2$ 和 $8T_2$. 图中实线是经典模型的计算结果

Fig. 3. Time-dependent dissociation kinetic energy spectra of H_2^+ in sequential two-color femtosecond lasers: (a) The dissociation kinetic energy spectra of H_2^+ calculated by Eq. (10), in which $\tau_2 = 2T_2$ and $\lambda_2 = 580 \text{ nm}$; (b)—(d) the same as panel (a), but $\tau_2 = 4T_2, 6T_2$ and $8T_2$, respectively. The solid lines are the results calculated by the classical model.

频率在频域存在一个分布, 探测光的脉冲时间越长, 在频域分布越窄. 所以能发生共振跃迁的核间距范围越窄, 进而导致可以发生共振跃迁的延迟时间越短. 这对应于图 3 中离子解离动能谱随探测光脉冲时间变长, 动能谱发生收敛对应的延迟时间变短.

3.3 经典模型解释序列双色激光中 H_2^+ 延迟依赖的动能谱

本节建立一个经典模型来解释 H_2^+ 分子在序列双色激光中延迟时间 t_d 依赖的动能谱. 泵浦光的频率是基态 H_2^+ 的平衡核间距 $R_0 = 1.85$ a.u. 处第一电子态和第二电子态的能级差, 所以它可以将基态 H_2^+ 分子激发至第二电子态, 这部分连续态核振动波包将在无场演化中沿分子势能面发生解离. 在这个过程中, 核振动波包的动能不断增大, 势能不断降低. 之后离子与探测光相互作用, 被泵浦光激发至第二电子态的核振动波包会在探测光作用下返回第一电子态.

首先刻画核振动波包经历不同延迟时间位于第二电子态分子势能面上的位置, 由能量守恒关系, 电子在核间距 R_0 处被从基态激发到第一激发态, 电子被激发时的能量等于解离过程中电子在势能曲线上的能量与核的动能之和, 因此得

$$\varepsilon_2(R_0) = \varepsilon_2(R) + \frac{1}{2}\mu_N \left(\frac{dR}{dt} \right)^2, \quad 0 < t < t_d, \quad (11)$$

其中 $R(t=0) = 2.3$ a.u., 通过四阶龙格-库塔算法可以解得 $R(t_d)$.

接下来描述结束探测光后, 电子-核的库仑吸引势能与核-核排斥势能的平均效果:

$$\begin{aligned} & Z_{\text{eff}}(R)R \\ &= \frac{1}{R} + \int \frac{-C_2|\chi_2^e(z, R)|^2 - C_1|\chi_1^e(z, R)|^2}{|z - R/2|} dz \\ &+ \int \frac{-C_2|\chi_2^e(z, R)|^2 - C_1|\chi_1^e(z, R)|^2}{|z + R/2|} dz, \quad (12) \end{aligned}$$

式中, $R = R(t_d + \tau_2)$, $\phi_n(R, t_d + \tau_2) = \int \chi_n^e(z, R) \times \psi_{p2}(z, R, t_d + \tau_2) dz$, $C_n = \int |\phi_n(R, t_d + \tau_2)|^2 dR$, $n = 1, 2$, Z_{eff} 为等效电荷量.

最后研究不同时间延迟时, H_2^+ 在序列双色激光场中的解离核动能, 根据能量守恒, 可得

$$\frac{1}{2}\mu_N \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 \Big|_{t=t_d} + \frac{Z_{\text{eff}}(R(t_d + \tau_2))}{R(t_d + \tau_2)} = E_c(t = \infty). \quad (13)$$

图 3 中黑色实线是用经典模型计算的离子动能 E_c 对双光时间延迟的依赖关系 (为解决经典模拟相较于量子力学的计算结果偏高的结果, 在龙格-库塔方法解出的核间距结果上乘以因子 0.9), 与数值模拟结果对比可以发现二者定性一致, 表明我们的经典模型可以定性模拟量子结果.

3.4 利用延迟依赖的动能谱重构 H_2^+ 解离过程的核间距的时间演化

本节将展示一种利用延迟依赖的动能谱重构 H_2^+ 解离过程核间距演化的方法. 图 4 给出了对于四种波长的探测光, 时间延迟依赖的解离动能谱. 从图 4(a)–(d) 可以发现, 除了位于 $E_N = 0.35$ a.u. 附近的明亮谱线之外, 在 $E_N = 0.35, 0.22, 0.25$ a.u. 附近分别存在较暗谱线, 随着频率的减少, 暗谱线与主条纹的能量差逐渐减小. 暗条纹的产生机制如下: 泵浦光将基态 H_2^+ 分子激发至第二电子态 $R_0 = 1.85$ a.u. 处. 结束泵浦光后, 整个系统做无场演化, 在这个过程中, 第二电子态相对应的连续态核沿着分子势能面发生解离, 期间动能不断增大, 势能不断减小. 泵浦光结束后, 在系统经历不同时间 t_d 的无场演化后加第二束脉冲时间为 $\tau_2 = 6T_2$ 的探测光. 当探测光的频率等于第二电子态和第一电子态的能级差, 即 $\omega_2 = \Delta\varepsilon(R) = \varepsilon_2(R) - \varepsilon_1(R)$ 时, 系统将在第二电子态和第一电子态之间发生共振跃迁, 此时被泵浦光激发至第二电子态的波函数在探测光作用下返回第一电子态并释放一个频率为 ω_2 的光子. 因此, 随着 ω_2 的减小, 暗谱线与主条纹的能量差也逐渐减小.

发生共振跃迁时的核间距与延迟时间密切相关, 反映在动能谱上就是能够发生共振跃迁的动能谱会比不能发生共振跃迁的动能谱能量降低约一个 ω_2 光子的能量. 通过延迟依赖动能谱的这种特征, 就可得知发生共振跃迁的延迟时间, 进而可以估算解离过程的核间距. 表 1 列出四种探测光 ω_2 的频域分布, 发生共振跃迁的核间距范围 R , 从动能谱中读出的发生共振跃迁的时间延迟 t_d , 估算出的不同的核间距对应的解离时间 t , 解离时间的平均值 $\langle t \rangle$, 解离时间的误差 Δt , 核间距的平均值 $\langle R \rangle$ 以及核间距的误差 ΔR .

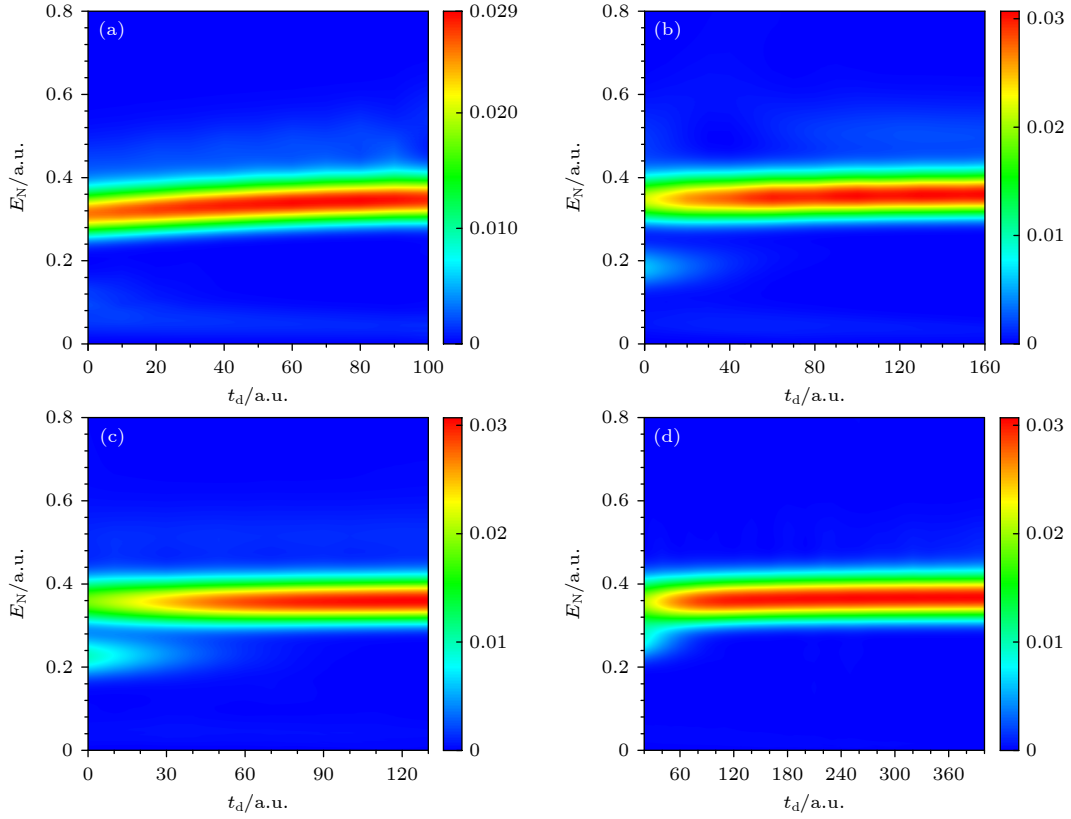


图 4 (10) 式计算得到的不同探测光波长下 H_2^+ 的延迟时间依赖的离子解离动能谱 (a) 探测光脉冲时间为 $\tau_2 = 6T_2$, 波长为 $\lambda_2 = 180$ nm; (b)–(d) 与 (a) 相同, 区别仅在于探测光波长为 $\lambda_2 = 288, 410, 580$ nm

Fig. 4. Dissociation KER spectra calculated by Eq. (10) as a function of t_d : (a) $\tau_2 = 6T_2$ and $\lambda_2 = 180$ nm; (b)–(d) the same as (a), but $\lambda_2 = 288, 410, 580$ nm, respectively.

表 1 利用波长依赖的动能谱重构出的 H_2^+ 解离过程中核间距的时间演化

Table 1. Reconstructed time evolution of the internuclear distance in the dissociation process of H_2^+ utilizing the wavelength-dependence KER spectra.

λ_2/nm	$\omega_2/\text{a.u.}$	$R/\text{a.u.}$	$t_d/\text{a.u.}$	$t = t_d + T_2$	$\langle t \rangle$	Δt	$\langle R \rangle$	ΔR
180	[0.21093, 0.2953]	[2.5, 3.05]	[0, 20]	[25, 45]	35	10	2.75	0.25
288	[0.13183, 0.18456]	[3.3, 3.85]	[0, 47]	[40, 87]	63.5	23.5	3.6	0.3
410	[0.0926, 0.12964]	[3.9, 4.45]	[0, 60]	[57, 117]	87	30	4.2	0.3
580	[0.06546, 0.09164]	[4.45, 5.0]	[20, 70]	[100, 150]	125	25	4.7	0.3

将表 1 中列出的 H_2^+ 解离过程的核间距和误差描绘在图 5 中, 并与数值模拟的核间距演化结果进行对比. 在数值模拟中, $\psi_{p2}(z, R, t)$ 是结束泵浦光后经历时间 t 的无场演化后解离通道的波函数, 则核间距为

$$R(t) = \frac{\iint |\psi_{p2}(z, R, t)|^2 R dz dR}{\iint |\psi_{p2}(z, R, t)|^2 dz dR}. \quad (14)$$

图 5 结果表明, 本文的重构结果能定性预言数值模拟结果的趋势.

此外可以发现, 图 5 中的重构结果对核间距的标定存在大的误差范围, 此误差主要源于有限时间

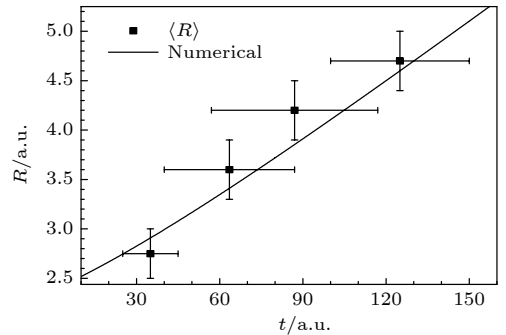


图 5 利用动能谱重构的核间距的时间演化与数值结果对比

Fig. 5. Comparison between the reconstructed time evolution of the internuclear distance and the numerical simulation results.

短脉冲导致的四个探测光的频域展宽 (如表 1 第 2 列所示), 因此, 导致在一定的核间距范围内探测光都能够引起电子在第一激发态与基态的共振跃迁. 此外, 由于电子在泵浦光的作用下主要从基态被激发到了第一激发态, 因此, 本文的重构模型仅考虑电子在探测光的作用下第一激发态与基态之间的共振跃迁过程.

4 总 结

本文通过数值求解一维含时薛定谔方程研究了序列双色激光中 H_2^+ 的解离动力学. 计算了单色泵浦光作用下 H_2^+ 解离稳定时的核动能与电子核动能的联合分布, 据此分析了泵浦光作用下 H_2^+ 中电子的激发过程. 通过数值求解序列双色激光下的含时薛定谔方程, 模拟了下探测光脉冲时间被调控时, 解离动能谱对双光延迟时间的依赖. 相对于之前的工作, 本文的主要创新点在于提出了一个描述核解离过程的简单的经典模型, 此模型能够定性描述解离过程中核动能随时间的演化. 最后, 利用离子动能谱对探测光的依赖关系, 本文提出了一个重构解离过程中核间距的含时演化的方案, 此方案可能为实验提供一定的理论指导. 今后将建立高维模型, 讨论 H_2^+ 在三维体系下的解离动力学.

参考文献

- [1] Alnaser A S, Tong X M, Osipov T, et al. 2004 *Phys. Rev. A* **69** 183202
- [2] Manschwetus B, Nubbemeyer T, Gorling K, Steinmeyer G, Eichmann U, Rottke H, Sandner W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 113002
- [3] Mi Y H, Peng P, Camus N, et al. 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 173201
- [4] Pan S Z, Zhang W B, Li H, et al. 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 063201
- [5] Guo Z N, Zhang Z H, Deng Y K, Wang J G, Ye D F, Liu J, Liu Y Q 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 143201
- [6] Zhang Y, Wang X, Xu Z F, Ren J R, Zhang Y N, Zhou X M, Liang C H, Zhang X A 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 023101 (in Chinese) [张颖, 王兴, 徐忠锋, 任洁茹, 张艳宁, 周贤明, 梁昌慧, 张小安 2024 物理学报 **73** 023101]
- [7] Luo Y, Yu X, Lei J T, Tao C Y, Zhang S F, Zhu X L, Ma X W, Yan S C, Zhao X H 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 044101 (in Chinese) [罗炎, 余璇, 雷建廷, 陶琛玉, 张少锋, 朱小龙, 马新文, 闫顺成, 赵晓辉 2024 物理学报 **73** 044101]
- [8] Jin W W, Wang C C, Zhao X G, et al. 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 053101
- [9] Bucksbaum P H, Zavriyev A, Muller H G, Schumacher D W 2019 *Phys. Rev. Lett.* **64** 1883
- [10] Frasninski L J, Posthumus J H, Plumridge J, Codling K, Taday P F, Langley A J 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 3625
- [11] Jolicard G, Atabek O 1992 *Phys. Rev. A* **46** 5845
- [12] Posthumus J H, Plumridge J, Frasninski L J, et al. 2000 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** L563
- [13] Niikura H, Légaré F, Hasbani R, Ivanov M Y, Villeneuve D M, Corkum P B 2003 *Nature* **421** 826
- [14] Staudte A, Pavičić D, Chelkowski S, et al. 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 073003
- [15] Xu H, Li Zhi C, He F, Wang X, Atia T N A, Kielinski D, Sang R T, Litvinyuk I V 2017 *Nat. Commun.* **8** 15849
- [16] Hanus V, Kangaparambil S, Larimian S, et al. 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 263201
- [17] Li X K, Yu X T, Ma P, Zhao X N, Wang C C, Luo S Z, Ding D J 2022 *Chin. Phys. B* **31** 103304
- [18] Leth H A, Madsen L B, Mølmer K 2010 *Phys. Rev. A* **81** 053409
- [19] Leth H A, Madsen L B, Mølmer K 2010 *Phys. Rev. A* **81** 053410
- [20] Liu K L, Barth I 2021 *Phys. Rev. A* **103** 013103
- [21] Sami F, Vafaee M, Shokri B 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44** 165601
- [22] Zhao M M, Li L H, Si B W, Wang B B, Fu B N, Han Y C 2022 *Chin. Phys. Lett.* **39** 083401
- [23] Hu T C, Zhu S K, Zhao Y N, et al. 2022 *Chin. Phys. B* **31** 047901
- [24] Pavicic D, Kiess A, Hansch T W, Figger H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 163002
- [25] Magrakvelidze M, He F, Niederhausen T, Litvinyuk I V, Thumm U 2009 *Phys. Rev. A* **79** 033410
- [26] Kling M F, Siedschlag C, Verhoef A J, et al. 2006 *Science* **312** 246
- [27] Esry B D, Sayler A M, Wang P Q, Carnes K D, BenItzhak I 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 013003
- [28] Guo W, Lu X Q, Zhao D, Wang X L 2014 *Phys. Scr.* **89** 025401
- [29] Krausz F, Ivanov M 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 163
- [30] Feng L Q 2015 *Phys. Rev. A* **92** 053832
- [31] Roudnev V, Esry B D, Itzhak I B 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 163601
- [32] Gibson G N, Li M, Guo C, Neira J 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2022
- [33] Alnaser A S, Ulrich B, Tong X M, et al. 2005 *Phys. Rev. A* **72** 030702
- [34] Hua J J, Esry B D 2009 *Phys. Rev. A* **80** 013413
- [35] Benis E P, Bakarezos M, Papadogiannis N A, et al. 2012 *Phys. Rev. A* **86** 043428
- [36] Hu H T, Xu H, Bai Y, Sang R T, Litvinyuk I V, Liu P, Li R X 2016 *Phys. Rev. A* **94** 053415
- [37] Fischer B, Kremer M, Pfeifer T, et al. 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 223001
- [38] Jia Z M, Zeng Z N, Li R X, Xu Z Z, Deng Y P 2014 *Phys. Rev. A* **89** 023419
- [39] Zhang J, Pan X F, Du H, Xu T T, Guo J, Liu X S 2017 *Opt. Commun.* **382** 495
- [40] Liu K L, Zhang Q B, Lu P X 2012 *Phys. Rev. A* **86** 033410
- [41] Wanie V 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 025601
- [42] Balint K G G 2015 *Theory of Molecular Collisions* (Cambridge: Royal Society of Chemistry)
- [43] Lu R F, Zhang P Y, Han K L 2008 *Phys. Rev. E* **77** 066701
- [44] Lehtovaara L, Toivanen J, Eloranta J 2007 *J. Comput. Phys.* **221** 148
- [45] Feit M D, Fleck Jr J A, Steiger A 1982 *J. Comput. Phys.* **47** 412

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

Dissociation dynamic study of H_2^+ in time-delayed two-color femtosecond lasers*Wang Jing-Zhe¹⁾ Dong Fu-Long^{2)†} Liu Jie^{1)‡}¹⁾ (Graduate School, China Academy of Engineering Physics, Beijing 100193, China)²⁾ (College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 12 September 2024; revised manuscript received 18 October 2024)

Abstract

In recent years, the rapid development of ultrashort pulse laser technology has made it possible to regulate the ionization and dissociation dynamics of atoms and molecules. Among them, the microscopic dynamics of molecular dissociation have always been a hot topic. The phenomenon of molecular dissociation, which is caused by the interaction between femtosecond intense laser fields and H_2^+ molecules, has attracted widespread attention. Previous theoretical studies on the dissociation of H_2^+ molecules mainly focused on studying its dissociation dynamics through numerical calculations, with relatively few theoretical models. This paper aims to establish a simple classical model to describe the dissociation dynamics. Firstly, this paper calculates the joint distribution of nuclear energy and electronic energy in the dissociation process of H_2^+ molecules under the action of pump lasers by numerically solving the Schrödinger equation. The results prove that H_2^+ molecules initially in the ground state are dissociated into $\text{H}^+ + \text{H}^*$ after absorbing a pump photon in the pump light field. Next, this paper studies the dissociation dynamics of H_2^+ molecules in time-delayed two-color femtosecond lasers. We find that it greatly depends on the specific forms of the pump light and the probe light. By utilizing the dependence of the dissociation kinetic energy release (KER) spectrum on the time delay of the two-color femtosecond lasers, we retrieve the sub-attosecond microscopic dynamic behaviors of electrons and atomic nuclei in the dissociation process. Furthermore, we establish a classical model based on the conservation of energy and momentum to describe the dissociation dynamics. This model can qualitatively predict the ion dissociation KER spectrum depending on the time delay of the two-color femtosecond lasers. The electronic resonant transition between the molecular ground state and the first excited state caused by the probe light will affect the ion kinetic energy spectrum in the dissociation process. Namely, the ion kinetic energy spectrum is dependent on the frequency of the probe laser. By taking advantage of this characteristic, we propose a scheme to reconstruct the evolution of the internuclear distance with time. Our reconstruction results can qualitatively predict the trend of the numerical simulation results, and this scheme may provide some theoretical guidance for experiments.

Keywords: femtosecond laser, hydrogen molecular ion, dissociation dynamics**PACS:** 82.50.Nd, 33.20.Xx, 42.50.Hz**DOI:** 10.7498/aps.73.20241283**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241283

* Project supported by the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (Grant No. U1930403) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12022513, 12404394).

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

‡ Corresponding author. E-mail: jliu@gscaep.ac.cn

专题: 极端条件原子分子动力学

激光锡等离子体的状态参数分布和
极紫外波段辐射的模拟研究*敏琦^{1)†} 王国栋¹⁾ 何朝伟¹⁾ 何思奇²⁾ 卢海东¹⁾
刘兴邦¹⁾ 武艳红¹⁾ 苏茂根^{1)‡} 董晨钟^{1)††}

1) (西北师范大学物理与电子工程学院, 甘肃省原子分子物理与功能材料重点实验室, 兰州 730070)

2) (兰州工业学院计算机与人工智能学院, 兰州 730050)

(2024 年 9 月 20 日收到; 2024 年 11 月 18 日收到修改稿)

激光锡 (Sn) 等离子体光源是当前先进极紫外 (EUV) 光刻机中最为核心的分系统, 其辐射出的 13.5 nm 附近 2% 带宽内的 EUV 光的功率值和稳定性是决定整个光刻机是否成功的关键指标之一. 本文针对激光 Sn 等离子体光源这一复杂系统, 开展了详细的关于等离子体状态参数分布以及 EUV 辐射光谱的数值模拟研究. 首先基于细致能级模型, 在局域热动平衡近似条件下计算得到了 Sn 等离子体在 12—16 nm 波段的辐射不透明度数据. 随后利用激光等离子体辐射流体力学程序 RHDLP, 分别模拟了纳秒激光脉冲作用于 Sn 平面固体靶和液滴靶所产生的等离子体的温度和电子密度等状态参数的分布. 结合辐射不透明度数据和等离子体状态数据, 利用光谱模拟后处理子程序 SpeIma3D 完成了平面靶等离子体的空间分辨 EUV 光谱以及液滴靶等离子体在 60° 观测角下的角分辨 EUV 光谱的模拟. 最后, 得到了液滴靶等离子体在 13.5 nm, 2% 带宽内的带内辐射强度随观测角度的变化规律. 本文获得的所有等离子体状态参数分布和 EUV 光谱模拟结果与现有的实验结果具有很好的一致性, 证明了 RHDLP 程序在激光 Sn 等离子体 EUV 光源方面的模拟能力, 相关结果可以为 EUV 光刻以及国产化 EUV 光源的研制提供一定的支持.

关键词: 极紫外光刻光源, 激光锡等离子体, 辐射流体力学程序, 极紫外光谱**PACS:** 32.30.Jc, 52.65.-y, 52.25.-b, 52.25.Os**DOI:** 10.7498/aps.74.20241321**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241321

1 引言

荷兰 ASML (Advanced Semiconductor Material Lithography) 公司的极紫外 (extreme ultraviolet, EUV) 光刻机目前已用于 7 nm 和 5 nm 技术节点的芯片生产中^[1,2], 这不仅标志着先进半导

体制程正式进入极紫外光刻 (extreme ultraviolet lithography, EUVL) 时代, 同时意味着 EUV 光刻机已成为先进芯片大规模量产和工业化不可或缺的设备, 是未来工艺制程延续的保障. EUV 光源是 EUV 光刻机中最为核心的分系统, 也是光刻机实现稳定运行的最大难点. ASML 公司的商用 EUV 光刻机采用激光锡 (Sn) 等离子体发出的以 13.5 nm

* 国家自然科学基金 (批准号: 12474279, 12064040, 12464036, 12374384) 和中央引导地方财政专项 (批准号: 23ZYQA293) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mq_lpps@nwnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: sung@nwnu.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: dongcz@nwnu.edu.cn

为中心、2% 带宽内的 EUV 辐射作为光源^[1,2]. 为了满足大规模量产的需求, 该激光等离子体 EUV 光源 (LPP-EUV) 系统应具有被收集到中心焦点 (intermediate focus, IF) 处的 EUV 光功率高且稳定、污染低、维护成本低等性能. 其中特别是 IF 点处高功率、高稳定性的 EUV 光是决定整个光刻机是否成功的关键指标之一^[1,2].

激光 Sn 等离子体光源在 IF 点的 EUV 光功率由入射激光功率、EUV 光转换效率 (conversion efficiency, CE)、整体传输效率以及光源功率稳定性共同决定^[1,2]. 其中, 光源的 CE 值是指 EUV 光的能量除以输入激光能量并换算成百分数后所得到的数值^[1]. 提升 CE 值一直是 EUV 光刻光源领域最为重要的研究课题之一. 在过去的二十多年, 国内外研究人员主要从优选靶材组分及形态、优选激光源和采取预、主双脉冲方案等方面来探索提高 CE 的途径^[1-11]. 这些措施背后所涉及的核心物理问题包括激光 Sn 等离子体中 EUV 辐射的来源和跃迁指认、EUV 辐射在等离子体中的输运特性以及激光 Sn 等离子体的状态诊断和调控等.

在 EUV 辐射的来源识别方面, 直到 2020 年之前国内外的主流看法都认为激光 Sn 等离子体的 EUV 光主要来自于 Sn^{8+} — Sn^{14+} 离子的退激发辐射, 涉及的跃迁应该以从单激发态 $4p^5 4d^{m+1}$, $4p^6 4d^{m-1} 4f$, $4p^6 4d^{m-1} 5p$ 到基态 $4p^6 4d^m$ 的单电子跃迁为主, 其中 m 取值 0—6 分别对应于 Sn^{14+} 离子到 Sn^{8+} 离子. 然而 2020 年 Torretti 等^[12] 的研究对这种看法提出了挑战. 他们对 Sn^{11+} — Sn^{14+} 离子在原有的基态和单激发态的基础上又考虑了双激发态、三激发态和更高的多重激发态的贡献^[12,13]. 结果表明多重激发态之间的跃迁贡献要远远大于传统的单电子激发态到基态的跃迁. 同时, 高城等^[14] 在 2023 年基于多组态 Dirac-Fock 方法开展的大规模组态相互作用计算也进一步证实了这一结论. 虽然 Torretti 等^[12] 和高城等^[14] 的研究为理解激光 Sn 等离子体 EUV 光的辐射性质提供了新的视角, 但是这种包含了电子关联效应的大规模组态相互作用计算的结果 (能级、跃迁波长和跃迁几率等) 还需要更多精密实验和其他计算的验证^[15,16].

除了对等离子体中高电荷态 Sn 离子的辐射跃迁参数进行了细致计算之外, 研究人员还针对激光 Sn 等离子体的状态诊断和辐射输运特性开展了大量的实验和数值模拟研究. 例如在实验方面,

Fujioka 等^[17] 测量了 Sn 等离子体在 9—19 nm 波段的透射谱, 揭示了光学厚度对 CE 值的重要影响. 荷兰 ARCNL (Advanced Research Center for Nanolithography) 的研究团队^[4-7,9,10] 开展了大量基于 Sn 液滴的等离子体 EUV 光谱测量工作, 探讨了不同激光参数和液滴参数对等离子体状态以及 EUV 辐射强度的影响. Pan 等^[18] 结合 Thomson 散射方法和发射光谱法, 联合测量了激光作用于 Sn 平面靶产生的等离子体的电子密度、温度以及 10—18 nm 波段的发射光谱. 本研究团队^[19] 在早期测量了不同强度的 Nd:YAG 激光烧蚀 Sn 平面靶产生的 EUV 光谱, 并细致分析了光谱中的自吸收特征.

除了实验测量, 完备的数值模拟程序是进行激光 Sn 等离子体状态诊断和辐射特性研究的有力工具. 激光等离子体在其形成、演化及 EUV 辐射过程中涉及包括激光的传输与能量沉积、靶材和等离子体的动力学演化、靶材的相变、EUV 辐射在等离子体内部的输运、等离子体内部各种粒子间的相互作用以及等离子体自身辐射场对宏观状态的影响等众多复杂的物理过程. 如今, 这些物理过程中的大部分都可以被高保真地建模. 然而, 开发一个能够模拟这些过程在不同空间和时间尺度上相互作用的多物理计算工具仍然是一项复杂且长期的工作. 迄今为止, 已有一些基于辐射流体力学方法的模拟程序被用来进行较大时空尺度上激光 Sn 等离子体的相关研究. 这些程序比较典型的有: Basko 等^[20] 开发的任意拉格朗日-欧拉 (ALE) 程序 RALEF-2D, 该程序是目前国际上在激光 Sn 等离子体 EUV 辐射和动力学演化特性研究方面应用最广泛的程序; Nishihara 等^[21] 开发的二维轴对称辐射流体力学程序 STAR2D; Sizyuk 和 Hassanein^[22] 开发的三维磁流体力学 (MHD) 程序 HEIGHTS; Koshelev 等^[23] 开发的基于欧拉方法的二维辐射流体力学程序 RZLINE; 本研究团队^[24] 在近期开发完成的辐射流体力学程序 RHDLP. 该程序可以很好地模拟激光诱导的 Sn 液滴形变、激光 Sn 等离子体状态参数的时空分布以及激光作用于 Sn 平面靶或液滴靶产生的等离子体的 EUV 光谱.

上述的辐射跃迁参数计算、实验测量和数值模拟程序使得人们对激光 Sn 等离子体的动力学演化以及 EUV 辐射特性有了比较清晰地认识. 但是在对 LPP-EUV 光源进行总体模拟时, 仍需在 EUV 光的辐射跃迁及输运特性的理解、数目庞大的辐射

跃迁参数与大尺度等离子体模拟的耦合以及实验测量装置尽量匹配的光谱和 CE 模拟等方面进行改进.

本文针对实验上测量得到的激光 Sn 等离子体 EUV 光谱, 首先利用原子结构计算程序 COWAN 开展了大规模组态相互作用计算. 基于计算的高电荷态 Sn 离子的辐射跃迁数据, 利用细致能级模型获得了 EUV 波段的辐射不透明度数据. 随后利用激光等离子体辐射流体力学程序 RHDLP, 模拟了激光作用于 Sn 平面靶和液滴靶产生的等离子体的参数分布. 最后结合计算的等离子体状态参数和辐射不透明度数据, 利用光谱模拟后处理子程序 RHDLP-SpeIma3D 完成了时间积分、空间分辨/角分辨实验光谱的模拟. 各种模拟结果与相关的实验结果具有较好的一致性.

2 模拟程序

对一个具有 13.5 nm, 2% 带宽内 EUV 辐射能力的激光 Sn 等离子体进行数值模拟需要对程序提出如下要求: 1) 激光 Sn 等离子体在形成、演化和辐射过程中涉及丰富的物理过程, 程序需要涵盖其中的绝大多数过程; 2) 构建模型的方程能够反映出相应物理过程的特性; 3) 在实验条件明确的前提下能够对已有的实验结果做出解释并模拟; 4) 具有较强的新结果预测能力和实验方案优化能力. 近年来我们开发了一套能够对激光等离子体的形成、演化和辐射等过程进行数值模拟的辐射流体力学程序 RHDLP (Radiation HydroDynamics code for Laser-Produced Plasma)^[24]. 该程序考虑了激光等离子体中的大多数物理过程, 程序的框架及主要模块如图 1 所示. 其中将激光等离子体的形成和演化等过程分成激光传输及吸收、等离子体的演

化、辐射与物质的相互作用以及热传导等 4 个耦合的“核心计算模块”, 如图 1 中红色实线框所示; 程序运行所必需的粒子布居、辐射不透明度 (opacity) 和物质状态参数等数据在“物理参数模块”中计算, 如蓝色实线框所示; 等离子体的光谱模拟在后处理子程序 RHDLP-SpeIma3D (该子程序还可以进行激光 Sn 等离子体在 IF 点处的 EUV 辐射功率和 CE 的计算) 中完成, 如紫色实线框所示. 下面对这几个模块和子程序进行简要介绍.

RHDLP 程序基于单流、双温 (电子温度 T_e = 离子温度 T_i ≠ 辐射温度 T_r) 的辐射流体力学模型编写而成. 图 1 中红色实线框所示的 4 个核心计算模块处理的主要物理过程包括激光与靶材的相互作用及等离子体的形成、激光与等离子体的相互作用及激光的传输、等离子体的动力学演化、等离子体内部的辐射场分布及辐射与物质的相互作用、能量在等离子体内部的传导等. 这些模块中求解的方程可统一写成如下作了多群、限流扩散 (flux-limited diffusion, FLD) 近似的辐射流体力学方程组形式^[24]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) + \nabla p + \sum_{g=1}^G \lambda_g \nabla E_g = 0, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\rho E) + \nabla \cdot [(\rho E + p) \mathbf{u}] + \mathbf{u} \cdot \sum_{g=1}^G \lambda_g \nabla E_g \\ &= Q_L + \nabla \cdot C_e \nabla T + \sum_{g=1}^G c (\kappa_{pa,g} E_g - \kappa_{pe,g} B_g), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial E_g}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{3 - f_g}{2} E_g \mathbf{u} \right) - \mathbf{u} \cdot \lambda_g \nabla E_g \\ &= \nabla \cdot (-\mathbf{F}_g) + (c \kappa_{pe,g} B_g - c \kappa_{pa,g} E_g). \end{aligned} \quad (4)$$

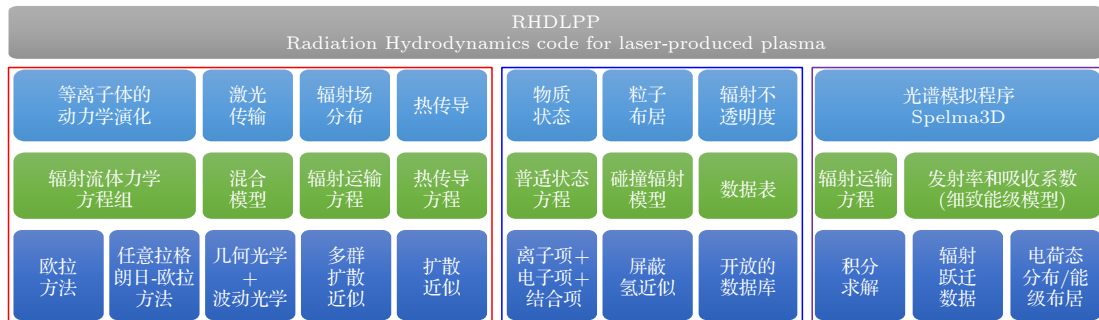


图 1 激光等离子体辐射流体力学程序 RHDLP 的程序框架图

Fig. 1. Framework for the radiation hydrodynamics code RHDLP.

这里, ρ , $\mathbf{u}$, T 和 p 分别代表物质的密度、速度、温度和压强. E 是物质能量 (内能加动能) 密度. 电子热导率用 C_e 表示, Q_L 代表激光加热产生的能量源项. G 表示多群近似下辐射群的数目, g 代表各群的编号, 每个群的辐射能量密度用 E_g 表示. $B_g = (15aT^4/\pi^4)[P(x_{g+1}) - P(x_g)]$, 其中 a 是辐射常数, $P(x)$ 表示普朗克积分, 定义为 $P(x) = \int_0^x dx' \frac{x'^3}{e^{x'} - 1}$. λ_g 和 f_g 分别为通量限制器和 Ed-dington 因子, 光速用 c 表示.

方程 (3) 和 (4) 中的 $\kappa_{R,g}$, $\kappa_{Pe,g}$ 和 $\kappa_{Pa,g}$ 分别表示第 g 群的 Rosseland 平均不透明度、Planck 平均发射不透明度和吸收不透明度, 具体的计算公式为

$$\kappa_{R,g} = \frac{\int_{x_g}^{x_{g+1}} \left(\frac{\partial B_\nu}{\partial T} \right) dx}{\int_{x_g}^{x_{g+1}} \left(\frac{\partial B_\nu}{\partial T} \right) \frac{1}{\kappa_\nu} dx}, \quad (5)$$

$$\kappa_{Pe,g} = \frac{\int_{x_g}^{x_{g+1}} j_\nu dx}{\int_{x_g}^{x_{g+1}} B_\nu(T) dx}, \quad (6)$$

$$\kappa_{Pa,g} = \frac{\int_{x_g}^{x_{g+1}} B_\nu(T) \kappa_\nu dx}{\int_{x_g}^{x_{g+1}} B_\nu(T) dx}, \quad (7)$$

其中 $B_\nu(T)$ 为温度为 T 时的 Planck 分布函数; κ_ν 和 j_ν 分别表示吸收系数和发射率; x_g 和 x_{g+1} 分别为 $x_g = h\nu_g/(k_B T)$ 和 $x_{g+1} = h\nu_{g+1}/(k_B T)$, ν_g 和 ν_{g+1} 表示第 g 群的光子频率上下限, k_B 为玻尔兹曼常数.

在 FLD 近似下, 方程 (3) 中的电子热通量 $\mathbf{F}_e = -C_e \nabla T$ 和方程 (4) 中的辐射通量 $\mathbf{F}_g$ 可写成如下形式 [25]:

$$\mathbf{F}_g = -D_g \nabla E_g, \quad D_g = \frac{c\lambda_g}{\kappa_{R,g}}. \quad (8)$$

$$\lambda_g = \frac{2+R}{6+3R+R^2}, \quad R = \frac{|\nabla E_g|}{\kappa_{R,g} E_g}, \quad f_g = \lambda_g + \lambda_g^2 R^2. \quad (9)$$

$$\mathbf{F}_e = -\min \left(C_e, \frac{f F_{FS}}{|\nabla T|} \right) \nabla T. \quad (10)$$

其中方程 (9) 为 Levermore 和 Pomraning [26] 给出的通量限制器的形式. 方程 (10) 中 f 表示可调节的通量限制器因子.

RHDLPP 程序对方程组 (1)–(4) 的求解有两

种方法, 分别是欧拉法和任意拉格朗日-欧拉法. 这两种方法都是基于算子分裂 (operator-split) 格式进行数值求解, 其核心是先构建显式格式求解 (1)–(4) 式右端全部为 0 的双曲型方程, 然后构建隐式格式求解剩余的包括辐射扩散、热传导和激光源项在内的抛物型方程. 详细的数值求解方法可参考我们以前的工作 [24], 在本文中不再进行细致介绍. 作为唯一的外部源项, 入射激光在靶材和等离子体中的传输及能量沉积是决定激光等离子体特性的重要因素. 在 RHDLPP 程序中, 我们使用了一个混合模型 [24] 来解决激光传输和能量沉积问题. 该模型在亚临界等离子体区域采用几何光学射线追踪方法, 而在超临界等离子体区域则求解一维的亥姆霍兹波动方程.

图 1 中蓝色实线框所示的物理参数模块主要负责为程序的运行提供必需的状态参数、平均电离度、电荷态分布、辐射不透明度、吸收系数和发射系数等数据. 其中压强和内能等状态参数由物质状态模块提供. 该模块基于 More 等 [27] 提出的普适状态方程模型开发而成, 适用于电子温度 10^{-4} – 10^6 eV、密度 10^{-10} – 10^3 g/cm³ 的宽参数范围. 模块中物质的热力学量分为电子项、离子项和修正项. 电子项的贡献采用典型的托马斯-费米模型进行求解 [28], 离子项的贡献采用经过标度结合能修正的 Cowan 模型进行求解 [27,29]. 对于修正项, 在物质密度大于固体密度时采用键合修正模型 [30], 而在物质密度小于固体密度时则采用 Young 和 Corey [31] 提出的软球函数模型. 另外, 模块中还可以利用麦克斯韦重构方法对气液共存亚稳态的相关热力学量进行进一步修正 [30]. 平均电离度和电荷态分布利用基于屏蔽氢近似的碰撞辐射模型求解, 模型中考虑了电子碰撞激发和退激发、电子碰撞电离和三体复合、光电离和辐射复合、自电离和双电子俘获等 12 种原子过程 [32,33]. 方程 (5)–(7) 中的宽波段吸收系数和发射率来自 TOPS Opacities [34] 和 THERMOS [28] 数据库, 将这些辐射参数根据公式转换成 $\kappa_{R,g}$, $\kappa_{Pe,g}$ 和 $\kappa_{Pa,g}$ 等多群辐射不透明度数据后, 按温度、离子数密度和辐射群做成表格存入辐射不透明度模块中供程序调用.

图 1 中紫色实线框所示为光谱模拟后处理子程序 SpeIma3D [24,35]. 该子程序可以实现激光等离子体在特定波段的时空分辨光谱、角分辨光谱、积分光谱、瞬态成像以及转换效率的模拟. 程序的模

拟流程可分为 3 步进行. 第 1 步, 由 RHDLPP 程序计算等离子体状态参数, 例如温度、电子密度和离子丰度的二维轴对称分布. 随后根据等离子体的轴对称特性, 将二维的状态参数通过绕对称轴旋转的方式转换为三维分布. 紧接着划定一个如图 2 中的圆柱面包围三维等离子体^[35].

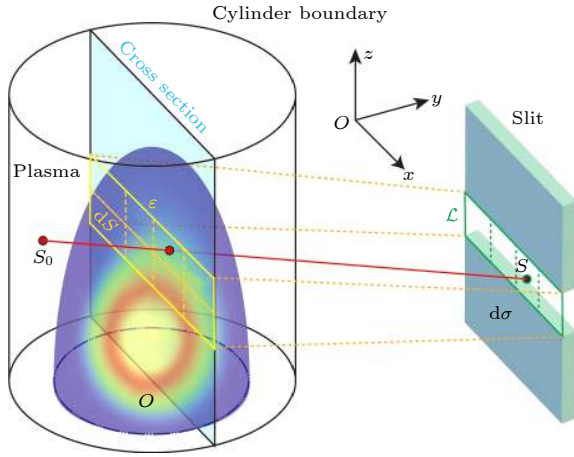


图 2 SpeIma3D 程序模拟激光等离子体光谱的示意图^[35]
Fig. 2. Schematic diagram of the spectrum of a laser-produced plasma simulated by the SpeIma3D program^[35].

第 2 步, 基于光谱仪狭缝和三维等离子体的方位来构建多条光线路径, 即进行光线追踪. 如图 2 所示, 先将谱仪狭缝离散成面积相等的面元 $d\sigma$. 随后, 在等离子体内定义一个与狭缝对称的矩形区域 ε . ε 的大小取决于狭缝的视角和狭缝与等离子体对称轴之间的距离. 类似地, 区域 ε 也被划分为更小的面元, 用 dS 表示. 原则上需要 $d\sigma$ 和 dS 的面积趋于无穷小, 然而在程序的实际编写中, $d\sigma$ 和 dS 的面积只能为有限值. 因此, 我们需要通过执行收敛性测试来确定出两个面元的最小面积. 随后用直线连接它们的几何中心就可构建出光线路径. 从图 2 可以看出, 每条路径的终点在狭缝表面的 $d\sigma$ 中心. 为了确保光线穿过整个等离子体, 需将光线起点从 dS 的中心延伸到边界圆柱面.

第 3 步, 沿着每条光线路径求解稳态辐射输运方程, 以此来计算出光线终点处任意光子频率 ν 所对应的辐射强度 I_ν . 辐射输运方程一维积分分解的形式为

$$I_\nu = I_{\nu 0} \exp \left(- \int_{s_0}^s \kappa_\nu(s') ds' \right) + \int_{s_0}^s j_\nu(s') \left[\exp \left(- \int_{s'}^s \kappa_\nu(s'') ds'' \right) \right] ds', \quad (11)$$

其中 s_0 是光线的起点, 位于边界圆柱表面上; $I_{\nu 0}$ 是起点处的辐射强度, 如果不存在外部的辐射源, 则 $I_{\nu 0} = 0$; s 表示射线的终点, 位于狭缝面元 $d\sigma$ 的中心; j_ν 和 κ_ν 分别表示光线路径上不同位置处的发射率和吸收系数.

在任意时刻, 面元 $d\sigma$ 从面元 dS 收集到的频率为 ν 的辐射能量 $E(dS \rightarrow d\sigma)$ 可以用以下方程计算:

$$E(dS \rightarrow d\sigma) = I_\nu \cdot \Delta S \cdot \Delta \Omega \cdot \cos \theta. \quad (12)$$

其中, ΔS 表示面元 $d\sigma$ 的大小, $\Delta \Omega$ 表示面元 dS 相对于 $d\sigma$ 中心的立体角, θ 是光线与面元 $d\sigma$ 的法线之间的夹角. 最后, 通过对整个狭缝 $\mathcal{L}$ 和区域 ε 进行积分, 就可以计算出在时间间隔 Δt 内从区域 ε 到达狭缝 $\mathcal{L}$ 的频率为 ν 的总辐射能量 $E(\varepsilon \rightarrow \mathcal{L})$:

$$E(\varepsilon \rightarrow \mathcal{L}) = \iiint_{\varepsilon, \mathcal{L}, \Delta t} E(dS \rightarrow d\sigma) dS d\sigma dt. \quad (13)$$

辐射能量 $E(\varepsilon \rightarrow \mathcal{L})$ 即最终的模拟光谱强度, 可用来与进行了强度定标的实验光谱比对.

3 Sn 等离子体在 EUV 波段的辐射不透明度

进行等离子体和光谱模拟时, 发射率与辐射不透明度是决定模拟质量的关键辐射参数. 由于激光等离子体的形成及演化过程中涉及的温度范围很宽 (例如从靶材的初始温度-室温, 到等离子体的最高温度-约上百电子伏特), 因此与等离子体模拟相关的方程 (5)—(7) 中发射率与辐射不透明度的波长范围需从红外直至 X 射线波段. 而在进行光谱模拟时, 方程 (11) 中所需的辐射参数只涉及较窄的波段 (例如本文的光谱模拟中波长范围仅从 12—16 nm). 一般而言, 程序中需要先计算好方程 (5)—(7) 中不同温度、密度点的宽波段辐射参数, 随后从这些参数中截取出特定波段的数据来执行光谱模拟. 在进行本文的激光 Sn 等离子体状态分布模拟时, 我们调用了取自 THERMOS 数据库^[28]的宽波段吸收系数和发射率. 然而, 这些辐射参数在 EUV 波段并未考虑高电荷态 Sn 离子多激发态之间的跃迁贡献, 若截取此类数据进行激光 Sn 等离子体的 EUV 光谱模拟将无法很好地再现实验结果^[12]. 因此, 我们在 SpeIma3D 光谱模拟程序中针对 EUV 波段的吸收系数和发射率重新进行了细致的计算.

为了能很好地解释和匹配实验光谱中的细致结构,我们在计算 EUV 波段的辐射参数时采用了精度最高的细致能级 (detailed-level-accounting, DLA) 模型^[14]. 在 DLA 模型中,对于一定温度、密度的等离子体,在光子频率 ν 处,辐射不透明度 $\rho\kappa_\nu$ 由束缚-束缚吸收系数 $\mu_{\text{bb}}(\nu)$ 、束缚-自由吸收系数 $\mu_{\text{bf}}(\nu)$ 、自由-自由吸收系数 $\mu_{\text{ff}}(\nu)$ 以及散射系数 $\mu_{\text{scatt}}(\nu)$ 共同贡献,其表达式为^[36]

$$\rho\kappa_\nu = \mu_{\text{bb}}(\nu) + \mu_{\text{bf}}(\nu) + \mu_{\text{ff}}(\nu) + \mu_{\text{scatt}}(\nu), \quad (14)$$

$$\mu_{\text{bb}}(\nu) = \sum_{\xi} \sum_{i,j} \frac{\pi}{mc} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \times N_{\xi_i} f_{\xi_i,j} \phi_{\xi_i,j}(\nu) \left[1 - \frac{N_{\xi_j} g_{\xi_i}}{N_{\xi_i} g_{\xi_j}} \right], \quad (15)$$

$$\mu_{\text{bf}}(\nu) = \sum_{\xi,i} \sum_{\xi+1,j} N_{\xi_i} \left[1 - \frac{N_{\xi+1,j} g_{\xi_i}}{N_{\xi_i} g_{\xi+1,j}} \right] \sigma_{\text{bf}}(\nu), \quad (16)$$

$$\mu_{\text{ff}}(\nu) = N_{\text{ion}} \sigma_{\text{ff}}(\nu) \left(1 - e^{-h\nu/kT} \right), \quad (17)$$

其中 i 和 j 代表离子 ξ 的能级, N_{ξ_i} 是电离度为 ξ 的离子的第 i 个能级上的数密度, g 表示能级简并度, $f_{\xi_i,j}$ 代表振子强度, N_{ion} 表示总的离子数密度, 线型函数 $\phi_{\xi_i,j}(\nu)$ 采用 Voigt 线型, $\sigma_{\text{bf}}(\nu)$ 和 $\sigma_{\text{ff}}(\nu)$ 分别表示光电离截面和自由-自由截面. 由于以前的工作已经表明 Sn 等离子体在 EUV 波段的总吸收系数主要来自于束缚-束缚吸收系数, 束缚-自由吸收系数和自由-自由吸收系数的贡献很小^[17,37]. 因此本文中计算截面 $\sigma_{\text{bf}}(\nu)$ 和 $\sigma_{\text{ff}}(\nu)$ 时采用了比较简单的经验公式, 具体形式可参见文献^[36,38], 在此不再给出. 散射系数 $\mu_{\text{scatt}}(\nu)$ 通过 Thomson 散射截面获得^[38].

在 DLA 模型中计算吸收系数时, 需要知道等离子体中不同离子的电荷态分布以及每种离子在不同细致能级上的布居数. 而这些布居参数的求解又与等离子体状态密切相关. 一般来讲, 将等离子体视为处于非局域热动平衡 (non-local-thermodynamic equilibrium, non-LTE) 状态后建立 CR 模型, 进而求解大规模的速率方程组来获得各离子的能级布居是最严格的方法. 然而将这种方法应用于 DLA 模型计算 Sn 等离子体在 EUV 波段辐射不透明度中时会非常棘手. 主要原因是能够发出 EUV 辐射的 Sn^{8+} — Sn^{14+} 离子共有接近于 10^6 量级的细致能级, 如此庞大的能级数目使得我们很难完整获

得相关能级间碰撞或辐射过程的动力学参数, CR 模型的速率方程组求解也会变得十分困难. 鉴于此, 本文将利用局域热动平衡 (local thermodynamic equilibrium, LTE) 近似下的 DLA 模型来计算激光 Sn 等离子体在 EUV 波段的辐射不透明度. 在 LTE 近似下, 电荷态分布采用 Saha-Boltzmann 方程计算, 能级布居满足 Boltzmann 分布, 发射率 j_ν 与吸收系数 κ_ν 满足 Kirchhoff 定律. 下面简要评估 LTE 近似在本文工作中的适用性.

首先, 本文中的 Sn 等离子体由波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 激光产生 (详见 4.1 节和 4.2 节), 这种等离子体的临界密度约为 10^{21} cm^{-3} , 相应的激光能量将主要沉积在临界密度附近. 该情形下等离子体中 EUV 辐射区域 (特别是 13.5 nm 附近) 的电子密度和温度大致在 10^{19} — 10^{21} cm^{-3} 和 20—40 eV 范围^[4], 此时微观粒子间的相互作用基本以碰撞过程为主. 接下来, 我们利用 Busquet 提出的电离温度方法 (ionisation temperature method)^[39,40] 来进行进一步的评估. 对于温度为 T_e 、密度为 ρ 的等离子体状态参数, 需要先得到一个新的电离温度 T_Z . 在 (T_Z, ρ) 下基于 LTE 近似中的 Saha-Boltzmann 方程获得的电荷态分布要保证与在 (T_e, ρ) 下利用 non-LTE 条件中的 CR 模型获得的结果一致. 另外, Busquet 等^[40] 还给出了 T_e 和 T_Z 之间的标度律公式, $R = T_e/T_Z \approx [1 + (5.36 \times 10^{13}) T_e^{3.5}/n_e]^{0.215}$, 其中 n_e 表示电子密度. 利用 T_e 和 T_Z 的比值 R 可以粗略估计出 LTE 近似与 non-LTE 条件之间的偏离程度. 我们选取了 14 组与 Nd:YAG 激光产生的 Sn 等离子体 EUV 辐射相关的参数计算了比值 R , 相应的结果在表 1 中列出. 可以看出, 在这些状态参数下 T_e 和 T_Z 的比值都接近于 1, 表明 LTE 近似基本成立.

另外, 我们还直接对比了 non-LTE 和 LTE 条件下不同 Sn 离子的电荷态分布和平均电荷态. 其中, non-LTE 条件下的结果利用第 2 节中提到的基于屏蔽氢近似的稳态 CR 模型进行计算, LTE 条件下的结果分别利用基于屏蔽氢近似和基于细致能级的 Saha-Boltzmann 方程得到. 平均电荷态在表 1 中的最后 3 列给出, 3 组 (T_e, n_e) 下离子电荷态分布的对比结果在图 3 中给出. 表中 $\langle Z \rangle_{\text{LTE-1}}$ 和图中红色柱状图代表 LTE 条件下基于细致能级的结果, 表中 $\langle Z \rangle_{\text{LTE-2}}$ 和图中蓝色柱状图代表 LTE 条件下基于屏蔽氢近似的结果, $\langle Z \rangle_{\text{non-LTE}}$ 和灰色

表 1 14 组 (T_e, n_e) 下的比值 R 、电离温度 T_Z 、LTE 条件下基于细致能级的平均电荷态 $\langle Z \rangle_{\text{LTE-1}}$ 、LTE 条件下基于屏蔽氢近似的平均电荷态 $\langle Z \rangle_{\text{LTE-2}}$ 及 non-LTE 条件下基于屏蔽氢近似的平均电荷态 $\langle Z \rangle_{\text{non-LTE}}$
 Table 1. Ratios R , ionization temperatures T_Z , average charge states $\langle Z \rangle_{\text{LTE-1}}$ based on DLA model under LTE conditions, $\langle Z \rangle_{\text{LTE-2}}$ based on the screened hydrogenic approximation under LTE conditions, and $\langle Z \rangle_{\text{non-LTE}}$ based on the screened hydrogenic approximation under non-LTE conditions for 14 sets of (T_e, n_e) values.

序号	T_e/eV	n_e/cm^{-3}	R	T_Z/eV	$\langle Z \rangle_{\text{LTE-1}}$	$\langle Z \rangle_{\text{LTE-2}}$	$\langle Z \rangle_{\text{non-LTE}}$
1	38	5.10×10^{20}	1.00754	37.72	12.57	12.60	12.60
2		2.05×10^{20}	1.01839	37.31	13.20	13.35	13.34
3		5.97×10^{19}	1.05867	35.89	13.91	14.09	14.08
4	32	5.07×10^{20}	1.00418	31.87	11.10	11.14	11.13
5		1.26×10^{20}	1.01645	31.48	12.39	12.58	12.57
6		5.34×10^{19}	1.03737	30.85	13.17	13.25	13.23
7	28	3.18×10^{20}	1.00418	27.88	10.44	10.41	10.41
8		1.15×10^{20}	1.0114	27.68	11.32	11.46	11.46
9		4.31×10^{19}	1.02944	27.20	12.14	12.39	12.37
10	23	1.00×10^{20}	1.00664	22.85	9.87	9.82	9.81
11		5.26×10^{19}	1.0125	22.72	10.37	10.39	10.38
12		2.23×10^{19}	1.02862	22.36	11.00	11.11	11.10
13	20	4.77×10^{19}	1.00851	19.83	9.40	9.30	9.29
14		1.06×10^{19}	1.0364	19.30	10.42	10.44	10.43

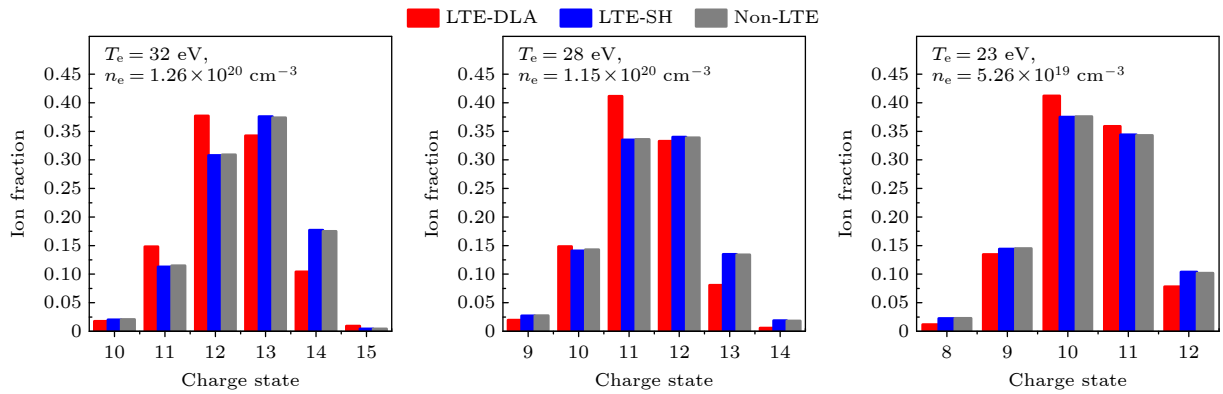


图 3 不同 (T_e, n_e) 下离子电荷态分布的对比结果, 其中红色柱状图代表 LTE 条件下基于细致能级的结果 (LTE-DLA), 蓝色柱状图代表 LTE 条件下基于屏蔽氢近似的结果 (LTE-SH), 灰色柱状图代表 non-LTE 条件下基于屏蔽氢近似的结果

Fig. 3. Comparison of ion charge state distributions under different (T_e, n_e) conditions. The red bar chart represents results based on DLA model under LTE conditions (LTE-DLA), the blue bar chart represents results based on the screened hydrogenic approximation under LTE conditions (LTE-SH), and the gray bar chart represents results based on the screened hydrogenic approximation under non-LTE conditions.

柱状图代表 non-LTE 条件下基于屏蔽氢近似的结果. 通过表中平均电荷态的对比可以发现, 3 种方法获得的结果基本一致. 而在电荷态分布图中, 基于屏蔽氢模型的 LTE 和 non-LTE 结果非常接近, 基于细致能级模型的 LTE 结果则略有偏差. 这种差别来自于两种模型的精细程度, 屏蔽氢模型显然在原子结构和动力学参数计算层面上是一个非常粗略的近似. 但是, 屏蔽氢模型下 LTE 和 non-LTE 结果的高度一致仍然可以证明 LTE 近似适用于本

文 Nd:YAG 激光产生的 Sn 等离子体的 EUV 辐射参数计算中.

对于 (15) 式束缚-束缚吸收系数 $\mu_{\text{bb}}(\nu)$ 中涉及的 Sn 离子能级和振子强度等原子参数, 本文利用原子结构计算程序 COWAN^[41] 开展大规模的组态相互作用计算得到. 以 Sn^{11+} — Sn^{14+} 离子为例, 计算中包括的组态如表 2 所列.

获得能级和振子强度等原子参数后, 使用 DLA 模型计算得到了波长范围 12—16 nm、温度

范围 10—100 eV、密度范围 10^{-6} — 10 g/cm³ 条件下 Sn 等离子体的辐射不透明度. 这些数据以表格的形式存储, 供 SpeIma3D 程序调用来进行 EUV 波段的光谱模拟. 图 4 给出了温度为 32 eV(图 4(a)) 和 20 eV(图 4(b))、密度为 0.002 g/cm³ 时 Sn 等离子体的 EUV 辐射不透明度. 图中灰色阴影区域表示 EUV 光刻所关注的以 13.5 nm 为中心的 2% 带宽. 图 4(a) 条件的 Sn 等离子体其平均电荷态为 12.6, 等离子体中占主导的离子类型为 Sn¹¹⁺, Sn¹²⁺, Sn¹³⁺和 Sn¹⁴⁺, 丰度分别为 0.12, 0.31, 0.37, 0.17; 而在图 4(b) 中, 20 eV 下 Sn 等离子体的平均电荷态为 8.8, 等离子体中占主导的离子类型为 Sn⁷⁺, Sn⁸⁺, Sn⁹⁺和 Sn¹⁰⁺, 丰度分别为 0.08, 0.28, 0.41, 0.2. 在图示的波长范围内, 本文的计算结果表明单电子、双电子和三电子激发态对该波段的辐射不透明度有非常重要的贡献, 占比可达 80% 以上. 这与 Torretti 等^[12] 利用 CATS 程序和高城等^[14] 利用 GRASP 2K 程序计算所得的结论基本一致. 另外, 图 4(a) 所示的辐射不透明度结果与 Torretti 等^[12] 的计算结果(文献^[12] 中的图 3) 也有很好的一致性.

4 结果与讨论

获得不同温度、密度下 Sn 等离子体的 EUV 辐射不透明度数据后, 本文利用 RHDLPP 程序完成了激光作用于 Sn 平面固体靶和球形液滴靶产生的等离子体的参数分布计算并利用 SpeIma 3D 程序结合不透明度数据实现了 EUV 光谱的模拟.

4.1 激光作用于 Sn 平面固体靶

该模拟中选用了厚度为 100 μm , 密度为 7.3 g/cm³ 的平面固体 Sn 靶. 背景气体设定为氢气, 密度为 10^{-9} g/cm³. 烧蚀激光设置为在时间、空间上都为高斯型分布的 Nd:YAG 激光脉冲, 峰值功率密度为 3×10^{10} W/cm², 半高全宽为 7 ns, 波长 1.064 μm , 在靶材表面的焦斑半径为 275 μm . 激光作用于靶面的时刻被定义为零时刻, 激光强度高斯分布的峰值时刻为 10.5 ns. 靶材和背景气体的初始温度为 300 K. 这些模拟参数与 Pan 等^[18] 结合 Thomson 散射法和发射光谱法联合测量激光 Sn 等离子体参数分布和空间分辨 EUV 光谱所采用的实验条件一致. 模拟在二维轴对称

表 2 COWAN 计算采用的 Sn¹¹⁺—Sn¹⁴⁺ 离子的组态列表

Table 2. Configuration list of Sn¹¹⁺ to Sn¹⁴⁺ ions.

离子	组态
Sn ¹¹⁺	4s ² 4p ⁶ + {4d ³ , 4d ² 5s, 4d ² 5d, 4d4f ² , 4d4f5p, 4d5s ² , 4d5p ² , 4d5d ² , 4d5p5d};
	4s ² 4p ⁵ + {4d ³ 4f, 4d ³ 5p, 4d ³ 5f, 4d ² 4f5s, 4d ² 4f5d, 4d ² 5s5p};
	4s ² 4p ⁴ + {4d ⁵ , 4d ⁴ 5s, 4d ⁴ 5d, 4d ³ 4f ² , 4d ³ 4f5p};
	4s ² 4p ³ + {4d ⁵ 4f, 4d ⁵ 5p, 4d ⁴ 4f5s, 4d ⁴ 4f5d};
	4s4p ⁶ + {4d ⁴ , 4d ³ 5s, 4d ³ 5d, 4d ² 4f ² , 4d ² 4f5p};
	4s4p ⁵ + {4d ⁴ 4f, 4d ⁴ 5p, 4d ³ 4f5s, 4d ³ 4f5d};
	4s ² 4p ⁶ + {4d ² 4f, 4d ² 5p, 4d ² 5f, 4d4f5s, 4d4f5d, 4d5s5p};
	4s ² 4p ⁵ + {4d ⁴ , 4d ³ 5s, 4d ³ 5d, 4d ² 4f ² , 4d ² 5s ² , 4d ² 4f5p, 4d ² 5s5d};
	4s ² 4p ⁴ + {4d ⁴ 4f, 4d ⁴ 5p, 4d ³ 4f5s, 4d ³ 4f5d};
	4s ² 4p ³ + {4d ⁶ , 4d ⁵ 5s, 4d ⁵ 5d, 4d ⁴ 4f ² , 4d ⁴ 4f5p};
Sn ¹²⁺	4s4p ⁶ + {4d ³ 4f, 4d ³ 5p, 4d ² 4f5s, 4d ² 4f5d};
	4s4p ⁵ + {4d ⁵ , 4d ⁴ 5s, 4d ⁴ 5d, 4d ³ 4f ² , 4d ³ 4f5p};
	4s ² 4p ⁶ + {4d ² , 4d5s, 4d5d, 4f ² , 4f5p, 5s ² , 5p ² , 5d ² , 5p5d};
	4s ² 4p ⁵ + {4d ² 4f, 4d ² 5p, 4d ² 5f, 4d4f5s, 4d4f5d, 4d5s5p};
	4s ² 4p ⁴ + {4d ⁴ , 4d ³ 5s, 4d ³ 5d, 4d ² 4f ² , 4d ² 4f5p};
	4s ² 4p ³ + {4d ⁴ 4f, 4d ⁴ 5p, 4d ³ 4f5s, 4d ³ 4f5d};
	4s4p ⁶ + {4d ³ , 4d ² 5s, 4d ² 5d, 4d4f ² , 4d4f5p};
	4s4p ⁵ + {4d ³ 4f, 4d ³ 5p, 4d ² 4f5s, 4d ² 4f5d};
	4s ² 4p ⁶ + {4d4f, 4d5p, 4d5f, 4f5s, 4f5d, 5s5p};
	4s ² 4p ⁵ + {4d ³ , 4d ² 5s, 4d ² 5d, 4d4f ² , 4d5s ² , 4d4f5p, 4d5s5d};
Sn ¹³⁺	4s ² 4p ⁴ + {4d ³ 4f, 4d ³ 5p, 4d ² 4f5s, 4d ² 4f5d};
	4s ² 4p ³ + {4d ⁵ , 4d ⁴ 5s, 4d ⁴ 5d, 4d ³ 4f ² , 4d ³ 4f5p};
	4s4p ⁶ + {4d ² 4f, 4d ² 5p, 4d4f5s, 4d4f5d};
	4s4p ⁵ + {4d ⁴ , 4d ³ 5s, 4d ³ 5d, 4d ² 4f ² , 4d ² 4f5p};
	4s ² 4p ⁶ + {4d, 5s, 5d};
	4s ² 4p ⁵ + {4d4f, 4d5p, 4d5f, 4f5s, 4f5d, 5s5p};
	4s ² 4p ⁴ + {4d ³ , 4d ² 5s, 4d ² 5d, 4d4f ² , 4d4f5p};
	4s ² 4p ³ + {4d ³ 4f, 4d ³ 5p, 4d ² 4f5s, 4d ² 4f5d};
	4s4p ⁶ + {4d ² , 4d5s, 4d5d, 4f ² , 4f5p};
	4s4p ⁵ + {4d ² 4f, 4d ² 5p, 4d4f5s, 4d4f5d};
Sn ¹⁴⁺	4s ² 4p ⁶ + {4f, 5p, 5f};
	4s ² 4p ⁵ + {4d ² , 4d5s, 4d5d, 4f ² , 5s ² , 4f5p, 5s5d};
	4s ² 4p ⁴ + {4d ² 4f, 4d ² 5p, 4d4f5s, 4d4f5d};
	4s ² 4p ³ + {4d ⁴ , 4d ³ 5s, 4d ³ 5d, 4d ² 4f ² , 4d ² 4f5p};
	4s4p ⁶ + {4d4f, 4d5p, 4f5s, 4f5d};
	4s4p ⁵ + {4d ³ , 4d ² 5s, 4d ² 5d, 4d4f ² , 4d4f5p};
	4s ² 4p ⁶ ;
	4s ² 4p ⁵ + {4f, 5p, 5f};
	4s ² 4p ⁴ + {4d ² , 4d5s, 4d5d, 4f ² , 4f5p};
	4s ² 4p ³ + {4d ² 4f, 4d ² 5p, 4d4f5s, 4d4f5d};
Sn ¹⁴⁺	4s4p ⁶ + {4d, 5s, 5d};
	4s4p ⁵ + {4d4f, 4d5p, 4f5s, 4f5d};
	4s ² 4p ⁵ + {4d, 5s, 5d};
	4s ² 4p ⁴ + {4d4f, 4d5p, 4f5s, 4f5d};
	4s ² 4p ³ + {4d ³ , 4d ² 5s, 4d ² 5d, 4d4f ² , 4d4f5p};
	4s4p ⁶ + {4f, 5p};
Sn ¹⁴⁺	4s4p ⁵ + {4d ² , 4d5s, 4d5d, 4f ² , 4f5p};
	4s4p ⁵ + {4d ² , 4d5s, 4d5d, 4f ² , 4f5p};

(r - z) 坐标系中进行, 整个计算区域设定为 $0 < z < 900 \mu\text{m}$, $0 < r < 700 \mu\text{m}$. 固体 Sn 靶位于 $0 < z < 100 \mu\text{m}$, $0 < r < 700 \mu\text{m}$ 的区域, 靶面位置在 $z = 100 \mu\text{m}$ 处. 激光沿着 z 轴自上向下作用于靶面.

图 5 展示了延迟时间为 10.5 ns 时激光 Sn 等离子体的温度和电子密度在距离靶面 130, 200, 300 μm 处沿着径向 (r 轴) 的一维分布. 图中不同颜色的实线表示本文的模拟结果, 带误差棒的黑色方块、红色圆圈和蓝色三角形表示 Pan 等 [18] 利用 Thomson 散射法测量到的实验结果 (参考文献 [18] 中的图 2(b) 和图 2(c)). 从图 5 可以看出, 模拟结果与实验结果具有较好的一致性, 这证明

了 RHDLP 程序在激光 Sn 等离子体状态参数分布模拟方面的适用性. 另外对比图 5(a) 的温度发现, 在距离靶面 130 μm (黑色) 和 200 μm (红色) 处模拟的温度值在 $-50 \mu\text{m} < r < 50 \mu\text{m}$ 范围内略高于实验测量值. 出现这种偏差的一个可能因素是: 程序中辐射流体力学方程组的求解调用的辐射不透明度数据来自于 THERMOS 数据库 [28]. 这些数据在 EUV 波段并未细致考虑多激发态的贡献, 使得该波段的不透明度在温度为 30 eV 左右时偏低, 进而导致温度的模拟值过高. 为了证实这一猜想, 我们拟在后续的工作中首先细致计算考虑了多激发态贡献的 6—20 nm 波段的辐射不透明度数据,

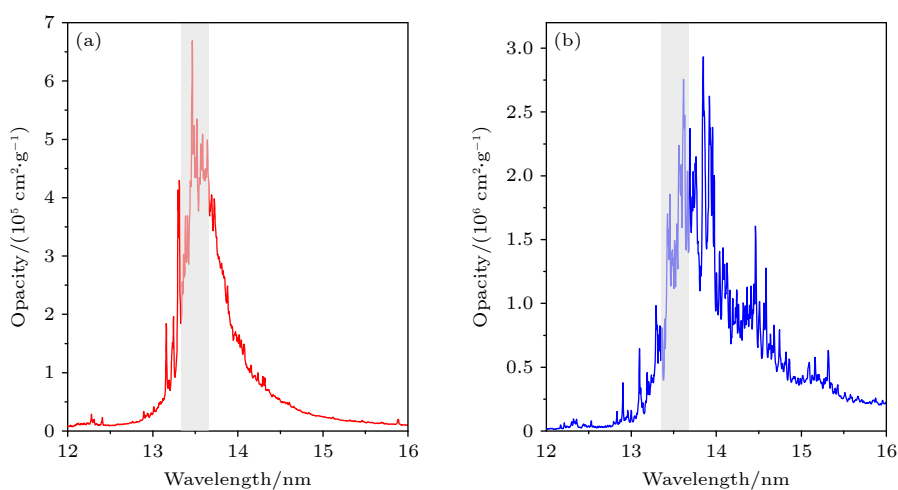


图 4 密度为 0.002 g/cm^3 , 温度为 (a) 32 eV 和 (b) 20 eV 时 Sn 等离子体的 EUV 辐射不透明度

Fig. 4. EUV radiative opacity of Sn plasmas at a density of 0.002 g/cm^3 and temperatures of (a) 32 eV, (b) 20 eV.

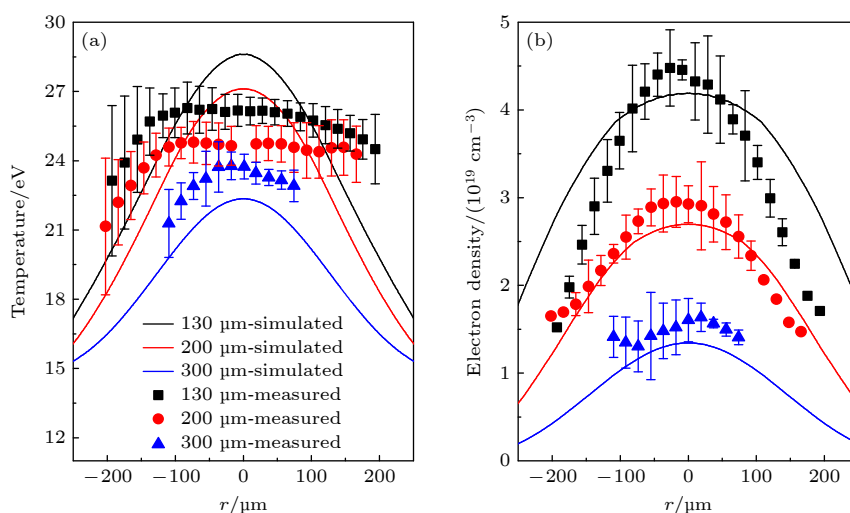


图 5 延迟时间 10.5 ns 时, 模拟和实验测量的激光 Sn 等离子体 (a) 温度和 (b) 电子密度在距离靶面 130, 200, 300 μm 处沿着 r 轴的分布

Fig. 5. Simulated and experimentally measured distributions of laser-produced Sn plasma (a) temperature and (b) electron density along the r -axis are presented at distances of 130, 200, and 300 μm from the target surface, with a delay time of 10.5 ns.

随后由这些数据来替换取自 THERMOS 数据库^[28]的辐射不透明度,最后以替换后的数据为基础重新进行等离子体状态参数分布的模拟.

图 6 给出了延迟时间为 6.5, 8.5, 10.5, 12.5, 14.5 ns 时模拟的激光 Sn 等离子体的温度和质量密度在 $r=0$ 处沿着轴向 (z 轴) 的一维分布. 从温度分布图可以看出, 最大温度值随时间的演化与激光脉冲的时间波型一致. 从初始零时刻到激光强度峰值时刻 10.5 ns, 激光强度逐渐增大, 沉积在等离子体中的能量也随之升高, 这必然伴随着最大温度值的相应增大. 在 10.5 ns 之后, 沉积在等离子体中的激光能量开始减弱, 然而此时等离子体已具有极高的膨胀速度并且自身的辐射将损失很大一部分能量, 因此最大温度值也相应地出现了快速减小. 图 6(b) 中的质量密度插图清晰表现出了冲击波在靶材内部的传播, 从而形成了高密度的阵面区域. 另外, 由于激光烧蚀的持续进行以及等离子体的膨胀演化, 靶面上方等离子体区域 ($z > 100 \mu\text{m}$) 的质量密度值随着延迟时间的增大而逐渐增大.

获得等离子体的温度和电子密度等状态参数后, 就可以将其作为输入文件由 SpeIma3D 程序来执行等离子体的光谱模拟. 图 7 给出了距离靶面 130, 200, 300 μm 处激光 Sn 等离子体在 12—16 nm 波段的归一化时间积分光谱. 图中实线表示我们程序的模拟光谱, 空心圆表示 Pan 等^[18]测量到的空间分辨光谱. 由于谱仪狭缝很窄, 各探测空间位置处的实验光谱可近似看作沿平行于靶面方向的线积分结果 (具体请参见文献^[18]中的图 1 实验测量示意图). 灰色阴影区域表示与 EUV 光刻应用相关的 13.5 nm 附近的 2% 带宽. 考虑到延迟时间 40 ns 后等离子体的温度远低于 10 eV, 此时对 EUV 波段的辐射再无贡献, 因此程序在光谱积分时将时间积分范围设定为 0—40 ns. 从图 7 可以发现, 模拟光谱和实验光谱之间具有很好的一致性. 这证明了 SpeIma3D 程序在激光等离子体 EUV 光谱模拟方面的能力, 同时也证实了我们计算的 Sn 等离子体 EUV 波段的辐射不透明度、等离子体参数以及粒子布居等各种重要数据的可靠性. 另外从图 7 还可以看出, 从距离靶面 130—300 μm 的探测位置, 光谱的峰值逐渐向长波方向移动. 这与图 5 中不同位置下的温度和电子密度分布以及图 4 中的辐射不透明度分布规律一致. 距离靶面 130 μm 和 200 μm 处, 等离子体的最大温度高于 25 eV, 表明等离子

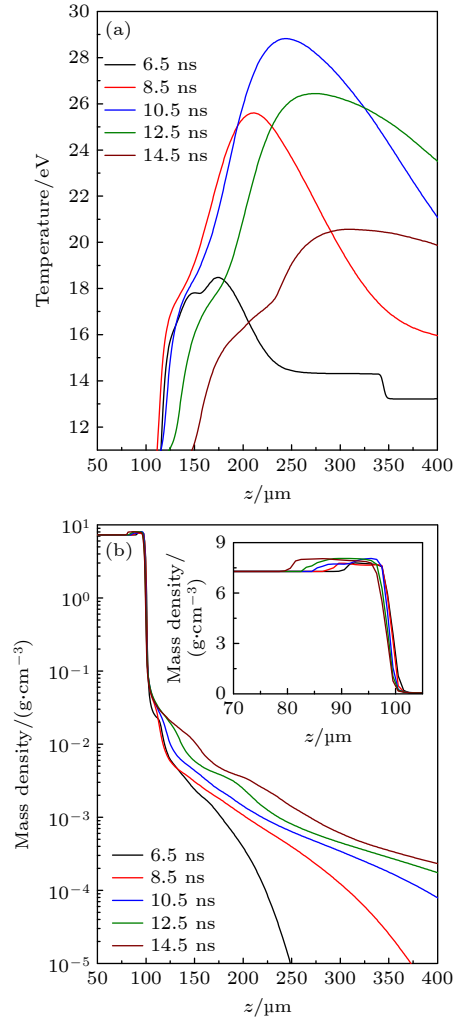


图 6 不同延迟时间下模拟的 Sn 等离子体温度 (a) 和质量密度 (b) 在 $r=0$ 处沿着 z 轴的分布

Fig. 6. Simulated distribution of Sn plasma temperature (a) and mass density (b) along the z -axis at $r=0$ for various delay times.

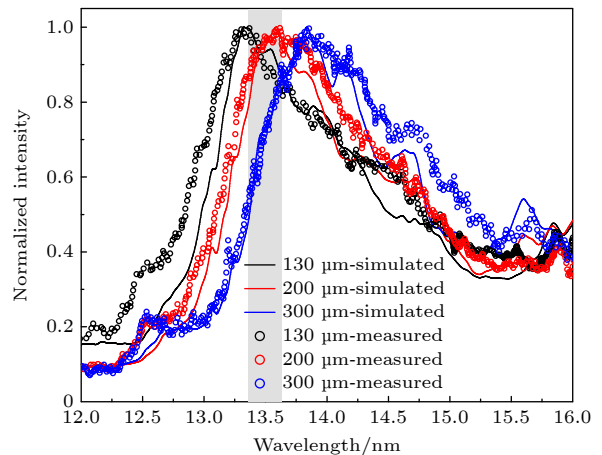


图 7 距离靶面 130, 200, 300 μm 处激光 Sn 等离子体的 EUV 光谱^[18]

Fig. 7. The EUV spectra of laser-produced Sn plasma at 130, 200, and 300 μm from the target surface^[18].

体中有大量的 Sn^{10+} — Sn^{14+} 离子, 这些离子发出的辐射集中在 13.5 nm, 2% 带宽内 (如图 4(a) 所示). 而在距离靶面 300 μm 处, 等离子体的最大温度降至 22 eV, 此时等离子体中以 Sn^{7+} — Sn^{10+} 离子占主导, 这些离子发出的辐射主要集中在 13.5 nm, 2% 带宽的右侧 (如图 4(b) 所示).

最后, 为了对 Nd:YAG 激光产生的平面靶 Sn 等离子体的 EUV 辐射特性有清晰的认识, 将 Sn^{7+} — Sn^{14+} 离子的发射率与 Pan 等 [18] 测量的激光 Sn 等离子体在 10—17 nm 波段的空间分辨光谱进行了对比, 结果如图 8 所示. 其中, 图 8(a) 为 3 个空间位置下的归一化实验光谱, 图 8(b) 为 Sn^{7+} — Sn^{14+} 离子各自归一化的发射率. 由于 Sn^{11+} — Sn^{14+} 离子的发射轮廓重叠, 因此在图 8(b) 对这 4 种离子的发射率做了求和后再归一化处理. 从图 8 可以看出, 5 个浅灰色窄带标记出的是各离子发射率的最强峰位置 (波长从左到右分别为 13.48, 13.86, 14.18, 14.75, 15.66 nm), 然而这些最强峰对应的却是 130 μm 探测位置处实验光谱的凹陷结构. 表明这些理论上应具有强发射特征的 EUV 光子在距离靶面 130 μm 处沿着平行于靶面方向输运时等离子体对其有强烈的自吸收效应, 实验光谱反映出明显的自蚀特征. 200 μm 探测位置处的实验光谱与 130 μm 处的特征相似, 而 300 μm 处的光谱结构却截然不同. 5 个发射率的最强峰位置与 300 μm 探测位置处实验光谱中的小尖峰正好一一对应, 说明该位置处等离子体的自吸收效应较弱, 光谱并未表现出自蚀特征. 不同空间位置处的光谱特征与图 5 中所示的等离子体状态参数分布密切相关. 130 μm 和 200 μm 处, EUV 辐射区域的线长度可达 350 μm 左右, 并且等离子体温度和电子密度较高, 因此那些具有较大发射率和吸收系数的光子在等离子体中输运时相应的光学厚度也比较大, 光子很难全部从等离子体中逃逸出来. 而对于 300 μm 处, 图 5 反映出 EUV 辐射区域的线长度为 200 μm 左右, 等离子体温度和电子密度下降明显, 相应的光学厚度也较小, 虽然仍存在自吸收效应, 但会有部分目标 EUV 光子逃逸出等离子体被探测器收集. 最后, 图 8(b) 表明工业界关注的 13.5 nm, 2% 带宽内的辐射主要来自于 Sn^{11+} — Sn^{14+} 离子的贡献. 然而平面靶 Sn 等离子体存在的强烈自吸收效应使得相当一部分核心辐射无法到达 EUV 光源的中心焦点处, 光源的转换效率和辐射功率很难达到工业要

求. 这是平面 Sn 靶无法被应用于光刻机的重要原因之一 (平面靶的另外一个问题是无法很好地控制碎屑对光学元件的污染).

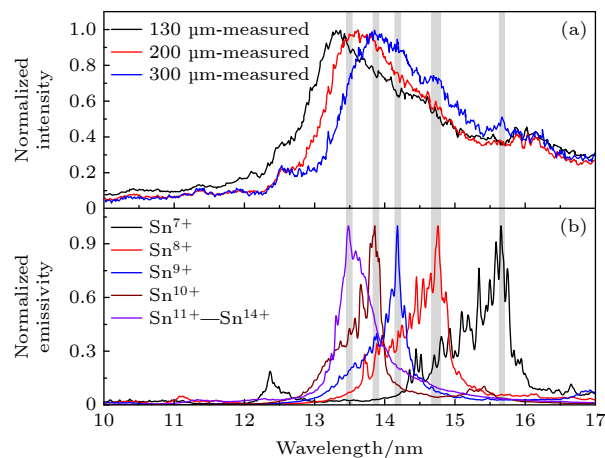


图 8 (a) 距离靶面 130, 200, 300 μm 处激光 Sn 等离子体归一化的 EUV 实验光谱 [18] 以及 (b) Sn^{7+} — Sn^{14+} 离子的归一化发射率

Fig. 8. (a) Normalized EUV experimental spectra of laser-produced Sn plasma at distances of 130, 200, and 300 μm from the target surface [18], and (b) normalized emissivity of Sn^{7+} — Sn^{14+} ions.

4.2 激光作用于 Sn 液滴靶

目前先进的商用 EUV 光刻机中, 都是选用直径在几十微米量级的球形 Sn 液滴作为光源系统的目标靶材 [4]. 本文针对激光作用于类似尺寸的 Sn 液滴所产生的等离子体的参数分布以及 EUV 光谱进行了模拟. 初始条件设置中选了一个直径为 46 μm , 密度为 6.9 g/cm³ 的球形 Sn 液滴靶. 背景气体设定为氢气, 密度为 10⁻⁷ g/cm³. 烧蚀激光设置为平顶型 Nd:YAG 激光脉冲, 功率密度为 4 × 10¹⁰ W/cm², 脉冲持续时间为 15 ns, 波长 1.064 μm , 焦斑直径为 96 μm . 靶材和背景气体的初始温度为 300 K. 这些模拟参数与 Torretti 等 [12] 所采用的实验条件基本一致. 模拟同样在二维轴对称 (r - z) 坐标系中进行, 整个计算区域设定为 0 < z < 800 μm , 0 < r < 400 μm . 液滴 Sn 靶的球心位于 $r = 0$, $z = 550$ μm 处. 激光沿着 z 轴入射.

图 9 给出了延迟时间为 4, 7, 10, 13 ns 时, RHD LPP 程序模拟得到的激光作用于 Sn 液滴形成的等离子体其温度和密度的二维分布. 从图 9 可以看出, 由于入射激光的时间波型为平顶型, 即各瞬时刻入射的激光能量相等, 因此从 4—13 ns 时等离子体的温度分布基本相似, 温度最大值都为 21 eV

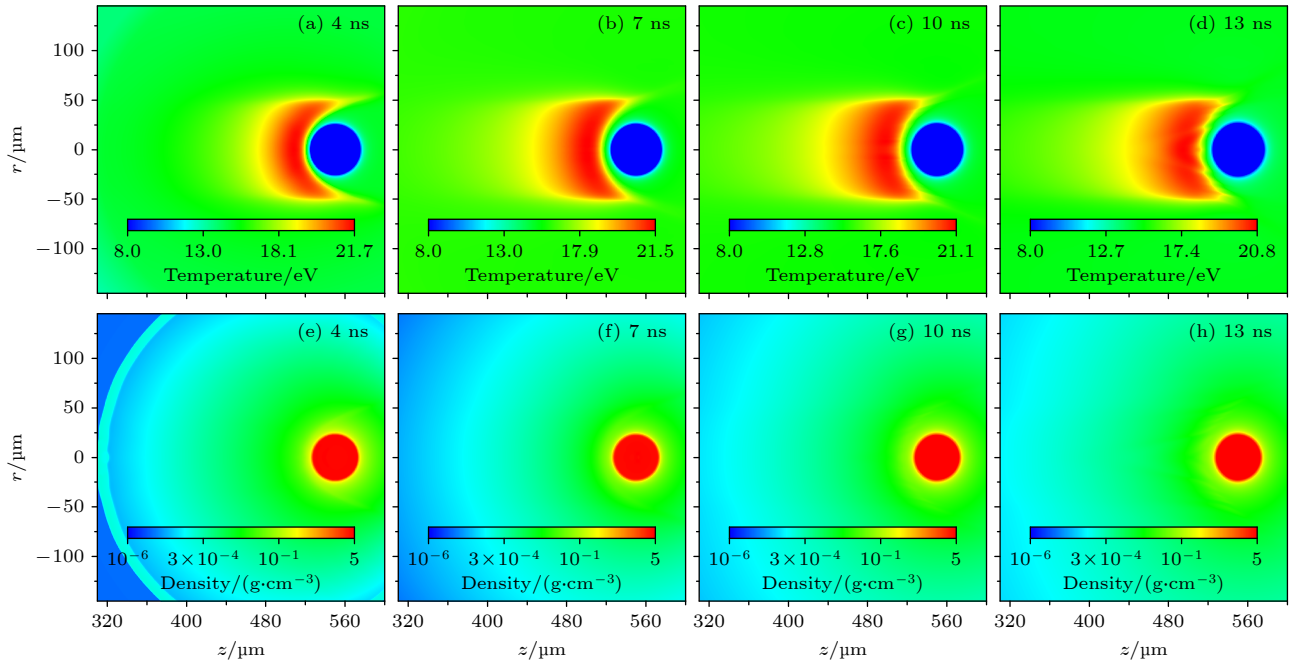


图9 延迟时间为4, 7, 10, 13 ns时, 模拟得到的Sn液滴等离子体的温度(第一行)和密度(第二行)的二维分布, 图中激光自左向右沿着 z 轴入射

Fig. 9. Two-dimensional distributions of temperature (the first row) and density (the second row) of Sn droplet plasma, obtained from simulations, when the delay times is 4, 7, 10, and 13 ns. In the panel, the laser propagates along the z -axis from left to right.

左右. 这意味着平顶型激光产生的等离子体在脉冲作用期间其状态的演化可近似认为处于稳态. 另外, 本文模拟的温度分布与Torretti等^[12]利用RALEF-2D程序模拟的结果(文献^[12]中的图6(a))基本一致, 这表明了RHDLP程序同样适用于Sn液滴等离子体的参数分布模拟. 从图9中的密度分布来看, 4 ns时等离子体沿着 z 轴膨胀到了约320 μm 处, 此时在等离子体前端具有非常明显的冲击波结构. 4 ns之后, 等离子体继续膨胀, 在图中所示的区域内密度随时间的演化基本可近似为稳态, 与温度的含时演化特征一致. 而且在激光脉冲作用期间(0—15 ns), 密度分布图中由红色所标记的液滴其形状并未发生明显的变化, 此时在液滴内部主要发生的物理过程是液滴表面的等离子体所形成的压力波的传播.

结合液滴等离子体的状态参数以及辐射不透明度数据, 利用SpeIma3D程序进行了Sn液滴等离子体的EUV光谱模拟. 图中黑色实线表示Torretti等^[12]测量到的实验光谱, 红色实线表示他们的模拟光谱, 蓝色实线代表本文的模拟光谱. 如图10插图所示, 3张光谱的观测视线与激光入射方向的夹角都为60°. 从图10可以看出, 本文的模拟光谱与Torretti等^[12]的实验光谱以及模拟光

谱具有很好的一致性, 这证明了SpeIma3D程序在Sn液滴等离子体EUV光谱模拟方面的能力. 另外需要说明的是, Torretti等^[12]虽然也得出了与实验光谱一致性很好的模拟光谱, 但他们在模拟时作出了如下假设: 1) 等离子体是温度为20 eV、

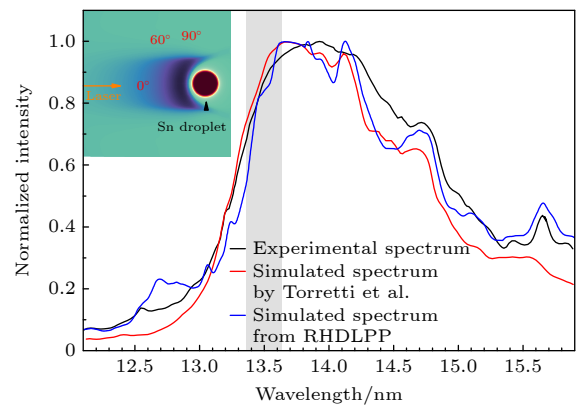


图10 观测视线与激光入射方向成60°角时, 实验测量的^[12](黑色实线)、Torretti等^[12]模拟的(红色实线)以及本文利用RHDLP程序模拟的(蓝色实线)Sn液滴等离子体的EUV光谱

Fig. 10. The EUV spectra for the Sn droplet plasma, including the experimentally measured data^[12] (black solid line), the simulation by Torretti et al. ^[12] (red solid line), and the simulation performed in this paper using the RHDLP program (blue solid line). The spectra are observed at a 60° angle relative to the direction of laser incidence.

密度为 0.002 g/cm^3 的均匀等离子体; 2) 光谱强度求解时仅进行了沿视线的一条光线上的一维积分. 与之相比, 本文的模拟完全考虑了等离子体具有的空间非均匀性, 并且在进行光谱强度积分时充分考虑了光谱仪狭缝对等离子体张开的立体角, 模拟时求和了能进入谱仪狭缝的约 25 万条光线的强度.

最后, 为了测试 Sn 液滴等离子体 EUV 辐射的各向异性程度, 本文还模拟了 13.5 nm , 2% 带宽内的辐射强度随 0° — 90° 观测角度的变化情况. 图 11 所示为归一化的带内强度随观测角的分布. 其中红色实心圆圈表示本文的模拟结果, 蓝色虚线代表拟合曲线. 文献 [42] 通过实验数据得到了带内强度和观测角之间的拟合公式: $f(\theta) = \alpha + \beta(\cos\theta)^\gamma$, 其中拟合参数 $\alpha = 0.82$, $\beta = 0.17$, $\gamma = 0.6$. 图 11 中的拟合曲线正是基于上述拟合公式和参数绘制而成. 可以发现本文的模拟结果与实验拟合曲线基本吻合. 图 11 结果可以很好地说明平顶型纳秒激光脉冲作用于 Sn 微滴产生的激光等离子体, 其 EUV 辐射基本满足各向同性假设, 即带内的辐射强度随观测角度的变化很小. 这一结论对于实验测量 LPP-EUV 系统在 IF 点处的转换效率具有重要的简化意义.

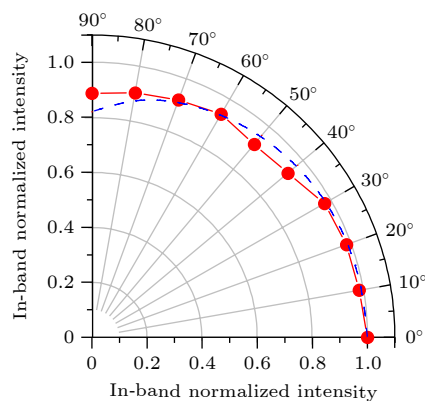


图 11 Sn 液滴等离子体在 13.5 nm , 2% 带宽内的归一化辐射强度随观测角的变化, 其中红色实心圆表示本文的模拟结果, 蓝色虚线表示拟合曲线

Fig. 11. Variation of the normalized radiation intensity of the Sn droplet plasma at 13.5 nm with a 2% bandwidth as a function of the observation angle. The red solid circles represent the simulation results from this paper, while the blue dashed lines correspond to the fitted curves.

5 结 论

本文针对在先进光刻中有重要应用的激光 Sn 等离子体开展了细致的数值模拟研究. 首先利

用激光等离子体辐射流体力学程序 RHDLPP, 分别模拟了纳秒激光脉冲作用于 Sn 平面固体靶和球形液滴靶所产生的等离子体的状态参数分布. 获得的等离子体温度和电子密度等模拟参数的分布与实验结果具有较好的一致性.

同时, 利用原子结构计算程序 COWAN 对高电荷态 Sn 离子的原子结构参数开展了大规模的组态相互作用计算. 随后较为细致地评估了 LTE 近似在 Nd:YAG 激光产生的 Sn 等离子体中的适用性. 基于 LTE 近似下的 DLA 模型, 计算了 Sn 等离子体在 12 — 16 nm 波段的辐射不透明度数据. 计算结果表明多激发态对该波段的辐射不透明度有重要贡献.

结合等离子体状态参数和辐射不透明度数据, 利用光谱模拟后处理子程序 SpeIma3D 给出了平面固体靶等离子体的时间积分、空间分辨 EUV 模拟光谱, 该结果能很好地匹配实验光谱. 最后较为细致地讨论了等离子体自吸收效应对平面靶等离子体不同空间探测位置处光谱结构的影响. 发现 $130 \mu\text{m}$ 和 $200 \mu\text{m}$ 处的实验光谱由于较大的等离子体光学厚度而出现了明显的自蚀结构. 在 $300 \mu\text{m}$ 处等离子体自吸收效应较弱, 实验光谱并未表现出自蚀特征. 对于液滴靶等离子体, 利用 SpeIma3D 程序获得了角分辨的 EUV 模拟光谱以及 13.5 nm , 2% 带宽内的辐射强度随观测角度的分布规律. 模拟结果表明, 平顶型纳秒激光作用于 Sn 微滴产生的等离子体基本处于稳态、EUV 辐射各向同性的状态.

综合来看, 本文模拟的 Sn 等离子体的状态参数分布和 EUV 光谱与相关实验结果具有较好的一致性, 可以为 EUV 光源的设计和 optimization 提供指导. 但仍需说明的是, 4.2 节中所述条件的激光脉冲作用于 Sn 液滴靶产生的等离子体并不能辐射出最优的 13.5 nm , 2% 带宽内的 EUV 光. 若要使 IF 点的 EUV 辐射 CE 值最高, 通常要求等离子体中 Sn^{11+} — Sn^{14+} 离子占主导, 即等离子体温度须达到 30 eV 左右、平均电离度需为 12 次左右. 然而在 4.2 节的模拟条件下, 等离子体的最高温度仅为 21 eV , 占主导的离子种类为 Sn^{7+} — Sn^{10+} , EUV 辐射的峰值位置不在带内 (如图 10 所示). 针对这一问题, 我们将在后续的研究中重点进行更高功率密度的纳秒激光脉冲产生的等离子体以及其 EUV 辐射的精细模拟. 另外, 后续研究还需将本文中的 EUV

辐射波段范围扩展至 6—20 nm, 这需要对更多不同离化度 Sn 离子进行更大规模的组态相互作用计算来获得相关的辐射跃迁参数以及辐射不透明度数据。

参考文献

- [1] Bakshi V 2023 *Photon Sources for Lithography and Metrology* (Washington: SPIE Press)
- [2] Bakshi V 2018 *EUV Lithography* (2nd Ed.) (Washington: SPIE Press)
- [3] Lin N, Yang W H, Chen Y Y, Wei X, Wang C, Zhao J L, Peng Y J, Leng X Y 2022 *Laser Optoelectron. Prog.* **59** 0922002 (in Chinese) [林楠, 杨文河, 陈韞懿, 魏鑫, 王成, 赵娇玲, 彭宇杰, 冷雨欣 2022 激光与光电子学进展 **59** 0922002]
- [4] Versolato O O 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 083001
- [5] Versolato O O, Sheil J, Witte S, Ubachs W, Hoekstra R 2022 *J. Opt.* **24** 054014
- [6] Behnke L, Schupp R, Bouza Z, Bayraktar M, Mazzotta Z, Meijer R, Sheil J, Witte S, Ubachs W, Hoekstra R, Versolato O O 2021 *Opt. Express* **29** 4475
- [7] Schupp R, Behnke L, Sheil J, Bouza Z, Bayraktar M, Ubachs W, Hoekstra R, Versolato O O 2021 *Phys. Rev. Res.* **3** 013294
- [8] Schupp R, Behnke L, Bouza Z, Mazzotta Z, Mostafa Y, Lassise A, Poirier L, Sheil J, Bayraktar M, Ubachs W 2021 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54** 365103
- [9] Hemminga D J, Versolato O O, Sheil J 2023 *Phys. Plasmas* **30** 033301
- [10] Hernandez-Rueda J, Liu B, Hemminga D J, Mostafa Y, Meijer R A, Kurilovich D, Basko M, Gelderblom H, Sheil J, Versolato O O 2022 *Phys. Rev. Res.* **4** 013142
- [11] Meijer R A, Kurilovich D, Eikema K S E, Versolato O O, Witte S 2022 *J. Appl. Phys.* **131** 105905
- [12] Torretti F, Sheil J, Schupp R, Basko M M, Bayraktar M, Meijer R A, Witte S, Ubachs W, Hoekstra R, Versolato O O, Neukirch A J, Colgan J 2020 *Nat. Comm.* **11** 2334
- [13] Sheil J, Versolato O O, Neukirch A J, Colgan J 2021 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **54** 035002
- [14] Gao C, Liu Y P, Yan G P, Yan J, Chen X Q, Hou Y, Jin F T, Wu J H, Zeng J L, Yuan J M 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 183101 (in Chinese) [高城, 刘彦鹏, 严冠鹏, 闫杰, 陈小棋, 侯永, 靳奉涛, 吴建华, 曾交龙, 袁建民 2023 物理学报 **72** 183101]
- [15] Colgan J, Kilcrease D P, Abdallah Jr J, Sherrill M E, Fontes C J, Hakel P, Armstrong G S J 2017 *High Energy Density Phys.* **23** 133
- [16] Sasaki A 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124** 064104
- [17] Fujioka S, Nishimura H, Nishihara K, Sasaki A, Sunahara A, Okuno T, Ueda N, Ando T, Tao Y, Shimada Y, Hashimoto K, Yamaura M, Shigemori K, Nakai M, Nagai K, Norimatsu T, Nishikawa T, Miyanaga N, Izawa Y, Mima K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 235004
- [18] Pan Y, Tomita K, Sunahara A, Sasaki A, Nishihara K 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 204103
- [19] Su M G, Min Q, Cao S Q, Sun D X, Hayden P, O'Sullivan G, Dong C Z 2017 *Sci. Rep.* **7** 45212
- [20] Basko M M, Sasorov P V, Murakami M, Novikov V G, Grushin A S 2012 *Plasma Phys. Control. Fusion* **54** 055003
- [21] Nishihara K, Sunahara A, Sasaki A, Nunami M, Tanuma H, Fujioka S, Shimada Y, Fujima K, Furukawa H, Kato T, Koike F, More R, Murakami M, Nishikawa T, Zhakhovskii V, Gamata K, Takata A, Ueda H, Nishikawa T, Lzawa Y, Miyanaga N, Mima K 2008 *Phys. Plasmas* **15** 056708
- [22] Sizyuk T, Hassanein A 2015 *Phys. Plasmas* **22** 093101
- [23] Koshelev K N, Ivanov V V, Novikov V G, Medvedev V, Grushin A S, Krivtsov V M 2012 *J. Micro. Nanolith. Mem.* **11** 021112
- [24] Min Q, Xu Z Y, He S Q, Lu H D, Liu X B, Shen R Z, Wu Y H, Pan Q K, Zhao C X, Chen F, Su M G, Dong C Z 2024 *Comput. Phys. Commun.* **302** 109242
- [25] Castor J J 2004 *Radiation Hydrodynamics* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [26] Levermore C D, Pomraning G C 1981 *Astrophysical Journal* **248** 321
- [27] More R M, Warren K H, Young D A, Zimmerman G B 1988 *Phys. Fluids* **31** 3059
- [28] Nikiforov A F, Novikov V G, Uvarov V B 2005 *Quantum-Statistical Models of Hot Dense Matter and Methods for Computation Opacity and Equation of State* (Basel: Birkhauser Verlag)
- [29] Heltemes T A, Moses G A 2012 *Comput. Phys. Commun.* **183** 2629
- [30] Faik S, Tauschwitz A, Iosilevskiy I 2018 *Comput. Phys. Commun.* **227** 117
- [31] Young D A, Corey E M 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 3748
- [32] Chung H K, Chen M H, Morgan W L, Ralchenko Y, Lee R W 2005 *High Energy. Dens. Phys.* **1** 3
- [33] Min Q, Shen R Z, Su M G, Lu H D, He S Q, Liu X B, Li Y, Tao Q Q, Wu Y H, Sun D X, Cao S Q, Dong C Z 2022 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55** 505205
- [34] Magee N H, Abdallah Jr. J, Clark R E H, Cohen J S, Collins L A, Csanak G, Fontes C J, Gauger A, Keady J J, Kilcrease D P, Merts A L 1995 *Astronomical Society of the Pacific Conference Series (Astrophysical Applications of Powerful New Databases, S. J. Adelman and W. L. Wiese eds.)* **78** 51
- [35] He S Q, Min Q, Wu Y H, Liu X B, He C W, Cao S Q, Pan Q K, Guo J, Chen F, Zhang D H, Su M G, Dong C Z 2024 *Opt. Express* **32** 17088
- [36] Rodríguez R, Florido R, Gil J M, Rubiano J G, Martel P, Mínguez E 2008 *Laser Part. Beams* **26** 433
- [37] Yan G P, Gao C, Hou Y, Jin F T, Li Y J, Zeng J L, Yuan J M 2024 *Phys. Plasmas* **31** 093303
- [38] Macfarlane J J 1989 *Comput. Phys. Commun.* **56** 259
- [39] Busquet M 1993 *Phys. Fluids B* **5** 4191
- [40] Busquet M, Colombant D, Klapisch M, Fyfe D, Gardner J 2009 *High Energy. Dens. Phys.* **5** 270
- [41] Cowan R D 1981 *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (California: University of California Press)
- [42] Schupp R, Torretti F, Meijer R A, Bayraktar M, Scheers J, Kurilovich D, Bayerle A, Eikema K S E, Witte S, Ubachs W, Hoekstra R, Versolato O O 2019 *Phys. Rev. Appl.* **12** 014010

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

Numerical simulation of state parameter distributions and extreme ultraviolet radiation in laser-produced tin plasma^{*}

MIN Qi^{1)†} WANG Guodong¹⁾ HE Chaowei¹⁾ HE Siqi²⁾ LU Haidong¹⁾
 LIU Xingbang¹⁾ WU Yanhong¹⁾ SU Maogen^{1)‡} DONG Chenzhong^{1)††}

1) (*Key Laboratory of Atomic and Molecular Physics & Functional Material of Gansu Province, College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China*)

2) (*School of Computer Science and Artificial Intelligence, Lanzhou Institute of Technology, Lanzhou 730050, China*)

(Received 20 September 2024; revised manuscript received 18 November 2024)

Abstract

The laser-produced Sn plasma light source is a critical component in advanced extreme ultraviolet (EUV) lithography. The power and stability of EUV radiation within a 2% bandwidth centered at 13.5 nm are key indicators that determine success of the entire lithography process. The plasma state parameter distributions and the EUV radiation spectrum for a laser-produced Sn plasma light source are numerically simulated in this work. The radiative opacity of Sn plasma within the 12–16 nm range is calculated using a detailed-level-accounting model in the local thermodynamic equilibrium approximation. Next, the temperature distribution and the electron density distribution of plasma generated by nanosecond laser pulses interacting with both a Sn planar solid target and a liquid droplet target are simulated using the radiation hydrodynamics code for laser-produced plasma, RHDLP. By combining the radiative opacity data with the plasma state data, the spectral simulation subroutine SpeIma3D is employed to model the spatially resolved EUV spectra for the planar target plasma and the angle-resolved EUV spectra for the droplet target plasma at a 60-degree observation angle. The variation of in-band radiation intensity at 13.5 nm within the 2% bandwidth as a function of observation angle is also analyzed for the droplet-target plasma. The simulated plasma state parameter distributions and EUV spectral results closely match existing experimental data, demonstrating the ability of RHDLP code to model laser-produced Sn plasma EUV light sources. These findings provide valuable support for the development of EUV lithography and EUV light sources.

Keywords: extreme ultraviolet lithography light source, laser-produced tin plasma, radiation hydrodynamics code, extreme ultraviolet spectra

PACS: 32.30.Jc, 52.65.-y, 52.25.-b, 52.25.Os

DOI: 10.7498/aps.74.20241321

CSTR: 32037.14.aps.74.20241321

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12474279, 12064040, 12464036, 12374384) and the Central Leading Local Science and Technology Development Fund Projects, China (Grant No. 23ZYQA293).

† Corresponding author. E-mail: mq_lpps@nwnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: sumg@nwnu.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: dongcz@nwnu.edu.cn

专题: 极端条件原子分子动力学

飞秒激光诱导分子准直相干性的度量分析*

廉振中# 洪倩倩# 贾利娟† 孟建桥 束传存‡

(中南大学物理学院, 湖南省超微结构与超快过程重点实验室, 长沙 410083)

(2024 年 10 月 8 日收到; 2024 年 12 月 16 日收到修改稿)

本文探讨了有限温度下, 飞秒激光脉冲诱导的分子准直现象中内在相干性度量与其准直信号之间的定量关系. 针对超快非共振激光脉冲诱导分子准直问题, 推导了转动体系 l_1 范数相干性度量 ($C_{l_1}(\rho)$ 即密度矩阵 ρ 中所有非对角元素绝对值之和) 与准直幅度 (准直度最大值与最小值之差) 之比与电场强度之间存在的定量关系, 并通过对 CO 分子的数值模拟进行了验证. 在此基础上, 进一步给出了这一比值与脉冲强度面积之间的映射关系. 本文的研究结果为实验中探测转动体系的相干性度量提供了新的思路, 并为利用分子转动态进行相干性度量研究奠定了理论基础, 有利于促进超快强场物理与量子信息度量之间的交叉融合.

关键词: 相干性, 分子准直, 转动动力学, 超快脉冲**PACS:** 33.20.Sn, 31.15.ap, 82.50.Bc**DOI:** 10.7498/aps.74.20241400**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241400

1 引言

相干性作为量子体系最基本的性质之一, 不仅是众多前沿量子技术与应用的基础, 更是深入理解和精确操控量子世界的关键. 在原子和分子的动力学研究中, 利用超快激光脉冲测量与操控技术, 研究者能够捕捉到原子及分子内部自由度的时间演化行为. 例如隧穿电离过程中的相干效应被认为是影响电离率和电离后波函数演化的关键因素^[1-5]; 原子分子波函数以及电子波包的重构过程也涉及密度矩阵元相干性的度量^[6-11]; 利用量子体系和超快光场的相干相互作用, 研究者可以合成具有特定频率和相位关系的激光脉冲来控制 and 操纵原子及分子的动力学状态, 实现对分子波包的精确操控^[12-14]. 近年来, 对量子系统的相干性的定量研究在量子信

息领域得到广泛关注, 逐步形成了系列定量分析量子相干性的理论框架^[15-17]. 相关定量分析的概念在强场超快领域也得到应用, 如分子电离过程中电子与振动波包的纠缠度和相干性的大小能够反映阿秒脉冲对光电电子能谱的调控^[18,19], 最新研究则揭示了纠缠度与电离延迟时间的对应相干关系^[20].

在飞秒激光脉冲与分子相互作用的过程中, 一个与相干性密切相关的现象即是飞秒激光脉冲诱导的分子转动态的准直与取向^[21-25]. 分子在空间中通常是随机取向的, 由于外场作用, 分子轴在空间上优先沿某个方向排列, 称为分子的准直过程. 通过这种过程, 可以增强对分子运动和反应的控制. 这在超快激光物理、化学动力学等研究领域具有重要应用^[26,27]. 此外, 分子的准直与取向状态在强场物理中同样是探索分子电离^[28-30]、解离^[31-34]及高次谐波生成^[35-38]的基础. 因此, 对分子准直与

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1604204)、国家自然科学基金 (批准号: 12274470, 12304311) 和湖南省杰出青年自然科学基金 (批准号: 2022JJ10070) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: jialijuan@csu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: cc.shu@csu.edu.cn

取向的操控与探测的研究在超快光场与原子分子相互作用领域一直备受关注^[39–41]. 随着操控手段和激光脉冲形式的不断多样化, 分子转动的动力学过程展现出越来越多新颖的现象, 如分子的单向旋转、永久准直以及分子转动回声等^[42–48]. 这些现象不仅丰富了研究者对分子转动机制的认识, 同时也揭示了分子转动态所具有的丰富量子相干性质及其潜在的广泛应用价值, 展现出其作为量子资源的特质. 例如, 研究者探索利用分子准直状态来模拟量子比特, 并实现特定的量子操作^[49]. 最近的科研进展深入探讨了利用分子准直回声来研究退相干以及腔内极化子调控的相关课题^[50–52]. 对相干性的定量分析可以加强研究者对相关转动动力学过程的理解和应用. 然而目前研究中常用的准直度的测量虽提供了对体系相干性相对大小的直观评估, 但其与量子信息领域中严格定义的相干性度量之间的对应关系仍有待建立.

本文旨在应用量子信息中的相干性度量概念, 探讨准直度与体系相干性度量之间的内在联系. 通过研究飞秒激光诱导的分子转动态波包的相干性度量, 揭示体系 l_1 范数相干性度量 (密度矩阵 ρ 中所有非对角元素绝对值之和) 与准直度之间的定量关系. 研究发现, 范数相干性度量与准直幅度 (准直度最大值与最小值的差) 的比值可以通过电场强度多项式展开, 并以 CO 分子为例进行了数值验证. 在此基础上, 本文进一步给出了这一比值与脉冲强度面积相关的关系式, 以及不同低温条件下这一关系式中的展开系数取值. 本文的研究结果可为理解转动激发的内在相干性和有效操控外场诱导分子准直提供新的视角和方法, 同时也为利用分子超快动力学过程研究量子相干性度量问题提供了新的参考.

2 理论模型与方法

2.1 分子准直信号的计算方法

本文中, 分子的准直激发过程由一个高斯型线偏振飞秒激光脉冲 $\mathcal{E}(t)$ 驱动, 其时间依赖的电场表达式如下:

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \exp\left(-\frac{2 \ln 2 \cdot t^2}{\tau_0^2}\right) \cos(\omega_0 t), \quad (1)$$

其中, $\mathcal{E}_0$, ω_0 和 τ_0 分别是激光电场的电场强度、中

心频率和持续时间. 为了更清晰地阐述和分析系统的相干性, 本文采用密度矩阵方法来描述分子的转动激发过程, 它不仅能够精确地刻画系统的量子态, 还能反映其统计特性, 尤其适合于探讨混合态及其相干性问题. 分子转动态的含时密度矩阵 $\rho(t)$ 满足刘维尔公式 ($\hbar = 1$):

$$i \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H(t), \rho(t)]. \quad (2)$$

这里, $H(t)$ 是系统的哈密顿量, 可以拆分为两个部分:

$$H(t) = H_0 + H_\alpha(t), \quad (3)$$

第 1 个部分为自由分子的转动哈密顿量

$$H_0 = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^J E_J |J, M\rangle \langle J, M|, \quad (4)$$

其中, $E_J = BJ(J+1)$ 为分子的转动能量, B 是分子转动常数, J 和 $M = -J, -J+1, \dots, J$ 分别为分子转动本征态 $|J, M\rangle$ 所对应的角量子数和磁量子数; 第 2 个部分是分子与激光场的相互作用哈密顿量

$$H_\alpha(t) = -\frac{1}{2} \mathcal{E}^2(t) \sum_{J', J=0}^{\infty} \sum_{M=-J_{\min}}^{J_{\min}} |J', M\rangle \langle J', M| \times (\Delta\alpha \cos^2\theta + \alpha_\perp) |J, M\rangle \langle J, M|, \quad (5)$$

其中, $J_{\min} = \min\{J', J\}$, θ 表示分子轴与激光电场偏振方向的夹角, $\Delta\alpha = \alpha_{//} - \alpha_\perp$ 是分子在平行和垂直激光场偏振方向上的极化率之差, $\alpha_{//}$ 和 $\alpha_\perp$ 分别表示平行方向和垂直方向的极化率.

在非零温度下, 分子的初始状态遵循玻尔兹曼分布, 即初始时刻 ($t = t_0$) 分子转动态的密度矩阵 $\rho(t_0)$ 可以表示为这些本征态的概率加权:

$$\rho(t_0) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{J_0=0}^{\infty} \sum_{M_0=-J_0}^{J_0} \exp[-E_{J_0}/(k_B T)] \times |J_0, M_0\rangle \langle J_0, M_0|, \quad (6)$$

这里, $\mathcal{Z} = \sum_{J_0=0}^{\infty} \sum_{M_0=-J_0}^{J_0} e^{-E_{J_0}/(k_B T)}$ 是配分函数, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为转动温度. 分子的准直信号可以通过计算 $\langle \cos^2\theta \rangle(t)$ 获得, 用于描述分子在激光场作用下的准直度, 其数学形式如下:

$$\langle \cos^2\theta \rangle(t) = \text{Tr} [\cos^2\theta \rho(t)]. \quad (7)$$

将 (2) 式中的密度矩阵代入 (7) 式, 进一步展开可以得到

$$\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J+2}^{J-2} (A_{J,J+2}^M \rho_{J+2,J}^M(t) + A_{J,J-2}^M \rho_{J-2,J}^M(t) + A_{J,J}^M \rho_{J,J}^M(t)), \quad (8)$$

其中, $\rho_{J',J}^M(t) = \langle J', M | \rho(t) | J, M \rangle$ 为密度算符的矩阵元, $A_{J',J}^M = \langle J', M | \cos^2 \theta | J, M \rangle$ 表示 $\cos^2 \theta$ 在本征基矢下的矩阵元. 在跃迁选择定则允许的情况下, 即 $\Delta J = J' - J = 0, \pm 2$ 时, $A_{J',J}^M$ 具有非零值, 对应的解析表达式如下:

$$A_{J,J\pm 2}^M = \sqrt{\frac{(J+1\pm 1)^2 - M^2}{[2(J\pm 1)+3][2(J\pm 1)+1]}} \times \sqrt{\frac{(J\pm 1)^2 - M^2}{(2J\pm 1)(2J\pm 3)}}, \quad (9)$$

以及

$$A_{J,J}^M = \frac{4J^3 + 6J^2 - (4J+2)M^2 - 1}{(2J-1)(2J+1)(2J+3)}. \quad (10)$$

由于 $A_{J',J}^M$ 是通过计算 $\cos^2 \theta$ 在本征态中的具体值得到的, 反映了不同转动态对信号的贡献, 因此它们在很大程度上决定了信号的强度和形状.

为了模拟激发过程, 需要数值求解刘维尔公式获得含时密度矩阵 $\rho(t)$. 具体步骤如下: 1) 确定初始密度矩阵 $\rho(t_0)$, 并根据玻尔兹曼分布初始化不同转动态的概率分布; 2) 采用四阶 Runge-Kutta 方法求解刘维尔公式, 计算函数密度矩阵 $\rho(t)$; 3) 在每个时间步长上, 使用 (8) 式计算准直信号 $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$.

2.2 相干性度量与准直度关系

根据最初的相干性度量定义^[15], 作为度量相干性大小的函数应满足以下 3 个基本条件: 1) 非负性; 2) 在非相干操作下的单调性 (或强单调性); 3) 凸性, 即由两个量子态混合而成的新量子态的相干性度量值, 不会超过这两个量子态相干性度量值的加权和. 依据这些条件, 本文采用 l_1 范数度量来对转动态相干性进行定量分析, 其定义如下:

$$C_{l_1} = \sum_{\substack{J', J=0 \\ (J' \neq J)}}^{\infty} \sum_{M=-J_{\min}}^{J_{\min}} |\rho_{J',J}^M|, \quad (11)$$

即密度矩阵中所有非对角元素的模值之和. 这个度量值越大, 说明量子态在该基下的相干性越强. 该值为 0 则表示该量子态在该基下是完全不相干的,

即密度矩阵是对角矩阵.

通过比较 (8) 式和 (11) 式, 可以发现准直度与 l_1 范数度量在形式上存在一定的相似之处, 它们都依赖于密度矩阵的非对角元素. 具体来说, 准直度主要取决于 $\Delta J = \pm 2$ 转动拉曼跃迁的非对角元素, 其对应的表达式 (8) 是随时间变化的. 相比之下, 相干性度量则依赖于密度矩阵中所有非对角元素的模值之和, 其在自由演化过程中保持不变. 为了建立两者之间的定量关系, 需要深入分析它们各自的具体表达形式. 为此, 本文结合分子准直的展开形式, 对 (11) 式中密度矩阵不同位置的非对角元素进行细致的划分. 将 l_1 范数度量表示为不同阶次之和:

$$C_{l_1} = C_{l_1}(|\Delta J| = 2) + C_{l_1}(|\Delta J| = 4) + \dots, \quad (12)$$

等式右边的第 1 项可以看作是相干性的低阶部分或一阶相干性度量, 具体表示为

$$C_{l_1}(|\Delta J| = 2) = \sum_{\substack{J=0 \\ |\Delta J|=2}}^{\infty} \sum_{M=-J_{\min}}^{J_{\min}} |\rho_{J+\Delta J,J}^M|, \quad (13)$$

与准直度类似, 都仅涉及元素 $\rho_{J\pm 2,J}^M$; 第 2 项是高阶部分, 其形式与 (13) 式一致, 仅 $|\Delta J|$ 由 2 变为 4; 而等式右边剩余项部分对应更高阶的相干性, 通常只在电场强度进一步增强时才会显现. 本文主要考虑 (12) 式中的前两项所对应的相干性, 下面对其分别进行分析.

2.2.1 一阶相干性与准直幅度的关系

首先分析一阶相干性与分子准直度之间的关系. 考虑分子初始处于 $|J_0, M_0\rangle$ 态, 在强度较弱的激光场驱动下, 分子转动态的密度矩阵主要分布在初始态及邻近的两个转动态上. 此时, 根据 (8) 式可以将准直度具体表示为

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle(t) = & \sum_{J=J_0\pm 2} A_{J_0,J}^{M_0} \rho_{J,J_0}^{M_0}(t) \\ & + \sum_{J=J_0\pm 2} A_{J,J_0}^{M_0} \rho_{J_0,J}^{M_0}(t) \\ & + \sum_{J=J_0, J_0\pm 2} A_{J,J}^{M_0} \rho_{J,J}^{M_0}(t). \end{aligned} \quad (14)$$

(14) 式同时包含密度矩阵的非对角元和对角元. 在激光脉冲作用结束后, 非对角元素引起了分子准直度随时间的演化, 而对角元素为一常数且保持不变. 由于相干性度量中主要关注非对角元的信息, 因此对比相干性度量的定义, 这里只关注准直

度随时间变化的部分, 即:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = 2(A_{J_0, J_0-2}^{M_0} |\rho_{J_0-2, J_0}^{M_0}| \cos(\omega_1 t) + A_{J_0+2, J_0}^{M_0} |\rho_{J_0, J_0+2}^{M_0}| \cos(\omega_2 t + \Delta\phi)), \quad (15)$$

其中 $\omega_{1,2}$ 为跃迁频率, $\omega_{1,2} = |E_{J_0} - E_{J_0 \pm 2}|$; $\Delta\phi$ 为两个密度矩阵元之间的相位差, $\Delta\phi = \arg(\rho_{J_0, J_0+2}^{M_0}) - \arg(\rho_{J_0-2, J_0}^{M_0})$. 该相位差不随时间变化, 但会影响准直度的最大幅值. 本文利用一阶相干性度量与准直度变化幅值的比值来量化一阶相干性度量与准直度的关系, 具体表示为

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_0(J_0, M_0) &= \frac{C_{l_1}(|\Delta J| = 2)}{\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)} \\ &= \frac{|\rho_{J_0-2, J_0}^{M_0}| + |\rho_{J_0, J_0+2}^{M_0}|}{A_{J_0-2, J_0}^{M_0} |\rho_{J_0-2, J_0}^{M_0}| + A_{J_0, J_0+2}^{M_0} |\rho_{J_0, J_0+2}^{M_0}| f(\Delta\phi)} \\ &\approx \frac{2}{A_{J_0-2, J_0}^{M_0} + A_{J_0, J_0+2}^{M_0} f(\Delta\phi)}, \end{aligned} \quad (16)$$

其中准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle) = \langle \cos^2 \theta \rangle_{\max} - \langle \cos^2 \theta \rangle_{\min}$ 为准直度变化的最大幅值, 如图 1 所示. 如果该幅值较大, 说明分子在不同方向上取向的变化较大, 即存在明显的取向不均匀性或差异性. 反之, 如果幅值小, 这表明分子的取向更加均匀和一致. $f(\Delta\phi)$ 描述了由相位差 $\Delta\phi$ 引起的两个余弦函数之和的最大幅值的变化. 在激光电场强度较弱的条件下, 由于密度矩阵非对角元素都很小, $\mathcal{R}_0(J_0, M_0)$ 的计算结果可近似为一个固定的常数, 与电场强度变化无关. 例如, 对于初始处于 $J_0 = M_0$ 和 $J_0 = M_0 + 1$ 态的分子, 由于缺少 $\Delta J = -2$ 的跃迁通道, 弱场条件下的 $\mathcal{R}_0(J_0, M_0)$ 可以简化为 $1/A_{J_0, J_0+2}^{M_0}$.

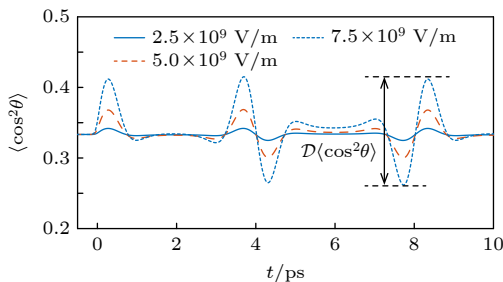


图 1 初始温度 $T = 15$ K 时, 三种不同电场强度的飞秒激光脉冲诱导的 CO 分子准直信号, 其中双箭头示意处 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 表示准直度变化的最大幅值

Fig. 1. Alignment signal of CO molecule induced by femto-second pulse of three different field strengths for $T = 15$ K. $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ indicated by the double headed arrow is the maximal change in the amplitude of alignment.

2.2.2 高阶相干性与准直度的关系

下面对高阶相干性与准直度之间的关系进行分析. 从含时微扰理论出发, 转动态的密度矩阵可以利用时间演化算符表示为

$$\rho(t) = \hat{U}(t, t_0) \rho(t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0), \quad (17)$$

其中,

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= \hat{I} - i \int_{t_0}^t H_I(t') dt' \\ &+ (-i)^2 \int_{t_0}^t H_I(t_2) dt_2 \int_{t_0}^{t_2} H_I(t_1) dt_1, \end{aligned} \quad (18)$$

为时间演化算符的戴森展开前两项. 这里 $\hat{I}$ 为单位矩阵, $H_I(t) = \exp(iH_0 t) H_\alpha \exp(-iH_0 t)$ 为相互作用表象下的哈密顿量, $U_{J', J}(t) = \langle J', M_0 | \hat{U}(t, t_0) | J, M_0 \rangle$. 根据 (17) 式可以得到密度矩阵的高阶非对角元素, 如通过进一步拉曼跃迁 $\Delta J = 4$ 获得的 $\rho_{J_0, J_0+4}^{M_0}$, 在脉冲作用结束后表示为

$$\begin{aligned} \rho_{J_0, J_0+4}^{M_0}(t) &= U_{J_0, J_0}(t) \rho_{J_0, J_0+2}^{M_0} U_{J_0+2, J_0+4}^\dagger(t) \\ &+ U_{J_0, J_0+2}(t) \rho_{J_0+2, J_0+4}^{M_0} U_{J_0+4, J_0+4}^\dagger(t). \end{aligned} \quad (19)$$

(19) 式中只保留了对密度矩阵元贡献最大的两项, 从结果可以看到密度矩阵中高阶非对角元的大小主要由相邻的低阶非对角元决定. 同理, 也可以获得拉曼跃迁 $\Delta J = -4$ 跃迁的 $\rho_{J_0, J_0-4}^{M_0}$ 矩阵元. 由于 (18) 式中的 $\hat{U}(t, t_0)$ 与电场强度的平方成正比, 因此可以得到 $\rho_{J_0, J_0 \pm 4}^{M_0}(t)$ 满足关系:

$$|\rho_{J_0 \pm 4, J_0}^{M_0}| \propto \mathcal{E}_0^2 |\rho_{J_0 \pm 2, J_0}^{M_0}|. \quad (20)$$

进而可以得到高阶相干性和准直度变化幅值的比值与电场强度的平方成正比关系:

$$\mathcal{R}_2(J_0, M_0) = \frac{C_{l_1}(|\Delta J| = 4)}{\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)} \propto \mathcal{E}_0^2. \quad (21)$$

综上所述, 转动体系的 l_1 范数相干性度量与准直幅度之间的关系可以表示为

$$C_{l_1} = \mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle) \times (a + b \mathcal{E}_0^2), \quad (22)$$

其中 a 和 b 为常数. 此外, 高阶的非对角元还可以帮助理解跃迁过程. 在二维回声光谱的研究中^[47,53], 为了获取更丰富的跃迁信息, 往往需要对高阶取向或准直信号, 例如 $\langle \cos^4 \theta \rangle$ 进行傅里叶变换以获得其中的多步过程. 这些信号与密度矩阵中的高阶非对角元素相关. 根据本文所展示的方法, 可以进一步揭示密度矩阵高阶相干性对分子转动态行为的影响及其在实际实验中的重要性.

3 结果及分析

本节以 CO 分子为例, 通过数值求解在不同初始条件及不同飞秒激光脉冲激发下所获得的密度矩阵, 以及对应的 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 与 C_{l_1} , 来验证二者之间的关系. 模拟中用到的 CO 分子的平行和垂直极化率分别为 $\alpha_{//} = 2.294 \text{ \AA}^3$ 和 $\alpha_{\perp} = 1.77 \text{ \AA}^3$ [54,55], 转动常数为 $B = 1.93 \text{ cm}^{-1}$, 对应的转动复原周期约为 8.3 ps . 图 1 展示了初始温度为 15 K 时, 不同电场强度下 CO 分子在一个周期内的准直信号.

首先考虑弱场条件下低阶相干性 (发生临近转动态之间的跃迁, 遵循的选择定则为 $\Delta J = \pm 2$), 脉宽宽度固定为 $\tau_0 = 120 \text{ fs}$, 电场强度变化范围为 $0.5 \times 10^9 \text{—} 5 \times 10^9 \text{ V/m}$. 图 2(a)—(c) 展示了不同初始态和不同激光强度作用下, 体系的 $C_{l_1}(|\Delta J| = 2)$ 与准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$. 为了方便分析, 选取三个不同角动量量子数的初始转动态, 分别为 $|J_0, M_0\rangle = |0, 0\rangle$, $|2, 0\rangle$ 和 $|4, 0\rangle$. 从图 2 可见, 对于不同的初始态, $C_{l_1}(|\Delta J| = 2)$ 与准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 均随着电场强度的增加而增大, 且增幅依赖于初始态. 为了进一步量化它们之间的关系, 图 2(d)—(f) 分别计算了对应的比值 $\mathcal{R}_0 = C_{l_1}(|\Delta J| = 2)/\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$. 可以发现, 所对应的比值 $\mathcal{R}_0(J_0)$ 在选定的电场强度范围内近似为一个常数, 其大小因初始态的不同而有所差异. 针对初始转动态 $|0, 0\rangle$, $|2, 0\rangle$ 和 $|4, 0\rangle$, 所对

应的比值分别为 $\mathcal{R}_0(J_0 = 0) = 1.67$, $\mathcal{R}_0(J_0 = 2) = 1.88$ 和 $\mathcal{R}_0(J_0 = 4) = 1.99$. 这表明初始 J_0 值越大, 比值越大, 与解析公式 (16) 所得结果一致. 反映出这些值由不同转动态间的耦合系数 $A_{J, J \pm 2}$ 以及不同拍频间的相位差 $\Delta\phi$ 决定, 导致 $\mathcal{R}_0(J_0)$ 对不同初始态选择的依赖性.

接下来进一步探讨不同初始角动量量子数和磁量子数对比值 $\mathcal{R}_0$ 的影响. 由于在弱场下 $\mathcal{R}_0$ 与电场强度无关, 下面就将电场强度固定为 10^9 V/m , 对不同转动初始态进行了模拟计算. 图 3(a) 刻画了 $\mathcal{R}_0(J_0, M_0)$ 对角动量量子数 J_0 和磁量子数 M_0 的依赖行为. 对于确定的 J_0 , 随着 M_0 的增加, $\mathcal{R}_0$ 缓慢增加; 而当 $M_0 = J_0$ 时, $\mathcal{R}_0$ 的值显著增加, 明显高于其他磁量子数对应的比值. 由于该转动态 $|J_0, M_0 = J_0\rangle$ 不存在向下跃迁的过程, 因此该值可以直接由 $1/(2\langle J_0, M_0 | \cos^2 \theta | J_0 + 2, M_0 \rangle)$ 计算得到. 对于相同的 M_0 , 改变 J_0 , $\mathcal{R}_0(J_0, M_0)$ 的变化不大; 而对于任意的 $n = J_0 - |M_0|$, $\mathcal{R}_0(J_0, J_0 - n)$ 随着 J_0 的增大而增大.

在实验中, 由于环境温度的影响, 系综的初始态是不同初始转动态的混合态. 图 3(b) 给出了 $\mathcal{R}_0$ 随温度的变化行为. 可以观察到, 随着温度的增加, $\mathcal{R}_0$ 逐渐增大, 但增大趋势逐渐放缓. 这主要是由于温度升高时, 初始转动态的数量会逐渐增加, 同时 (9) 式中表示的耦合系数 $A_{J_0, J_0 \pm 2}$ 会随着 J_0 的增加而逐渐趋于常数, 越来越多的高 J_0 转动态

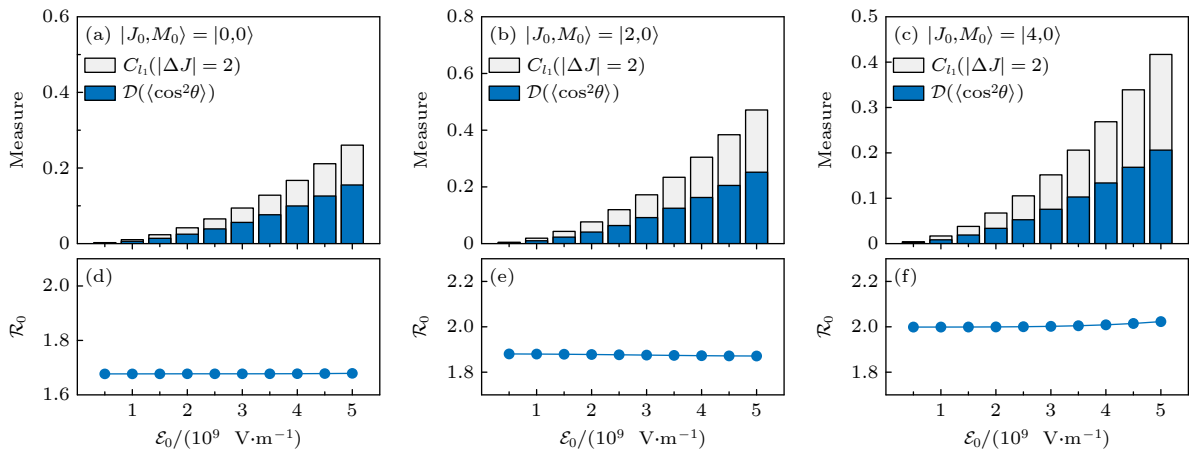


图 2 (a)—(c) 不同初始态下 l_1 范数低阶相干性度量 $C_{l_1}(|\Delta J| = 2)$ 和准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 随电场强度的变化; (d)—(f) 不同初始态下 $C_{l_1}(|\Delta J| = 2)$ 与 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 比值 $\mathcal{R}_0$ 随电场强度的变化. 左列 ((a) 和 (d))、中列 ((b) 和 (e)) 和右列 ((c) 和 (f)) 分别对应初始转动态为 $|0, 0\rangle$, $|2, 0\rangle$ 和 $|4, 0\rangle$ 的计算结果

Fig. 2. (a)—(c) Lower order coherence measure $C_{l_1}(|\Delta J| = 2)$, amplitude of the degree of alignment with respect to the electric field intensity E_0 for different initial rotational states, and (d)—(f) their ratios with respect to the field intensity. From left to right, three different initial rotational states $|0, 0\rangle$, $|2, 0\rangle$, $|4, 0\rangle$ are selected.

表 1 不同初始温度 T 时, 相干性度量 C_{l_1} 与准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 比值函数的拟合系数. a , b 分别是相干性度量 C_{l_1} 的低阶部分、高阶部分与 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 比值函数中的拟合系数. c 是用脉冲强度面积表示的 C_{l_1} 高阶部分与 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 比值函数的拟合系数

Table 1. Fit coefficients for the ratio between the l_1 coherence measure C_{l_1} and the amplitude of the degree of alignment $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ under different initial temperatures. a represents the coefficients for the lower part of C_{l_1} which is a constant, b for the higher parts of C_{l_1} with respect to the electric field intensity and c for the higher parts of C_{l_1} with respect to the pulse area.

	T/K																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
a	1.68	1.79	1.91	2.01	2.09	2.15	2.21	2.26	2.30	2.33	2.37	2.40	2.42	2.45	2.47	2.49	2.51	2.52	2.54	2.56
$b/10^3$	1.04	1.11	1.16	1.19	1.21	1.22	1.22	1.21	1.20	1.19	1.18	1.16	1.15	1.13	1.12	1.10	1.09	1.07	1.05	1.04
c	0.395	0.421	0.441	0.453	0.459	0.462	0.462	0.460	0.456	0.452	0.447	0.442	0.436	0.429	0.423	0.417	0.411	0.405	0.400	0.394

的叠加, 最终使 $\mathcal{R}_0$ 趋于稳定. 表 1 列出了不同温度下 $\mathcal{R}_0$ 的具体数值, 并用 a 来表示. 同时, 利用图 3(a) 中不同初始态的比例系数, 结合玻尔兹曼分布, 图 3(b) 也计算了一个带权重的比例系数 $\mathcal{R}_0 = \frac{1}{Z} \sum_{J_0=0} \sum_{M_0=-J_0}^{J_0} \exp[-E_{J_0}/(k_B T)] \mathcal{R}_0(J_0, M_0)$ 该系数略低于实际的 $\mathcal{R}_0$. 不同初始态产生的准直信号在叠加时存在相位差, 这种相位关系会影响叠加后信号的最大准直幅度. 以往研究表明, 初始态数量的增加会减小信号的最大准直度或取向程度^[25]. 而根据相干性度量的凸性, 态的混合也可能导致相

干性度量的减小. 目前的结果表明, 不同初始态的混合对准直度的影响更加显著.

上述分析探讨了不同电场强度、不同初始态 $|J_0, M_0\rangle$ 以及不同初始温度对低阶相干性 (C_{l_1} ($|\Delta J| = 2$)) 和准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 之间关系的影响. 接下来, 将考虑相干性度量的高阶部分, 以全面地阐明 l_1 范数度量与准直幅度之间的关系. 图 4 展示了 l_1 范数度量的高阶相干项 C_{l_1} ($|\Delta J| = 4$) 和准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$, 以及两者的比值随电场强度变化的情况. 图中对应的激光电场参数和初始态选择与图 2 保持一致, 仅将最大电场强度从 5×10^9 V/m 增加至 7.5×10^9 V/m. 可以看出, 高阶相干性度量与准直幅度的比值不再是一个常数, 而是随着电场强度的增加逐渐增大. 根据 2.2.2 节的含时微扰分析, 当相互作用强度较弱时, 高阶相干性对应的密度矩阵非对角元主要来源于与其邻近的低阶相干项, 大小由低阶相干性对应的非对角元与电场强度的平方的乘积决定. 因此, 采用二次公式 $b \times \mathcal{E}_0^2$ 对这一比值进行拟合. 拟合结果表明, 二次公式能够很好地描述比值 $\mathcal{R}_2$ 随电场强度变化的行为 (见图 4 下栏实线). 由此可得, 在当前考虑的电场强度范围内, l_1 范数度量的高阶相干项与准直幅度的比值与电场强度的平方成正比. 系数 b 与之前获得的比值系数 $\mathcal{R}_0$ 相似, 均依赖于不同初始态的选择. 此外, 该二次关系所适用的电场强度范围相比于图 2 所展示的常数关系要更大. 图 2 中的比值在电场强度进一步增加时会出现小范围的振荡变化, 这主要是由 (16) 式中密度矩阵非对角元 $\rho_{J_0-2, J_0}^{M_0}$ 与 $\rho_{J_0, J_0+2}^{M_0}$ 增大导致的. 但因为此时体系相干性度量的贡献主要来自于高阶相干性部分, 整体的二次关系 (22) 式仍适用.

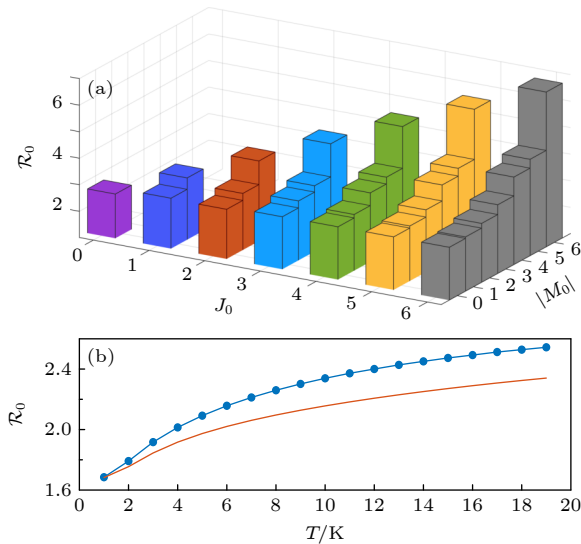


图 3 (a) 不同初始转动态 $|J_0, M_0\rangle$ 和 (b) 不同初始温度 T 时, l_1 范数低阶相干性度量 C_{l_1} ($|\Delta J| = 2$) 与准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 之比 $\mathcal{R}_0$. 图 (b) 中蓝线为数值模拟计算结果, 红线为不同比例系数按照玻尔兹曼分布加权平均的结果

Fig. 3. Ratio between the lower order coherence measure and the amplitude of the alignment with respect to (a) different initial rotational states and (b) temperatures. The blue line with circles in panel (b) represents the numerical results for $\mathcal{R}_0$ and red line is the weighted average of $\mathcal{R}_0$ from different initial states.

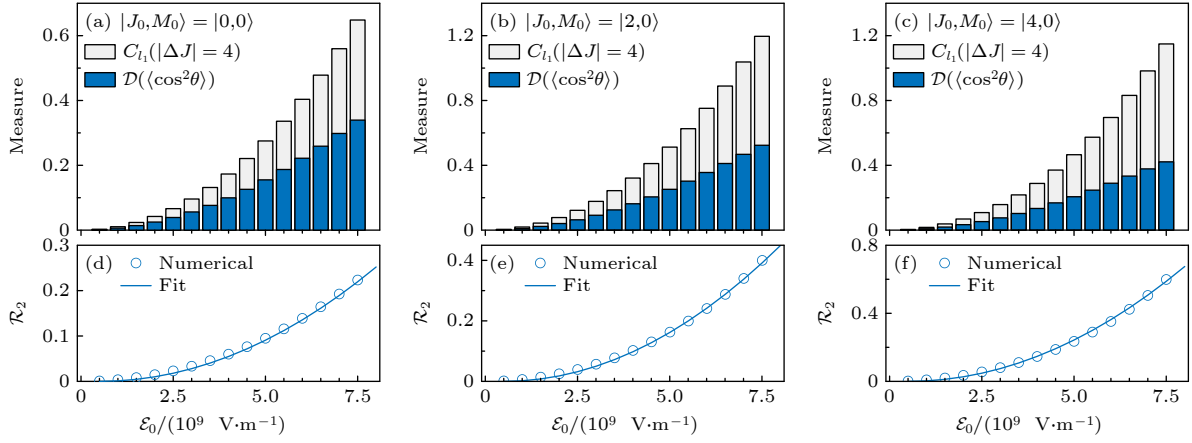


图 4 (a)–(c) 不同初始态下 l_1 范数高阶相干性度量 $C_{l_1}(|\Delta J| = 4)$ 和准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 随电场强度的变化; (d)–(f) 不同初始态下 $C_{l_1}(|\Delta J| = 4)$ 与 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 比值 $\mathcal{R}_2$ 随电场强度的变化. 空心圆是直接数值计算结果 $[C_{l_1}(|\Delta J| = 4)/\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)]$, 实线是拟合二次函数 ($\propto \mathcal{E}_0^2$) 结果. 左列 ((a) 和 (d))、中列 ((b) 和 (e)) 和右列 ((c) 和 (f)) 分别对应初始转动态为 $|0, 0\rangle$, $|2, 0\rangle$ 和 $|4, 0\rangle$ 的计算结果

Fig. 4. (a)–(c) Higher order coherence measure $C_{l_1}(|\Delta J| = 4)$, amplitude of the degree of alignment with respect to the electric field intensity E_0 for different initial rotational states, and (d)–(f) their ratios with respect to the field intensity. The empty circle and the solid line correspond to the numerical and fitted results. From left to right, three different initial rotational states $|0, 0\rangle$, $|2, 0\rangle$, $|4, 0\rangle$ are selected.

如弱场讨论分析, 图 5 展示了高阶相干性度量 $C_{l_1}(|\Delta J| = 4)$ 与准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 之比 $\mathcal{R}_2$ 随温度和电场强度变化的情况. 可以看出, 在不同初始温度下 $\mathcal{R}_2 = b\mathcal{E}_0^2$ 始终成立. 当电场强度较弱 ($\mathcal{E}_0 < 5 \times 10^9 \text{ V/m}$) 时, $\mathcal{R}_2$ 随着温度的变化几乎保持不变. 随着电场强度的进一步增大, $\mathcal{R}_2$ 随着温度的增加呈现出先增大后减小的趋势. 在电场强度 $\mathcal{E}_0 = 7.5 \times 10^9 \text{ V/m}$ 和温度 $T \approx 6 \text{ K}$ 时, $\mathcal{R}_2$ 达到极大值. 进一步地, 利用关系式 $\mathcal{R}_2 = b\mathcal{E}_0^2$ 对图 5 中展示的不同温度下的比值进行拟合, 具体拟合系数 b 的数值在表 1 中列出.

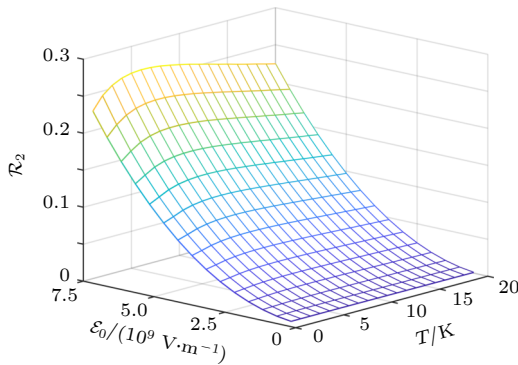


图 5 l_1 范数相干性度量 C_{l_1} 中高阶部分 ($|\Delta J| = 4$) 与准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 的比值 $\mathcal{R}_2$ 随电场强度以及初始温度的变化

Fig. 5. Ratio between the higher order C_{l_1} coherence measure and the amplitude of the degree of alignment $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ with respect to the laser intensity and the initial temperature.

以上研究利用固定脉冲宽度的激光电场对 l_1 范数高阶相干性度量 $C_{l_1}(|\Delta J| = 4)$ 与准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 之间的关系进行了数值模拟, 主要探讨了激光脉冲电场强度 $\mathcal{E}_0$ 对两者关系的影响. 进一步通过对不同脉冲宽度的数值模拟, 发现常比例系数 a 不受脉宽的影响, 而二次比例系数 b 则与脉宽成正比. 接下来, 将从脉冲强度面积的角度研究 l_1 范数相干性度量 C_{l_1} 与准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 之间更普适的关系, 定义脉冲强度面积 Θ 为

$$\Theta = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}^2(t) dt. \quad (23)$$

对于变换极限脉冲, 脉冲强度面积 Θ 与脉冲强度 I_0 ($\propto \mathcal{E}_0^2$) 和脉冲宽度 τ_0 均成正比.

根据以上研究, C_{l_1} 与 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 的比值与脉冲强度面积 Θ 之间呈线性关系, 可以表示为

$$C_{l_1} = \mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle) (a + c\Theta), \quad (24)$$

在这种情况下, C_{l_1} 与 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 的关系将由脉冲宽度 τ_0 和脉冲强度 I_0 共同决定, 其中 $c\Theta$ 项表示 l_1 范数相干性度量 C_{l_1} 中高阶部分的贡献.

通过计算激发脉冲的脉冲强度面积, 并利用 $c\Theta$ 拟合图 5 中不同初始温度对应的 $C_{l_1}(|\Delta J| = 4)$ 与 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 比值, 得到了比例系数 c , 具体数据如表 1 所列. 需要指出的是, 系数 b 是通过固定飞秒激光脉冲宽度并改变激光电场强度的数据拟合得到的. 因此, 它适用于描述特定脉宽下准直幅度

与相干性度量之间的关系. 相比之下, 脉冲强度面积包含了激光电场的电场强度和脉宽信息, 因此其对应的系数 c 具有更广泛的适用性. 为了探究 (24) 式以及拟合系数 a 和 c 对其他飞秒激光脉冲的适用性, 接下来, 利用三种叠加形式的飞秒激光脉冲激发初始温度为 5 K 的 CO 分子转动态体系, 并对其进行数值模拟.

图 6 中的插图展示了三种激光脉冲包络的形状. 这三种脉冲由两束时间延迟为 200 fs, 脉宽分别为 100 fs 和 80 fs 的变换极限脉冲叠加而成, 其中包络中第一个峰对应的电场强度为 2×10^9 V/m, 第二个峰的电场强度分别为 2×10^9 , 4×10^9 , 7×10^9 V/m. 通过计算激发后体系的 C_{l_1} 相干性度量, 验证结果的适用性. 首先, 连续改变第二个峰的电场强度, 计算每一个电场强度对应的脉冲强度面积, 以及由其激发产生的 CO 转动体系的准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$. 根据 (24) 式可得到 $C_{l_1} = \mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle) \times (a + c\Theta)$, 代入初始温度 $T = 5$ K 时参数 a 与 c 的值 ($a = 2.09$, $c = 0.459$), 从而得到了相干性度量 C_{l_1} 随脉冲强度面积的变化行为. 其次, 计算三种叠加激光脉冲的脉冲强度面积, 结果分别为 0.06, 0.16, 0.44 a.u. 通过 (11) 式, 可以计算得出三种脉冲激发的相干性度量 C_{l_1} , 分别为 0.05, 0.14, 0.41. 图 6 展示了计算结果, 可以看出, 这三种叠加脉冲激发的实际 C_{l_1} 与 (24) 式得到的结果非常符合. 这些结果表明, 通过 (24) 式及表 1 中的参数, 能够准确地获得不同形式飞秒激光脉冲诱导产生的转动波包的相干性度量, 展示了 (24) 式和表 1 中参数的普适性. 至此, 本文建立了准直幅度与 l_1 范数相干性度量之间的明确定量关系.

在当前考虑的激光脉冲参数范围内, 利用电场强度的二次函数能够很好地反映准直幅度与 l_1 范数相干性度量之间的比例关系. 这主要是因为高阶相干性的主要贡献来源于 $|\Delta J| = \pm 4$ 的非对角元. 当前所选取的电场强度范围虽然无法诱导分子产生非常高的准直程度, 但对于实验上利用分子转动态来研究相干性度量问题, 如研究退相干以及不同非相干操作下相干性的变化是足够的, 且避免了高电场强度下离心项以及电离过程对分子转动态的影响. 为更全面地评估上述比例关系的适用范围, 图 7 展示了电场强度进一步增加时, 三种不同温度下高阶相干性度量 C_{l_1} ($|\Delta J| > 2$) 与准直幅度

$\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 之间的比例关系. 注意这里固定脉宽为 $\tau_0 = 100$ fs 的变换极限脉冲. 数值模拟得到了高阶相干性度量与准直幅度的比值 $\mathcal{R}_4$, 同时, 利用表 1 中电场强度的二次比例系数得到了比值 $\mathcal{R}_2$. 可以观察到, 当电场强度增加到 8×10^9 V/m 附近时, 三种不同温度下的二次关系式结果 $\mathcal{R}_2$ 和高阶相干

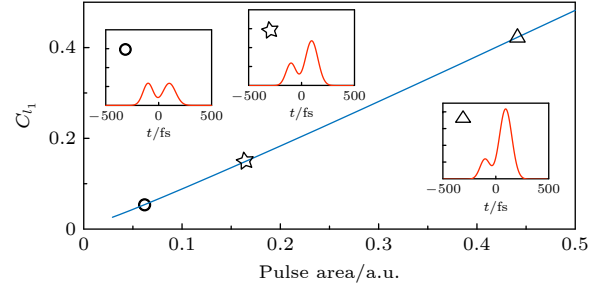


图 6 初始温度 $T = 5$ K 时, l_1 范数相干性度量 C_{l_1} 随激光脉冲强度面积的变化行为. 实线为利用拟合公式 (24) 计算所得结果. 空心圆、五角星、三角形是精确数值模拟的三种不同激发脉冲所对应的结果. 插图展示了这三种激发脉冲对应的脉冲包络

Fig. 6. C_{l_1} coherence measure varying with pulse area for the initial temperature $T = 5$ K. The solid line is the result obtained by calculating Eq. (24). The empty circle, pentagram, triangle are the accurate numerical results induced by three different kinds of laser pulses. The insets are the corresponding pulse envelopes of the pump pulses.

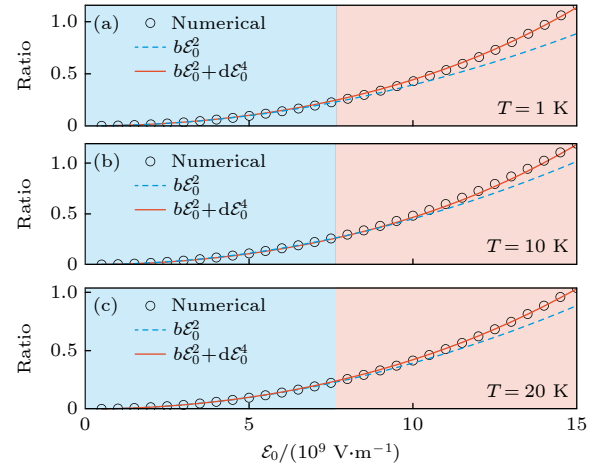


图 7 初始温度 (a) $T = 1$ K, (b) $T = 10$ K, (c) $T = 20$ K 时, 高阶相干性度量 C_{l_1} ($|\Delta J| > 2$) 与准直幅度 $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ 之比随着电场强度的变化. 蓝色区域电场强度 $E_0 \in (0.5, 7.5) \times 10^9$ V/m 是文中讨论所用电场强度范围. 橙色区域电场强度 $E_0 \in (7.5, 15) \times 10^9$ V/m 是进一步增强电场强度范围

Fig. 7. Changing with the field strength, the ratio of higher-order coherence measure C_{l_1} ($|\Delta J| > 2$) to the amplitude of the degree of alignment $\mathcal{D}(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ for (a) $T = 1$ K, (b) $T = 10$ K, (c) $T = 20$ K. The blue region corresponds to the range of field strength discussed in the text above, the orange region corresponds to stronger field strengths.

性度量 $\mathcal{R}_4$ 之间开始出现较为明显的差异. 这表明更高阶的相干项开始参与与激发过程之中. 这一结果与之前研究的多步跃迁过程相似^[56].

先前关于 CO 分子转动激发的研究结果表明, 对于脉宽 $\tau_0 = 100$ fs 的变换极限脉冲, 低阶含时微扰描述在电场强度为 8×10^9 V/m 附近失效^[56], 标志着多步跃迁过程逐渐开始显现. 在本文中, 这对应于更高阶的相干性或者说非对角元素对相干性度量的影响开始显现. 这也说明高阶相干性与跃迁过程之间同样存在着紧密的联系. 鉴于更高阶的相干性产生同样由相互作用的强度决定, 考虑通过增加电场的四次方项拟合数值模拟结果. 从图 7 可以看出, 四次方项的加入很好地弥补了电场强度进一步增强时二次关系式与实际比值之间的差异.

4 总结与展望

本文通过理论分析和数值模拟分子转动体系在飞秒激光脉冲作用下的激发过程, 研究了飞秒激光诱导的分子准直激发下体系 l_1 范数相干性度量 C_{l_1} 与准直幅度 $\mathcal{D}$ 间的对映关系. 研究发现在微扰激发区域, 它们之间的比值是电场强度的二次多项式, 即 $C_{l_1} = \mathcal{D} \times (a + b\mathcal{E}_0^2)$, 其中 a 和 b 主要由转动耦合系数、拍频振荡相位差以及初始态等因素决定. 在此基础上, 本文进一步给出了这一比值与脉冲强度面积 θ 的线性关系为 $C_{l_1} = \mathcal{D} \times (a + c\theta)$, 以及不同温度下两个关系式中常数 a , b 和 c 的取值. 并通过数值模拟对该关系的普适性进行了验证. 该对应关系同样表明在相对较弱的电场激发下, 分子准直度也可以作为分子转动体系相干性的一种度量方式, 有关相干性度量的理论研究进而可以围绕分子准直度展开, 如研究各种非相干操作下体系相干性度量的变化等.

在实际实验测量中, 分子转动体系的准直度的探测是一个相对方便的过程. 利用上述关系, 可以通过准直度获得体系的 l_1 范数相干性度量, 从而避免了转动波包波函数重构所带来的困难. 本文的研究结果为实验上度量分子准直过程的相干性提供了新的思路. 同时对相干性的定量分析能够为理解更加复杂的分子转动动力学过程, 如超转子、准直回声等提供新的参考.

参考文献

[1] Hassan M T, Luu T T, Moulet A, Raskazovskaya O, Zhokhov

- P, Garg M, Karpowicz N, Zheltikov A M, Pervak V, Krausz F, Goulielmakis E 2016 *Nature* **530** 66
- [2] Jia L, Xu L, Zhang P, Fu L 2021 *New J. Phys.* **23** 113047
- [3] Jia L, Xing H, Fu L 2022 *Phys. Rev. A* **106** 022814
- [4] Jia L, Jiang W C, Xing H, Fu L 2023 *Phys. Rev. A* **108** 013119
- [5] Li X, Liu X, Wang C, Ben S, Zhou S, Yang Y, Song X, Chen J, Yang W, Ding D 2024 *Light Sci. Appl.* **13** 250
- [6] Litvinyuk I V, Lee K F, Dooley P W, Rayner D M, Villeneuve D M, Corkum P B 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 233003
- [7] Li H, Ray D, De S, Znakovskaya I, Cao W, Laurent G, Wang Z, Kling M F, Le A T, Cocke C L 2011 *Phys. Rev. A* **84** 043429
- [8] Ueno K, Mizuse K, Ohshima Y 2021 *Phys. Rev. A* **103** 053104
- [9] Marvian I, Spekkens R W, Zanardi P 2016 *Phys. Rev. A* **93** 052331
- [10] Morrigan L, Neville S P, Gregory M, Boguslavskiy A E, Forbes R, Wilkinson I, Lausten R, Stolow A, Schuurman M S, Hockett P, Makhija V 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 193001
- [11] Yang Y, Hu X, Wu L, Wang Z, Li X, Zhou S, Wang Z, Guo F, He L, Luo S, Zhang D, Wang J, Chen X, Wu Y, Wang C, Ding D 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 113203
- [12] Luo S Z, Chen Z, Li X K, Hu Z, Ding D J 2019 *Acta Opt. Sin.* **39** 0126007 (in Chinese) [罗嗣佐, 陈洲, 李孝开, 胡湛, 丁大军 2019 *光学学报* **39** 0126007]
- [13] Wang Z, Hu X, Xue X, et al. 2023 *Nat. Commun.* **14** 5420
- [14] Zheng Y, Zhang Y X, Sun S H, Ding P J, Hu B T, Liu Z Y 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 064203 (in Chinese) [郑悦, 张宇璇, 孙少华, 丁鹏基, 胡碧涛, 刘作业 2023 *物理学报* **72** 064203]
- [15] Baumgratz T, Cramer M, Plenio M B 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 140401
- [16] Streltsov A, Adesso G, Plenio M B 2017 *Rev. Mod. Phys.* **89** 041003
- [17] Lin Y, Huang M D, Yu Y F, Zhang Z M 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 110301 (in Chinese) [林银, 黄明达, 於亚飞, 张智明 2017 *物理学报* **66** 110301]
- [18] Vrakking M J J 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 113203
- [19] Nabekawa Y, Midorikawa K 2023 *Phys. Rev. Res.* **5** 033083
- [20] Jiang W C, Zhong M C, Fang Y K, Donsa S, Březinová I, Peng L Y, Burgdörfer J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 163201
- [21] Shu C C, Henriksen N E 2013 *Phys. Rev. A* **87** 013408
- [22] Hong Q Q, Fan L B, Shu C C, Henriksen N E 2021 *Phys. Rev. A* **104** 013108
- [23] Cheng Q Y, Song Y Z, Li D W, Liu Z P, Meng Q T 2022 *Chin. Phys. B* **31** 103301
- [24] Lian Z, Luo S, Qi H, Chen Z, Shu C C, Hu Z 2023 *Opt. Lett.* **48** 411
- [25] Hong Q Q, Lian Z Z, Shu C C, Henriksen N E 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 32763
- [26] Koch C P, Lemesko M, Sugny D 2019 *Rev. Mod. Phys.* **91** 035005
- [27] Trabattini A, Wiese J, De Giovannini U, Olivieri J F, Mullins T, Onvlee J, Son S K, Frusteri B, Rubio A, Trippel S, Küpper J 2020 *Nat. Commun.* **11** 2546
- [28] Sansone G, Kelkensberg F, Pérez-Torres J, Morales F, Kling M F, Siu W, Ghafur O, Johnsson P, Swoboda M, Benedetti E, Ferrari F, Lépine F, Sanz-Vicario L J, Zherebtsov S, Znakovskaya I, L'Huillier A, Ivanov Y M, Nisoli M, Martín F, Vrakking M J J 2010 *Nature* **465** 763
- [29] Kang H, Quan W, Wang Y, Lin Z, Wu M, Liu H, Liu X, Wang B B, Liu H J, Gu Y Q, Jia X Y, Liu J, Chen J, Cheng Y 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 203001

- [30] Li X, Liu Y, Zhang D, He L, Luo S, Shu C C, Ding D 2023 *Phys. Rev. A* **108** 023114
- [31] Zhang W, Gong X, Li H, Lu P, Sun F, Ji Q, Lin K, Ma J, Li H, Qiang J, He F, Wu J 2019 *Nat. Commun.* **10** 757
- [32] Lu P, Wang J, Li H, Lin K, Gong X, Song Q, Ji Q, Zhang W, Ma J, Li H, Zeng H, He F, Wu J 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115** 2049
- [33] Guo Z, Fang Y, Ge P, Yu X, Wang J, Han M, Gong Q, Liu Y 2021 *Phys. Rev. A* **104** L051101
- [34] Yu X, Zhang X, Hu X, Zhao X, Ren D, Li X, Ma P, Wang C, Wu Y, Luo S, Ding D 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 023001
- [35] McFarland B K, Farrell J P, Bucksbaum P H, Guhr M 2008 *Science* **322** 1232
- [36] Chen Y J, Fu L B, Liu J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 073902
- [37] Huang Y, Meng C, Wang X, Li Z, Zhang D, Chen W, Zhao J, Yuan J, Zhao Z 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 123002
- [38] Zhai C, Wu Y, Qin L, Li X, Shi L, Zhang K, Kang S, Li Z, Li Y, Tang Q, Yu B 2023 *Chin. Phys. B* **32** 073301
- [39] Kanai T, Minemoto S, Sakai H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 053002
- [40] Lan P, Ruhmann M, He L, Zhai C, Wang F, Zhu X, Zhang Q, Zhou Y, Li M, Lein M, Lu P 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 033201
- [41] Shu C C, Hong Q Q, Guo Y, Henriksen N E 2020 *Phys. Rev. A* **102** 063124
- [42] Lapert M, Hertz E, Guérin S, Sugny D 2009 *Phys. Rev. A* **80** 051403
- [43] Hoque Z, Lapert M, Hertz E, Billard F, Sugny D, Lavorel B, Faucher O 2011 *Phys. Rev. A* **84** 013409
- [44] Karras G, Hertz E, Billard F, Lavorel B, Faucher O, Gershnel E, Prior Y 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 153601
- [45] Lin K, Lu P, Ma J, Gong X, Song Q, Ji Q, Zhang W, Zeng H, Wu J, Karras G, Siour G, Jean-Michel Hartmann, Faucher O, Gershnel E, Prior Y, Averbukh I S 2016 *Phys. Rev. X* **6** 041056
- [46] Wang B, He L, He Y, Zhang Y, Shao R, Lan P, Lu P 2019 *Opt. Express* **27** 30172
- [47] Lian Z, Hu Z, Qi H, Fei D, Luo S, Chen Z, Shu C C 2021 *Phys. Rev. A* **104** 053105
- [48] Lian Z, Chen Z, Li J, Shu C C, Hu Z 2023 *Phys. Rev. A* **108** 063108
- [49] Lee K F, Villeneuve D M, Corkum P B, Shapiro E A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 233601
- [50] Xu L, Tutunnikov I, Zhou L, Lin K, Qiang J, Lu P, Prior Y, Averbukh I S, Wu J 2020 *Phys. Rev. A* **102** 043116
- [51] Tutunnikov I, Xu L, Prior Y, Averbukh I S 2022 *Phys. Rev. A* **106** L061101
- [52] Fan L B, Shu C C, Dong D, He J, Henriksen N E, Nori F 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 043604
- [53] Lu J, Zhang Y, Hwang H Y, Ofori-Okai B K, Fleischer S, Nelson K A 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113** 11800
- [54] Sekino H, Bartlett R J 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 3022
- [55] Wang S, Henriksen N E 2020 *Phys. Rev. A* **102** 063120
- [56] Xu S, Lian Z, Hong Q Q, Wang L, Chen H, Huang Y, Shu C C 2024 *Phys. Rev. A* **110** 023116

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

Measurement analysis of coherence in femtosecond laser-induced molecular alignment*

LIAN Zhenzhong[#] HONG Qianqian[#] JIA Lijuan[†]
 MENG Jianqiao SHU Chuancun[‡]

(Hunan Key Laboratory of Super Microstructure and Ultrafast Process, School of Physics,
 Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 8 October 2024; revised manuscript received 16 December 2024)

Abstract

Femtosecond laser-induced excitation of molecular rotational states can lead to phenomena such as alignment and orientation, which fundamentally stem from the coherence between the induced rotational states. In recent years, the quantitative study of coherence in the field of quantum information has received widespread attention. Different kinds of coherence measures have been proposed and investigated. In this work, the quantitative correlation is investigated in detail between the intrinsic coherence measurement and the degree of molecular alignment induced by femtosecond laser pulses at finite temperatures. By examining the molecular alignment induced by ultrafast non-resonant laser pulses, a quantitative relationship is established between the l_1 norm coherence measure $C_{l_1}(\rho)$ and the alignment amplitude $\mathcal{D}\langle\cos^2\theta\rangle$. Here, $C_{l_1}(\rho)$ represents the sum of the absolute values of all off-diagonal elements of the density matrix ρ , $\mathcal{D}\langle\cos^2\theta\rangle$ represents the difference between the maximum alignment and the minimum alignment. A quadratic relationship $C_{l_1} = (a + b\mathcal{E}_0^2) \times \mathcal{D}\langle\cos^2\theta\rangle$ between the l_1 norm coherence measure and $\mathcal{D}\langle\cos^2\theta\rangle$ with respect to the electric field intensity $\mathcal{E}_0$ is obtained. This relationship is validated through numerical simulations of the CO molecule, and the ratio coefficients a and b for different temperatures are obtained. Furthermore, a mapping relationship between this ratio and the pulse intensity area is established. The findings of this study provide an alternative method for experimentally detecting the coherence measure within femtosecond laser-excited rotational systems, thereby extending the potential applicability of molecular rotational states to the study of the coherence measure in the field of quantum resources. This will facilitate the interdisciplinary integration of ultrafast strong-field physics and quantum information.

Keywords: coherence, molecular alignment, rotational dynamics, ultrafast pulses

PACS: 33.20.Sn, 31.15.ap, 82.50.Bc

DOI: 10.7498/aps.74.20241400

CSTR: 32037.14.aps.74.20241400

* Project supported by the National Key R & D Program of China (Grant No. 2022YFA1604204), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12274470, 12304311), and the Natural Science Foundation of Hunan Province for Distinguished Young Scholars, China (Grant No. 2022JJ10070).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: jialijuan@csu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: cc.shu@csu.edu.cn

专题: 极端条件原子分子动力学

相对论扭曲波方法研究电子与原子碰撞激发过程*

李文博 李兵兵 陈浩 颌录有 武中文

丁晓彬 张登红 蒋军† 董晨钟‡

(西北师范大学物理与电子工程学院, 甘肃省原子分子物理与功能材料重点实验室, 兰州 730070)

(2024 年 10 月 20 日收到; 2024 年 12 月 2 日收到修改稿)

相对论扭曲波方法是研究微观粒子碰撞动力学过程的常用理论方法. 本文基于多组态 Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) 方法以及相应的程序包 GRASP 92/2K/2018 和 RATIP, 发展了一套电子与原子碰撞激发过程的全相对论扭曲波方法和程序. 计算了极化电子与原子碰撞激发过程的总截面、微分截面、态多极以及碰撞激发后辐射光子的积分和微分 Stokes 参数等. 讨论了电子关联效应、Breit 相互作用和等离子体屏蔽效应对碰撞激发截面的影响. 该方法和程序的发展为详细研究复杂靶离子的碰撞激发过程和讨论电子关联效应以及 Breit 相互作用对碰撞激发过程的影响提供了条件.

关键词: 电子与原子碰撞激发, 相对论扭曲波方法, 多组态 Dirac-Hartree-Fock 方法

PACS: 34.80.Dp, 34.50.Fa

DOI: 10.7498/aps.74.20241467

CSTR: 32037.14.aps.74.20241467

1 引言

电子与原子(离子)碰撞激发(electron impact excitation)是最常见的微观粒子非弹性散射过程, 主要包括直接碰撞激发和间接碰撞激发^[1-8]. 直接碰撞激发是指原子直接吸收入射电子的能量从一个态激发到另一个高激发态的过程, 该过程中原子吸收的能量等于入射电子减少的能量^[4,5]. 间接碰撞激发又称为共振激发, 根据独立过程近似, 间接碰撞激发被视为一个两步过程: 靶原子中的电子首先吸收入射电子的能量跃迁至激发态, 同时入射电子被俘获至束缚态而形成中间双激发态, 中间双激发态再通过自电离跃迁到较低激发态^[6-8]. 值得注意的是, 间接碰撞激发与直接碰撞激发的初态和末态可以相同, 这两个过程会同时发生.

电子与原子(离子)的碰撞激发、电离和复合过程是天体、实验室和聚变等离子体中最为重要的碰撞动力学过程^[9-25]. 高精度的碰撞截面和速率系数在等离子体状态的诊断中具有重要的应用价值^[17-25]. 如在等离子体中, 电子温度和密度的测量主要由辐射光谱的强度确定, 而谱线的辐射强度主要由碰撞速率系数等参数确定. 在天体物理中, 研究者们通常通过分析电子与原子(离子)碰撞后产生的谱线强度比来确定等离子体中电子的温度和密度. 另外, 对这些过程的系统研究有助于深入理解微观粒子体系间的相互作用机制和探究各种微观物理效应^[9-25].

实验方面, 电子束离子阱(EBIT)可以在很小的体积中产生并约束高电荷态离子, 能提供近乎各种高电荷态离子的光谱, 并且有很窄的电荷态分布. EBIT 可以对电子与离子和离子与离子碰撞的

* 国家重点研发计划(批准号: 2022YFA1602500)和国家自然科学基金(批准号: 12064041, 12174315, 12274352, 12364034, 12174316, 12374384)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: phyjiang@yeah.net

‡ 通信作者. E-mail: dongcz@nwnu.edu.cn

各种过程的截面进行绝对测量, 非常适合于研究电子与高电荷态离子的碰撞动力学过程^[26–31]. 除此之外, 实验方面还有用于研究电子与原子(离子)碰撞激发过程的交叉束或能损方法^[32–43]. 例如: 交叉束辐射方法被用于测量相对电子碰撞激发截面, 在高能情况下与玻恩近似的结果符合较好^[32]; 交叉电荷束方法是用可变能量的电子轰击靶离子, 被用于测量低离化态离子的绝对总截面, 优点是精确性好^[33,34]; 交叉束能损方法通常被用于测量不同角度的微分散射截面^[35–37]; 合并电子离子束能损方法可以探测非弹性散射出来的低能电子, 具有更高的检测灵敏度和更窄的电子能量分布^[38–43]. 近年来, 随着重离子加速器冷却储存环^[44–46]、电子能量损失谱仪^[47–49]、冷靶反冲离子动量谱仪^[50–52]、磁光阱^[53–55]、同步光子探测^[56,57]和辐射囚阱^[58,59]等实验技术的迅速发展, 已经可以对电子与离子或原子碰撞激发的绝对截面进行高精度测量.

理论方面, 目前常用的方法主要有平面波 Born 方法^[60,61]、紧耦合方法^[62–67]、R 矩阵方法^[68–70]和扭曲波方法^[71–76]等. 其中, 平面波 Born 方法是最简单的理论方法^[60,61], 主要适用于处理高能散射问题. 其假设入射电子的波函数为平面波, 忽略了靶产生的势对连续电子波函数的影响以及连续电子与束缚电子的交换效应^[60,61]. 通过这种方法, 可以计算广义振子强度, 进而得到散射截面等关键物理量. 优点是方法简单, 计算低能散射或近阈值的散射时, 激发截面会远大于真实值. 紧耦合方法是将靶原子的最外层电子和连续电子作为活动电子, 并将原子核和其他电子的静电势用模型势代替^[62,63,67]. 它通过求解耦合微分方程, 得到系统从初态到某一末态之间的跃迁概率和相应的截面^[62,63,67], 该方法适用于处理中低能散射问题. R 矩阵方法的主要思想是将空间区域分成内区和外区两个部分. 在内区中连续态与束缚态的计算类似, 主要计算 $(N+1)$ 体系的波函数. 然而, 在外区通过近似波函数来描述散射态的行为. R 矩阵方法是一种处理低能散射问题非常有效的方法. 扭曲波方法是通过构造一个尽可能反映电子与靶之间相互作用的扭曲波来近似描述散射电子的波函数, 不仅改进了平面波方法, 而且可以很好地处理连续电子与束缚电子之间的关联和交换效应. 它具有非常好的适用性、简洁性和灵活性, 对研究中低能散射问题具有很好的优势, 目前被广泛地应用于电子与原子(离子)碰撞

的研究中^[9,25,77,78].

碰撞动力学过程的研究中, 除了获得散射截面^[77]和速率系数^[78]外, 碰撞激发后辐射光子的 Stokes 参数也是实验和理论研究的热点. Stokes 参数的获取可以用来揭示碰撞过程各向异性特征以及确定碰撞激发所产生的电子云取向, 从而深入了解碰撞激发的物理机制. 理论方面: Macek 和 Jaecks^[79]给出了原子、光子与离子符合实验方法并提出了角关联参数理论, 得出了散射振幅与符合测量概率之间的关系; Barstschat 等^[80,81]描述了自旋极化电子与原子碰撞激发过程中的微分和积分 Stokes 参数测量理论; Khalid 和 Kleinpoppen^[82]给出了极化电子与极化原子碰撞的角关联参数理论; Raeker 等^[83]推导了电子云与态多极以及极化电子碰撞的散射振幅之间的关系. 实验方面: Kłosowski 等^[84,85]将磁角转换方法引用在符合实验的测量中实现了全角度测量; Hussey 等^[86,87]利用给定频率和极化的激光激发原子的同时在给定散射角上测量散射概率, 通过选择激光能量来分辨激发态的精细结构, 确定电子碰撞激发原子在完整散射几何上的微分截面.

本文基于全相对论性的多组态 Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) 理论方法^[88–93]以及大规模计算原子结构和跃迁性质的程序包 GRASP 92/2K/2018^[94–96]和 RATIP^[97,98], 介绍了我们进一步发展的相对论扭曲波方法. 详细研究了电子与原子碰撞激发过程中的电子关联效应对总截面、微分截面、态多极、微分和积分 Stokes 参数(角关联参数)、取向参数的影响, 以及等离子体屏蔽效应对碰撞激发的影响.

2 相对论扭曲波方法

2.1 连续态波函数的计算

相对论理论框架下, 连续态波函数的分波展开可写为^[99,100]

$$|\varepsilon m\rangle = c \left(\frac{1}{p\varepsilon_c} \right)^{1/2} 4\pi \sum_{\kappa} \sum_{m_l} c_m e^{i\delta_{\kappa}} i^l C \times \left(l \frac{1}{2} j; m_l, m_s, m \right) Y_l^{m_s-m} u_{\varepsilon \kappa m}, \quad (1)$$

式中, κ 为连续电子的相对论量子数, 对于 $j = l - 1/2$ 和 $j = l + 1/2$ 态, $\kappa = l$ 和 $\kappa = -(l+1)$; ε 为

电子的动能; c 为光速; p 为动量; ε_c 为电子的能量 (包括静止质量); c_m 表示归一化系数; δ_κ 为库仑相移; C 为 C-G 系数; m , m_l 和 m_s 分别为连续电子总角动量、轨道角动量和自旋磁量子数在 Z 轴的分量; $Y_l^{m_s-m}$ 为球谐函数. 单个连续电子的 Dirac 自旋轨道波函数 [101–103] 可以表示为

$$u_{\varepsilon\kappa m} = \frac{1}{r} \begin{bmatrix} P_{\varepsilon\kappa}(r) \chi_{\kappa m}(\theta, \varphi) \\ iQ_{\varepsilon\kappa}(r) \chi_{-\kappa m}(\theta, \varphi) \end{bmatrix}, \quad (2)$$

式中, $\chi_{\kappa m}(\theta, \varphi)$ 为自旋函数. $P_{\varepsilon\kappa}$ 和 $Q_{\varepsilon\kappa}$ 分别为连续电子径向波函数的大、小分量 [9], 其满足耦合的 Dirac 方程 [25,77]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) P_{\varepsilon\kappa}(r) - \left(2c - \frac{\varepsilon}{c} + \frac{Y(r)}{cr} \right) Q_{\varepsilon\kappa}(r) \\ = -\chi^{(P)}(r)/r, \\ \left(\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r} \right) Q_{\varepsilon\kappa}(r) + \left(-\frac{\varepsilon}{c} + \frac{Y(r)}{cr} \right) P_{\varepsilon\kappa}(r) \\ = \chi^{(Q)}(r)/r, \end{aligned} \quad (3)$$

式中, $Y(r)$ 为直接势. 非齐次项 $\chi^{(P)}$, $\chi^{(Q)}$ 可以表示为

$$\chi^{(P)} = X^{(P)} + \frac{r}{c\bar{q}_a} \sum_{b \neq a} \delta_{\kappa_b \kappa_a} \varepsilon_{ab} Q_b, \quad (4)$$

$$\chi^{(Q)} = X^{(Q)} + \frac{r}{c\bar{q}_a} \sum_{b \neq a} \delta_{\kappa_b \kappa_a} \varepsilon_{ab} P_b, \quad (5)$$

其中, ε_{ab} 为拉格朗日乘子, $X^{(P)}$ 和 $X^{(Q)}$ 为交换势, 其详细的定义和求解参考文献 [104,105].

2.2 散射振幅和总截面

扭曲波理论中, 对给定入射能量和自旋分量的电子 $|\varepsilon_i m_{s_i}\rangle$ 和给定宇称总角动量以及角动量在 Z 轴分量的原子态 $|P_i J_i M_i\rangle$, 碰撞激发到末原子态 $|P_f J_f M_f\rangle$, 散射电子态为 $|\varepsilon_f m_{s_f}\rangle$ 的散射振幅 [106–108] 可写为

$$\begin{aligned} f(J_i M_i m_{s_i}, J_f M_f m_{s_f}) \\ = \frac{2a_0 \pi^{1/2}}{k_i} \sum_{l_i, j_i, m_i, l_f} \sum_{J, M} (i)^{l_i - l_f} (2l_i + 1)^{1/2} \\ \times \exp[i(\delta_{\kappa_i} + \delta_{\kappa_f})] Y_{l_f}^{m_{l_f}} C\left(\frac{1}{2} 0 m_{s_i}; j_i m_i\right) \\ \times C\left(l_f \frac{1}{2} m_{l_f} m_{s_f}; j_f m_f\right) C(J_i J_i M_i m_i; JM) \\ \times C(J_f J_f M_f m_f; JM) T(\gamma_i, \gamma_f), \end{aligned} \quad (6)$$

其中, 下标 i 和 f 分别表示碰撞电子和靶离子的初

态和末态; a_0 为玻尔半径; k_i 为入射电子的相对论波数; $C(J_i J_i M_i m_i; JM)$ ($t = i, f$) 是 C-G 系数; $1/2$, l_i 和 j_i 分别表示碰撞电子的自旋量子数、轨道量子数和总角动量量子数, 而量子数 m_{s_i} , m_{l_i} 和 m_i 是它们相对于量子化 Z 轴的分量; 在束状碰撞中 $m_{l_i} = 0$, J 和 M 分别为碰撞体系 (电子+靶离子) 的总角动量及其 Z 分量量子数 [78,109]. 入射电子的相对论波数 k_i 与动量 p 或能量 ε 的关系 [78,93] 为

$$k_i^2 = \frac{p^2 a_0^2}{\hbar^2} = \varepsilon \left[1 + \frac{\alpha^2}{4} \varepsilon \right], \quad (7)$$

ε 的单位为 Rydbergs, $\alpha = e^2/(\hbar c)$ 为精细结构常数. 散射矩阵元 T 可以表示为

$$\begin{aligned} T(\gamma_1, \gamma_0) \\ = \langle \gamma_f J_f, \varepsilon_f \kappa_f; J | \sum_{p, qp < q}^{N+1} \frac{1}{r_{pq}} + V_{\text{Breit}} | \gamma_i J_i, \varepsilon_i \kappa_i; J \rangle, \end{aligned} \quad (8)$$

$|\gamma_i J_i, \varepsilon_i \kappa_i; J\rangle$ 和 $\langle \gamma_f J_f, \varepsilon_f \kappa_f; J |$ 分别为碰撞体系初态和末态的波函数; r_{pq} 为两个电子之间的距离; V_{Breit} 为 Breit 相互作用算符 [109–113], 当 $\omega_{qp} \rightarrow 0$ 时表示为

$$V_{\text{Breit}} = - \sum_{p > q=1}^N \frac{1}{r_{qp}} \left[\alpha_q \cdot \alpha_p + \frac{(\alpha_q \cdot r_{qp})(\alpha_p \cdot r_{qp})}{r_{qp}^2} \right], \quad (9)$$

其中, α_q 和 α_p 是 Dirac 矩阵.

微分截面可写为

$$\frac{d\sigma}{dk_f} = \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i, M_j} \frac{1}{2} \sum_{m_{s_i}, m_{s_f}} |f(J_i M_i m_{s_i}, J_f M_f m_{s_f})|^2. \quad (10)$$

散射总截面表示为

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{if}}(\varepsilon) &= \iint \frac{d\sigma}{dk_f} \sin\theta d\theta d\varphi \\ &= \frac{8\pi a_0^2}{k_i^2 (2J_i + 1)} \sum_J (2J + 1) \times \sum_{\kappa, \kappa'} |T(\gamma_f, \gamma_i)|^2. \end{aligned} \quad (11)$$

2.3 Stokes 参数

图 1 给出了极化电子与光子符合实验示意图, Stokes 参数定义 [114] 为

$$P_1 = \frac{I^y(0^\circ) - I^y(90^\circ)}{I^y(0^\circ) + I^y(90^\circ)}, \quad (12)$$

$$P_2 = \frac{I^y(45^\circ) - I^y(135^\circ)}{I^y(45^\circ) + I^y(135^\circ)}, \quad (13)$$

$$P_3 = \frac{I^y(\text{RHC}) - I^y(\text{LHC})}{I^y(\text{RHC}) + I^y(\text{LHC})}, \quad (14)$$

电子能量的增大, 两种模型计算结果的差别逐渐减小, 而且模型 B 的结果变化趋势与实验符合得非常好. 这表明在低能碰撞中, 电子关联效应占据主导地位, 然而在高能碰撞中, 电子碰撞激发截面受靶态波函数的影响较小. 模型 A 和 B 的计算中, 除了组态相互作用不同外, 这两种模型所选择的势也不同. 在模型 A 中, 我们选择的势是占据轨道单电子产生的平均势; 模型 B 中, 则包含了 Core-价和 Core-Core 关联势. 因此, 模型 B 计算的精度要比模型 A 的精度高. 尽管模型 B 计算结果的精度有所提高, 但是理论和实验结果明显还有一定的差距, 高阶 Born 近似的贡献还需要进一步考虑.

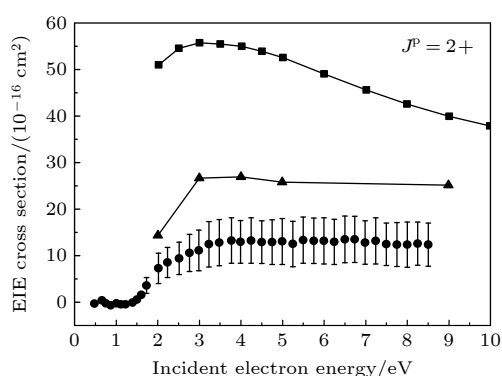


图 2 Xe 原子的激发截面随入射电子能量的变化, 方形为模型 A 的结果, 三角形为模型 B 的结果, 带误差条的圆形为 Jung 等^[115]的实验结果 (数据图片来自于文献^[116])
Fig. 2. Excitation cross section of Xe atom varies with the energy of incident electron. The square represents the results of model A, the triangle represents the results of model B, and the circle with error bars represents the experiment results of Jung et al^[115]. From Ref. ^[116].

图 3 给出了电子关联效应对入射电子能量为 8 eV 时, Hg 原子从基态激发到 6s6p 3P_1 的碰撞激发微分截面的影响, 并与 Goeke 等^[117]利用符合测量技术的实验结果比较. 对于高 Z 中性原子, 由于其具有较强的关联效应, 大规模电子组态的扩展非常必要^[77]. 为了详细讨论电子关联效应对激发截面的影响, 采用 3 种计算模型来描述靶态波函数. 模型 I 是单组态近似, 原子实轨道包含主量子数 $n = 1-5$ 的轨道, 价轨道包括 6s, 6p $_{1/2}$ 和 6p $_{3/2}$. 这些单电子轨道波函数用扩展能级 (EOL) 方法^[77,93]优化, 电子组态只包含了 6s 2 和 6s6p $J = 1$, 共有 3 个能级; 模型 II 中, 将基态和激发态分成 2 组分别优化, 而且单电子轨道中进一步加入 6d 和 6f 作为关联轨道, 并包含一个或两个虚电子激发到关联轨道的电子组态; 模型 III 中, 进一步加入 $n = 7$

的单电子轨道作为关联轨道, 也包含一个或两个虚电子激发到 7l 关联轨道的电子组态.

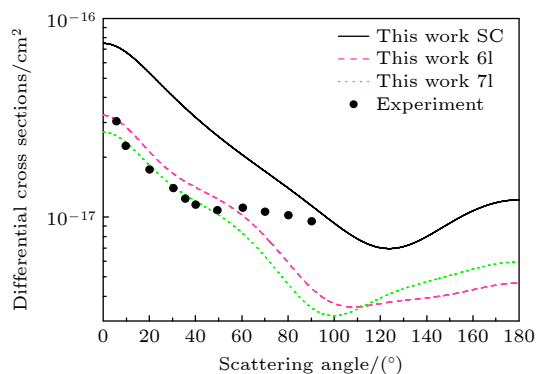


图 3 入射电子能量为 8 eV 时, 不同计算模型下 Hg 原子 $^1S_0 - ^3P_1$ 电子碰撞激发微分截面, 其中 SC 为模型 I 单组态近似的计算结果, 6l 为模型 II 的计算结果, 7l 为模型 III 的计算结果, Experiment 为 Goeke 等^[117]的实验结果

Fig. 3. Differential cross sections of electron collision excitation of Hg atom $^1S_0 - ^3P_1$ under different calculation models, when the incident electron energy is 8 eV. The SC represents the calculation results of single configuration approximation of model I, 6l represents the calculation results of model II, 7l represents the calculation results of model III, Experiment represents the results of Goeke et al^[117].

由图 3 可以看出, 在整个散射角范围内激发截面减小了一个量级. 对于低能散射, 随着散射角的增大, 激发截面减小得比较缓慢. 单组态计算的结果在散射角为 120° 时出现了极小点, 模型 II 和模型 III 的计算结果在 100° 时出现了极小点. 这是因为散射振幅计算公式中的球谐函数 $Y_{l_f}^{m_{l_f}}$ 是散射角 θ 的函数, 不同分波通道求和之后会在一定的角度出现极小值, 此现象在物理上可以理解为不同分波通道干涉最小值的点. 另外, 对不同模型的计算结果与实验结果相比较可以发现: 利用模型 I 的计算结果与实验结果相差非常大, 利用模型 II 的计算结果已经接近于实验结果. 当散射角小于 50° 时, 利用模型 III 的计算结果与实验结果符合得非常好. 但是当散射角大于 50° 时, 目前的理论和实验还有比较大的差别.

4 共振激发对总截面的影响

共振激发可以看成两步过程, 即俘获和自电离, 共振截面^[108]可写为

$$\begin{aligned} & \sigma_{\varepsilon_i}^{\text{res}} (\beta_i J_i M_i - \beta_f J_f M_f) \\ &= \sum_k \sigma_{\varepsilon_i}^{\text{cap}} (\beta_i J_i M_i - \beta_k J_k M_k) \\ & \quad \times B (\beta_k J_k M_k - \beta_f J_f M_f), \end{aligned} \quad (24)$$

式中, σ^{cap} 为俘获截面. 自电离过程的分值比 B 为

$$\begin{aligned} & B (\beta_k J_k M_k - \beta_f J_f M_f) \\ &= \frac{A^a (\beta_k J_k M_k - \beta_f J_f M_f)}{\sum_m A^a (k-m) + \sum_{m'} A^r (k-m')}, \end{aligned} \quad (25)$$

其中, $A^a(k-m)$ 和 $A^r(k-m')$ 是能级之间的自电离和辐射概率.

Ba^{46+} 离子 M2 线的共振过程可以表示为

$$\begin{aligned} & \text{e}^- (\varepsilon_i l_i j_i) + \text{Ba}^{46+} (2p^6; J_i = 0, M_i = 0) \rightarrow \\ & \text{Ba}^{45+} (2p^5 n l n' l'; J_k M_k) \rightarrow \\ & \text{Ba}^{46+} (2p^5 3s; J_f = 2, M_f) + \text{e}^- (\varepsilon_f l_f j_f). \end{aligned} \quad (26)$$

图 4 以类氢 Ba^{46+} 离子从基态 $2p^6 J=0$ 到 $2p^5 3s J=2$ 的磁能级之间的激发截面为例, 讨论了共振激发对总截面的影响. 初态和末态波函数的计算中, 不仅包含了 $2s^2 2p^6$ 和 $2s^2 2p^5 3s$ 参考组态, 而且包含了 $2s^2 2p^5 3p$, $2s^2 2p^5 3d$, $2s 2p^5 3s$, $2s 2p^5 3p$ 和 $2s 2p^5 3d$ 参考组态, 其中共包括 37 个能级. 对于低能量且高量子数的连续轨道波函数, 连续轨道不能很快达到正弦渐近行为, 并且在散射矩阵元的计算中, 大半径处连续轨道的贡献也非常大. 因此有必要计算非常大 r 的连续态波函数, 在该工作中选取最大的 $r = 190a_0$.

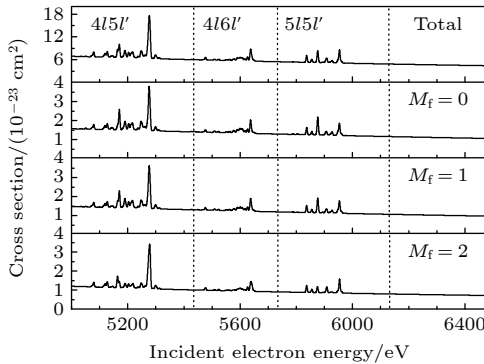


图 4 从基态 $2p^6 J=0$ 到 $2p^5 3s J=2$ 的磁能级之间的激发截面 (数据图片来自于文献 [108])

Fig. 4. Excitation cross sections from ground state $2p^6 J=0$ to $2p^5 3s J=2$ magnetic energy levels. From Ref. [108].

图 4 的计算包括了从基态到 $4l5l'$, $4l6l'$ 和 $5l5l'$ 共振激发的贡献, 可以看出共振结构在该能

量范围内非常明显. 当入射电子能量在 5—5.2 keV 之间时, $4l5l'$ 双激发共振占主导, 其中共振贡献的激发截面提高超过直接激发截面的 2 倍. EBIT 装置实验 [118] 中发现, 由于共振激发, 在该能量范围内 M2 辐射线强度增强了 50%. 文献 [119] 中, $4l6l'$ 和 $5l5l'$ 的贡献被认为非常小而无法在实验中观察. 但是在极化的实验测量中, 这两个共振过程是比较明显的. 从目前的工作可以看到, $5l5l'$ 和 $4l6l'$ 的贡献相对较小, $4l6l'$ 比 $5l5l'$ 共振过程的贡献更小.

5 碰撞激发后辐射光子的 Stokes 参数和态多极

图 5 给出了入射电子能量为 45 eV 时, 包括不同分波情况下的电子与 Ca 原子从基态到 $4s4p {}^1P_1$ 的微分 Stokes 参数, 并与 Dyl 等 [120] 利用电子与光子符合实验方法的测量结果比较. Ca 原子 $4s^2 {}^1S_0$ — $4s4p {}^1P_1$ 的激发能为 2.93 eV, 当入射电子能量大于 40 eV 时, 属于中能碰撞过程, 从理论的角度而言, 激发截面可以很快达到收敛. 计算 Ca 原子靶态波函数只包含了单组态的计算, 即参考组态只包含了 $4s^2$ 和 $4s4p J=1$. 比较包含不同分波的计算

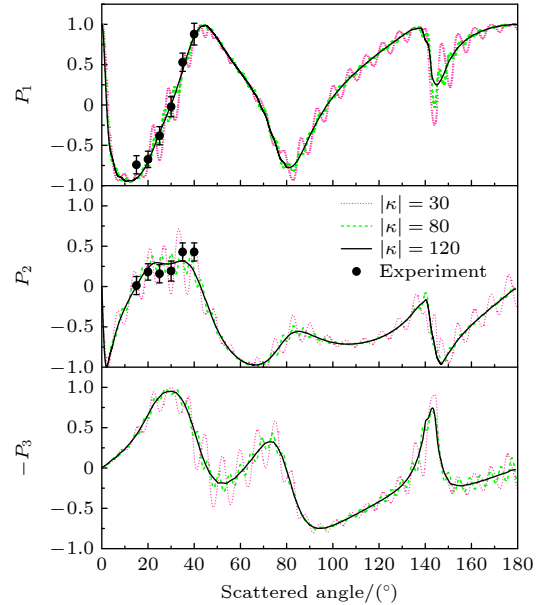


图 5 入射电子能量为 45 eV 时, 电子与 Ca 原子从基态到 1P_1 的碰撞激发微分 Stokes 参数 P_1 , P_2 和 $-P_3$, 其中 κ 为最大分波量子数, Experiment 为 Dyl 等 [120] 的实验结果

Fig. 5. Collision excitation differential Stokes parameters P_1 , P_2 and $-P_3$ of electron and Ca atom from ground state to 1P_1 , when the incident electron energy is 45 eV. κ is the maximum partial wave quantum number, and Experiment represents the results of Dyl et al [120].

结果可以发现, 包含最大分波为 30 和 80 时, Stokes 参数振荡非常大, 尤其是对于 P_3 . 只有分波达到 120 时, Stokes 参数的变化才趋于光滑. 与实验相比较可以看出, 目前我们的计算结果与 Dyl 等^[120]的实验结果符合得非常好.

图 6 为入射电子能量为 8 eV 时, Hg 原子从基态激发到 3P_1 的归一化的态多极, 并与 Sohn 等^[122]的实验结果进行比较. 可以看出, 由于入射电子能量比较低, 电子关联效应的影响非常显著. 比较不同模型的计算结果可以发现, 散射角小于 30° 时, 单组态和多组态计算的结果差异较小且与实验结果吻合较好. 图 6(d) 中的电子关联效应使得 $\langle T(J)_{11}^+ \rangle_{un}$ 的值减小, 当散射角大于 50° 时, 态多极逐渐接近于 0, 而且随着散射角的增大, 实验结果逐渐靠近于多组态的计算结果. 对于 $\langle T(J)_{20}^+ \rangle_{un}$, $\langle T(J)_{21}^+ \rangle_{un}$

和 $\langle T(J)_{22}^+ \rangle_{un}$ (图 6(a)—(c)), 在实验测量的角度范围内, 理论计算和实验测量结果的变化趋势符合得比较好, 但是理论与实验之间还有一定的差别. 对比极化电子散射的态多极 (图 6(e)—(i)) 可以发现, 对于 $\langle T(J)_{00}^+ \rangle_{py}$ 和 $\langle T(J)_{20}^+ \rangle_{py}$ 单组态的计算结果与实验似乎符合得非常好, 但是对于其他 (如 $\langle T(J)_{21}^+ \rangle_{py}$ 和 $\langle T(J)_{22}^+ \rangle_{py}$) 多组态的计算结果与实验符合得比较好. 对于低能散射, 电子关联效应非常强, 实验上测量微分态多极参数也非常困难. 目前我们只能找到一组实验结果, 实验上也并未给出相应的误差分析, 我们建议高精度的实验是必要的.

态多极的计算结果依赖于入射电子的能量^[119], 图 6 中单组态和多组态的计算结果差异较大. 图 7 则给出了入射电子能量为 15 eV 时, Hg 原子从基

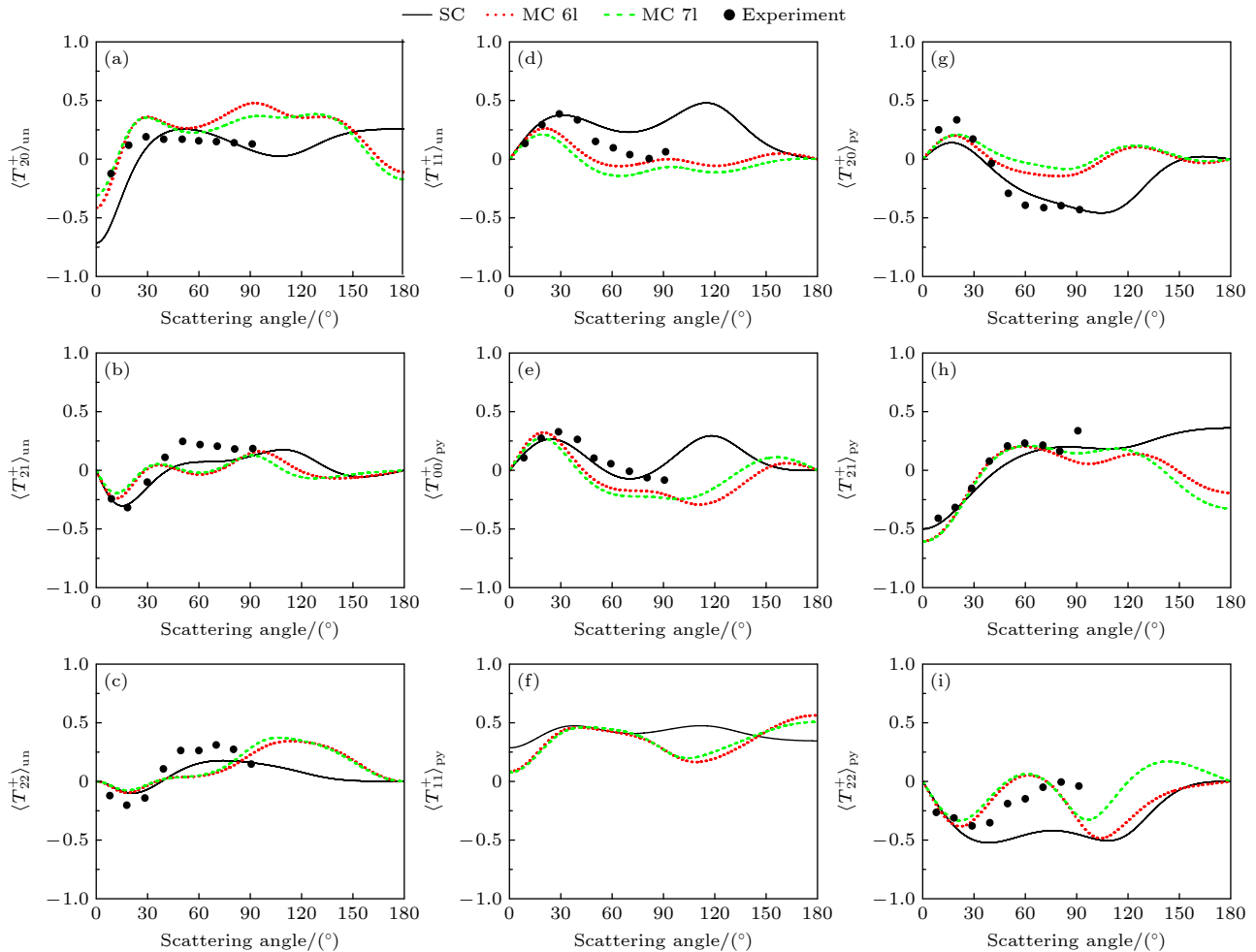


图 6 入射电子能量为 8 eV 时, 不同关联模型下计算的 Hg 原子 1S_0 - 3P_1 归一化的态多极, 其中 SC 为利用单组态计算的结果, MC 6l 为考虑了 6l 关联轨道的计算结果, MC 7l 为考虑了 7l 关联轨道的计算结果, Experiment 为 Sohn 等^[122]的实验结果

Fig. 6. Normalized state multipoles of Hg atom 1S_0 - 3P_1 calculated under different correlation models, when the incident electron energy is 8 eV. The SC represents the calculation results using a single configuration, MC 6l represents the calculation results considering the 6l correlation orbit, MC 7l represents the calculation results considering the 7l correlation orbit, and Experiment refers to the results of Sohn et al^[122].

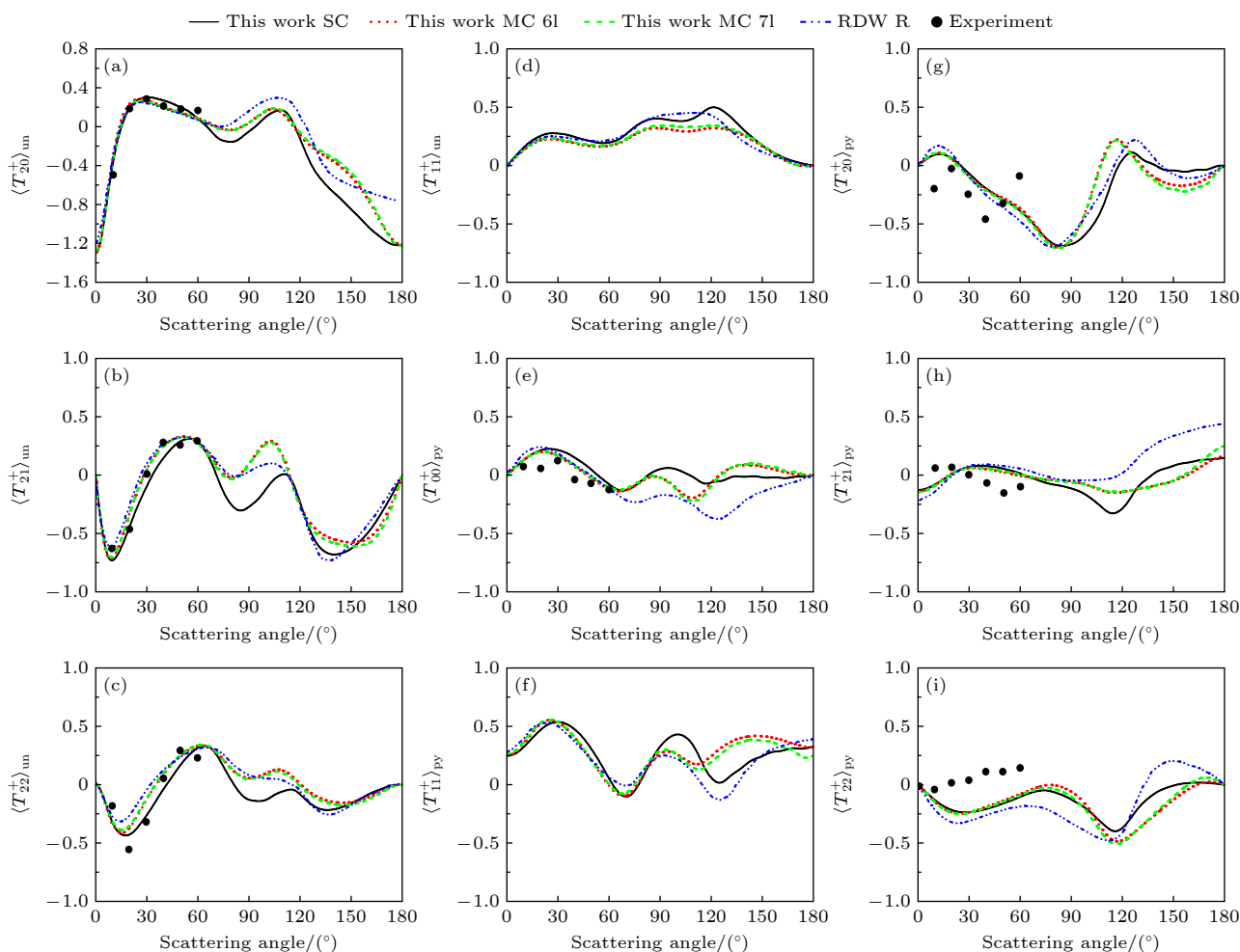


图7 入射电子能量为15 eV时,不同关联模型下计算的Hg原子 $1S_0-3P_1$ 归一化的态多极,其中SC为利用单组态计算的结果,MC 6l为考虑了6l关联轨道的计算结果,MC 7l为考虑了7l关联轨道的计算结果,RDW R为Srivastava等^[121]的理论结果,Experiment为Sohn等^[122]的实验结果

Fig. 7. Normalized state multipoles of Hg atom $1S_0-3P_1$ calculated under different correlation models, when the incident electron energy is 15 eV. The SC represents the calculation results using a single configuration, MC 6l represents the calculation results considering the 6l correlation orbit, MC 7l represents the calculation results considering the 7l correlation orbit, RDW R represents the theoretical results of Srivastava et al^[121], and Experiment refers to the results of Sohn et al^[122].

态激发到 $3P_1$ 的归一化的态多极,并与Srivastava等^[121]的理论结果和Sohn等^[122]的实验结果作比较.图7(e)–(i)给出了横向极化电子碰撞激发的态多极,通过比较不同模型的计算结果可以发现,电子关联效应对态多极的影响与非极化电子碰撞对态多极的影响非常类似.当散射角较小时,电子关联效应的影响比较小.随着散射角的增大,电子关联效应逐渐显现,但是其影响比电子关联效应对激发微分截面的影响小.理论与实验结果相比可以发现,部分结果符合较好,而另一部分结果存在符合较差的情况.例如,图7(e)为值比较小的 $\langle T(J)_{00}^+ \rangle_{py}$,并且理论与实验符合得相对较好.但是,对于 $K=2$ 的态多极(图7(g)–(i)),理论计算结果与实验测量值的差别非常大,不仅理论值与实

验值的变化趋势不一样,而且理论值与实验值之间的符号都互不相同.通过对实验结果以及不同模型的计算结果比较,可以得到:电子关联效应对小角散射的影响比较小,随着散射角增大,电子关联效应的影响逐渐变大,但是相比电子关联效应对激发截面的影响较小.对于非极化电子散射的态多极,实验与理论结果符合得非常好,对于极化电子散射的态多极,理论与实验结果还有很大的差别,还需要理论与实验做进一步的研究.

6 等离子体屏蔽效应对碰撞激发的影响

等离子体中,热力学效应和库仑效应同时存

在, 通常利用库仑参数 Γ 来判断哪种效应占主要地位^[123,124]. 目前, 理论上常用两种模型来描述等离子体静电屏蔽势, 即 Debye-Hückel 模型和离子球 (IS) 模型^[125]. Debye-Hückel 模型由线性化的 Poisson-Boltzmann 方程得到, 主要应用于低密高温 ($\Gamma \ll 1$, 弱耦合等离子体) 等离子体^[123,124]. 我们知道等离子体屏蔽效应对原子动力学过程的影响非常大, 但是到目前为止, 理论方面没有关于等离子体屏蔽效应对谱线极化效应的研究.

在 Debye 屏蔽势模型中, N 电子原子体系的哈密顿量^[126] 可以写为

$$H^{\text{DC}} = \sum_{i=1}^N \left[c\hat{\alpha} \cdot \hat{p}_i + (\beta - 1)c^2 - \frac{Z}{r_i} e^{-r_i/\lambda} \right] + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}}^N \frac{1}{r_{ij}} e^{-r_{ij}/\lambda}, \quad (27)$$

式中, λ 为 Debye 长度, 它与等离子体平均电子密度 n_e 及电子温度 T_e 之间的关系为

$$\lambda = \left[\frac{kT_e}{4\pi n_e} \right]^{1/2}, \quad (28)$$

其中, k 为 Boltzmann 常数. 根据 (28) 式, λ 与电子温度 $T_e^{1/2}$ 成正比, 与 $n_e^{1/2}$ 成反比. 对于给定的 λ , λ 越小说明等离子体屏蔽越强, λ 越大说明屏蔽越弱. 本节中所涉及的是高离化态离子, 因此在计算等离子体屏蔽效应时, 采用了与 Pindzola 等^[127] 相似的办法. 即等离子体的密度可以影响连续电子波函数以及连续电子与束缚电子之间的相互作用, 但不足以影响靶态中的束缚电子. 为了处理相对简

单, 进一步采用了 Whitten 等^[124] 的经典文章以及 Pindzola 等^[127] 的屏蔽模型. 在这种情况下, 库仑径向矩阵元 (所谓 Slater 积分) 可以写为

$$D^k(ab, cd) = \int_0^\infty \int_0^\infty [P_a P_c + Q_a Q_c] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \times e^{-\lambda/r} [P_b P_d + Q_b Q_d] dr_1 dr_2, \quad (29)$$

其中, P_i 和 Q_i ($i = a, b, c, d$) 代表单电子轨道波函数. 连续态波函数方程可写为

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) P_{\epsilon k}(r) - \left(2c - \frac{\epsilon}{c} + \frac{Y(r)e^{-\lambda/r}}{cr} \right) Q_{\epsilon k}(r) \\ = -\chi^{(P)}(r)/r, \\ \left(\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r} \right) Q_{\epsilon k}(r) + \left(-\frac{\epsilon}{c} + \frac{Y(r)e^{-\lambda/r}}{cr} \right) P_{\epsilon k}(r) \\ = \chi^{(Q)}(r)/r. \end{aligned} \quad (30)$$

为了更进一步说明等离子体屏蔽效应对激发截面的影响, 图 8 给出了入射电子能量为 1.5 倍的激发能时, 电子碰撞激发截面随 Debye 长度的变化. 从图 8 可以看出, 当 Debye 长度大于 $10a_0$ 时, 所有的激发截面变化比较平缓, 说明等离子体屏蔽效应的影响不大. 但是当 Debye 长度小于 $10a_0$ 时, 随着屏蔽效应的增大, 激发截面迅速减小. 而且, 对于到 $1P_1$ 以及相应的 $M = 0$ 和 $M = 1$ 磁量子能级, 激发的变化趋势相似, 3 条曲线平行地变化. 但是对于到 $3P_1$ 的激发, 到 $M = 0$ 的激发截面比 $M = 1$ 的激发截面减小得更快, 而且两条曲线出现了交叉.

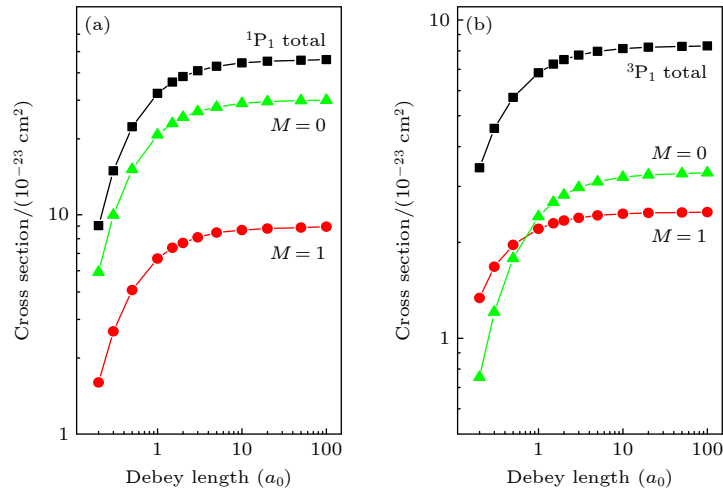


图 8 从基态 $1s^2 \ ^1S_0$ 到 $1s2p \ ^1P_1$ 和 $3P_1$ 的激发截面随屏蔽长度的变化 (数据图片来自于文献^[128])

Fig. 8. Excitation cross sections from ground state $1s^2 \ ^1S_0$ to $1s2p \ ^1P_1$ and $3P_1$ vary with shielding length. From Ref. ^[128].

7 总 结

本文基于全相对论多组态 Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) 理论方法以及相应的程序包 GRASP 92/2K/2018 和 RATIP, 发展并建立了一套全相对论理论框架下研究电子碰撞激发过程的扭曲波方法和程序. 该理论方法和程序系统有以下几个优点:

1) 对连续电子波函数的求解中, 不仅考虑了靶原子产生的势场对连续态波函数的影响, 而且包含了束缚电子与连续电子的交换相互作用, 并采用连续电子与离子波函数的乘积构成的反对称化耦合波函数作为体系的波函数. 因此, 该方法可以很好地研究低能和中高能电子散射过程.

2) 该方法中, 靶态波函数基于 MCDHF 理论方法得到. MCDHF 的优势是能够很好地考虑电子关联效应、Breit 相互作用和 QED 效应对靶态波函数的影响. 在碰撞激发矩阵元的计算中, 也包含了 Breit 相互作用的贡献. 因此, 该方法结合了 MCDHF 方法和扭曲波方法的优势, 可以研究高阶效应对碰撞动力学过程的影响, 得到高精度的理论数据.

3) 该程序不仅可以研究电子与原子碰撞激发过程的散射截面和等离子体屏蔽效应对碰撞激发的影响, 而且可以很好地研究电子与复杂原子碰撞激发的态多极、微分/积分 Stokes 参数 (角关联参数) 和取向参数等, 为详细研究电子碰撞激发过程提供了很好的工具.

参考文献

- [1] Fontes C J, Sampson D H, Zhang H L 1993 *Phys. Rev. A* **47** 1009
- [2] Fontes C J, Zhang H L, Sampson D H 1999 *Phys. Rev. A* **59** 295
- [3] Ren C, Wu Z W, Jiang J, Xie L Y, Zhang D H, Dong C Z 2018 *Phys. Rev. A* **98** 012711
- [4] Jakubowicz H, Moores D L 1981 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **14** 3733
- [5] Bartschat K, Burke P G 1987 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **20** 3191
- [6] Teng H G 2000 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **33** L553
- [7] Wu D, Loch S D, Pindzola M S, Balance C P 2012 *Phys. Rev. A* **85** 012711
- [8] Liu P F, Liu Y P, Zeng J L, Yuan J M 2014 *Phys. Rev. A* **89** 042704
- [9] Jiang J 2007 *M. S. Thesis* (Lanzhou: Northwest Normal University) (in Chinese) [蒋军 2007 硕士学位论文 (兰州: 西北师范大学)]
- [10] Suckewer S, Hinnov E 1978 *Phys. Rev. Lett.* **41** 756
- [11] Eichler J 1990 *Phys. Rep.* **193** 165
- [12] Vane C R, Datz S, Dittner P F, Giese J, Jones N L, Krause H F, Rosseel T M, Peterson R S 1994 *Phys. Rev. A* **49** 1847
- [13] Wan J J, Dong C Z, Ding X B, Ma X W, Rzadkiewicz J, Stöhlker T, Fritzsche S 2009 *Phys. Rev. A* **79** 022707
- [14] Eichler J, Stöhlker T 2007 *Phys. Rep.* **439** 1
- [15] Biswas S, Monti J M, Tachino C A, Rivarola R D, Tribedi L C 2015 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **48** 115206
- [16] Abdurakhmanov I B, Kadyrov A S, Avazbaev S K, Bray I 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 115203
- [17] Zhang S B, Wang J G, Janev R K 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 023203
- [18] Fang X, Liu X W 2013 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **429** 2791
- [19] Menchero L F, Zatsarinny O, Bartschat K 2017 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **50** 065203
- [20] Cheung C, Safronova M, Porsev S 2021 *Symmetry* **13** 621
- [21] Wu Z W, He Z M, Tian Z Q, Dong C Z, Fritzsche S 2022 *Phys. Rev. A* **105** 062813
- [22] Li F H, Li J T, Zheng Y, Guo L X, Liu W, Liu Z Y 2023 *IEEE T. Plasma Sci.* **51** 3579
- [23] Yan J, Liu Y P, Hou Y, Gao C, Wu J H, Zeng J L, Yuan J M 2023 *Chin. Phys. B* **32** 063101
- [24] Zeng J L, Jiang X B, Gao C, Wu J H, Yuan J M 2024 *Results Phys.* **58** 107522
- [25] Liu L J 2012 *M. S. Thesis* (Lanzhou: Northwest Normal University) (in Chinese) [刘丽娟 2012 硕士学位论文 (兰州: 西北师范大学)]
- [26] Silver J D, Varney A J, Margolis H S, et al. 1994 *Rev. Sci. Instrum.* **65** 1072
- [27] Biedermann C, Förster A, Fußmann G, Radtke R 1997 *Phys. Scr.* **T73** 360
- [28] Crespo López-Urrutia J R, Dorn A, Moshhammer R, Ullrich J 1999 *Phys. Scr.* **T80B** 502
- [29] Beiersdorfer P, Brown G V 2015 *Phys. Rev. A* **91** 032514
- [30] Hu Z M, Han X Y, Li Y M, Kato D, Tong X M, Nakamura N 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 073002
- [31] Yan C L, Lu Q, Xie Y M, Li B L, Fu N, Zou Y, Chen C, Xiao J 2022 *Phys. Rev. A* **105** 032820
- [32] Dunn G H, Djurić N, Chung Y S, Bannister M, Smith A C H 1995 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **98** 107
- [33] Taylor P O, Dunn G H 1973 *Phys. Rev. A* **8** 2304
- [34] Rogers W T, Olsen J Q, Dunn G H 1978 *Phys. Rev. A* **18** 1353
- [35] Huber B A, Ristori C, Hervieux P A, Maurel M, Guet C, Andrä H J 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 1407
- [36] Huber B A, Ristori C, Guet C, Kitchler D, Johnson W R 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2301
- [37] Srigengan B, Williams I D, Newell W R 1996 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** L605
- [38] Bannister M E, Djurić N, Woitke O, Dunn G H, Chung Y S, Smith A C H, Wallbank B, Berrington K A 1999 *Int. J. Mass Spectrom.* **192** 39
- [39] Phaneuf R A, Havener C C, Dunn G H, Müller A 1999 *Rep. Prog. Phys.* **62** 1143
- [40] Wallbank B, Bannister M E, Krause H F, Chung Y S, Smith A C H, Djurić N, Dunn G H 2007 *Phys. Rev. A* **75** 052703
- [41] Smirnov Yu M 2015 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **48** 165204
- [42] Smirnov Yu M 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 175204
- [43] Smirnov Yu M 2017 *Russ. J. Phys. Chem. B* **11** 873
- [44] Huang Z K, Wen W Q, Wang S X, et al. 2020 *Phys. Rev. A*

- 102 062823
- [45] Wang S X, Huang Z K, Wen W Q, et al. 2022 *Phys. Rev. A* **106** 042808
- [46] Shao L, Huang Z K, Wen W Q, Wang S X, Huang H K, Ma W L, Liu C, Wang H B, Chen D Y, Liu X, Zhou X P, Zhao D M, Zhang S F, Zhu L F, Ma X W 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 123402 (in Chinese) [邵林, 黄忠魁, 汶伟强, 汪书兴, 黄厚科, 马万路, 刘畅, 汪寒冰, 陈冬阳, 刘鑫, 周晓鹏, 赵冬梅, 张少锋, 朱林繁, 马新文 2024 物理学报 **73** 123402]
- [47] Liu X J, Zhu L F, Yuan Z S, Li W B, Cheng H D, Huang Y P, Zhong Z P, Xu K Z, Li J M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 193203
- [48] Du X J, Xu Y C, Wang L H, Li T J, Ma Z R, Wang S X, Zhu L F 2022 *Phys. Rev. A* **105** 012812
- [49] Wang D H, Wang S X, Nie Z W, Wang L H, Xu Y C, Du X J, Zhu L F 2022 *Plasma Sources Sci. Technol.* **31** 045012
- [50] Dörner R, Mergel V, Jagutzki O, Spielberger L, Ullrich J, Moshhammer R, Schmidt-Böcking H 2000 *Phys. Rep.* **330** 95
- [51] Xia Z H, Ren B, Zhang R T, Wei L, Han J, Meng T, Wang J, Ma P, Zhang Y, Tu B, Xiao J, Yao K, Zou Y, Zhu X L, Guo D L, Ma X, Wei B 2022 *Astrophysical J.* **933** 207
- [52] Ren B, Ma P, Zhang Y, Wei L, Han J, Xia Z, Wang J, Meng T, Yu W, Zou Y, Yang C L, Wei B 2022 *Phys. Rev. A* **106** 012805
- [53] Uhlmann L J, Dall R G, Truscott A G, Hoogerland M D, Baldwin K G H, Buckman S J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 173201
- [54] Łukowski M, MacAskill J A, Secombe D P, McGrath C, Sutton S, Teeuwen J, Kedzierski W, Reddish T J, McConkey J W, van Wijngaarden W A 2005 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38** 3535
- [55] Byron L J, Dall R G, Truscott A G 2010 *Phys. Rev. A* **81** 013405
- [56] Daw A, Gardner L D, Janzen P H, Kohl J L 2006 *Phys. Rev. A* **73** 032709
- [57] Knehr E, Kuzmin A, Doerner S, Wuensch S, Ilin K, Schmidt H, Siegel M 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 132602
- [58] Heddle D W O, Samuel M J 1970 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **3** 1593
- [59] Stewart Jr M D, Chilton J E, Boffard J B, Lin C C 2002 *Phys. Rev. A* **65** 032704
- [60] McCarthy I E, Weigold E 1988 *Rep. Prog. Phys.* **51** 299
- [61] McCarthy I E, Weigold E 1991 *Rep. Prog. Phys.* **54** 789
- [62] Fursa D V, Bray I 1995 *Phys. Rev. A* **52** 1279
- [63] Bray I, Fursa D V 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2674
- [64] Bartschat K, Zatsarinny O 2015 *Phys. Scr.* **90** 054006
- [65] Zhao G P, Liu L, Chang Z, Wang J G, Janev R K 2018 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51** 085201
- [66] Liu Y D, Jia C C, Ma M X, Gao X, Liu L, Wu Y, Chen X J, Wang J G 2024 *Chin. Phys. B* **33** 083401
- [67] Yang W, Cai X H, Yu D Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2128 (in Chinese) [杨威, 蔡晓红, 于得洋 2005 物理学报 **54** 2128]
- [68] Whiteford A D, Badnell N R, Ballance C P, O'Mullane M G, Summers H P, Thomas A L 2001 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34** 3179
- [69] Fan Q P, Wang W H, Hu F, Cao L F, Zhang Q Q, Liu Y W, Jiang G 2014 *Chin. Phys. B* **23** 113401
- [70] Chen Y Q, Jiang X W, Yao L F, Jiang W, Liu H N, Zhang Y 2023 *Plasma Sources Sci. Technol.* **32** 045017
- [71] Bar-Shalom A, Klapisch M, Oreg J 1988 *Phys. Rev. A* **38** 1773
- [72] Meng F C, Chen C Y, Wang Y S, Zou Y M 2007 *Chinese Phys. Lett.* **24** 3404
- [73] Gu M F 2008 *Can. J. Phys.* **86** 675
- [74] Podpaly Y, Clementson J, Beiersdorfer P, Williamson J, Brown G V, Gu M F 2009 *Phys. Rev. A* **80** 052504
- [75] Ma Y L, Liu L, Xie L Y, Wu Y, Zhang D H, Dong C Z, Qu Y Z, Wang J G 2022 *Chin. Phys. B* **31** 043401
- [76] Zhang C Y, Wu S J, Wang K, Si R, Yao K, Huang Z K, Wen W Q, Ma X W, Chen C Y, Badnell N R 2023 *Phys. Rev. A* **108** 022801
- [77] Du G F 2011 *M. S. Thesis* (Lanzhou: Northwest Normal University) (in Chinese) [杜贵锋 2011 硕士学位论文 (兰州: 西北师范大学)]
- [78] Yang N X 2009 *M. S. Thesis* (Lanzhou: Northwest Normal University) (in Chinese) [杨宁选 2009 硕士学位论文 (兰州: 西北师范大学)]
- [79] Macek J, Jaecks D H 1971 *Phys. Rev. A* **4** 2288
- [80] Bartschat K, Blum K, Hanne G F, Kessler J 1981 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **14** 3761
- [81] Bartschat K, Scott N S, Blum K, Burke P G 1984 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **17** 269
- [82] Khalid S M, Kleinpoppen H 1984 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **17** 243
- [83] Raeker A, Blum K, Bartschat K 1993 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **26** 1491
- [84] Kłosowski L, Piwiski M, Dziczek D, Wiśniewska K, Chwiroł S 2007 *Meas. Sci. Technol.* **18** 3801
- [85] Kłosowski L, Piwiski M, Dziczek D, Pleskacz K, Chwiroł S 2009 *Phys. Rev. A* **80** 062709
- [86] Hussey M, Murray A, MacGillivray W, King G C 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 133202
- [87] Percival A K, Jhumka S, Hussey M, Murray A J 2011 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44** 105203
- [88] Polasik M 1989 *Phys. Rev. A* **39** 616
- [89] Wu Z W, Tian Z Q, Dong C Z, Surzhykov A, Fritzsche S 2023 *New J. Phys.* **25** 093039
- [90] Ding X B, Koike F, Murakami I, Kato D, Sakaue H A, Dong C Z, Nakamura N 2012 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45** 035003
- [91] Wang K, Li S, Jönsson P, Fu N, Dang W, Guo X L, Chen C Y, Yan J, Chen Z B, Si R 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **187** 375
- [92] Xie L Y 2008 *Ph. D. Dissertation* (Lanzhou: Northwest Normal University) (in Chinese) [颜录有 2008 博士学位论文 (兰州: 西北师范大学)]
- [93] Wu Z W 2012 *M. S. Thesis* 2012 (Lanzhou: Northwest Normal University) (in Chinese) [武中文 2012 硕士学位论文 (兰州: 西北师范大学)]
- [94] Parpia F A, Fischer C F, Grant I P 1996 *Compt. Phys. Commun.* **94** 249
- [95] Jönsson P, Gaigalas G, Bieroń J, Fischer C F, Grant I P 2013 *Compt. Phys. Commun.* **184** 2197
- [96] Fischer C F, Gaigalas G, Jönsson P, Bieroń J 2019 *Compt. Phys. Commun.* **237** 184
- [97] Fritzsche S, Fischer C F, Dong C Z 2000 *Compt. Phys. Commun.* **124** 340
- [98] Fritzsche S 2012 *Compt. Phys. Commun.* **183** 1525
- [99] Carse G D, Walker D W 1973 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **6** 2529
- [100] Walker D W 1974 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **7** 97
- [101] Dong C Z, Xie L Y, Zhou X X, Ma X W, Fritzsche S 2003 *Hyperfine Interact.* **146** 161
- [102] Li J G, Dong C Z, Yu Y J, Ding X B, Fritzsche S, Fricke B 2007 *Sci. China Phys. Mech.* **50** 707
- [103] Xie L Y, Wang J G, Janev R K, Qu Y Z, Dong C Z 2012

- Eur. Phys. J. D* **66** 125
- [104] Grant I P, McKenzie B J, Norrington P H, Mayers D F, Pyper N C 1980 *Compt. Phys. Commun.* **21** 207
- [105] Dyall K G, Grant I P, Johnson C T, Parpia F A, Plummer E P 1989 *Compt. Phys. Commun.* **55** 425
- [106] Jiang J, Dong C Z, Xie L Y, Wang J G, Yan J, Fritzsche S 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 691
- [107] Li B W, Dong C Z, Jiang J, Wang J G 2010 *Eur. Phys. J. D* **59** 201
- [108] Jiang J, Dong C Z, Xie L Y, Wang J G 2008 *Phys. Rev. A* **78** 022709
- [109] Ma X Y 2013 *M. S. Thesis* (Lanzhou: Northwest Normal University) (in Chinese) [马小云 2013 硕士学位论文 (兰州: 西北师范大学)]
- [110] Grant I P 1970 *Adv. Phys.* **19** 747
- [111] Rodrigues G C, Ourdane M A, Bieroń J, Indelicato P, Lindroth E. 2000 *Phys. Rev. A* **63** 012510
- [112] Dong C Z, Fritzsche S 2005 *Phys. Rev. A* **72** 012507
- [113] Fischer C F, Godefroid M, Brage T, Jönsson P, Gaigalas G 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 182004
- [114] Andersen N, Broad J T, Campbell E E B, Gallagher J W, Hertel I V 1997 *Phys. Rep.* **278** 107
- [115] Jung R O, Boffard J B, Anderson L W, Lin C C 2005 *Phys. Rev. A* **72** 022723
- [116] Jiang J, Dong C Z, Xie L Y, Zhou X X, Wang J G 2008 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 245204
- [117] Goeke J, Hanne G F, Kessler J 1989 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **22** 1075
- [118] Beiersdorfer P, Osterheld A L, Chen M H, Henderson J R, Knapp D A, Levine M A, Marrs R E, Reed K J, Schneider M B, Vogel D A 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 1995
- [119] Takács E, Meyer E S, Gillaspay J D, Roberts J R, Chantler C T, Hudson L T, Deslattes R D, Brown C M, Laming J M, Dubau J, Inal M K 1996 *Phys. Rev. A* **54** 1342
- [120] Dyl D, Dziczek D, Piwinski M, Gradziel M, Srivastava R, Dygdala R S, Chwiot S 1999 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **32** 837
- [121] Srivastava R, Blumy K, McEachranz R P, Stauffer A D 1996 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **29** 3513
- [122] Sohn M, Hanne G F 1992 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **25** 4627
- [123] Li B W, Jiang J, Dong C Z, Wang J G, Ding X B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5274 (in Chinese) [李博文, 蒋军, 董晨钟, 王建国, 丁晓彬 2009 物理学报 **58** 5274]
- [124] Whitten B L, Lane N F, Weisheit J C 1984 *Phys. Rev. A* **29** 945
- [125] Murillo M S, Weisheit J C 1998 *Phys. Rep.* **302** 1
- [126] Hu F 2021 *Radiat. Phys. Chem.* **180** 109293
- [127] Pindzola M S, Loch S D, Colgan J, Fontes C J 2008 *Phys. Rev. A* **77** 062707
- [128] Jiang J, Dong C Z, Xie L Y 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 023401

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

Fully relativistic distorted-wave method of studying electron-atom collision excitation process^{*}

LI Wenbo LI Bingbing CHEN Hao XIE Luyou WU Zhongwen

DING Xiaobin ZHANG Denghong JIANG Jun[†] DONG Chenzhong[‡]

(Key Laboratory of Atomic and Molecular Physics & Functional Materials of Gansu Province, College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070 China)

(Received 20 October 2024; revised manuscript received 2 December 2024)

Abstract

The electron-atom (ion) collision excitation process is one of the most common inelastic scattering processes. It is of great significance in the fields of astrophysics and laboratory plasma. The relativistic distorted-wave method is a widely used theoretical tool for studying electron-atom (ion) collisions, with the aim of obtaining scattering parameters, such as impact cross sections and rate coefficients.

In recent years, we have developed a set of fully relativistic distorted-wave methods and programs of studying the electron-atom collision excitation processes. This method is based on the multi-configuration Dirac-

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1602500) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12064041, 12174315, 12274352, 12364034, 12174316, 12374384).

[†] Corresponding author. E-mail: phyjiang@yeah.net

[‡] Corresponding author. E-mail: dongcz@nwnu.edu.cn

Hartree-Fock (MCDHF) method, together with the corresponding packages GRASP 92/2K/2018 and RATIP. In the present work, continuum state wave functions, total and differential cross sections, state multipoles, integral and differential Stokes parameters of the radiation photon after the impact excitation processes of polarized electrons and atoms are calculated. The influences of electron correlation effects, Breit interaction, and plasma screening effects on the excitation cross sections are discussed. The present methods and programs possess several advantages below.

1) In the calculations of the continuum electron wave functions, the direct interaction and exchange interaction between the bound electron and the continuum electron are both included. Then, the anti-symmetrized coupling wave function, which is composed of the continuum electron wave function and the continuum ion wave function, is utilized as the wave function of the system. This method is employed to study the low-energy electron scattering process and medium energy electron scattering process.

2) In this method, the target state wave function is obtained from the MCDHF theory and the corresponding GRASP packages. The MCDHF method has the advantage of being able to consider the electron correlation effects, including valence-valence, core-valence, and core-core correlations, as well as the influence of Breit interaction and quantum electrodynamics effect on the target state wave function. Furthermore, the calculation of the collision excitation matrix elements also includes the contribution of the Breit interaction. Consequently, the present method integrates the advantages of both the MCDHF method and distorted-wave method, thus is made suitable for studying the scattering processes of highly charged ions. In addition, it facilitates the study of the influence of higher-order effects on the collision dynamics, thereby obtaining high-precision theoretical data.

3) The current method and program can also be utilized to study the scattering cross section of electron-atom collision excitation processes, as well as the influence of plasma screening effects on collision excitation. Furthermore, the state multipoles, differential Stokes parameters, integral Stokes parameters, and orientation parameters of electron-complex atom collision excitation can be studied in detail by using the present method and program.

Keywords: collision excitation of electron-atom, relativistic distorted-wave method, multi-configuration Dirac-Hartree-Fock method

PACS: 34.80.Dp, 34.50.Fa

DOI: [10.7498/aps.74.20241467](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241467)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241467](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241467)

专题: 极端条件原子分子动力学

碳原子和离子韧致辐射过程中电子屏蔽效应研究*

闫彤¹⁾ 刘爱华^{1)†} 焦利光^{2)‡}

1) (吉林大学, 原子与分子物理研究所, 长春 130012)

2) (吉林大学物理学院, 长春 130012)

(2024 年 11 月 26 日收到; 2025 年 1 月 7 日收到修改稿)

韧致辐射作为原子物理中重要的辐射过程, 在天体物理、等离子体物理、磁约束和惯性约束核聚变等领域具有重要研究意义. 本文基于相对论分波展开方法研究了中高能电子碰撞中性碳原子以及各价态碳离子的韧致辐射过程, 并探讨电子屏蔽效应对韧致辐射截面及角分布的影响. 利用 Dirac-Hartree-Fock 理论构建靶原子波函数, 在中心场近似下建立电子-靶原子相互作用势, 基于相对论分波展开方法通过数值求解 Dirac 方程得到电子连续态波函数, 对不同价态碳离子的韧致辐射单重、双重微分截面以及角分布函数进行详细计算, 分析电子屏蔽效应在不同入射电子能量和出射光子能量下的作用. 结果表明, 电子屏蔽效应会使韧致辐射单重和双重微分截面降低, 在较低能电子入射时以及软光子区域抑制效果显著, 而随着入射电子能量和出射光子能量的增加, 电子屏蔽效应不断减弱. 电子屏蔽效应对韧致辐射角分布的影响则较不明显.

关键词: 韧致辐射, 碳原子及离子, 微分截面, 形状函数, 电子屏蔽效应**PACS:** 34.80.-i, 34.80.Bm, 41.60.-m**DOI:** 10.7498/aps.74.20241638**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241638

1 引言

韧致辐射 (bremsstrahlung) 也被称为刹车辐射, 指高速运动电子在与靶原子或离子碰撞时骤然减速而发出的电磁辐射. 此过程共有两种机制, 一种是普通韧致辐射 (ordinary bremsstrahlung), 指因靶原子库仑场而减速的入射电子辐射出光子的过程, 这也是中高能电子入射原子及离子时主要发生的韧致辐射过程. 与普通韧致辐射相对应的是极化韧致辐射 (polarizational bremsstrahlung), 也被称为原子韧致辐射 (atomic bremsstrahlung), 此过程中辐射的光子不是由入射电子产生, 而是由靶原子电子受到入射电子库仑势场的影响发生极化而放出光子, 因此极化韧致辐射主要在低能电子入射时产生^[1-3]. 韧致辐射作为电子-原子碰撞中的重要

辐射过程, 一直都是原子分子物理、天体物理以及等离子体物理等领域中的研究热点^[4-8]. 同时, 研究韧致辐射对于靶原子的电子结构和极化性质^[9-11]、电子-原子碰撞动力学^[12-14]、磁约束和惯性约束核聚变^[15-19]、等离子体辐射及诊断^[20-22]、X 射线产生^[23-25]、医学成像以及放射治疗^[26-30]等方面都有重要应用.

由于韧致辐射过程的重要性, 国内外许多研究者已开展相关工作. 早期最为著名的理论方法是 Bethe 和 Heitler^[31] 于 1934 年提出的基于非相对论量子力学的平面波波恩近似 (plan-wave Born approximation, PWBA), 该方法长期以来被广泛应用于中低能电子-原子的韧致辐射. 1971 年, Tseng 和 Pratt^[32] 针对普通韧致辐射提出了基于相对论分波展开理论的计算方法, 通过求解相对论 Dirac 方程得到入射及出射电子的连续态波函数, 计算多

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFE0134200) 和国家自然科学基金 (批准号: 12174147) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: aihualiu@jlu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: lgjiao@jlu.edu.cn

极跃迁, 即可得到普通韧致辐射截面^[33]. Pořkus^[34,35] 基于相对论分波展开理论开发了用于计算电子入射能量从 10 eV 至 30 MeV 的 BREMS 程序包, 在程序中 Pořkus 利用级数展开法精确求解连续态电子波函数, 并且使用外推法得到大角度下的韧致辐射微分截面以及高角动量分波时的积分截面从而保证计算结果的收敛性. 利用此程序 Pořkus 对 $Z = 1-100$ 的中性原子的单重及双重微分截面进行了详细计算^[36,37]. Wu 等^[38-41] 近期也成功将 PWBA 方法以及相对论分波展开方法应用于研究等离子体环境下的原子韧致辐射过程. 对于极化韧致辐射, Avdonina 和 Pratt^[42] 以及 Korol^[43] 基于 Amusia 等^[44] 的工作分别提出了两种不同的原子剥离近似 (stripping approximation) 用于计算包含极化韧致辐射的总韧致辐射截面, 这两种方法随后被 Korol 等^[45] 证明具有一致性. 需要特别注意的是, 当韧致辐射发生在电子-多电子原子碰撞时, 靶原子中的电子会削弱靶原子核对入射电子的库仑相互作用, 从而影响韧致辐射截面. 根据入射电子能量以及发射光子能量的不同, 电子屏蔽效应的影响也将不同. 电子屏蔽效应作为影响多电子原子韧致辐射过程的重要因素, 在许多研究工作中也被考虑^[46-48].

碳原子 (C) 及其各价态碳离子 (C^{q+}) 广泛存在于实验及天体等离子体中, 并且是各种无机、有机以及生物大分子的重要组成部分, 对其韧致辐射过程的研究具有重要的物理意义和实际应用价值. 当前文献中对 C 原子及其离子的韧致辐射研究较少, 例如, Yerokhin 和 Surzhykov^[49] 基于相对论分波展开法对 C 和 Au 原子的双重微分截面和韧致辐射的极化性质进行了计算, 并研究了高能电子入射时的电子屏蔽效应和与能量相关的辐射极化参数. Yerokhin 等^[50] 还选取 C 和 Au 原子靶对电子-原子和正电子-原子碰撞的韧致辐射单重、双重微分截面以及斯托克斯参数进行了比较, 结果表明, 对于低 Z 靶的 C 原子, 电子和正电子的韧致辐射极化参数非常相似, 对于高 Z 靶的 Au 原子以及在高能量入射时, 正电子韧致辐射会被明显的抑制. García-Alvarez 等^[51] 测量了 C, Al, Te, Ta, Au 原子在 20—100 keV 区域内的双重微分截面, 发现在此碰撞能量区间内绝大多数实验测量结果都与普通韧致辐射理论的预测值符合较好. Li 等^[52] 给出了 C 和 Al 原子在光子发射能量为 1—2 keV, 电子入射能量为 5—25 keV 时的韧致辐射双重微分截面, 并与普通韧致辐射理论以及原子剥离近似的预

测结果进行了比较. 这些工作从不同角度对中性 C 原子和复杂原子体系的韧致辐射过程进行了研究, 但当前文献对等离子体环境中更广泛存在的多价态离子的韧致辐射研究较少. 本文将针对中高能相对论电子入射中性碳原子以及不同价态碳离子的普通韧致辐射进行研究, 着重探讨电子屏蔽效应对靶原子处于不同离化度时的韧致辐射单重、双重微分截面以及角分布函数的影响.

本文基于相对论分波展开方法对 C 原子及离子的普通韧致辐射截面进行理论计算, 其中靶原子采用 Dirac-Hartree-Fock 理论描述, 并基于中心场近似构造电子-原子相互作用势, 电子碰撞能量区间为 1—2000 keV, 光子发射能量占比区间为 5%—95%, 在此碰撞能量范围内, 极化韧致辐射贡献较小可以忽略. 本文第 2 节介绍 C 原子及离子的电子结构计算以及普通韧致辐射截面的理论方法; 第 3 节给出不同靶离子的韧致辐射单重、双重微分截面以及角分布在不同电子入射和光子发射能量下的变化趋势, 并着重讨论电子屏蔽效应的影响; 第 4 节进行总结.

2 理论方法

为了准确地描述靶原子的电子结构, 首先利用 Gu^[53] 开发的 FAC (flexible atomic code) 程序包计算得到 C 原子及其不同价态离子处于基态时的各轨道能量及总能量, 数值在表 1 中列出. 表中同时列出了 Rodrigues 等^[54] 的 Dirac-Hartree-Fock 理论计算基态总能量以及 NIST 数据库^[55] 中的标准数据. 对比发现当前计算结果与 Rodrigues 等^[54] 的计算结果误差在 1% 以内, 该细微差别来源于两者使用不同的原子核模型, 而与 NIST 数据库^[55] 中标准数据差别在 0.5% 以内.

基于 FAC 程序得到的靶原子电子波函数, 可以构造出电子-靶原子相互作用势. 由于本文只研究中高能相对论电子与靶原子的弹性碰撞, 因此采用中心场近似并忽略入射电子与靶原子电子的交换作用势, 此时得到的 Hartree 相互作用势表示为 (这里采用相对论单位, 其中普朗克常量 $\hbar$ 、光速 c 与电荷 e 均设为 1):

$$V(r) = -\frac{Z\alpha}{r} + \frac{\alpha}{r} \int_0^r \rho(r') 4\pi r'^2 dr' + \alpha \int_r^\infty \rho(r') 4\pi r' dr', \quad (1)$$

表 1 中性 C 原子及其各价态离子 (C^{1+} , C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} , C^{5+}) 的基态轨道能量及总能量, 并与 Rodrigues 等 [54] 的计算结果和 NIST [55] 的数据进行对比, 表中 Diff 表示当前计算结果和 NIST 数据相对误差

Table 1. Orbital and total energies of the neutral C atom and different charged ions (C^{1+} , C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} , C^{5+}) in their ground states and the comparison with results of Rodrigues et al. [54] and the NIST data [55]. “Diff” represents the relative errors between the present calculations of total energies and the NIST data [55].

Target	E/eV					Ref. [54]	NIST [55]	Diff/%
	1s _{1/2}	2s _{1/2}	2p _{1/2}	2p _{3/2}	Total			
C	-298.98	-16.86	-9.08	-9.07	-1025.12	-1026	-1030.11	0.48
C ¹⁺	-314.60	-30.44	-22.65		-1014.57	-1015	-1018.85	0.42
C ²⁺	-336.99	-47.29			-990.72	-991	-994.47	0.38
C ³⁺	-362.47	-66.27			-945.03	-945	-946.58	0.16
C ⁴⁺	-392.48				-880.85		-882.08	0.14
C ⁵⁺	-490.04				-490.04		-489.99	0.01

式中 r 为入射电子与靶原子的距离; Z 代表靶原子中的核电荷数; α 为精细结构常数; $\rho(r)$ 代表靶原子中的总电子密度, 表示为

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{\alpha} q_{\alpha} [P_{n_{\alpha}\kappa_{\alpha}}^2(r) + Q_{n_{\alpha}\kappa_{\alpha}}^2(r)], \quad (2)$$

其中 q_{α} 为 α 壳层中的电子个数, $P(r)$ 和 $Q(r)$ 分别为 Dirac-Hartree-Fock 自洽场近似下靶原子电子径向波函数的大分量和小分量.

为了更加清晰地描述靶原子电子对电子-靶核库仑相互作用的屏蔽效应, 定义屏蔽函数 $\tilde{V}(r)$ 为电子-原子相互作用势与电子-靶核相互作用势之比:

$$\tilde{V}(r) = V(r)/(-Z\alpha/r). \quad (3)$$

图 1 给出了计算得到的 C 原子及其各价态离子的屏蔽函数. 可以看出, 当 $r \rightarrow 0$ 时屏蔽函数总是趋近于 1, 而当 $r \rightarrow \infty$ 时, 屏蔽函数等于靶原子离化度与原子核电荷数之比, 即 $Z_i/Z = 1 - N_e/Z$ (其中 N_e 为离子所带总电子数). 需要注意的是, 对于中性原子, 当 $r \rightarrow \infty$ 时, 屏蔽函数趋于 0.

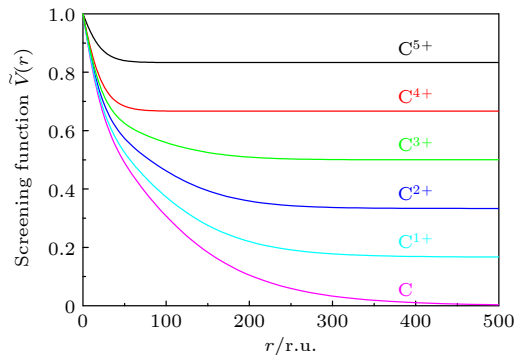


图 1 中性 C 原子及其各价态离子 (C^{1+} , C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} , C^{5+}) 的屏蔽函数

Fig. 1. Screening function of C atom and different charged ions (C^{1+} , C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} , C^{5+}).

在构建电子-靶原子相互作用势函数基础上, 通过分波展开求解 Dirac 方程可得到连续态电子分波波函数, 计算连续态电子的多极自由-自由跃迁, 即可对普通韧致辐射截面进行计算. 韧致辐射的双重微分截面 (与发射光子的动量 k 和角度 θ 有关, 单位 mb/sr, 应注意在相对论坐标下光子动量等于光子能量, 即 $k = E_p$) 表示为 [34,36,37]

$$\begin{aligned} \sigma(k, \theta) &= \frac{k}{Z^2} \frac{d^2\sigma}{dk d\Omega_k} \\ &= \lambda_0 \sum_{\kappa_1 \bar{\kappa}_1 \kappa_2} (-1)^{l_1 + \bar{l}_1} \cos(\delta_{\kappa_1} - \delta_{\bar{\kappa}_1}) \\ &\quad \times \sum_{m \equiv |m_2|} [A_{+}^{\pm}(m) \bar{A}_{+}^{\pm} + A_{-}^{\pm}(m) \bar{A}_{-}^{\pm}(m) \\ &\quad + A_{+}^{\pm}(m) \bar{A}_{-}^{\pm} + A_{-}^{\pm}(m) \bar{A}_{+}^{\pm}(m)], \end{aligned} \quad (4)$$

式中

$$\lambda_0 = [(3.86144)^2 \times 10^5] \frac{32\alpha}{Z^2 p_1} E_1 E_2 p_2 k^2, \quad (5)$$

$$A_{\pm}^{\pm}(m) = C_{\kappa_1, m-1}^{\pm} y_{l_1, m-1 \mp \frac{1}{2}}(\theta) R_{\kappa_2 \kappa_1}^{+}(m), \quad (6)$$

$$A_{\pm}^{\pm}(m) = C_{\kappa_1, m+1}^{\pm} y_{l_1, m+1 \mp \frac{1}{2}}(\theta) R_{\kappa_2 \kappa_1}^{-}(m), \quad (7)$$

其中 $C_{\kappa, m}^{\pm}$ 为 Clebsch-Gordan 系数, y_{lm} 与球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 关系为 $Y_{lm}(\theta, \phi) = y_{lm}(\theta) e^{im\phi}$. 这里下标“1”和“2”分别表示入射电子和出射电子; E_1 和 E_2 分别代表入射和出射电子的总相对论能量并满足能量守恒关系 $E_1 = E_2 + E_p$; p_1 和 p_2 分别代表入射和出射电子的动量大小; 求和式中 m_2 代表 Dirac 量子数 κ_2 的磁量子数, 其取值范围为 $m_2 = -|\kappa_2| + 1/2, -|\kappa_2| + 3/2, \dots, |\kappa_2| - 3/2, |\kappa_2| - 1/2$.

通过对双重微分截面立体角部分进行积分, 可得到韧致辐射单重微分截面 (只与发射光子动量 k 有关, 单位 mb), 其表达式为

$$\sigma(k) = \frac{k}{Z^2} \frac{d\sigma}{dk} \\ = \lambda_0 \sum_{\kappa_2, \kappa_1, m=|m_2|} \{[R_{\kappa_2 \kappa_1}^+(m)]^2 + [R_{\kappa_2 \kappa_1}^-(m)]^2\}. \quad (8)$$

在计算双重及单重微分截面时, 引入了标度因子 k/Z^2 用于降低截面对核电荷数 Z 的依赖, 因此 $\sigma(k, \theta)$ 和 $\sigma(k)$ 也被称为 Z 标度缩放后的双重及单重微分截面 [56]. 无论 (6) 式、(7) 式, 还是 (8) 式中, 对 $R_{\kappa_2 \kappa_1}^\pm(m)$ 项的计算最为关键, 其可分解为角度及径向部分:

$$R_{\kappa_2 \kappa_1}^\pm(m) = \sum_{n=1}^2 Q_n^\pm(m) \sum_l P_n^\pm(m) S_n. \quad (9)$$

角度部分 $Q_{1,2}^\pm(m)$ 和 $P_{1,2}^\pm(m)$ 由文献 [34] 给出, 径向部分 S_n 表示连续态电子波函数大小分量的重叠积分:

$$S_1 = \int_0^\infty j_l(kr) g_{\kappa_1}(r) f_{\kappa_2}(r) dr, \\ S_2 = \int_0^\infty j_l(kr) g_{\kappa_2}(r) f_{\kappa_1}(r) dr, \quad (10)$$

式中 $j_l(kr)$ 为 l 阶第一类球贝塞尔函数; $f_\kappa(r)$ 和 $g_\kappa(r)$ 分别为相对论电子连续态波函数的大分量与小分量, 满足径向 Dirac 方程:

$$\frac{dg_\kappa}{dr} = [E + 1 - V(r)] f_\kappa(r) - \frac{\kappa g_\kappa(r)}{r}, \\ \frac{df_\kappa}{dr} = -[E - 1 - V(r)] g_\kappa(r) + \frac{\kappa f_\kappa(r)}{r}, \quad (11)$$

其中 $V(r)$ 即为 (1) 式中求得的电子-靶原子相互作用势函数.

为了描述轫致辐射中发射光子的角分布, 还可定义轫致辐射形状函数 (shape function), 其定义为双重与单重微分截面的比值:

$$S(\theta) = \frac{\sigma(k, \theta)}{\sigma(k)} = \frac{d^2\sigma/dk d\Omega_k}{d\sigma/dk}. \quad (12)$$

本文利用 Pořkus 开发的 BREMS 程序包 [34], 计算了 C 原子及其各价态离子的轫致辐射单重、双重微分截面以及角分布.

3 结果与讨论

3.1 单重微分截面

表 2 列出了中性 C 原子在不同入射电子动能 T_1 和不同发射光子能量 E_p 下的轫致辐射单重微分截面 $\sigma(k)$. 表格中同时给出 Pratt 等 [33] 的相对论

分波展开计算结果进行对比 (Pratt 等给出其数据不确定度在 10% 以内), 可以看出在 $T_1 = 1$ keV 时, 文献中结果比当前计算结果高 10% 左右, 这是因为在 Pratt 等 [33] 的计算中, 使用 Kohn-Sham 密度泛函理论描述靶原子并构造电子-原子相互作用势, 计算所得屏蔽因子在渐近区域远大于当前所使用的 Dirac-Hartree-Fock 波函数得到的屏蔽因子, 因此产生较大的轫致辐射截面. 从表 2 还可看出, 不同相互作用势得到的辐射截面差异随入射能量的增加而迅速减小, 当 $T_1 > 100$ keV 时, 两者相对误差在 3% 以内. 此外还发现, 在较高能量入射时, Pratt 等 [33] 的结果略小于当前计算结果, 这可能是由于计算收敛不足或者跃迁矩阵元计算存在一定的误差.

表 2 中性 C 原子轫致辐射单重微分截面 $\sigma(k)$, 并与 Pratt 等 [33] 的结果进行对比

Table 2. Comparison of present bremsstrahlung single differential cross section $\sigma(k)$ for the neutral C atom with the calculations of Pratt et al. [33].

T_1/keV	E_p/T_1	$\sigma(k)/\text{mb}$		Diff/%
		Present work	Pratt et al. [33]	
1	0.2	4.923	5.587	-11.88
	0.5	4.902	5.525	-11.27
	0.8	4.747	5.272	-9.96
	0.95	4.741	5.162	-8.16
10	0.2	7.486	8.308	-9.90
	0.5	5.953	6.405	-7.06
	0.8	4.829	5.060	-4.56
	0.95	4.495	4.573	-1.71
100	0.2	7.896	8.130	-2.88
	0.5	4.964	5.018	-1.07
	0.8	2.939	2.970	-1.05
	0.95	1.925	1.963	-1.95
200	0.2	7.614	7.586	0.37
	0.5	4.402	4.377	0.58
	0.8	2.352	2.354	-0.08
	0.95	1.366	1.380	-1.02
1000	0.2	7.687	7.515	2.29
	0.5	3.953	3.879	1.91
	0.8	1.773	1.762	0.65
	0.95	0.815	0.818	-0.36
2000	0.2	8.387	8.303	1.01
	0.5	4.507	4.451	1.26
	0.8	2.118	2.112	0.31
	0.95	0.941	0.947	-0.68

本文选择 C^{2+} 离子作为参考, 讨论轫致辐射截面随入射电子动能 T_1 和发射光子能量 E_p 的变化规律, 结果在图 2 中展示. 在图 2(a) 中, 固定电子

入射能量 T_1 并改变发射光子能量占比 E_p/T_1 从 0.05 增至 0.95, 其中 E_p/T_1 接近于 0 时被称为软光子区域 (soft-photon region), E_p/T_1 接近于 1 时称为硬光子区域 (hard-photon region), 图 2(b) 固定发射光子能量占比而改变入射电子能量从 1 keV 至 2000 keV. 可以看出, 单重微分截面在软光子极限达到极大值, 随着发射光子能量的增加而不断降低, 尤其在高能电子入射时, 截面下降速率较快.

图 2(b) 中展示不同 E_p/T_1 下单重微分截面随 T_1 的变化趋势, 在 E_p 占比较小时, 截面单调递增, 而当 E_p 占比较高时, 截面随入射能量增加呈现先增后降趋势. 总体来说, 图 2 展示出韧致辐射的一般规律为: 低能光子发射概率要高于高能光子发射, 并且随着入射电子能量的增加, 这种差别逐渐增大.

为了更加清晰地反映电子屏蔽效应对韧致辐射过程的影响, 图 3 将中性 C 原子及不同价态 C

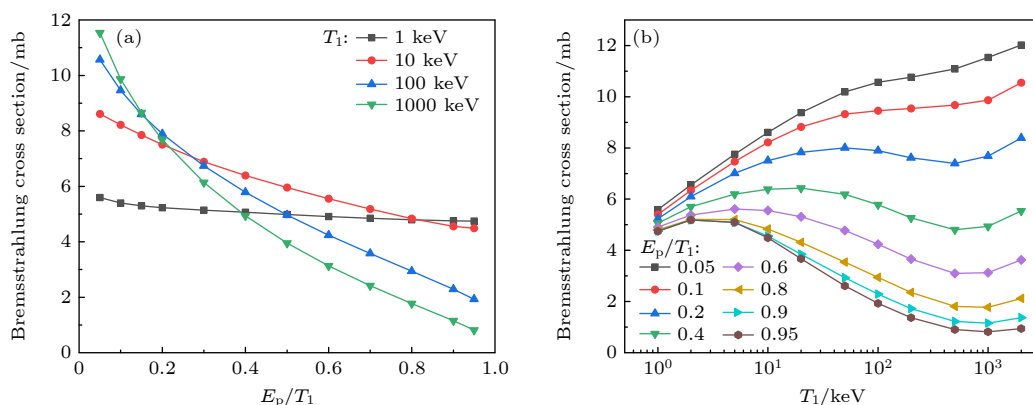


图 2 C^{2+} 离子韧致辐射单重微分截面 (a) 入射电子动能 T_1 为 1, 10, 100 和 1000 keV; (b) 出射光子能量占比 E_p/T_1 为 0.05—0.95
Fig. 2. Bremsstrahlung single differential cross section for the C^{2+} ion: (a) The kinetic energies of the incident electron T_1 are 1, 10, 100 and 1000 keV; (b) the ratios of the emitted photon energy to the incident electron energy E_p/T_1 are in the range of 0.05–0.95.

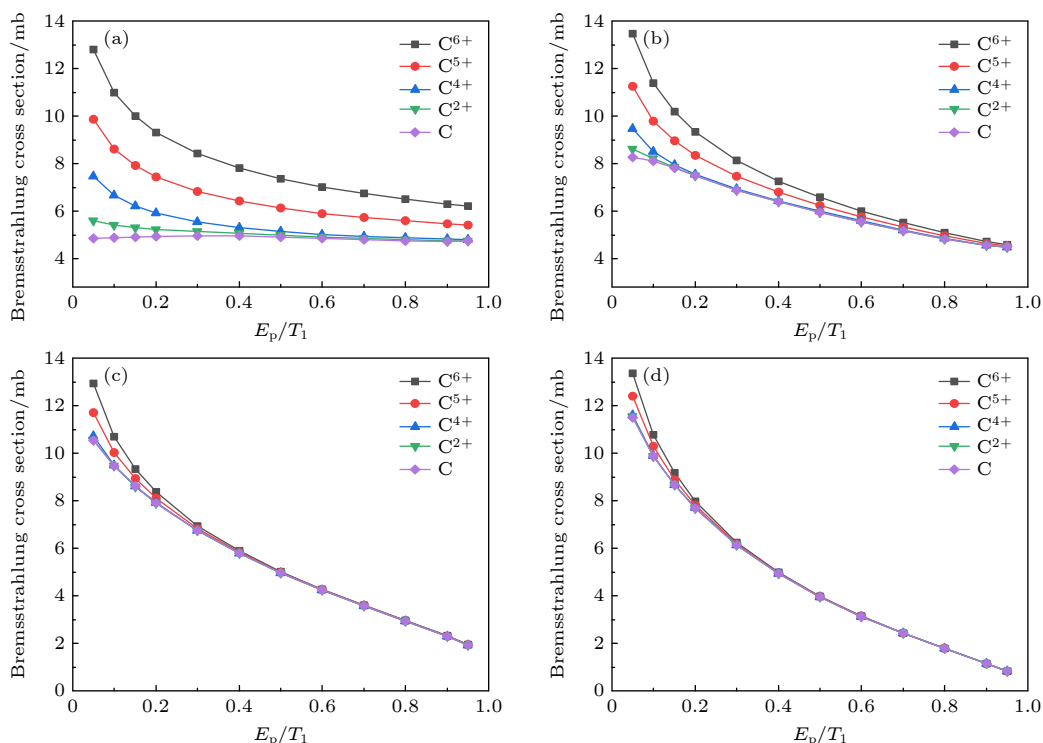


图 3 中性 C 原子及 C^{6+} , C^{5+} , C^{4+} , C^{2+} 离子的韧致辐射单重微分截面随发射光子能量占比 E_p/T_1 的变化 (a) $T_1 = 1$ keV; (b) $T_1 = 10$ keV; (c) $T_1 = 100$ keV; (d) $T_1 = 1000$ keV
Fig. 3. Bremsstrahlung single differential cross sections of neutral C atom and C^{6+} , C^{5+} , C^{4+} , C^{2+} ions as a function of E_p/T_1 : (a) $T_1 = 1$ keV; (b) $T_1 = 10$ keV; (c) $T_1 = 100$ keV; (d) $T_1 = 1000$ keV.

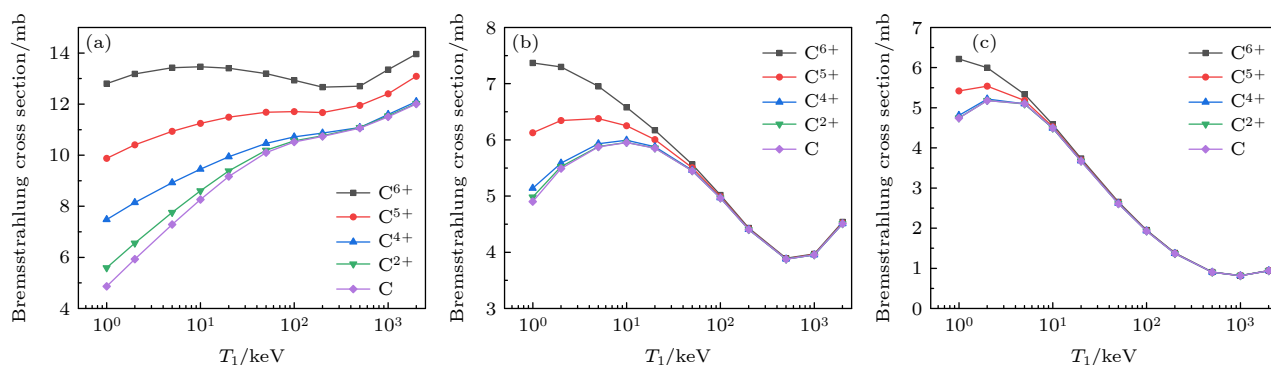


图4 中性C原子及 C^{6+} , C^{5+} , C^{4+} , C^{2+} 离子的韧致辐射单重微分截面随入射电子能量 T_1 的变化 (a) $E_p/T_1 = 0.05$; (b) $E_p/T_1 = 0.5$; (c) $E_p/T_1 = 0.95$

Fig. 4. Bremsstrahlung single differential cross sections of neutral C atom and C^{6+} , C^{5+} , C^{4+} , C^{2+} ions as a function of T_1 : (a) $E_p/T_1 = 0.05$; (b) $E_p/T_1 = 0.5$; (c) $E_p/T_1 = 0.95$.

离子的截面进行比较. 可以明显看出, 随着靶原子电子数量的增加, 电子屏蔽效应增强, 电子和靶之间的库仑相互作用整体减弱, 导致辐射截面降低. 通过改变入射电子能量, 发现电子屏蔽效应对低能电子入射时影响较大, 如图3(a)中, $E_p/T_1 = 0.05$ 时 C^{6+} 裸核韧致辐射截面约为中性C原子截面的2.6倍, 这种差距随着入射能量增加而迅速减弱. 这是因为当入射电子能量不断增加时, 电子穿透靶原子能力增强并且与靶原子相互作用时间较短, 因此核外电子屏蔽效应相应减弱. 当 T_1 增加至100 keV和1000 keV时, 不同价态靶原子的单重微分截面在 $E_p/T_1 > 0.3$ 区间已几乎不可区分. 此外, 从图3还可发现, 电子屏蔽效应对软光子区域影响较大, 而对硬光子区域则影响较小, 这一趋势在图4中显示更为明显. 图4(a)展示了不同价态靶原子在软光子区域 $E_p/T_1 = 0.05$ 的韧致辐射截面, 此时入射电子仅损失5%能量用于发射光子. 因此只需要在靶原子外部势场进行减速发射光子, 即入射电子受到靶原子的相互作用主要位于外部渐近区域, 根据图1所示, 此时不同价态靶原子的电子屏蔽效应差异显著. 反之, 在硬光子区域, 如图4(c)所示 $E_p/T_1 = 0.95$, 入射电子需要在原子势场中损失95%能量用于发射光子, 因而需要深入靶原子势场内部进行减速, 此时电子感受到的靶原子相互作用势接近于裸核时的库仑势场, 电子屏蔽效应几乎消失. 上述原因也与电子入射能量不断增加时屏蔽效应减弱相对应.

3.2 双重微分截面

相对于单重微分截面, 双重微分截面能够提供

丰富的光子发射角度信息. 图5为中性C原子在不同电子入射能量 T_1 下, 出射电子能量 T_2 为1 keV时的双重微分截面, 作为对比, 图中包含了近期Yerokhin和Surzhykov^[49]的计算结果. 可以看出, 在 $T_1 = 20$ —2000 keV的范围内, 当前计算结果与文献结果一致. 之前讨论中已知, 在固定出射电子能量条件下, 韧致辐射单重截面随着入射电子能量的增加而快速降低, 从图5还可发现, 双重微分截面呈现出典型的单峰结构, 并且光子发射主要集中于 $\theta < 90^\circ$ 的范围内, 即前向发射. 下面详细讨论不同价态靶原子下电子屏蔽效应对双重微分截面的影响.

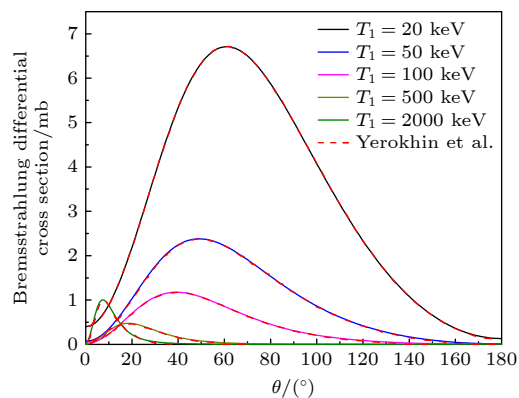


图5 中性C原子韧致辐射双重微分截面随光子发射角 θ 的变化, 其中出射电子动能 T_2 为1 keV, 入射电子动能 T_1 分别20, 50, 100, 500和2000 keV

Fig. 5. Bremsstrahlung double differential cross sections of the neutral C atom as a function of the emission angle θ , where the kinetic energy of the emitted electron T_2 is 1 keV, and the kinetic energy of the incident electron T_1 is 20, 50, 100, 500, and 2000 keV.

在图6中, 固定电子入射能量 T_1 为10 keV, 给出不同光子发射能量 E_p 下的韧致辐射双重微分

截面. 对比不同光子发射能量占比发现, 在软光子区域光子发射峰值位于 0° , 随着光子发射能量的增加, 双重微分截面降低, 发射角分布更加集中, 并且峰位置向大角度方向偏移. 在硬光子区域, 光子发射峰约为 70° . 与单重微分截面一样, 在 E_p 较小时, 靶原子电子屏蔽效应会使双重微分截面显著降低, 这种影响随着 E_p 的增加有减小趋势. 这主要是因为高能光子主要是由靶原子近核区域的韧辐射过程所产生, 入射电子感受到的电子屏蔽效应不明显, 如图 6(d) 所示, 当 $E_p = 0.95T_1$ 时, 不同价态靶原子对应的双重微分截面几乎不可区分.

为了讨论不同电子入射能量对双重微分截面的影响, 图 7 固定光子发射能量占比 E_p/T_1 为 0.6, 电子入射能量 T_1 从 1, 10, 100 keV 增加至 1000 keV. 可以看到, 在低能电子入射时, 光子几乎沿着垂直于电子入射方向发射, 而随着 T_1 增加, 光子发射主要集中于前向, 即沿着入射电子运动方向. 这一规律也与电子弹性散射微分截面有相似之处, 低能电

子往往能够发生大角度弹性散射, 而高能电子弹性散射则主要集中于前向方向. 与前面讨论单重微分截面一致, 电子屏蔽效应在低能电子入射时效果明显, 双重微分截面随着靶原子电子数的增加而迅速降低. 这是因为低能电子入射时, 韧致辐射主要发生在靶的远核区域, 核外电子的增加使得靶有效电荷减小, 从而降低辐射截面.

3.3 形状函数

韧致辐射形状函数由双重微分截面除以单重微分截面得到, 因而更能反映光子在各角度发射的相对占比. 表 3 列出了中性 C 原子韧致辐射的形状函数在不同电子入射能量 T_1 和光子发射能量占比 E_p/T_1 下的结果, 并与 Kissel 等 [57] 的结果进行对比. 表 3 列出 $E_p/T_1 = 0.6$ 时, $T_1 = 10, 50, 100$ keV 下的几个典型发射角的计算结果, 对比 Kissel 等 [57] 的数值结果发现, 相对误差均在 4% 以内.

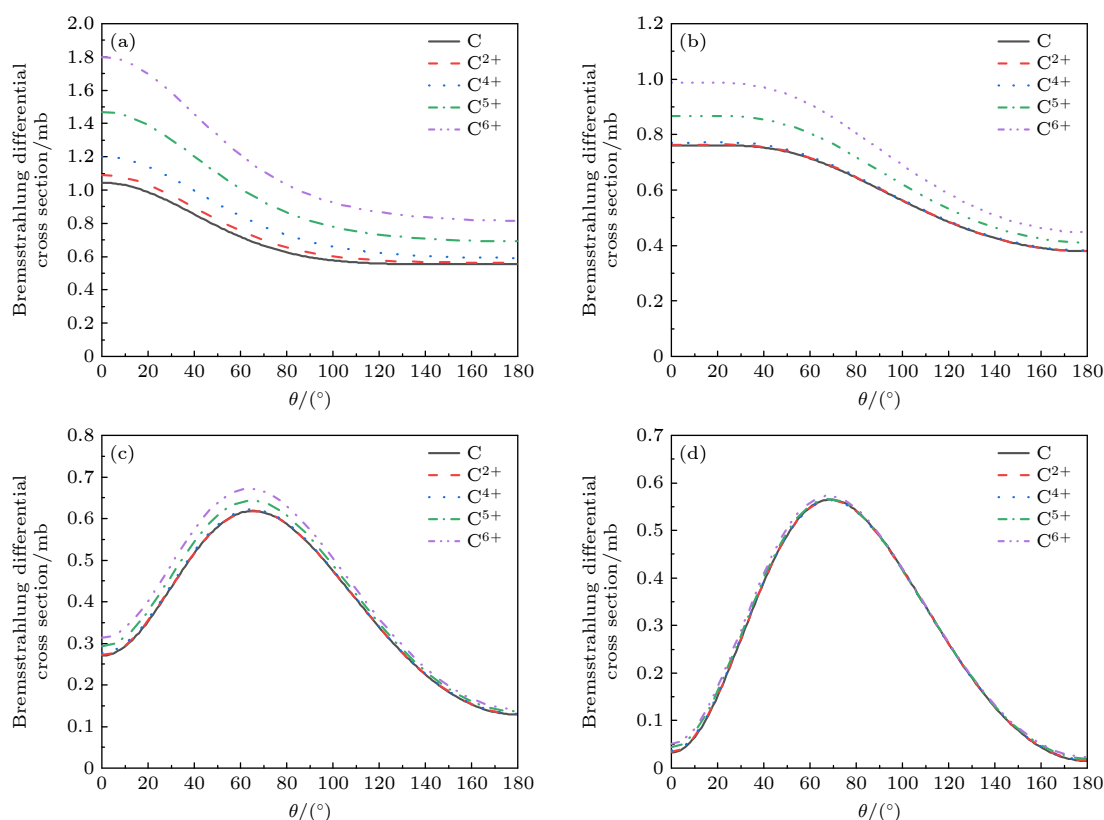


图 6 中性 C 原子和 C^{2+} , C^{4+} , C^{5+} , C^{6+} 离子韧致辐射双重微分截面随光子发射角 θ 的变化, 其中入射电子动能 T_1 为 10 keV, 发射光子能量占比 E_p/T_1 为 (a) 0.05, (b) 0.2, (c) 0.6, (d) 0.95

Fig. 6. Bremsstrahlung double differential cross sections of neutral C atom and C^{2+} , C^{4+} , C^{5+} and C^{6+} ions as a function of the photon emission angle θ . The kinetic energy of the incident electron T_1 is 10 keV, and the ratios of the emitted photon energy E_p/T_1 are (a) 0.05, (b) 0.2, (c) 0.6 and (d) 0.95.

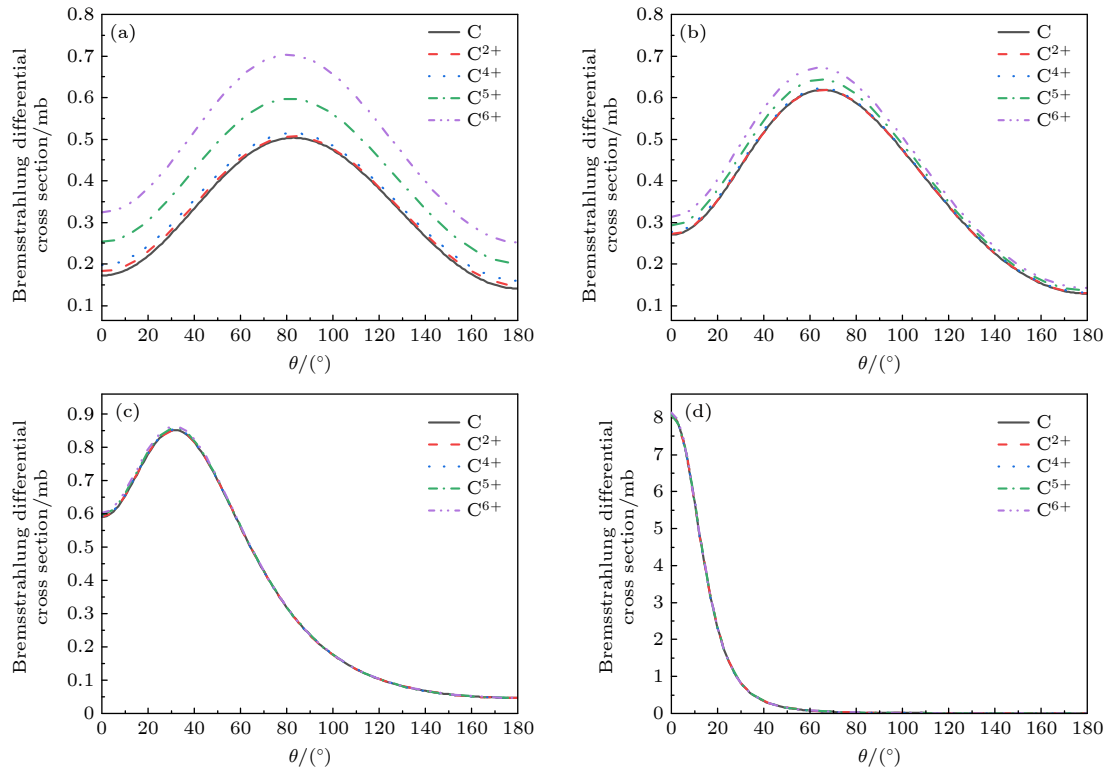


图 7 中性 C 原子和 C^{2+} , C^{4+} , C^{5+} , C^{6+} 离子韧致辐射双重微分截面随光子发射角 θ 的变化, 发射光子能量占比 E_p/T_1 为 0.6, 入射电子动能 T_1 分别为 (a) 1 keV, (b) 10 keV, (c) 100 keV, (d) 1000 keV

Fig. 7. Bremsstrahlung double differential cross sections of neutral C atom and C^{2+} , C^{4+} , C^{5+} and C^{6+} ions as a function of the photon emission angle θ . The ratio of the emitted photon energy E_p/T_1 is 0.6, and the kinetic energies of the incident electron T_1 are (a) 1 keV, (b) 10 keV, (c) 100 keV and (d) 1000 keV.

表 3 中性 C 原子韧致辐射形状函数, 并与 Kissel 等^[57] 的结果进行对比

Table 3. Comparison of the bremsstrahlung shape function for the neutral C atom with the results of Kissel et al^[57].

T_1/keV	E_p/T_1	$\theta/(\circ)$	Shape function/ sr^{-1}		Diff/%
			Present work	Kissel et al. ^[57]	
10	0.6	0	0.0487	0.0498	-2.21
		30	0.0783	0.0796	-1.68
		90	0.0968	0.0962	0.60
		120	0.0611	0.0602	1.44
		180	0.0232	0.0232	-0.01
50	0.6	0	0.0877	0.0843	3.98
		30	0.1386	0.1389	-0.23
		90	0.0747	0.0746	0.19
		120	0.0363	0.0360	0.83
		180	0.0150	0.0149	0.61
100	0.6	0	0.1392	0.1380	0.87
		30	0.2005	0.2019	-0.68
		90	0.0558	0.0556	0.42
		120	0.0244	0.0243	0.36
		180	0.0111	0.0110	0.65

图 8 和图 9 分别展示了固定发射光子能量改变入射电子动能, 以及固定入射电子动能改变光子发射能量的形状函数。图 8 中光子发射能量均为 5 keV, 随着入射电子能量的增加, 光子小角度发射占比增加, 但随着入射能量持续增加, 光子将主要由平行于电子入射方向发射。对比不同价态靶原子下的形状函数, 可以看出电子屏蔽效应对形状函数影响较小, 这主要是因为电子屏蔽主要影响单重及双重微分截面的绝对数值, 而几乎不影响光子发射角分布, 这一规律也可从图 7 中发现。通过细致对比图 8, 可以发现电子屏蔽效应略微降低小角度光子发射占比, 并增加大角度占比, 并且在较高能电子入射时, 仅对前向光子发射有一定影响。

图 8 中主要针对软光子区域分析, 在图 9(a) 和图 9(b) 中, 固定入射电子动能为 50 keV, 发射光子能量分别为 5 keV 和 45 keV, 因此图 9(b) 位于硬光子区域。对比不同价态靶原子发现, 即使电子入射能量较低, 电子屏蔽效应对硬光子区域角分布几乎无影响, 这也与图 6 中的分析一致。

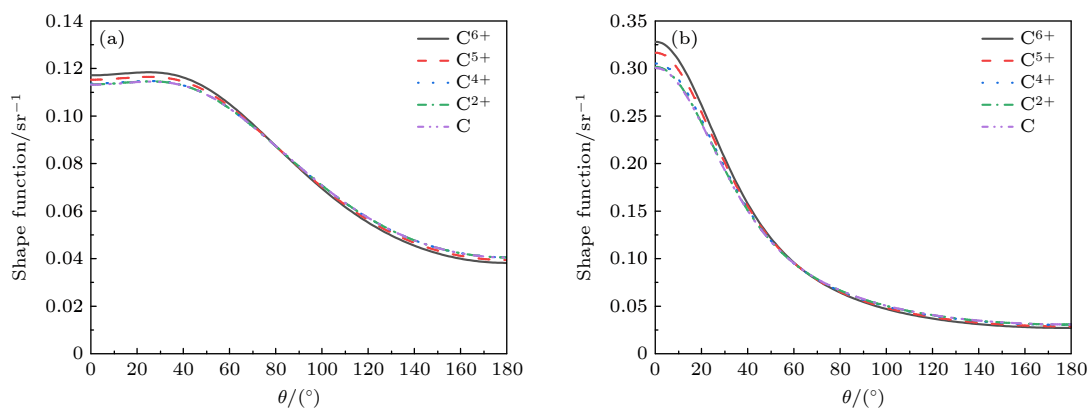


图 8 中性 C 原子和 C^{2+} , C^{4+} , C^{5+} , C^{6+} 离子的轫致辐射形状函数, 其中发射光子能量 E_p 均为 5 keV, 入射电子动能 T_1 为 (a) 20 keV, (b) 100 keV.

Fig. 8. Bremsstrahlung shape function of neutral C atom and C^{2+} , C^{4+} , C^{5+} and C^{6+} ions. The emitted photon energy E_p is 5 keV, and the incident electron kinetic energies T_1 are (a) 20 keV and (b) 100 keV.

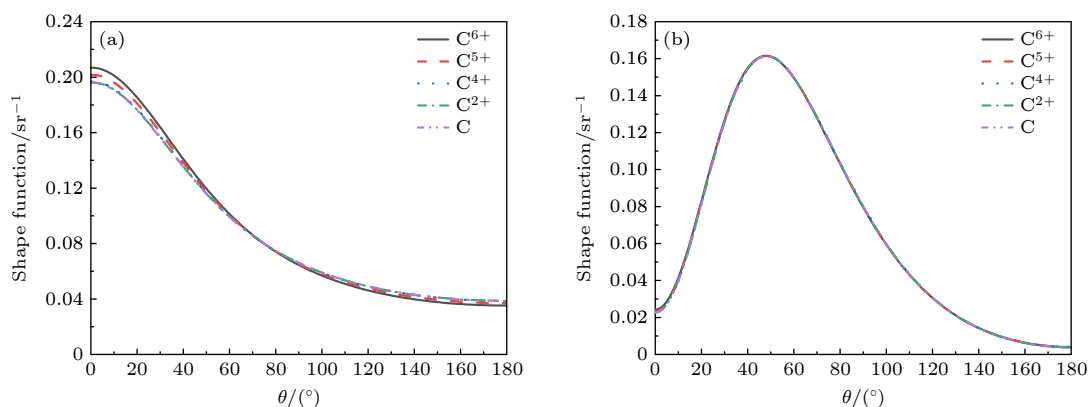


图 9 中性 C 原子和 C^{2+} , C^{4+} , C^{5+} , C^{6+} 离子的轫致辐射形状函数, 其中入射电子动能 T_1 均为 50 keV, 发射光子能量 E_p 为 (a) 5 keV, (b) 45 keV.

Fig. 9. Bremsstrahlung shape function of neutral C atom and C^{2+} , C^{4+} , C^{5+} and C^{6+} ions. The incident electron kinetic energy T_1 is 50 keV, and the emitted photon energies E_p are (a) 5 keV and (b) 45 keV.

4 结 论

利用相对论分波展开方法, 系统研究了中高能相对论电子碰撞中性 C 原子及其不同价态离子的轫致辐射过程, 并对轫致辐射单重、双重微分截面以及角分布进行了详细计算, 研究结果对现有 C 元素轫致辐射截面提供了重要补充. 本文利用中心场近似构造电子-靶原子相互作用势, 着重探讨靶原子中电子屏蔽效应对轫致辐射各物理量的影响. 研究发现, 屏蔽效应对低能电子入射以及软光子发射区域的单重及双重微分截面具有明显抑制作用. 这主要是因为低能电子入射时电子穿透靶原子能力较弱并且与靶原子相互作用时间较长, 因而电子屏蔽效应较强, 而软光子发射主要产生于入射电子在远核区域的减速过程, 此时电子主要受到渐近区域原子相互作用势的影响, 从而具有明显的屏蔽效

应. 反之, 在高速电子入射以及硬光子发射区域, 单重及双重微分截面中无明显电子屏蔽效应. 此外, 对光子发射角分布也进行了详细研究. 分析表明, 在软光子区域光子主要在前向发射, 而在硬光子区域光子则倾向于垂直发射. 在固定发射光子能量占比的情况下, 角分布形状函数随着入射电子能量增加由垂直发射转变为前向发射. 无论在何种条件下, 电子屏蔽效应对形状函数的影响都较小. 未来我们将研究更加复杂原子体系中的电子屏蔽效应对轫致辐射截面的影响.

感谢 Andrius Poškus 教授在 BREMS 程序使用中的悉心指导.

参考文献

- [1] Buimistrov V M, Trakhtenberg L I 1975 *J. Exp. Theor. Phys.*

- 42 54
- [2] Amus'ya M Y, Baltenkov A S, Paiziev A A 1976 *JETP Lett.* **24** 332
- [3] Korol A V, Obolensky O I, Solov'yov A V, Solovjev I A 2001 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34** 1589
- [4] Lea S M, Silk J, Kellogg E, Murray S 1973 *Astrophys. J.* **184** L105
- [5] Cavaliere A, Fusco-Femiano R 1976 *Astron. Astrophys.* **49** 137
- [6] Hannestad S, Raffelt G 1998 *Astrophys. J.* **507** 339
- [7] Wang W Y, Lu J G, Tong H, Ge M Y, Li Z S, Men Y P, Xu R X 2017 *Astrophys. J.* **837** 81
- [8] Steane A M 2024 *Phys. Rev. D* **109** 063032
- [9] Maydanyuk S P, Zhang P M, Zou L P 2016 *Phys. Rev. C* **93** 014617
- [10] Omar A, Andreo P, Poludniowski G 2018 *Radiat. Phys. Chem.* **148** 73
- [11] Jakubassa-Amundsen D H 2021 arXiv: 2103.06034 [physics.atom-ph]
- [12] Li L, An Z, Zhu J J, Tan W J, Sun Q, Liu M T 2019 *Phys. Rev. A* **99** 052701
- [13] Kornev A S, Zon B A, Chernov V E, Amusia M Y, Kubel'ik P, Ferus M 2022 *Atoms* **10** 86
- [14] Milstein A I, Salnikov S G, Kozlov M G 2023 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **539** 9
- [15] Guazzotto L, Betti R 2019 *Plasma Phys. Control. Fusion* **61** 085028
- [16] Bhaskar B S, Koivisto H, Tarvainen O, Thuillier T, Toivanen V, Kalvas T, Izotov I, Skalyga V, Kronholm R, Martinen M 2021 *Plasma Phys. Control. Fusion* **63** 095010
- [17] Bone T, Sedwick R 2024 *Acta Astronaut.* **220** 356
- [18] Batani D, Antonelli L, Barbato F, et al. 2018 *Nucl. Fusion* **59** 032012
- [19] Ren K, Wu J F, Dong J J, Li Y R, Huang T X, Zhao H, Liu Y Y, Cao Z R, Zhang J Y, Mu B Z, Yan J, Jiang W, Pu Y D, Li Y L, Peng X S, Xu T, Yang J M, Lan K, Ding Y K, Jiang S E, Wang F 2021 *Sci. Rep.* **11** 14492
- [20] Lindl J D, Amendt P, Berger R L, Glendinning S G, Glenzer S H, Haan S W, Kauffinan R L, Landen O L, Suter L J 2004 *Phys. Plasmas* **11** 339
- [21] Boozer A H 2005 *Rev. Mod. Phys.* **76** 1071
- [22] Munirov V R, Fisch N J 2023 *Phys. Rev. E* **107** 065205
- [23] Underwood C I D, Baird C D, Murphy C D, et al. 2020 *Plasma Phys. Control. Fusion* **62** 124002
- [24] Singh S, Armstrong C D, Kang N, et al. 2021 *Plasma Phys. Control. Fusion* **63** 035004
- [25] Benitez J, Todd D, Xie D 2022 *J. Phys.: Conf. Ser.* **2244** 012083
- [26] Rong X, Du Y, Ljungberg M, Rault E, Vandenberghe S, Frey E C 2012 *Med. Phys.* **39** 2346
- [27] Roshan H R, Mahmoudian B, Gharepapagh E, Azarm A, Islamian J P 2016 *Appl. Radiat. Isot.* **108** 124
- [28] Uribe C F, Esquinas P L, Gonzalez M, Celler A 2016 *Phys. Med.* **32** 691
- [29] Porter C A, Bradley K M, Hippeläinen E T, Walker M D, McGowan D R 2018 *EJNMMI Res.* **8** 1
- [30] Tijani S A, Al-Hadeethi Y, Sambo I, Balogun F A 2018 *J. Radiol. Prot.* **38** N44
- [31] Bethe H, Heitler W 1934 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **146** 83
- [32] Tseng H K, Pratt R H 1971 *Phys. Rev. A* **3** 100
- [33] Pratt R H, Tseng H K, Lee C M, Kissel L 1977 *At. Data Nucl. Data Tables* **20** 175
- [34] Pořkus A 2018 *Comput. Phys. Commun.* **232** 237
- [35] Pořkus A 2022 *Comput. Phys. Commun.* **278** 108414
- [36] Pořkus A 2019 *At. Data Nucl. Data Tables* **129-130** 101277
- [37] Pořkus A 2021 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **508** 49
- [38] Wu J Y, Wu Y, Qi Y Y, Wang J G, Janev R K, Zhang S B 2019 *Phys. Rev. A* **99** 012705
- [39] Wu J Y, Wu Y, Qi Y Y, Wang J G, Janev R K, Zhang S B 2019 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **486** 141
- [40] Wu J Y, Qi Y Y, Cheng Y J, Wu Y, Wang J G, Zhang S B 2020 *Phys. Plasmas* **27** 043301
- [41] Wu J Y, Cheng Y J, Pořkus A, Wu Y, Wang J G, Zhang S B 2021 *Phys. Rev. A* **103** 062802
- [42] Avdonina N B, Pratt R H 1999 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** 4261
- [43] Korol A V 1992 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** L341
- [44] Amusia M Y, Avdonina N B, Chernysheva L V, Kuchiev M Y 1985 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **18** L791
- [45] Korol A V, Lyalin A G, Solov'yov A V, Avdonina N B, Pratt R H 2002 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35** 1197
- [46] Tseng H K, Pratt R H 1973 *Phys. Rev. A* **7** 1502
- [47] Mangiarotti A, Lauth W, Jakubassa-Amundsen D H, Klag P, Malafronte A A, Martins M N, Nielsen C F, Uggerhøj U I 2021 *Phys. Lett. B* **815** 136113
- [48] Groshev M E, Zaytsev V A, Yerokhin V A, Hillenbrand P M, Litvinov Y A, Shabaev V M 2022 *Phys. Rev. A* **105** 052803
- [49] Yerokhin V A, Surzhykov A 2010 *Phys. Rev. A* **82** 062702
- [50] Yerokhin V A, Surzhykov A, Martin R, Tashenov S, Weber G 2012 *Phys. Rev. A* **86** 032708
- [51] García-Alvarez J A, Fernández-Varea J M, Vanin V R, Maidana N L 2018 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51** 225003
- [52] Li L, An Z, Zhu J J, Lin W P, Williams S 2021 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **506** 15
- [53] Gu M F 2008 *Can. J. Phys.* **86** 675
- [54] Rodrigues G C, Indelicato P, Santos J P, Patté P, Parente F 2004 *At. Data Nucl. Data Tables* **86** 117
- [55] Kramida A, Yu Ralchenko, Reader J, and NIST ASD Team 2024 *NIST Atomic Spectra Database* (Ver. 5.12) <https://physics.nist.gov/asd> [2025-1-6]
- [56] Lee C M, Kissel L, Pratt R H, Tseng H K 1976 *Phys. Rev. A* **13** 1714
- [57] Kissel L, Quarles C A, Pratt R H 1983 *At. Data Nucl. Data Tables* **28** 381

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

Electronic screening effects during bremsstrahlung of carbon atoms and ions^{*}YAN Tong¹⁾ LIU Aihua^{1)†} JIAO Liguang^{2)‡}1) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)2) (*College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 26 November 2024; revised manuscript received 7 January 2025)

Abstract

Bremsstrahlung, as an important radiation process in atomic physics, has significant applications in the fields of astrophysics, plasma physics, magnetic and inertial confinement fusion. In this work, the relativistic partial-wave expansion method is used to investigate the bremsstrahlung of neutral carbon atoms and different charged carbon ions scattered from intermediate- and high-energy relativistic electrons, with special attention paid to the electronic screening effect produced by the target electrons. The target wave function is obtained from the Dirac-Hartree-Fock self-consistent calculations, and the electron-atom scattering interaction potential is constructed in the central-field approximation. By solving the partial-wave Dirac equation, the continuum wave functions of the relativistic electron are obtained, from which the bremsstrahlung single and double differential cross sections can be calculated via the multipole free-free transitions between the incident and exit free electrons. The target electronic screening effects on the bremsstrahlung single and double differential cross sections are analyzed under a variety of conditions of incident electron energy and emitted photon energy. It is shown that the target electronic screening effect will significantly suppress the cross sections both at low incident energy and in the soft-photon region. Such a suppressing effect decreases with the incident electron energy and the emitted photon energy gradually increasing. Overall, the electronic screening effect has no significant influence on the shape function of bremsstrahlung.

Keywords: bremsstrahlung, C atoms and ions, differential cross sections, shape function, electronic screening effect

PACS: 34.80.-i, 34.80.Bm, 41.60.-m**DOI:** [10.7498/aps.74.20241638](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241638)**CSTR:** [32037.14.aps.74.20241638](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241638)

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFE0134200) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12174147).

† Corresponding author. E-mail: aihualiu@jlu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: lgjiao@jlu.edu.cn

专题: 极端条件原子分子动力学 • 封面文章

动态响应和屏蔽效应对稠密等离子体中 电子离子能量弛豫的影响*

林成亮 何斌[†] 吴勇[‡] 王建国

(北京应用物理与计算数学研究所, 计算物理全国重点实验室, 北京 100088)

(2024 年 11 月 1 日收到; 2024 年 12 月 4 日收到修改稿)

非平衡稠密等离子体中电子离子能量弛豫对理解惯性约束聚变、实验室等离子体和天体物理中的非平衡演化以及宏观热力学和输运性质至关重要。受密度及温度等环境效应的影响, 等离子体中多种物理效应之间的竞合作用共同主导电子离子能量弛豫过程。本文从量子 Lenard-Balescu 动力学方程出发, 建立了考虑电子和离子集体激发及其耦合效应的能量弛豫模型, 并在此基础上采用电子离子解耦、静态极限和长波近似构建了不同的简化模型, 系统研究了静态屏蔽、动态屏蔽、电子和离子等离激元激发及其耦合等效应对电子离子能量弛豫的影响机制。通过不同模型之间的对比, 发现电子离子集体激发之间的耦合效应以及中等波长和短波区间的屏蔽效应对温热稠密等离子体中电子离子能量弛豫有着显著的影响。这一结论表明, 准确描述等离子体中的动态响应和屏蔽效应将制约着相关物理体系中非平衡演化建模的精确性和有效性。

关键词: 能量弛豫, 温热稠密物质, 等离子体屏蔽, 等离子体动态响应**PACS:** 51.10.+y, 34.80.Bm, 52.25.Mq, 52.55.Dy**DOI:** 10.7498/aps.74.20241588**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241588

1 引言

双温非平衡稠密等离子体广泛存在于惯性约束聚变^[1-6]、激光驱动等离子体^[7,8]、超冷等离子体^[9,10]和天体环境^[11]等体系中。在惯性约束聚变模拟中, 描述电子-离子温度平衡的能量转移率是模拟冲击波通过壳体传播和中心热斑形成的核心输入参量之一^[2]。在双温非平衡稠密等离子体内, 电子和离子之间通过弹性和非弹性碰撞过程以及集体激发之间的耦合相互作用进行能量转移, 并向完全热力学平衡状态弛豫以便达到同一热力学温度。因此, 精确了解等离子体内不同种类粒子之间的能量转移率对于确定非平衡系统的温度平衡时间、热力学

和输运性质至关重要。

双温非平衡等离子体中离子和电子之间的弛豫理论最初是由 Landau 和 Spitzer 发展^[12,13]。在他们的理论中引入了库仑对数 $\ln(b_{\max}/b_{\min})$ 来描述电子和离子的两体碰撞过程, 这里 $b_{\max}$ 和 $b_{\min}$ 分别表征远程静态屏蔽效应和近程相互作用中的强碰撞或量子衍射效应。近些年来, 为得到更合理准确的参数 $b_{\max}$ 和 $b_{\min}$, 或为了对电子离子能量输运过程进行更细致的描述, 人们发展了不同的理论模型^[3,14-21]。同时得益于现代计算机的发展, 分子动力学模拟^[22-26]和蒙特卡罗模拟^[27,28]等数值方法也在等离子体中电子离子能量弛豫和温度平衡等问题的研究中得到了广泛的应用。然而, 由于温热稠密体系中电子部分简并和离子强耦合等效效应之间的竞合作用,

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1602500) 和国家自然科学基金 (批准号: 12474277, 12274039, U2430208) 资助的课题。

[†] 通信作者。E-mail: hebin-rc@163.com

[‡] 通信作者。E-mail: wu_yong@iapcm.ac.cn

人们需要进一步深入认识不同物理效应带来的影响,以便建立高保真且便于应用的物理模型. 针对双温稠密等离子体内电子和离子能量弛豫和温度平衡,需要厘清: 1) 静态屏蔽效应、动态屏蔽效应、电子离子的等离激元激发及其耦合、电子简并以及离子强耦合等效应是如何影响电子离子能量弛豫过程? 2) 在温热稠密条件下,何种或哪些物理效应主导电子离子能量弛豫的过程? 因此,深入研究和明晰温热稠密双温等离子体内的能量转移机制,不仅可以更深一步了解电子离子能量弛豫和温度平衡过程,还能为实际应用需求中的能量转移率和弛豫时间建模提供坚实的理论支撑.

本文基于量子 Lenard-Balescu 动理学框架,系统研究动态响应和屏蔽效应对双温稠密等离子体中电子离子能量弛豫过程的影响. 第 2 节详细阐述考虑电子和离子集体激发及其耦合效应的能量弛豫模型,以及如何引入不同的理论近似来分离出不同的物理效应; 第 3 节展示计算结果并讨论不同物理效应对电子离子能量弛豫影响的物理机制; 第 4 节对本文的研究工作做简短的总结和展望.

2 理论方法

2.1 能量弛豫和库仑对数

本文研究的等离子体是由密度为 n_e 和温度为 T_e 的电子体系,以及价态为 z_i 、密度为 n_i 和温度为 T_i 的离子体系组成. 为方便后续表达,在此引入 Brueckner 参数 r_s 和电子的简并参数 θ_e :

$$r_s = \frac{1}{a_B} \left(\frac{3}{4\pi n_e} \right)^{1/3}, \quad \theta_e = \frac{2m_e k_B T_e}{\hbar^2 k_F^2}, \quad (1)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数, a_B 为玻尔半径,费米波矢定义为 $k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$.

在此双温双组分等离子体中,电子体系和离子体系间的平衡弛豫过程由能量转移速率来描述^[3]:

$$\frac{d\mathcal{E}_i}{dt} = \mathcal{R}_{ie} (T_i - T_e), \quad (2)$$

其中 $\mathcal{E}_i$ 为离子体系的能量. 根据等离子体体系的总能量守恒,电子体系的能量演化由关系 $d\mathcal{E}_e/dt = -d\mathcal{E}_i/dt$ 确定. $\mathcal{R}_{ie}$ 为电子离子耦合参数,可以表示为

$$\mathcal{R}_{ie} = \frac{4\sqrt{2}\pi z_i^2 e^4 n_e n_i k_B}{(4\pi\epsilon_0)^2 m_i m_e} \left(\frac{k_B T_e}{m_e} + \frac{k_B T_i}{m_i} \right)^{-3/2} \mathcal{L}_{ei}, \quad (3)$$

其中, m_e 和 m_i 分别为电子和离子的质量; ϵ_0 是真

空介电系数; $\mathcal{L}_{ei}$ 是描述电子与离子间碰撞强度的因子,通常称为库仑对数. 考虑电子的静态屏蔽效应和电子的量子统计特性,不需要引入额外的截断参数就可以采用下式计算库仑对数^[17,29]:

$$\mathcal{L}_{ei} \approx \int_0^\infty \frac{dk}{k} \frac{f_e(k/2)}{(1 + \kappa_e^2/k^2)^2}, \quad (4)$$

式中 $f_e(y) = [\exp(y^2/\theta_e - \eta_e) + 1]^{-1}$ 为电子的费米-狄拉克分布函数; κ_e 为电子的屏蔽系数,由公式

$$\kappa_e^2 = \frac{2k_F \theta_e^{1/2}}{\pi a_B} \int_0^\infty dx \frac{x^{-1/2}}{e^{x-\eta_e+1}} \quad (5)$$

计算得到,其中 $\eta_e = \mu_e/(k_B T_e)$ 是电子的约化化学势,由下式确定:

$$\frac{2}{3\theta_e^{3/2}} = \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{e^{x-\eta_e+1}}. \quad (6)$$

2.2 基于量子 Lenard-Balescu 动理学的库仑对数和能量弛豫模型

在量子 Lenard-Balescu 动理学框架中,电子体系和离子体系之间的动量 ($\hbar \mathbf{k}$) 和能量 ($\hbar \omega$) 的交换由等离子体的介电响应描述. 其中 $\hbar$ 为约化普朗克常数, $\mathbf{k}$ 和 ω 分别为波矢和频率. 在之前的研究中,我们发现双组分等离子体中离子体系介电响应的贡献主要来源于离子声波所描述的集体响应模式^[3]. 在此基础上通过引入离子介电响应的单级近似来描述离子声波响应模式,可以得到下述广义库仑对数^[3]:

$$\mathcal{L}_{ei}^{\text{IAD}} = \mathcal{L}_0 \int_0^\infty \frac{dk}{k} W_{\text{IAD}}(k), \quad (7)$$

$$W_{\text{IAD}}(k) = \mathcal{N}_{ei}(\omega_{\text{iad}}) \mathcal{D}_{ee}(k, \omega_{\text{iad}}) \mathcal{C}_{ei}(k, \omega_{\text{iad}}), \quad (8)$$

其中 $\mathcal{L}_0 = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \theta_e^{3/2} \left(1 + \frac{m_e T_i}{m_i T_e} \right)^{3/2}$. 此处 ω_{iad} 表征等离子体中的离子声波的色散关系,它与等离子体中离子的结构因子 $S_{ii}(k)$ 紧密地联系在一起,可以根据关系式 $\omega_{\text{iad}}^2 = k_B T_i k^2 / [m_i S_{ii}(k)]$ 计算^[30]. 函数 $\mathcal{N}_{ei}(\omega)$ 描述能量交换过程中电子和离子集体激发模式之间的差异,见下式:

$$\mathcal{N}_{ei}(\omega) = \frac{\hbar \omega \left[n_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T_i} \right) - n_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T_e} \right) \right]}{k_B (T_i - T_e)}, \quad (9)$$

其中 $n_B(x) = 1/(e^x - 1)$ 为玻色函数. 函数 $\mathcal{D}_{ee}(k, \omega)$ 表征电子体系的介电响应:

$$\mathcal{D}_{ee}(k, \omega) = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^3 k^3}{2e^2 m_e^2 \omega} \text{Im} \epsilon_{ee}^{-1}(k, \omega). \quad (10)$$

函数 $\mathcal{C}_{ei}(k, \omega)$ 描述电子体系和离子体系之间的等离激元多模耦合效应 (电子和离子的集体激发之间的耦合效应) 带来的影响, 其形式如下:

$$\mathcal{C}_{ei}(k, \omega) = \frac{\text{Im} \epsilon_{ii}(k, \omega)}{\text{Im} \epsilon_{ii}(k, \omega) + \text{Im} \epsilon_{ee}(k, \omega)}. \quad (11)$$

本文中采用随机相位近似 (random phase approximation) 计算电子的介电函数 $\epsilon_{ee}(k, \omega)$, 其虚部和实部可以分别表示为 [31]

$$\text{Im} \epsilon_{ee}(k, \omega) = \frac{\alpha_0 r_s \theta_e}{8q^3} \ln \left\{ \frac{1 + e^{\eta_e - (u-q)^2/\theta_e}}{1 + e^{\eta_e - (u+q)^2/\theta_e}} \right\}, \quad (12)$$

$$\text{Re} \epsilon_{ee}(k, \omega) = 1 + \frac{\alpha_0 r_s}{4\pi q^3} [g(u+q) - g(u-q)], \quad (13)$$

其中 $q = k/(2k_F)$, $u = m_e \omega / (\hbar k_F)$. $g(x)$ 的表达式为

$$g(x) = \int_0^\infty dy y f_e(y) \ln \left| \frac{x+y}{x-y} \right|. \quad (14)$$

随机相位近似的介电函数能很好地描述电子的简并效应. 相较于电子, 离子由于质量比较大, 可以经典地处理 [32]:

$$\text{Im} \epsilon_{ii}(k, \omega) = \frac{\sqrt{\pi} \kappa_i^2}{k^2} s e^{-s^2}, \quad (15)$$

其中 $s = \sqrt{m_i \omega^2 / (2k^2 k_B T_i)}$, $\kappa_i^2 = z_i^2 e^2 n_i / (\epsilon_0 k_B T_i)$ 为离子的屏蔽系数.

在上述广义库仑对数的模型计算中, 还需要双组分等离子体中离子的结构因子 $S_{ii}(k)$ 来确定离子声波的色散频率 ω_{iad} . 为了在相同的近似层次下与其他数值结果 [18] 对比, 进而明晰不同物理效应的影响机制, 本文采用 Debye-Hückel 结构因子来近似描述稠密等离子体中离子间的关联, 如下式 [32]:

$$S_{ii}(k) = \frac{k^2 + \kappa_e^2}{k^2 + \kappa_e^2 + \kappa_i^2}. \quad (16)$$

下面讨论广义库仑对数 (7) 的 4 种简化模型, 以便研究不同物理效应对能量交换过程的影响. 如果忽略电子体系和离子体系之间等离激元多模耦合效应, 即采用 $\mathcal{C}_{ei}(k, \omega_{iad}) = 1$, 可以得到如下式所示的约化库仑对数:

$$\mathcal{L}_{ei}^{\text{NCM}} = \mathcal{L}_0 \int_0^\infty \frac{dk}{k} \mathcal{D}_{ee}(k, \omega_{iad}) \mathcal{N}_{ei}(\omega_{iad}). \quad (17)$$

因为 (17) 式中仍采用离子声波的色散频率 ω_{iad} , 这一库仑对数中部分包含了电子和离子之间的耦合. 如果要完全解耦电子体系和离子体系, 可以进

一步地采用单组分等离子体的结构因子 $S_{ii}^{\text{OCP}}(k) = k^2 / (k^2 + \kappa_i^2)$ 来计算. 这一近似对应于采用等离激元极近似 (plasmon-pole approximation) 描述等离子体的介电响应 [32], 其对应的库仑对数可以表达为

$$\mathcal{L}_{ei}^{\text{IPM}} = \mathcal{L}_0 \int_0^\infty \frac{dk}{k} \mathcal{D}_{ee}(k, \omega_{ipm}) \mathcal{N}_{ei}(\omega_{ipm}). \quad (18)$$

此处 $\omega_{ipm}^2 = k_B T_i k^2 / [m_i S_{ii}^{\text{OCP}}(k)]$. 这一库仑对数可视为费米黄金定则近似下能量转移率的简化模型 [3]. 在电子离子能量弛豫和温度平衡过程中, Hazak 等 [16] 发现动态介电响应的主要贡献来源于低频范围, 因而在他们的理论计算中采用了静态极限 ($\omega = 0$). 这一近似在后续的研究中也有广泛的讨论 [17,18]. 在 (17) 式或 (18) 式中进一步采用静态极限近似, 则库仑对数可以约化为下述表达式:

$$\mathcal{L}_{ei}^{\text{SM}} = \mathcal{L}_0 \int_0^\infty \frac{dk}{k} \mathcal{D}_{ee}(k, 0) = \mathcal{L}_0 \int_0^\infty \frac{dk}{k} \frac{f_e(k/2)}{\epsilon_{ee}^2(k, 0)}. \quad (19)$$

在静态极限下, 电子介电函数 $\epsilon_{ee}(k, 0)$ 为实数, 可以根据表达式 (13) 计算. 静态极限近似下的电子介电函数包含了静态屏蔽效应. 这一事实可以通过进一步采用长波近似来获得, 即 $\epsilon_{ee}(k \rightarrow 0, \omega = 0) = 1 + \kappa_e^2 / k^2$. 根据长波近似下的介电函数可以得到描述静态屏蔽效应的 Debye 势能. 长波近似下, (19) 式有如下形式:

$$\mathcal{L}_{ei}^{\text{SLM}} = \mathcal{L}_0 \int_0^\infty \frac{dk}{k} \frac{f_e(k/2)}{(1 + \kappa_e^2 / k^2)^2}. \quad (20)$$

这一形式与 (4) 式是一致的. 费米-狄拉克分布函数 $f_e(k/2)$ 随着 k 的增大呈现出指数衰减, 为 k 的积分提供一个量级约 $2k_F \sqrt{1 + \theta_e}$ 的数值截断, (20) 式给出形如 Born 近似的库仑对数.

3 结果与讨论

在温热稠密条件下, 多种等离子体环境效应之间的竞合关系使得对电子离子能量交换过程的描述十分复杂. 下面将重点讨论动态响应和屏蔽效应对电子离子能量弛豫的影响.

首先讨论 (19) 式和 (20) 式中随机相位近似下和长波近似下静态屏蔽效应行为的差异, 结果如图 1 所示. 在 $ka_B \geq 1$ 的区间, 两种近似下的介电响应特性出现较大差异. 与长波极限 $\epsilon_{ee}(k \rightarrow 0, \omega = 0) = 1 + \kappa_e^2 / k^2$ 相比, 随机相位近似下的介电函数变化得更快. 此外, 不同于长波近似, 不同简

并参数下的随机相位近似介电函数在短波极限下 (即 $k \gg 1$ 时) 接近相同的渐近值. 在短波极限下, 通过研究电子介电函数 (13) 的渐近行为发现: 1) 在 $k \gg 1$ 时, 电子介电函数 (13) 依据 k^{-4} 呈现出幂次衰减. 这种渐近行为在相关实验和理论分析中也报道过 [33]; 2) 短波极限下幂次衰减的系数只依赖于电子密度, 而不依赖于电子温度. 因此, 在给定密度下, 不同简并参数下的介电函数的短波渐近行为一致. 在我们之前的研究中发现, 量子 Lenard-Balescu 动理学框架下对电子离子动量交换的主要贡献来自中间波长区间 [3]. 因此, 准确了解中间波长区间的屏蔽特性对于确定电子离子能量转移速率至关重要.

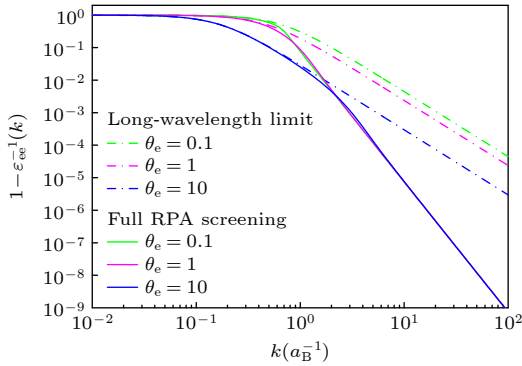


图 1 在密度 $n_e = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, 简并参数 $\theta_e = 0.1, 1, 10$ 时, 随机相位近似和长波近似下静态屏蔽效应的行为. 实线为随机相位近似的结果, 点虚线为长波近似下结果

Fig. 1. Electronic static screening in the long-wavelength limit (dot-dashed lines) versus the full static screening in random phase approximation (RPA) (solid lines) for the electron number density $n_e = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ at three different degeneracy parameters $\theta_e = 0.1, 1, 10$.

(19) 式和 (20) 式中采用了静态极限近似, 忽略了双温双组分等离子体中动态响应效应对能量转移率的影响. 如果电子和离子体系之间的能量交换相较于两个子体系的平均热动能都很小, 则可以在静态极限下计算能量交换过程中电子和离子集体激发模式占有数的差 $\mathcal{N}_{ei}(\omega)$, 此时近似结果为 $\mathcal{N}_{ei}(\omega \rightarrow 0) = 1$. 然而, 如果条件 $m_e T_i / (m_i T_e) \ll 1$ 和 $T_i / T_e < 1$ 不再成立时, 静态极限近似开始变得不合理. 图 2 给出了密度 $n_e = 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ 和离子温度 $T_i = 10^4 \text{ K}$ 的全电离氢等离子体中, $\mathcal{N}_{ei}(\omega)$ 在不同电子温度下随频率变化的规律. 从图 2 可以看出, 当满足条件 $T_i / T_e < 1$ 时, 在离子响应主要贡献的低频区域, 即 $\omega \lesssim \omega_{pi} = \sqrt{z_i^2 e^2 n_i / (\epsilon_0 m_i)}$, 静态极限 $\mathcal{N}_{ei}(\omega \rightarrow 0) = 1$ 被证明是一个相当好的近似. 随

着电子温度的降低 (对应于 $\alpha_1 = T_i / T_e$ 的增长), 静态极限近似变得越来越不适用. 使用 $\mathcal{N}_{ei}(\omega)$ 的完整表达式 (9) 对于描述 $T_i > T_e$ 的等离子体中的能量弛豫至关重要. 此外, 采用静态极限近似也会影响电子介电响应的行为, 会进一步加剧静态极限近似的不适用性.

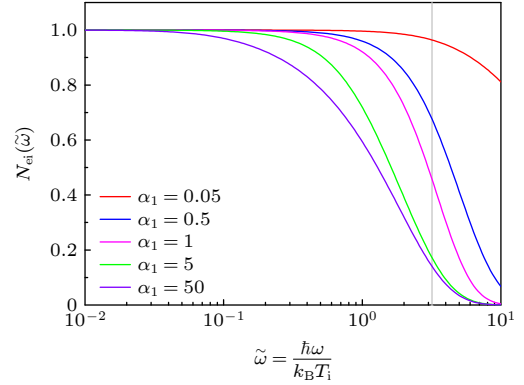


图 2 密度 $n_e = 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ 、离子温度 $T_i = 10^4 \text{ K}$ 的全电离氢等离子体中, 不同离子电子温度比 $\alpha_1 = T_i / T_e$ 下电子和离子集体激发模式的差异 $\mathcal{N}_{ei}(\omega)$ 随约化频率 $\tilde{\omega} = \hbar\omega / (k_B T_i)$ 的变化. 灰色竖线对应该等离子体条件下离子的等离子体频率

Fig. 2. Occupation number difference $\mathcal{N}_{ei}(\omega)$ for reduced frequency $\tilde{\omega} = \hbar\omega / (k_B T_i)$ and different temperature ratio $\alpha_1 = T_i / T_e$ in fully ionized hydrogen plasmas with number density $n_e = 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ and ion temperature $T_i = 10^4 \text{ K}$. The gray vertical line marks the reduced ionic plasma frequency.

下面进一步考察电子和离子的集体激发之间的耦合效应对能量交换过程的影响, 即是否考虑函数 $\mathcal{C}_{ei}(k, \omega)$ 带来的影响. 这一影响反映在 (7) 式和 (17) 式的差异中, 即是否包含 (11) 式. 在电子温度 $T_e = 10^7 \text{ K}$ 、电子数密度 $n_e = 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ 的全电离氢等离子体中, 根据 (11) 式研究了两个不同离子温度下的电子离子等离激元多模耦合效应, 如图 3 所示. 从图 3 可以发现, 等离激元多模耦合效应会显著改变 (7) 式和 (17) 式低 k 端的积分行为, 从而影响能量交换过程. 此外, 可以发现离子电子温度的比值 T_i / T_e 越小, 等离激元多模耦合效应的影响越大. 在以往的讨论中认为, 当离子的温度满足条件 $T_i < 0.28 z_i T_{\text{eff},e}$ 时 [19,34], 等离激元多模耦合效应将变得重要, 这里 $T_{\text{eff},e}$ 为考虑简并效应后电子的有效温度. 然而, 在我们的研究中发现, 这一条件并不严格成立, 当离子温度高于电子温度时, 等离激元多模耦合效应也会影响能量转移率. 这一问题仍需进一步深入研究.

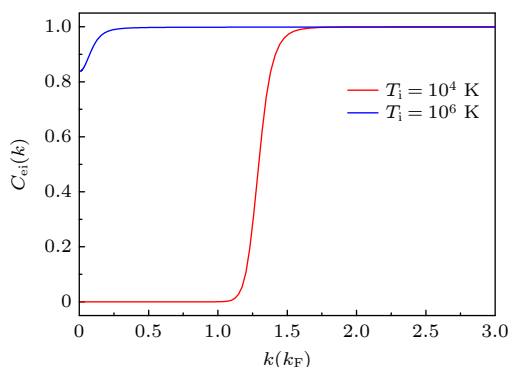


图3 密度 $n_e = 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ 、电子温度 $T_e = 10^7 \text{ K}$ 的全电离氢等离子体中, 不同离子温度下等离激元多模耦合效应 $C_{ei}(k) = C_{ei}(k, \omega_{iad})$ (根据 (11) 式计算)

Fig. 3. Coupled mode effects determined from the function $C_{ei}(k) = C_{ei}(k, \omega_{iad})$, i.e. Eq. (11), for two-temperature hydrogen plasmas with density $n_e = 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ and electron temperature $T_e = 10^7 \text{ K}$.

为了更直观地反映动态响应和屏蔽效应对能量弛豫过程的影响, 以及与其他理论计算结果的比较, 图4给出了密度 $n_i = 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ 、离子温度 $T_i = 10^4 \text{ K}$ 的全电离氢等离子体中, 不同电子温度下能量转移率. 本文不讨论电子温度改变对电离平衡过程和平均电离度的影响. 等离激元多模耦合 (CM) 和费米黄金定则 (FGR) 近似下的结果为 Chapman 等^[18] 的计算结果. 在他们的计算中, 不采用任何近似, 直接数值计算量子 Lenard-Balescu 动力学方程和费米黄金定则下的动力学方程得到对应的能量转移率. 从图4可以看到, 等离激元多模耦合 (CM) 近似下的数值结果与基于库仑对数 (7) 式的结果在全温度区间呈现出优异的一致性, 而费米黄金定则 (FGR) 近似下的数值结果则与基于库仑对数 (18) 式的结果符合得很好. 这一方面验证了我们理论模型的正确性和有效性, 另一方面也凸显了等离激元多模耦合效应对能量转移率的影响, 即等离激元多模耦合效应会减缓电子和离子体系之间的能量交换过程.

更进一步的对比可以发现, 当 $T_e > T_i$ 时, 图4(a) 中 (17)–(20) 式预测的结果虽然有细微的差异, 但整体上与不考虑等离激元多模耦合效应的 FGR 能量转移率相一致. 然而在 $T_e < T_i$ 时, 上述不同近似下的结果有明显差异. 从图4(b) 可以发现, 长波近似下 (SLM) 的能量转移率比更完善的静态屏蔽模型 (SM) 的结果略小. 随着电子温度的降低, 考虑了动态响应的模型 (IAD, IPM, NCM) 都趋近于

某些常数. 这种趋势的物理原因可以直接解释如下. 在低温强简并时 ($\theta_e \ll 1$), 电子介电函数 $\varepsilon_{ee}(k, \omega)$ 对电子温度的依赖性极弱. 此外, 由于较小的温度比 $T_e/T_i \ll 1$, 电子温度下电子和离子集体激发模式的差异 $\mathcal{N}_{ei}(\omega)$ 以离子为主导, 对电子温度的依赖性也很弱. 因此, 在量子 Lenard-Balescu 动力学框架内, 能量转移率在低温时趋于一个常数值. 上述分析表明, 动态响应和屏蔽效应对能量弛豫过程有显著的影响, 需要正确合理地纳入理论建模中.

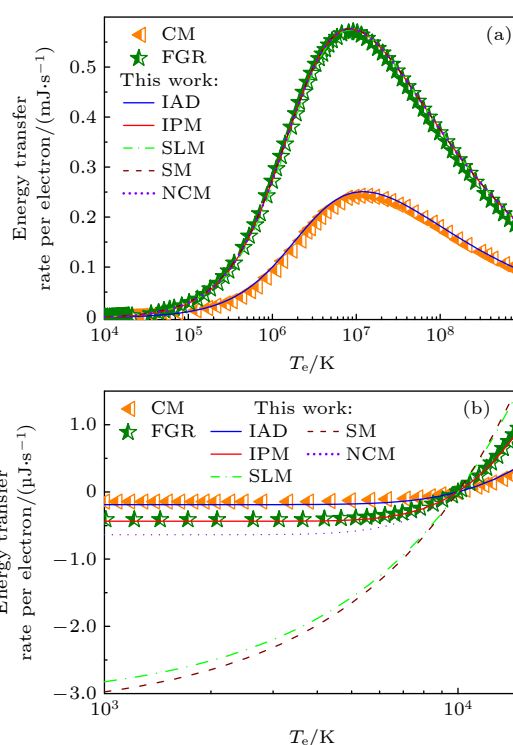


图4 密度 $n_i = 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ 、离子温度 $T_i = 10^4 \text{ K}$ 的全电离氢等离子体中, 不同电子温度下的能量转移率. CM (三角符号) 和 FGR (五角星) 的数据引自文献^[18]. IAD (蓝色实线) 和 IPM (红色实线) 对应考虑 ((7) 式) 和不考虑 ((18) 式) 电子离子耦合的能量弛豫率. 绿色点虚线和棕色虚线给出考虑 ((20) 式) 和不考虑 ((19) 式) 长波近似的静态极限弛豫率. 紫色点线 (NCM) 给出不考虑等离激元多模耦合 ((17) 式) 的结果

Fig. 4. Numerical results for energy transfer rate in fully ionized hydrogen plasmas for $n_i = 10^{25} \text{ cm}^{-3}$, $T_i = 10^4 \text{ K}$ with different electron temperatures. The CM (orange triangles) and FGR (green stars) results for energy transfer rate are taken from Ref. [18]. The solid blue and red lines represent the results evaluated with Eq. (7) and Eq. (18), respectively. The green dot-dashed line and brown dashed line display the results in static limit with (Eq. (20)) and without (Eq. (19)) long-wavelength approximation, respectively. Predictions marked by NCM (violet dotted curve) give the results calculated from the expression (Eq. (17)).

4 结 论

本文基于量子 Lenard-Balescu 动理学方程研究了动态响应和屏蔽效应对双温双组分稠密等离子体中电子离子能量弛豫的影响. 通过与已有文献中的数值计算结果^[18]进行对比, 我们的理论模型 IAD ((7) 式) 与不采用近似的 Lenard-Balescu 动理学方程给出的理论预测符合得很好, 而理论模型 IPM ((18) 式) 的结果则与费米黄金定则框架下的数值结果相一致. 这表明本文所采用近似的合理性和理论模型的正确性. 在屏蔽效应方面, 发现相较于常用的长波近似屏蔽模型, 基于随机相位近似的电子屏蔽效应明显不同于长波近似下的等离子体屏蔽行为. 这种差异会明显影响 $T_e < T_i$ 的等离子体体系中电子离子能量弛豫和温度平衡过程. 通过不同模型之间的对比, 发现动态屏蔽和电子离子等离激元多模耦合等动态响应效应对电子离子能量弛豫和温度平衡过程的影响更加显著. 是否考虑动态响应的影响, 在强简并时会对电子离子能量转移率带来量级的差异, 在非简并区间也会对能量转移率造成倍数的差异. 为了与其他理论计算对比, 本文的研究中采用弱耦合的离子结构因子模型来计算离子声波的色散关系, 这一处理中忽略了离子强耦合效应带来的影响. 后续将进一步开展离子强耦合效应对双温稠密等离子体中电子离子能量弛豫和温度平衡的影响研究.

参考文献

- [1] Lindl J 1995 *Phys. Plasmas* **2** 3933
- [2] Drake R 2018 *High-Energy-Density Physics: Foundation of Inertial Fusion and Experimental Astrophysics* (Berlin: Springer International Publishing AG) p367
- [3] Lin C L, He B, Wu Y, Wang J G 2023 *Nucl. Fusion* **63** 106005
- [4] Haines B 2024 *Phys. Plasmas* **31** 050501
- [5] Zhao Y K, Ouyang B Y, Wen W, Wang M 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 045205 (in Chinese) [赵英奎, 欧阳碧耀, 文武, 王敏 2015 物理学报 **64** 045205]
- [6] Zhang E H, Cai H B, Du B, Tian J M, Zhang W S, Kang D G, Zhu S P 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 035204 (in Chinese) [张恩浩, 蔡洪波, 杜报, 田建民, 张文帅, 康洞国, 朱少平 2020 物理学报 **69** 035204]
- [7] Mahieu B, Jourdain N, Ta Phuoc K, et al. 2018 *Nat. Commun.* **9** 3276
- [8] Fletcher L B, Vorberger J, Schumaker W, et al. 2022 *Front. Phys.* **10** 838524
- [9] Chen W T, Witte C, Roberts J L 2017 *Phys. Rev. E* **96** 013203
- [10] Sprengle R T, Silvestri L G, Murillo M S, Bergeson S D 2022 *Nat. Commun.* **13** 15
- [11] Vanthieghem A, Tsiolis V, Spitkovsky A, Todo Y, Sekiguchi K, Fiuza F 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 265201
- [12] Spitzer L 1962 *Physics of Fully Ionized Gases* (John Wiley & Sons Inc.)
- [13] Landau L D 1965 *Collected Papers of L.D. Landau* (Pergamon Press) p163
- [14] Gericke D O, Murillo M S, Schlanges M 2002 *Phys. Rev. E* **65** 036418
- [15] Brown L S, Singleton R L 2009 *Phys. Rev. E* **79** 066407
- [16] Hazak G, Zinamon Z, Rosenfeld Y, Dharma-wardana M W C 2001 *Phys. Rev. E* **64** 066411
- [17] Daligault J, Dimonte G 2009 *Phys. Rev. E* **79** 056403
- [18] Chapman D A, Vorberger J, Gericke D O 2013 *Phys. Rev. E* **88** 013102
- [19] Scullard C R, Serna S, Benedict L X, Leland Ellison C, Graziani F R 2018 *Phys. Rev. E* **97** 013205
- [20] Simoni J, Daligault J 2020 *Phys. Rev. E* **101** 013205
- [21] Rightley S, Baalrud S D 2021 *Phys. Rev. E* **103** 063206
- [22] Glosli J N, Graziani F R, More R M, et al. 2008 *Phys. Rev. E* **78** 025401
- [23] Jeon B, Foster M, Colgan J, Csanak G, Kress J D, Collins L A, Gronbech-Jensen N 2008 *Phys. Rev. E* **78** 036403
- [24] Murillo M S, Dharma-wardana M W C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 205005
- [25] Benedict L X, Surh M P, Stanton L G, et al. 2017 *Phys. Rev. E* **95** 043202
- [26] Ma Q, Dai J Y, Kang D D, Murillo M S, Hou Y, Zhao Z X, Yuan J M 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 015001
- [27] Nanbu K 1997 *Phys. Rev. E* **55** 4642
- [28] Zhao Y J 2018 *Phys. Plasmas* **25** 032707
- [29] Gericke D O 2005 *J. Phys. Conf. Ser.* **11** 111
- [30] Hansen J P, McDonald I R 2006 *Theory of Simple Liquids* (New York: Academic Press) p294
- [31] Arista N R, Brandt W 1984 *Phys. Rev. A* **29** 1471
- [32] Kremp D, Schlanges, Kraft W D 2005 *Quantum Statistics of Nonideal Plasmas* (Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg) Chapter 4
- [33] Chapman D A, Vorberger J, Fletcher L B, et al. 2015 *Nat. Commun.* **6** 6839
- [34] Vorberger J, Gericke D O 2009 *Phys. Plasma* **16** 082702

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes • COVER ARTICLE

Analysis of dynamic response and screening effects on electron-ion energy relaxation in dense plasma^{*}LIN Chengliang HE Bin[†] WU Yong[‡] WANG Jianguo*(National Key Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics and
Computational Mathematics, Beijing 100088, China)*

(Received 1 November 2024; revised manuscript received 4 December 2024)

Abstract

Accurate knowledge of electron-ion energy relaxation plays a vital role in non-equilibrium dense plasmas with widespread applications such as in inertial confinement fusion, in laboratory plasmas, and in astrophysics. We present a theoretical model for the energy transfer rate of electron-ion energy relaxation in dense plasmas, where the electron-ion coupled mode effect is taken into account. Based on the proposed model, other simplified models are also derived in the approximations of decoupling between electrons and ions, static limit, and long-wavelength limit. The influences of dynamic response and screening effects on electron-ion energy relaxation are analyzed in detail. Based on the models developed in the present work, the energy transfer rates are calculated under different plasma conditions and compared with each other. It is found that the behavior of electron screening in the random phase approximation is significantly different from the one in the long-wave approximation. This difference results in an important influence on the electron-ion energy relaxation and temperature equilibration in plasmas with temperature $T_e < T_i$. The comparison of different models shows that the effects of dynamic response, such as dynamic screening and coupled-mode effect, have stronger influence on the electron-ion energy relaxation and temperature equilibration. In the case of strong degeneracy, the influence of dynamic response will result in an order of magnitude difference in the electron-ion energy transfer rate. In conclusion, it is crucial to properly consider the finite-wavelength screening of electrons and the coupling between electron and ion plasmonic excitations in order to determine the energy transfer rate of electron-ion energy relaxation in dense plasma.

Keywords: energy relaxation, warm and hot dense matter, plasma screening, dynamical response of plasmas**PACS:** 51.10.+y, 34.80.Bm, 52.25.Mq, 52.55.Dy**DOI:** [10.7498/aps.74.20241588](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241588)**CSTR:** [32037.14.aps.74.20241588](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241588)

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFA1602500) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12474277, 12274039, U2430208).

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

[‡] Corresponding author. E-mail: wu_yong@iapcm.ac.cn

专题: 极端条件原子分子动力学

基于强场层析成像方案的异核分子结构成像*

吴文卓¹⁾²⁾ 王世军¹⁾²⁾ 王艳兰¹⁾ 赖炫扬^{1)†} 全威¹⁾ 柳晓军^{1)‡}

1) (中国科学院精密测量科学与技术创新研究院, 武汉 430071)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

(2024 年 12 月 30 日收到; 2025 年 2 月 2 日收到修改稿)

强场层析成像通过强场驱动的电子再散射实现取向分子的结构成像, 其优势在于无需预先计算不同原子的散射截面. 强场层析成像已成功应用于同核双原子分子结构的提取, 但对于更为普遍的异核分子体系, 其电子散射截面更为复杂, 该成像方案的适用性仍需进一步研究. 本文以异核双原子分子为例, 基于强场层析成像方案开展分子结构成像研究. 通过求解含时薛定谔方程, 获得光电子产量随分子轴取向角的变化, 并发展了一种异核分子散射截面随取向角变化的拟合方法. 通过拟合, 成功提取了分子核间距信息, 拟合结果与预设的分子核间距相一致. 研究表明, 强场层析成像方案同样适用于异核分子结构信息的提取, 为复杂分子体系的结构研究提供了新的可能性.

关键词: 强场层析成像, 异核分子, 核间距**PACS:** 32.80.-t, 33.60.+q, 33.90.+h**DOI:** 10.7498/aps.74.20241792**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241792

1 引言

开展原子分子结构成像研究对于揭示物质微观本质、推动材料科学和生命科学前沿发展具有重要的意义. 飞秒激光技术的快速发展, 为在超快的时间尺度探测原子分子结构提供了新方法. 在飞秒激光场的驱动下, 原子分子内部的电子会通过隧穿的方式发生电离, 并在激光场的驱动下加速运动; 当激光电场反向时, 部分电离电子会返回原子实, 与原子实发生弹性碰撞后从激光场中获得更多的能量^[1,2]. 相应地, 在光电子谱上形成一个典型的平台结构, 并在高能区域出现一个显著的截止, 这种非线性现象被称为高阶阈上电离^[3,4]. 再散射过程中, 电子从隧穿到返回时间在亚周期量级, 其返回

能量在几十到几百个电子伏特左右, 相应的德布罗意波长在亚埃的量级, 因此, 利用激光诱导的电子再散射可以在飞秒时间和亚埃的空间尺度同时实现原子分子结构成像. 目前, 利用激光诱导电子衍射的方案, 研究者们已经成功实现了分子结构以及超快动力学过程的探测^[5-11]. 最近, 研究者们发展了椭圆激光诱导电子衍射技术, 提取了氮分子离子与电子散射的弹性微分截面, 并基于此获取了分子离子的结构信息^[12].

在之前的工作中, 我们基于激光诱导的电子再散射过程, 提出了一种新的分子结构成像方案, 即强场层析成像方案^[13]. 在这个方案中, 采用准直分子与强激光场相互作用, 获得不同分子轴取向角下高阶阈上电离谱; 接着, 选定某个背向散射光电子的能量, 得到其电离强度随取向角的变化关系; 最

* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFA0307702)、国家自然科学基金 (批准号: 12121004, 11922413, 12174401) 和中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划 (批准号: YSBR-091) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xylai@wipm.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: xjliu@wipm.ac.cn

后, 利用再散射电子与分子内多核发生作用形成的双中心干涉^[14,15], 借助数值拟合的方法, 提取分子核间距的信息. 这种通过探测特定电子动量大小和方向、旋转分子轴取向的分子结构成像方法, 被称为强场层析成像方法. 与其他的激光诱导电子衍射方案相比, 强场层析成像方案固定电子散射动量的大小和方向, 因此分子内每个原子的散射截面大小不随取向角发生变化, 在拟合过程中可以简化为常数处理, 从而无需事先精确计算不同原子的散射截面, 简化了拟合过程. 利用强场层析成像方案, 以氮气分子为例开展研究^[13], 实验上成功地提取了氮气分子核间距信息. 然而, 对于同核分子体系(如氮气分子), 由于其电子散射截面随分子轴取向角的变化可以进一步简化, 在实际拟合过程中并未考虑每个原子的散射截面的大小. 但是, 对于更为普遍的异核分子体系, 原子的散射截面的大小则会影响电子散射截面随分子轴取向角的变化, 因此在拟合过程中必须考虑每个原子的散射截面. 在这种情况下, 强场层析成像方案在异核分子体系中的适用性仍需进一步研究.

本工作基于强场层析成像方案, 针对异核分子核间距信息的提取开展研究. 以异核双原子分子为例, 采用求解含时薛定谔方程方法, 计算不同分子取向下的低阶阈上电离谱, 提取能谱截止位置附近的光电子产率, 获得其随取向角的变化关系; 接着发展了一种异核分子散射截面随取向角变化的拟合方法, 通过拟合提取出分子核间距的大小, 发现得到的结果与真实的分子核间距大小相当. 此外, 我们还改变了分子的核间距, 采用相同方法提取分子核间距, 结果与设定值一致. 研究结果表明, 强场层析成像方案同样适用于异核分子结构信息的提取.

2 理论方法

本工作采用求解二维含时薛定谔方程 (TDSE) 方法获得异核分子的光电子动量谱. 在单电子近似和长度规范下, 该方程表示为

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2} + V(\mathbf{r}) + \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

这里, 分子库仑势采用二维模型:

$$V(\mathbf{r}) = - \frac{1}{\sqrt{\left(z + \cos\theta_L \frac{R}{2}\right)^2 + \left(x + \sin\theta_L \frac{R}{2}\right)^2 + s_{c1}}} - \frac{1}{\sqrt{\left(z - \cos\theta_L \frac{R}{2}\right)^2 + \left(x - \sin\theta_L \frac{R}{2}\right)^2 + s_{c2}}}, \quad (2)$$

式中 $r = \sqrt{x^2 + z^2}$, θ_L 是分子轴与激光偏振方向的夹角, R 代表分子核间距, s_{c1} 和 s_{c2} 分别为两原子的软化参数. $E(t)$ 为线偏振的激光电场:

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

式中 E_0 是激光电场峰值大小, $f(t)$ 代表激光的包络, ω 是激光的中心频率. 在本工作中, 采用虚时演化法获得分子的基态波函数, 然后使用分裂算符法求解波函数的演化^[16]. 为了获得二维光电子动量谱, 采用“两盒子”算法^[17,18], 将波函数在空间上拆分为内部 ($0 - r_c$) 和外部 ($r_c - r_{\max}$) 两部分:

$$\Psi(t) = (1 - F_a) \Psi(t) + F_a \Psi(t) = \Psi_{\text{in}} + \Psi_{\text{out}}, \quad (3)$$

式中, 吸收函数 $F_a = 1/[1 + e^{-(r-r_c)/\eta}]$, η 和 r_c 是其中两个参数. 当 $r > r_c$ 后, 库仑场对电离电子的影响可以忽略. 因此, 内部波函数 Ψ_{in} 在哈密顿量作用下严格演化, 而外部波函数 Ψ_{out} 只在激光场作用下演化. 在实际计算过程中, 时间每向前演化一步, 根据 (3) 式获得外部波函数 $\Psi_{\text{out}}(t)$, 然后将 $\Psi_{\text{out}}(t)$ 转换至动量空间:

$$C(\mathbf{p}, t) = \int \Psi_{\text{out}} \frac{e^{-i[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)] \cdot \mathbf{r}}}{2\pi} d\mathbf{r}. \quad (4)$$

接着, Ψ_{out} 从时间 t 开始解析地演化:

$$\Psi(\infty, t) = \int \bar{C}(\mathbf{p}, t) \frac{e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}}{2\pi} d\mathbf{p}, \quad (5)$$

式中 $\bar{C}(\mathbf{p}, t) = e^{-i \int_t^\infty \frac{1}{2} [\mathbf{p} + \mathbf{A}(\tau)]^2 d\tau} C(\mathbf{p}, t)$, $\mathbf{A}(t)$ 表示激光场矢势. 最后, 我们把不同时刻获得的系数相干叠加, 得到光电子的动量分布:

$$\frac{dP(\mathbf{p})}{dE d\theta} = \left| \sum_t \bar{C}(\mathbf{p}, t) \right|^2, \quad (6)$$

其中, $E = \mathbf{p}^2/2$ 代表光电子能量, θ 代表发射角. 本工作使用的线偏振激光电场峰值 $E_0 = 0.0925$ a.u., $f(t)$ 为 $\sin^2$ 包络, 共有 6 个光学周期, 激光波长为 800 nm. 异核双原子分子的软化势分别为 $s_{c1} = 3$

和 $s_{c2} = 4.33$. 当 $R = 2.5$ a.u. 时, 对应的分子电离势 $I_p = 0.609$ a.u. (3) 式中吸收函数的两个参数为 $\eta = 8$ 和 $r_c = 120$ a.u.

3 结果与讨论

图 1(a)–(c) 分别展示了取向角 θ_L 分别为 0° , 60° 和 90° 时异核双原子分子的二维光电子动量分布. 在低能区域, 可观察到清晰的干涉结构, 比如, 光电子全息图 [19,20]. 在 高能区域, 我们看到一系列环状的结构, 这些结构对应于高阶阈上电离. 另外, 当取向角为 0° 时, 光电子动量谱分布相对激光极化方向 (z 轴) 呈现上下对称性. 这是因为在该取向角下, 分子轴沿着 z 轴方向, 分子体系相对 z 轴具有上下对称性. 然而, 随着取向角的增大, 分子体系相对于激光极化方向 (z 轴) 变成上下非对称的. 通过仔细分析可以发现, 在 高能区域表现出明显的

上下非对称特征 (见图中两箭头指向区域). 本工作利用再散射电子形成的高阶阈上电离进行分子结构成像. 由于高阶阈上电离强度通常远小于直接电离电子的强度, 为了更清楚展示高阶阈上电离谱的结构, 图 1(d)–(f) 分别展示了沿激光极化方向 (z 轴) 的光电子能谱. 另外, 由于异核分子的左右不对称, 导致两边的高阶阈上电离谱强度出现不同, 为此我们选择右边的高阶阈上电离谱为例, 开展研究. 此时, 我们可以看到清晰的高阶阈上电离形成的平台结构, 以及显著的截止, 其截止位置均在 $10U_p$ 附近 ($U_p = E_0^2/4\omega^2$), 这 和传统半经典模型预测的结果相一致 [1,2].

接下来通过分析光电子产率随取向角的变化提取分子结构信息. 根据三步模型 [1,2], 高阶阈上电离包含长轨道和短轨道的贡献. 而在截止位置区域, 长短轨道合并为一条轨道. 为了简化分子结构

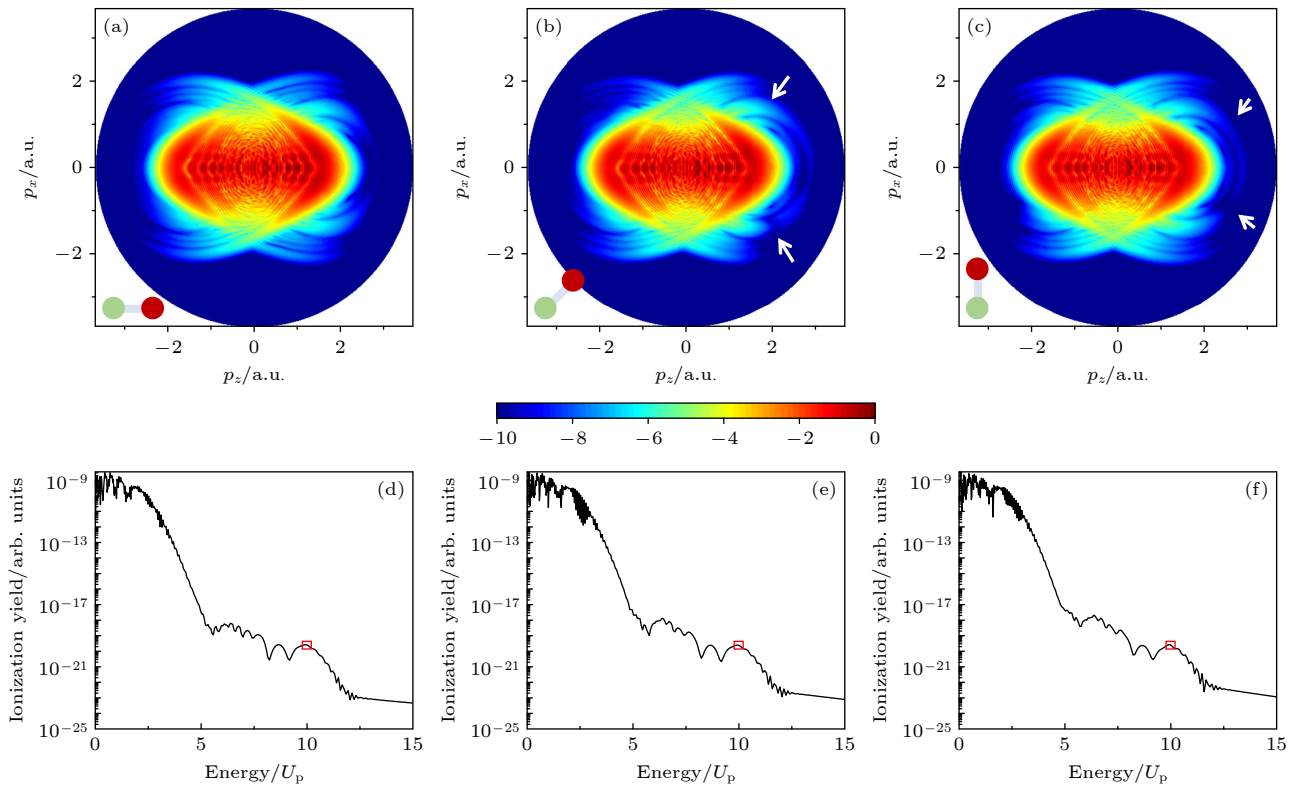


图 1 (a)–(c) 通过 TDSE 计算得到的不同取向角下异核双原子分子的二维光电子动量分布, 其中分子取向角 θ_L 分别为 (a) 0° , (b) 60° 和 (c) 90° , 左下角展示分子取向的示意图; (b) 和 (c) 中两个白色箭头指向以 z 轴为对称轴的二维动量谱上下出现明显不对称的区域; (d)–(f) 为提取出来的沿激光极化方向 (z 轴) 的光电子能谱, 其中红色框区域代表高阶阈上电离谱平台结构的截止位置, $10U_p$.

Fig. 1. (a)–(c) Two-dimensional photoelectron momentum distributions of heteronuclear diatomic molecules at different orientation angles calculated with TDSE. The molecular orientation angles are (a) 0° , (b) 60° , and (c) 90° . The lower left corner shows a schematic diagram of the molecular orientation. The white arrows in panel (b) and (c) point to the regions of apparent asymmetry of the spectra along the z axis. (d)–(f) The extracted photoelectron spectra along the laser polarization direction (z axis). The red box areas denote the cutoff region of the high-order above-threshold ionization platform structure, $10U_p$.

提取过程, 选择高阶阈上电离谱截止位置区域的光电子进行分子结构成像. 由于本文关注的是电子再散射截面随分子轴取向角的变化, 但随着分子轴取向角的变化, 分子的隧穿电离率亦随之改变, 导致光电子的产生随取向角的变化不仅受到了再散射截面的影响, 同时还叠加了隧穿电离率变化所带来的效应. 为了消除隧穿电离率变化带来的影响, 采取归一化处理策略, 即在每个取向角下, 对光电子产率相对于总产率进行归一化处理, 而这总产率指的是所有光电子产量. 在实际计算过程中, 首先通过对二维光电子动量谱进行积分, 以求得光电子的总产量; 随后, 将各个取向角下的光电子产率除以这一总产量, 实现了归一化处理, 从而使光电子强度随取向角的变化主要反映电子再散射截面的差异. 图 2(b) 所示为归一化后截止位置区域的光电子产量随分子轴取向角的变化. 从图 2(b) 可以看到明显的振荡结构. 现有理论分析表明^[6], 再散射电子与包含多核分子的散射截面可以近似为 $M(\theta_L) \propto |A_L e^{-i\Delta \cdot R/2} + A_R e^{i\Delta \cdot R/2}|^2$, 其中 A_L 和 A_R 分别代表两个原子的散射因子, $\Delta = [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)] - [\mathbf{k} + \mathbf{A}(t)] = \mathbf{p} - \mathbf{k}$ 代表电子散射的动量变化量, $\mathbf{p}$ 是光电子的动量, $\mathbf{k}$ 是电子再散射前的正则动量 (见图 2(a)). 本文利用背向散射电子进行成像,

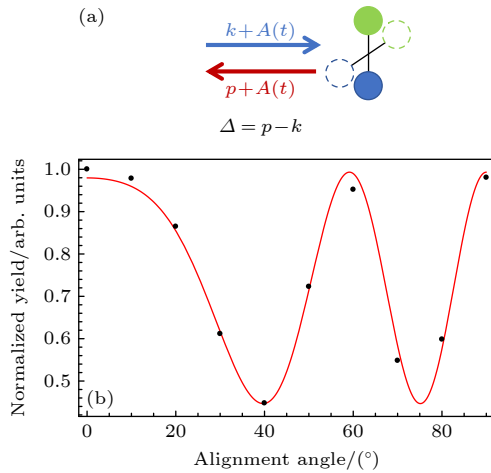


图 2 (a) 不同分子轴取向角下电子再散射过程的示意图, Δ 代表散射前后电子的动量变化量; (b) 截止位置附近 ($9.83 U_p - 10.17 U_p$) 的光电子产率随分子取向角的变化 (黑色散点), 其中红色曲线是利用 (7) 式拟合的结果

Fig. 2. (a) Diagram of electron rescattering at different molecular orientation angles, Δ represents the change of the electron momentum before and after the scattering; (b) the variation of the photoelectron yields at the cutoff region ($9.83 U_p - 10.12 U_p$) with the orientation angle (black dots), where the red curve is the fitting result using Eq. (7).

$\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{k}$ 均沿着激光极化方向, 那么再散射截面公式可进一步简化成:

$$M(\theta_L) \propto |A_L e^{-i(p-k)\cos\theta_L R/2} + A_R e^{i(p-k)\cos\theta_L R/2}|^2. \quad (7)$$

在强场层析成像方案中, 保持光电子动量大小和方向不变, 那么再散射电子的动量也不随分子取向角发生变化, 因此每个原子的散射因子可分别近似看成一个常数, 从而简化拟合过程. 利用 (7) 式对图 2(b) 进行拟合, 就可以得到核间距的大小.

但是, 在实际拟合过程中, 根据 (7) 式, 我们只能得到指数项中 $(p-k)R$ 的大小. 为了确定核间距 R , 还必须知道电子再散射前的正则动量 k 的大小. 根据强场近似理论, 正则动量 k 的大小主要由激光场决定^[3]. 为了获取 k 的大小, 在本工作中, 选择一个已知核间距的分子体系作为参考, 采用同样的激光参数与该体系相互作用, 以获取 k 的大小. 为了简单起见, 选择了同核双原子分子 (软化参数 $s_c = 4.33$), 并采用求解含时薛定谔方程方法, 得到高阶阈上电离谱, 提取截止位置区域的光电子产率, 获得其随分子轴取向角的变化, 如图 3 所示. 由于是同核分子, 那么其散射截面公式可以进一步简化为 $M(\theta_L) \propto |\cos[(p-k)R_f \cos\theta_L]|^2$. 利用这个公式对数值计算结果进行最优拟合 (见图 3), 结合已知的核间距大小, 得到了该激光参数下对应的 k 值大小.

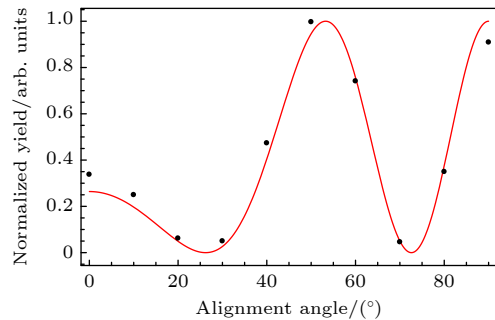


图 3 核间距 $R_f = 2.068$ a.u. 的同核双原子分子, 在高阶阈上电离谱截止位置区域的光电子产率随分子轴取向角的变化 (黑色散点), 其中红色曲线是利用公式 $|\cos[(p-k)R_f \cos\theta_L]|^2$ 进行最优拟合的结果, 使用的激光参数与图 1 的激光参数相同

Fig. 3. For a homonuclear diatomic molecule with internuclear distance $R_f = 2.068$ a.u., the variation of the photoelectron yields at the cutoff region with the orientation angle (black dots). The red curve is the best fitting result according to the formula $|\cos[(p-k)R_f \cos\theta_L]|^2$. The laser parameters are the same as those used in Fig. 1.

借助参考分子确定了 k 值大小后, 利用 (7) 式对图 2(b) 的数值计算结果进行拟合. 在给定核间距的初始猜测范围后, 我们就可以实现快速拟合. 从图 2(b) 可以看到, 拟合曲线与数值结果定性相一致, 表明 (7) 式能够很好地描述实验数据. 通过拟合提取出异核分子的核间距大小约为 2.42 a.u., 此结果与设定值 $R_0 = 2.5$ a.u. 相当. 这表明基于强场层析成像方案的拟合方法在提取异核分子核间距方面具有较高的准确性. 因此, 本工作成功利用强场层析成像技术提取了异核分子的核间距, 验证了该方法的有效性. 值得一提的是, 利用该方法也可以获得原子的散射因子相对大小. 通过数值拟合, 发现散射因子比值 A_R/A_L 大约为 0.2. 未来, 将模拟三维的分子体系, 然后与真实的原子的散射截面作比较, 进一步验证我们的成像方案. 此外, 为了判断所选择的截止能量区域大小是否对成像结果有影响, 我们也改变了所选择的截止能量区域大小, 然后采用同样的成像方案进行拟合, 得到的核间距大小与之前结果几乎相同.

最后, 为了进一步验证该方案的有效性, 将该方法应用于多种不同核间距 R_0 的异核分子体系中. 利用图 3 参考分子的结果, 对每种异核分子的核间距进行拟合, 结果如图 4 所示. 图 4 所示为拟合结果与设定值之间的对比, 横坐标代表设定的核间距 R_0 , 纵坐标代表拟合得到的核间距 R . 结果表明, 在不同核间距的情况下, 拟合值与设定值基本一致, 验证了该方案的可靠性和普适性. 然而, 需要

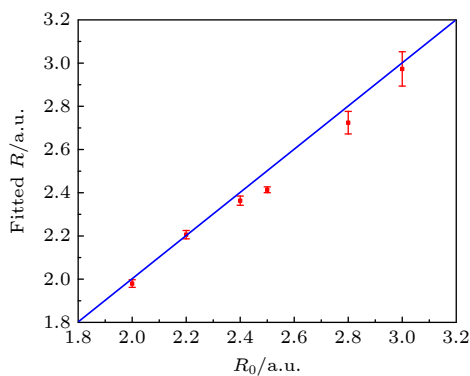


图 4 采用强场层析成像方案, 针对不同核间距 R_0 的异核双原子分子, 拟合出的核间距, 其中红色的点代表拟合值, 其对应的误差来源于曲线拟合过程中的误差

Fig. 4. Internuclear distance of heteronuclear diatomic molecules with different internuclear separation R_0 obtained with strong-field tomography method. The red dots represent the fitted values, and the errors are obtained from the fitting errors of the corresponding curves.

注意的是, 从图 4 可以看出, 拟合结果与真实值之间仍存在一定的偏差. 这可能是由于我们对正则动量 k 的处理存在简化. 在 (7) 式中, 假设 k 值主要由激光场决定, 但在实际过程中, k 值还可能受到其他因素 (如库仑场) 的影响, 从而导致拟合结果出现偏差.

4 结 论

基于强场层析成像方案, 开展了异核双原子分子核间距信息提取的理论研究. 采用求解含时薛定谔方程的方法, 获得了高阶阈上电离谱截止位置区域的光电子产率随分子取向角的变化. 利用强场层析成像方案中原子散射截面不随取向角变化的特性, 发展了一种适用于异核分子的截面随取向角变化的拟合方法. 通过拟合, 成功提取了异核双原子分子的核间距大小, 发现其与理论设定的核间距相当, 验证了该方案在提取异核分子结构信息方面的有效性. 结果表明, 强场层析成像方案不仅适用于原子体系, 还可以推广应用于异核分子的结构信息提取.

值得注意的是, 在本工作中假设分子是完美取向. 但是, 在真实的物理体系中分子并非完美取向. 计算发现, 考虑分子取向度后, 图 2 中截止位置区域的光电子产量随分子轴取向角的变化, 其对比度会减小. 为了利用我们的成像方案从中提取分子结构信息, (7) 式也必须考虑分子取向度的影响. 目前初步模拟发现, 即使考虑分子的非完美取向, 本文方案同样可以准确提取分子核间距信息. 此外, 在我们的成像方案中, 分子体系还是简单的模型体系, 其中分子库仑势中各个原子电荷数相同, 仅调整两个核上的软核参数 (见 (2) 式). 其原因是, 根据 (7) 式, 分子结构成像还依赖提前确定电子再散射前的正则动量 k 的大小. 在本工作中, 选择同核双原子分子作为参考, 获取正则动量 k . 因此, 为了利用该 k 值, 构建异核分子的库仑势时, 各个原子仍保留相同的电荷数. 未来, 将针对具体的异核分子体系, 解决正则动量 k 获取的难题, 以期将我们的方案推广到更为实际的异核分子体系中.

参考文献

- [1] Corkum P B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1994
- [2] Schafer K J, Yang B, DiMauro L F, Kulander K C 1993

- Phys. Rev. Lett.* **70** 1599
- [3] Becker W, Grasbon F, Kopold R, Milošević D B, Paulus G G, Walther H 2002 *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **48** 35
 - [4] Paulus G G, Nicklich W, Xu H, Lambropoulos P, Walther H 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 2851
 - [5] Zuo T, Bandrauk A, Corkum P B 1996 *Chem. Phys. Lett.* **259** 313
 - [6] Blaga C I, Xu J L, DiChiara A D, Sistrunk E, Zhang K K, Agostini P, Miller T A, DiMauro L F, Lin C D 2012 *Nature* **483** 194
 - [7] Meckel M, Comtois D, Zeidler D, Staudte A, Pavičić D, Bandulet H C, Pépin H, Kieffer J C, Dörner R, Villeneuve D M, Corkum P B 2008 *Science* **320** 1478
 - [8] Xu J, Blaga C I, Zhang K, Lai Y H, Lin C D, Miller T A, Agostini P, DiMauro L F 2014 *Nat. Commun.* **5** 4635
 - [9] Pullen M G, Wolter B, Le A T, Baudisch M, Sclafani M, Pires H, Schröter C D, Ullrich J, Moshhammer R, Pfeifer T, Lin C D, Biegert J 2016 *Nat. Commun.* **7** 11922
 - [10] Sanchez A, Amini K, Wang S J, Steinle T, Belsa B, Danek J, Le A T, Liu X, Moshhammer R, Pfeifer T, Richter M, Ullrich J, Gräfe S, Lin C D, Biegert J 2021 *Nat. Commun.* **12** 1520
 - [11] Rajak D, Beauvarlet S, Kneller O, Comby A, Cireasa R, Descamps D, Fabre B, Gorfinkiel J D, Higuët J, Petit S, Rozen S, Ruf H, Thiré N, Blanchet V, Dudovich N, Pons B, Mairesse Y 2024 *Phys. Rev. X* **14** 011015
 - [12] Yang Y Z, Hu X Q, Wu L, Wang Z P, Li X K, Zhou S P, Wang Z Z, Guo F M, He L H, Luo S Z, Zhang D D, Wang J G, Chen X J, Wu Y, Wang C C, Ding D J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 113203
 - [13] Sun R P, Lai X Y, Yu S G, Wang Y L, Xu S P, Quan W, Liu X J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 193202
 - [14] Busuladžić M, Gazibegović-Busuladžić A, Milošević D B, Becker W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 203003
 - [15] Busuladžić M, Gazibegović-Busuladžić A, Milošević D B, Becker W 2008 *Phys. Rev. A* **78** 033412
 - [16] Feit M D, Fleck J A, Steiger A 1982 *J. Comput. Phys.* **47** 412
 - [17] Chelkowski S, Foisy C, Bandrauk A D 1998 *Phys. Rev. A* **57** 1176
 - [18] Tong X M, Watahiki S, Hino K, Toshima N 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 093001
 - [19] Huisman Y, Rouzée A, Gijsbertsen A, Jungmann J H, Smolkowska A S, Logman P S W M, Lépine F, Cauchy C, Zamith S, Marchenko T, Bakker J M, Berden G, Redlich B, Meer A F G, Muller H G, Vermin W, Schafer K J, Spanner M, Ivanov, M Y, Smirnova O, Bauer D, Popruzhenko S V, Vrakking M J J 2011 *Science* **331** 61
 - [20] Porat G, Alon G, Rozen S, Pedatzur O, Krüger M, Azoury D, Natan A, Orenstein G, Bruner B D, Vrakking M J J, Dudovich N 2018 *Nat. Commun.* **9** 2805

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

Imaging of heteronuclear molecular structures based on strong-field tomographic scheme^{*}

WU Wenzhuo¹⁾²⁾ WANG Shijun¹⁾²⁾ WANG Yanlan¹⁾ LAI Xuanyang^{1)†}
QUAN Wei¹⁾ LIU Xiaojun^{1)‡}

1) (*Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China*)

2) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 30 December 2024; revised manuscript received 2 February 2025)

Abstract

The study of atomic and molecular structure imaging is of great significance in revealing the microscopic nature of matter and promoting the frontier development of materials science and life science. The rapid development of femtosecond laser technology provides a new method for detecting atomic and molecular structures on an ultrafast time scale, such as strong-field tomography scheme. Strong-field tomography uses strong-field driven electron rescattering to detect the structure of oriented molecules. The advantage of this scheme is that it does not require priori knowledge of atomic differential cross-sections. Using the strong-field tomography scheme, the structural extraction of homonuclear diatomic molecules can be realized successfully. However, it is currently unclear whether this imaging scheme is applicable to the heteronuclear molecular system with more complex cross section of the electron. In this work, heteronuclear diatomic molecules are taken for example and the strong-field tomography scheme is used to study the imaging of the molecular structure. By solving the time-dependent Schrödinger equation, the variation of the photoelectron yield with the orientation angle of the molecular axis is obtained. Next, a fitting method for the variation of the photoelectron yields of the heteronuclear molecules with the orientation angle is presented, and then the fitted value of the internuclear separation is obtained. It is found that the fitting result is comparable to the real molecular internuclear separation, indicating that the strong-field tomography scheme is also suitable for the extraction of heteronuclear molecular structural information.

Keywords: strong-field tomography, heteronuclear molecules, internuclear distance

PACS: 32.80.-t, 33.60.+q, 33.90.+h

DOI: [10.7498/aps.74.20241792](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241792)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241792](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241792)

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2019YFA0307702), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12121004, 11922413, 12174401), and the CAS Project for Young Scientists in Basic Research, China (Grant No. YSBR-091).

† Corresponding author. E-mail: xylai@wipm.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xjliu@wipm.ac.cn

专题: 极端条件原子分子动力学

基于神经网络和动力学模拟方法研究高温
 N_2 - O_2 态-态碰撞振动激发和解离过程*郭昌敏¹⁾ 张红²⁾ 程新路^{1)†}

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (四川大学物理学院, 成都 610065)

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

散射截面和反应速率系数是阐明分子气体态-态碰撞传能机制的重要参数, 也是进行非平衡气体动力学建模的重要依据. 本文采用动力学模拟中的准经典轨迹方法 (QCT) 计算了 90 个不同初始振动态组合的 $N_2(v) + O_2(w)$ 碰撞过程, 详细讨论了各个振动激发、解离反应通道的贡献和演变趋势. 研究发现: O_2 和 N_2 在振动-振动能量交换 (VV) 通道的贡献比较接近, 振动-平动跃迁 (VT) 通道主要以 O_2 为主; 总解离截面主要来自 O_2 单解离通道, 交换解离其次, N_2 单解离和双解离通道的贡献相对较小. 基于 QCT 数据集, 训练了性能良好的神经网络模型 (相关系数 R 值达到 0.99), 可用于预测 $N_2 + O_2$ 态-态碰撞的总解离截面. 和仅采用动力学模拟方法相比, 计算成本降低了约 91.94%. 在 5000—30000 K 高温范围内, 给出了 VV/VT 速率系数的解析表达式.

关键词: 态-态反应速率系数, 振动激发, 碰撞解离, 神经网络模型**PACS:** 34.50.-s, 34.50.Ez, 34.80.Ht**DOI:** 10.7498/aps.74.20250533**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250533

1 引言

高超声速飞行器周围的流场温度可达 20000 K 以上, 流场气体各组分之间互相碰撞发生振动激发、解离、电离等一系列复杂动力学和化学反应过程, 对飞行器的受力和热性能均产生重要影响^[1-4]. 高温环境下, 气体组分的诸多弛豫过程、化学反应的相互耦合使得整个流体处于强烈的热化学非平衡状态, 为动力学建模带来巨大挑战. 其中, 能量的振动自由度会显著影响分子相互作用及其产生的物理性质, 在非弹性碰撞传能、解离和交换等反应过程中起主要作用^[5-7]. 因此, 开展高温非平衡流场气体的态-态碰撞传能研究十分必要, 其研究结

果对于高温流场的诊断以及推动飞行器技术领域不断进步具有重要意义.

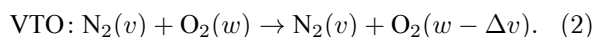
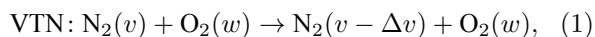
由于地面实验的操作困难和成本问题, 动力学模拟在高温气体动力学研究领域起着至关重要的作用. 其中, 态-态方法 (state-to-state method, STS) 基于原子、分子层面研究各组分气体不同能态间的碰撞、反应规律, 克服了传统模型经验性假设的局限性, 已经被广泛应用于等离子体、大气燃烧和非平衡气体数值模拟研究中^[8,9]. 态-态模型中, 求解各组分气体能级数密度的方程组需要列出所有振-转能级跃迁和解离/交换反应过程的速率系数, 因此该模型的准确性强烈依赖于态-态反应速率系数的准确性和完善性. 近年来, 国内外学者一直致力于通过先进的光谱技术和量子力学模拟^[10-13], 以

* 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFF0508503) 资助的课题.

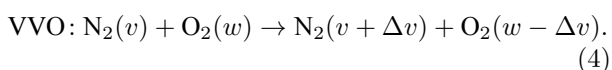
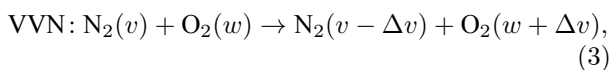
† 通信作者. E-mail: chengxl@scu.edu.cn

更高的精度揭示高温非平衡气体碰撞的振动传能机制, 尤其是地球大气层的主要成分氮、氧体系的态-态碰撞过程^[14-17]. 相比同种分子气体之间的碰撞 (例如 $\text{N}_2\text{-N}_2$, $\text{O}_2\text{-O}_2$), $\text{N}_2\text{-O}_2$ 的基本碰撞过程要复杂很多, 包含以下 6 种主要的振动激发和解离反应通道 ($\Delta v > 0$):

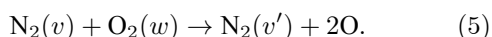
1) 非弹性振动-平动 (VT) 跃迁: 包含 N_2 分子的振动退激发 (VTN) 和 O_2 分子的振动退激发 (VTO) 两种情形:



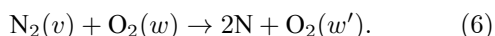
2) 非弹性振动-振动 (VV) 跃迁: 包含振动能量从 N_2 分子传递到 O_2 分子 (VVN) 和振动能量从 O_2 分子传递到 N_2 分子 (VVO) 两种情形:



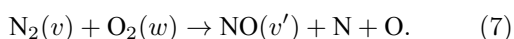
3) 单个 O_2 解离反应:



4) 单个 N_2 解离反应:



5) 产生一个 NO 分子的交换-解离反应:



6) 双解离反应:



这里 v 和 w 分别为 N_2 和 O_2 的初始振动量子数, 标注上标符号的 (如 v' , w') 表示碰撞后产物分子的振动能级. 在非弹性碰撞 VV/VT 过程中, 如 (1) 式—(4) 式所示, Δv 表示碰撞前后分子跃迁的振动量子数, $\Delta v = 1$ 时一般称作单量子跃迁 (single-quantum transition), $\Delta v = 2, 3$ 时一般称作多量子跃迁 (multi-quantum transition).

根据 N_2O_2 体系的电子基态从头算势能面^[18] 可知, N_2 分子约有 9181 个振-转态 ($v_{\max} = 54$), O_2 分子约有 2950 个振-转态 ($w_{\max} = 36$), 因此 $\text{N}_2(v, j)\text{-O}_2(w, n)$ 碰撞需要考虑约 3×10^8 个不同的态-态过程, 采用动力学模拟逐一计算是难以实现的. 以往的研究结果大多局限于两个相同激发态

($v = w$) 或一个基态与一个激发态组合 ($v = 0$ 或 $w = 0$) 的碰撞过程^[19-22], 关于一般形式 ($v \neq w \neq 0$) 碰撞过程中振动激发和解离反应传能机制的研究较为匮乏. 以 VV 跃迁为例, 较早的量子计算^[23] 和半经典计算^[24] 聚焦于 (1, 0|0, 1) 和 (0, v |1, $v - 1$) 这两个单量子跃迁过程; 近期的研究中也仅讨论了相同的跃迁过程或给出更高温度范围 8000—20000 K 的结果^[21,25,20].

随着人工智能的快速发展, 机器学习技术已被用于高温气体碰撞传能研究工作中. 基于准经典轨迹方法 (quasi-classical trajectory, QCT) 获得的有限数据集, 通过训练神经网络预测模型 (neural network model, NN) 来填补未计算区域的数据空白, 保证精确度的同时, 可以大大提高传统动力学方法的计算效率. 例如, Koner 等^[26] 利用 NN 模型预测了 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{NO}(^2\Pi) \rightarrow \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{O}(^3\text{P})$ 过程的态-态交换反应截面, 相关系数 R 值可达到 0.99; Chen 等^[27] 利用高斯过程回归模型有效预测了 $\text{CO}(v) + \text{CO}(v)$ 碰撞的振动非弹性 VV 跃迁截面. Hong 等^[28] 采用 NN 模型获得了 $\text{N}_2(v) + \text{H}_2(0) \rightarrow \text{N}_2(v - \Delta v) + \text{H}_2(0)$ ($\Delta v = 1, 2, 3$) 过程完整的 VT 速率系数数据集; Gu 等^[29] 和 Huang 等^[30] 以及 Guo 等^[31] 采用训练的 NN 模型分别预测了 $\text{N}_2 + \text{N}$ 、 $\text{O}_2 + \text{N}$ 体系的指定态碰撞解离截面^[29,30] 和 $\text{N}_2(v_1) + \text{N}_2(v_2)$ 体系的非弹性 VV/VT 反应截面^[31], 相关系数 R 值均达到 0.99. 相比于原子-分子碰撞体系, NN 模型在分子-分子碰撞体系中的应用还相对较少. 这是因为, 不同初始振动能级参与的态-态碰撞过程中, 非弹性 VV/VT 跃迁和解离/交换反应的传能机制及相互之间的耦合作用可能是不同的. 因此, 不同反应过程的 NN 预测模型构建可能依赖于不同的动力学输入特征和训练数据集, 这需要系统地研究每个反应通道的贡献以及动力学参量随不同能量自由度的演变趋势.

本文采用 QCT 计算与 NN 模型相结合的方法, 系统地研究 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 碰撞的非弹性振动-振动 VV 跃迁、振动-平动 VT 跃迁和各种解离反应过程. 结构如下: 第 2 节介绍了 QCT 计算细节和神经网络模型; 第 3 节依次讨论了非弹性 VV/VT 反应截面和反应速率系数、各个解离通道的反应截面以及预测指定态碰撞总解离截面的神经网络模型; 第 4 节进行总结.

2 理论计算方法

2.1 准经典轨迹方法

准经典轨迹方法 (QCT)^[32,33] 是在 Born-Oppenheimer 近似条件下, 采用量子力学方法描述分子的初末振-转状态, 利用经典力学方法处理分子的碰撞轨迹, 通过求解哈密顿运动方程得到势能面上各原子核的运动轨迹, 根据大量轨迹模拟的统计分析结果, 计算得到反应体系的一系列动力学信息. 本文的所有轨迹计算均采用 VENUS96 化学反应动力学程序^[34] 完成. 每条轨迹的初始化空间相位角和分子核间距由 Monte-Carlo 近似统计平均方法随机采样确定, 碰撞参数 b 采用表达式 $b = \xi^{1/2} b_{\max}$ 采样确定, 其中 ξ 为 0—1 之间的随机数, $b_{\max}$ 为最大碰撞参数. 运行批量轨迹进行收敛性测试发现, 将 $b_{\max}$ 设置为 6 Å 足以对所有反应过程进行有效研究. 产物分子的振动能级使用 Einstein-Brillouin-Keller (EBK) 半经典近似^[35] 确定, 结果四舍五入为整数. 初始平动能量为 E_t 的态-态碰撞过程中, 反应事件 i 发生的概率由以下公式进行计算:

$$P_i(E_t) \approx N_i / N_{\text{total}}, \quad (9)$$

其中反应事件 $i \in \{\text{VTN}, \text{VTO}, \text{VVN}, \text{VVO}, \text{O}_2 \text{ 单解离}, \text{N}_2 \text{ 单解离}, \text{交换解离}, \text{双解离}\}$; N_i 指反应事件 i 发生的轨迹数; N_{total} 指模拟运行的总轨迹数. 反应事件 i 的散射截面 σ 表示为

$$\sigma_i(E_t) \approx \pi b_{\max}^2 (N_i / N_{\text{total}}). \quad (10)$$

由于蒙特卡罗抽样导致反应截面的统计误差表示为

$$\Delta \sigma_i(E_t) = \sigma_i(E_t) \sqrt{\frac{N_{\text{total}} - N_i}{N_{\text{total}} N_i}}. \quad (11)$$

在平动温度 T 下的反应速率系数表示为

$$k_i(T) = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty \sigma_i(E_t) \times \exp \left(-\frac{E_t}{k_B T} \right) E_t dE_t, \quad (12)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数, μ 为体系的约化质量, T 是与相对平动能量 E_t 对应的平动温度 (单位为 K). 在所有的 QCT 计算中, 两个初始转动能级设置为基态, 即: $\text{N}_2(v, j=0) + \text{O}_2(w, m=0)$. 分子质心之间的初始和最终距离都设置为 15 Å. 为了保证

能量和角动量守恒, 经过一系列试验, 时间步长设定为 0.05 fs. 反应截面对应的初始平动能范围为 0.2—10 eV, 反应速率系数对应的初始平动温度范围为 5000—30000 K. 每次模拟运行 10^5 条轨迹, 累计运行约 10^8 条轨迹.

本文的研究采用 Truhlar 等构建的高精度 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 电子基态从头算势能面^[18] (potential energy surface, PES). 该 PES 是基于多组态完全活性空间二阶微扰理论、增强相关一致极化三重 zeta 基组计算以及外部相关性修正获得能量数据点, 然后采用置换不变多项式拟合多体相互作用得到的. 除了非弹性碰撞过程, 该 PES 还可以描述 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 碰撞过程中所有可能的解离和重组通道, 多次被用于研究高能振-转能量传递和碰撞诱导解离过程^[19,36-38,14]. 为了验证该 PES 的准确性, 首先计算了 VT 过程 $(1, 0) \rightarrow (0, 0)$ 和 VV 过程 $(1, 0) \rightarrow (0, 1)$ 的速率系数结果与先前的研究^[25,39] 进行对比, 如图 1 所示. 由图 1 可以发现, 在 3000 K 以上的温度范围内 VV 和 VT 跃迁结果都与先前的理论结果符合较好, 尤其是与 Garcia 等^[25] 采用半经典方法在经验势能面上获得的结果 (紫色符号) 基本一致. 以上结果一方面表明采用的 PES 能够准确地描述高温区域的长程和短程相互作用, 可用于高温碰撞传能过程的研究; 另一方面也验证了本文动力学计算的可靠性.

2.2 神经网络模型

神经网络是机器学习中一种常见的运算模型, 通过模拟人脑神经网络, 由大量的神经元节点 (隐藏层) 相互连接而成, 可以准确学习输入层和输出层之间的复杂相关关系. 基于 QCT 计算的解离截面数据集, 我们采用反向传播神经网络^[40] (back propagation, BP) 对 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 碰撞体系的解离过程进行了有效预测, 模型包含 1 个输入层、1 个输出层和 4 个隐藏层. 态-态碰撞诱导的解离过程由 5 个输入特征进行描述: 1) 相对平动能 E_t ; 2) 初始振动态 v 和 w ; 3) 初始态的振-转能量 $E_{\text{int}1}$ 和 $E_{\text{int}2}$. 输出层是指定振动态的总解离截面 σ , 隐藏层神经元数量为 (40, 10, 4, 4). 训练之前, 输入层和输出层需要先进行归一化转换:

$$x_{\text{rescaled}} = a + \frac{(b-a)(x-x_{\min})}{x_{\max}-x_{\min}}, \quad (13)$$

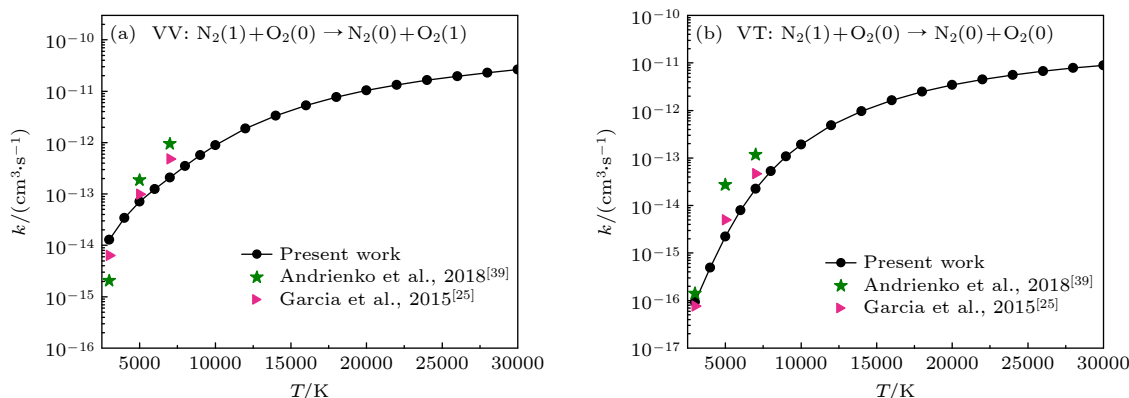


图 1 VV 过程 $(1, 0) \rightarrow (0, 1)$ (a) 和 VT 过程 $(1, 0) \rightarrow (0, 0)$ (b) 的速率系数作为平动温度的函数: 我们的计算结果 (黑色实线) 与已报道的理论数据 [25,39] 对比

Fig. 1. Rate coefficients for the VV process $(1, 0) \rightarrow (0, 1)$ (a) and VT process $(1, 0) \rightarrow (0, 0)$ (b) as a function of translational temperature: comparison between our calculated results (in solid black line) and reported theoretical data [25,39].

表 1 QCT 数据集包含的 $N_2(v) + O_2(w)$ 碰撞过程
Table 1. $N_2(v) + O_2(w)$ collision processes contained in the QCT dataset.

Group	$N_2(v)$	$O_2(w)$	E_t (eV)
1	{0, 5, 10, 21, 30}	{0, 1, 3, 7, 10, 15, 21, 25, 30}	{0.2, 0.6, 1, 2,
2	{0, 1, 3, 7, 10, 15, 21, 25, 30, 35}	{0, 5, 10, 21, 30}	3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10}

其中 a 和 b 设置为 -1 和 1 , x 和 x_{rescaled} 分别为输入变量和归一化变量, x_{max} 和 x_{min} 分别是变量的最大值和最小值. 选取正切 sigmod 函数 $\text{sig}(x) = (1 + e^{-x})^{-1}$ 作为激活函数. 选取均方误差 (mean squared error, MSE) 作为损失函数:

$$\ell = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - Y'_i)^2, \quad (14)$$

其中 n 为样本数, Y 为 QCT 值, Y'_i 为 NN 预测值. 使用 Levenberg-Marquardt 算法来优化权重和偏差矩阵的值 [41]. 为保证训练结果的准确性和效率, 设置均方误差为 10^{-6} , 最大迭代次数为 10^3 . 训练之前, 需要准备一系列 QCT 数据作为神经网络的训练集 (80%) 和测试集 (20%). 为了保证数据集具有代表性和覆盖性, 分别对两批初始振动量子数组合进行了 QCT 计算, 如表 1 所列. 不考虑重复的情况下, 两批次共包含 90 个 $N_2(v) + O_2(w)$ 碰撞过程, 约占指定态组合过程总数的 8.06% 左右 ($v_{\text{max}} = 35$, $w_{\text{max}} = 30$). 经过计算, 获得的数据集由 1104 个 $\{E_t, v, w, E_{\text{int1}}, E_{\text{int2}}, \sigma\}$ 数据点组成.

3 结果与讨论

3.1 非弹性 VV/VT 反应截面和速率系数

$N_2(v)$ 和 $O_2(w)$ 的振动-转动能级分布和解离

能阈值不同, 振动跃迁过程的性质理论上也会有所不同. 因此, 对于任意初始振-转态组合的 $N_2(v) + O_2(w)$ 碰撞, 应分别讨论 N_2 分子和 O_2 分子的振动能量传递过程, 包含 VVN, VVO, VTN 和 VTO, 如 (1) 式—(4) 式所示.

图 2 给出了 $N_2(v) + O_2(10)$, $N_2(v) + O_2(21)$ 和 $N_2(v) + O_2(30)$ 过程中 VVN 和 VVO 单量子跃迁截面随初始能级 (v) 和初始平动能 (E_t) 的等值线图. 为了更加直观地对比 VVN 和 VVO 的贡献大小, 同一组碰撞过程的截面等值线图采用相同的刻度尺. 由图 2 可以发现, 三个碰撞过程中 VVN 和 VVO 反应截面随平动能量和初始能级的变化趋势都非常相似, VVO 的贡献略大一些. $N_2(v) + O_2(10)$ 碰撞中, 指定平动能量下 VVN 和 VVO 跃迁截面都随着碰撞伙伴初始振动态 (v) 的增加而不断增加, 然后趋于稳定. 对于给定 $N_2(v)$, 随着平动能量的增加, VVN 和 VVO 跃迁截面均有先增加后下降的趋势. $N_2(v) + O_2(21)$ 和 $N_2(v) + O_2(30)$ 碰撞中, VV 截面对于伙伴分子的初始振动态 (v) 有复杂的依赖性, 尤其是低能碰撞区域. 例如在 $N_2(v) + O_2(21)$ 碰撞中的低能碰撞区域 ($E_t < 1$ eV), VVN 和 VVO 均在 $v = 5$ 和 $v = 20$ 附近取得两个极大值, 在 $v = 15$ 和 $v = 30$ 附近取得两个极小值.

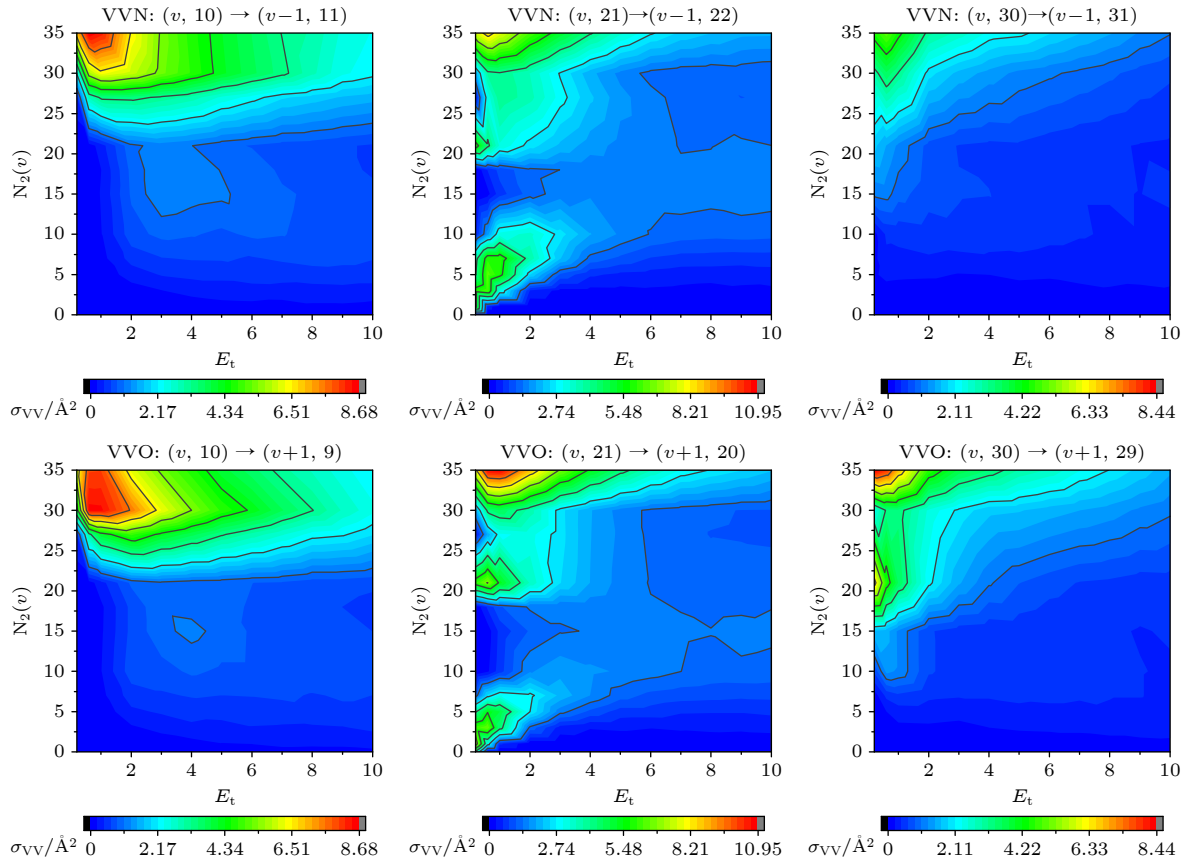


图2 $N_2(v) + O_2(10)$, $N_2(v) + O_2(21)$ 和 $N_2(v) + O_2(30)$ 过程中 VVN 和 VVO 单量子跃迁截面随初始能级 (v) 和初始平动能 (E_t) 的等值线图

Fig. 2. Contour map of VVN and VVO single-quantum transition cross sections with the initial energy level (v) and initial translational energy (E_t) of $N_2(v) + O_2(10)$, $N_2(v) + O_2(21)$ and $N_2(v) + O_2(30)$ processes.

图3给出了 $N_2(v) + O_2(10)$, $N_2(v) + O_2(21)$ 和 $N_2(v) + O_2(30)$ 过程中 VTN 和 VTO 单量子跃迁截面随初始能级 (v) 和初始平动能 (E_t) 的等值线图。为了更加直观地对比 VTN 和 VTO 的贡献大小,同一组碰撞过程的截面等值线图采用相同的刻度尺。三个碰撞过程中 VTO 的贡献都远大于 VTN 的贡献, $N_2(v) + O_2(21)$ 和 $N_2(v) + O_2(30)$ 过程中 VTN 的贡献基本可以忽略不计。这是因为 O_2 在相邻振动能级之间的能量间距比 N_2 小,从而更快发生振动激发。与 VVO 跃迁相比, VTO 跃迁对平动能的敏感性更高:随着平动能的增加, $VTO_{(w=10)}$ 逐渐增加, $VTO_{(w=21)}$ 逐渐减小, $VTO_{(w=30)}$ 先减小然后增加。初始振动态处于低激发态的 O_2 与低能态 N_2 ($0 \leq v \leq 20$) 碰撞时, VVO 截面值明显小于 VTO; 与高能态 N_2 ($20 < v \leq 35$) 碰撞时 VVO 反应截面明显大于 VTO 跃迁。然而,处于高激发态的 $O_2(30)$ 与 N_2 ($0 < v \leq 30$) 碰撞时,在整个平动能范围内 ($0 < E_t \leq$

10 eV), VTO 跃迁的贡献显著大于 VVO 跃迁。这一现象是由于两个分子的解离能量阈值和能级分布不同,不同激发态之间的碰撞过程中 VV 跃迁事件可能会受到不同反应通道的抑制,例如交换、解离通道或者具有更小能量差的非对称多量子共振过程。

从 VV 和 VT 截面的等值线图发现, O_2 与不同 $N_2(v)$ 分子碰撞过程中,单量子 VV 和 VT 跃迁的贡献是不同的。图4显示了6组 $N_2 + O_2$ 碰撞中单量子、多量子 VVO 和 VTO 反应速率系数在 5000—30000 K 范围内的温度依赖性。对于振动激发态 $O_2(w=10, 30)$, 分别考虑三组碰撞伙伴: (a), (b) 振动基态 N_2 分子 ($v=0$); (c), (d) 中间的振动激发态 N_2 分子 ($v=15$); (e), (f) 高振动激发态 N_2 分子 ($v=35$)。随着温度的增加, $O_2(w)-N_2(v=0)$ 和 $O_2(w)-N_2(v=15)$ 碰撞中单量子和多量子 VVO 和 VTO 都逐渐增加; $O_2(w)-N_2(v=35)$ 碰撞中, VTO 速率系数逐渐增大, VVO 跃迁受温度

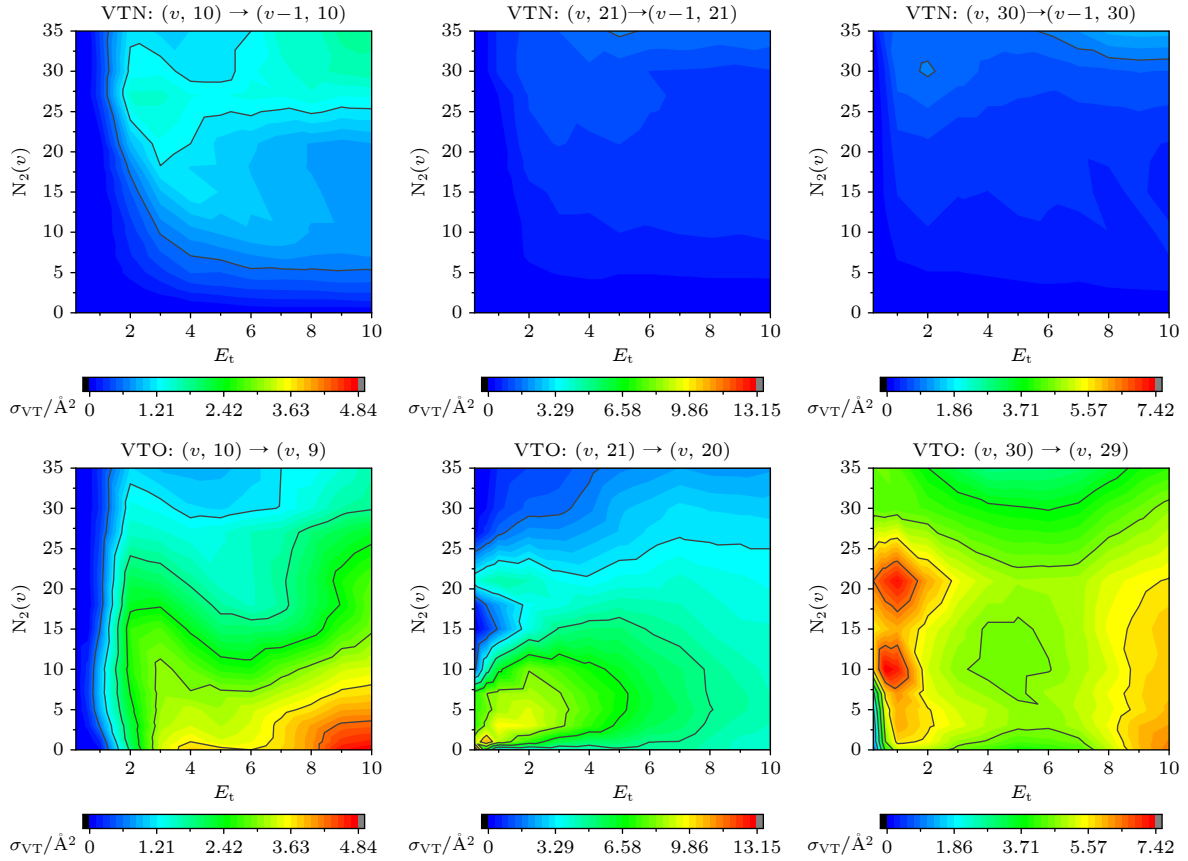


图3 $N_2(v) + O_2(10)$, $N_2(v) + O_2(21)$ 和 $N_2(v) + O_2(30)$ 过程中 VTN 和 VTO 单量子跃迁截面随 N_2 初始能级 (v) 和初始平动能 (E_t) 的等值线图

Fig. 3. Contour map of VTN and VTO single-quantum transition cross sections with the initial energy level (v) and initial translational energy (E_t) of $N_2(v) + O_2(10)$, $N_2(v) + O_2(21)$ and $N_2(v) + O_2(30)$ processes.

变化影响不大. 这是因为解离反应通道通常会消耗高能态分子, 一定程度上会抑制高能态 VV 跃迁事件^[36,42]. 与基态分子 $N_2(v=0)$ 碰撞时, 单量子和多量子 VTO 通道的贡献远远大于 VVO, 随着 N_2 能级的增大, VTO 速率系数逐渐减小, VVO 速率系数逐渐增大. 如图 4(f), 在两个高激发态碰撞中单量子和多量子 VVO 和 VTO 速率系数结果都比较接近, 尤其是在高温 20000 K 以上. 总的来说, 对于指定 $N_2(v)$ 分子, 伙伴 $O_2(w)$ 的振动能级越高, 振动能量传递效率越高, 反之亦然成立. 不同于先前研究的 N_2-N_2 体系^[31], 由于异种分子的能级结构不同, N_2-O_2 碰撞过程中 VV 和 VT 跃迁随振-转能级的演变趋势比较复杂, 不能表述为与初始振动能级间距相关.

为了便于在动力学建模中的调用, VV 和 VT 速率系数可以拟合为 Arrhenius 形式:

$$k(T) = AT^n \exp(-B/T), \quad (15)$$

其中 A , n , B 为拟合参数; 平动温度 T 的范围为 5000—

30000 K. 部分过程的拟合参数见附录中表 A1, 均方误差 (MSE) 最小数量级为 10^{-27} .

3.2 各个解离通道的反应截面

N_2-O_2 碰撞过程中发生的解离反应包括: O_2 单解离、 N_2 单解离、生成一个 NO 分子的交换解离和双解离反应, 如 (5) 式—(8) 式所示, 总解离截面由以下公式计算获得

$$\sigma_{\text{total-dissoc}} = \sigma_{N_2\text{-dissoc}} + \sigma_{O_2\text{-dissoc}} + \sigma_{\text{exchange-dissoc}} + 2\sigma_{\text{double-dissoc}}. \quad (16)$$

图 5 和图 6 分别展示了各个解离通道的反应截面随初始平动能 (E_t) 和 N_2 初始能级 (v)、 O_2 初始能级 (w) 的等值线图. 双解离通道因截面数值较小未在图中单独列出, 其贡献被包含在总解离截面中. 为了更加直观地观测到每个解离通道在总解离截面中的贡献, 同一组碰撞过程的截面等值线图采用相同的刻度尺. 由于 O_2 分子的解离能小于 N_2 分子 (5.21 eV vs. 9.90 eV), 在所有碰撞中 O_2 单

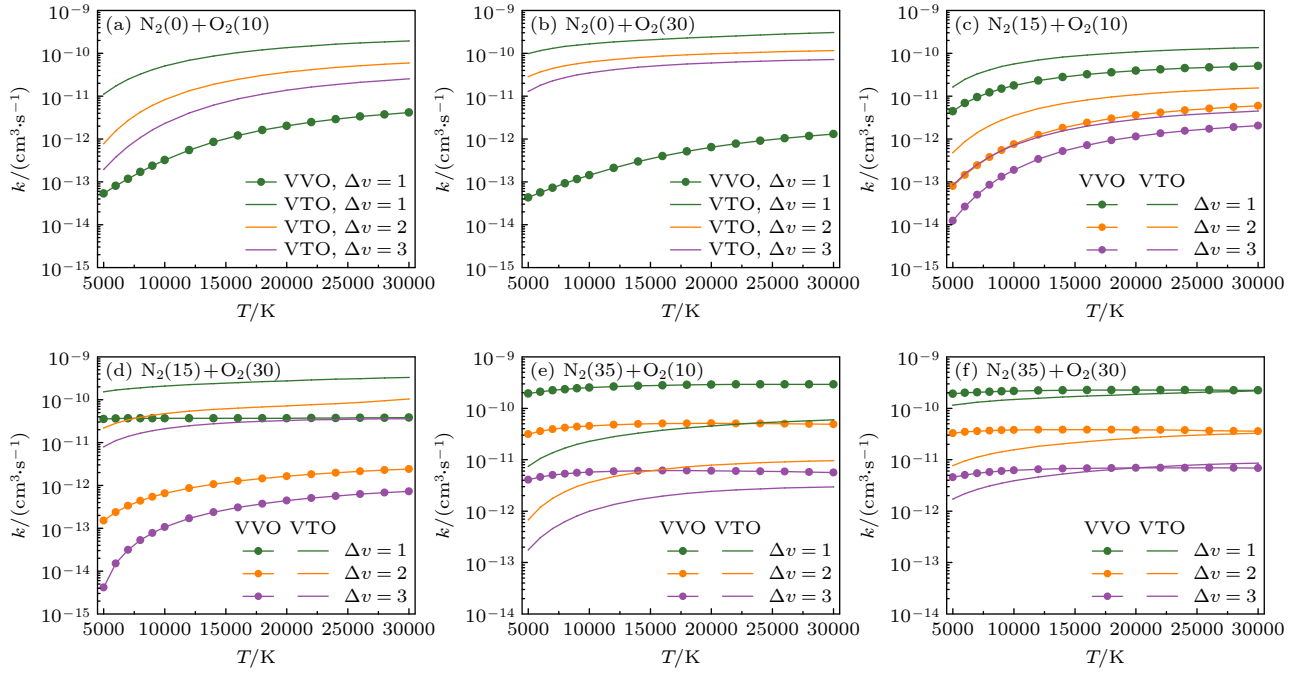

 图 4 不同 $N_2(v)$ - $O_2(w)$ 碰撞过程中单量子和多量子 VVO 和 VTO 速率系数的温度依赖性

Fig. 4. Temperature dependence of single- and multi-quantum VVO and VTO rate coefficients during different $N_2(v)$ - $O_2(w)$ collisions.

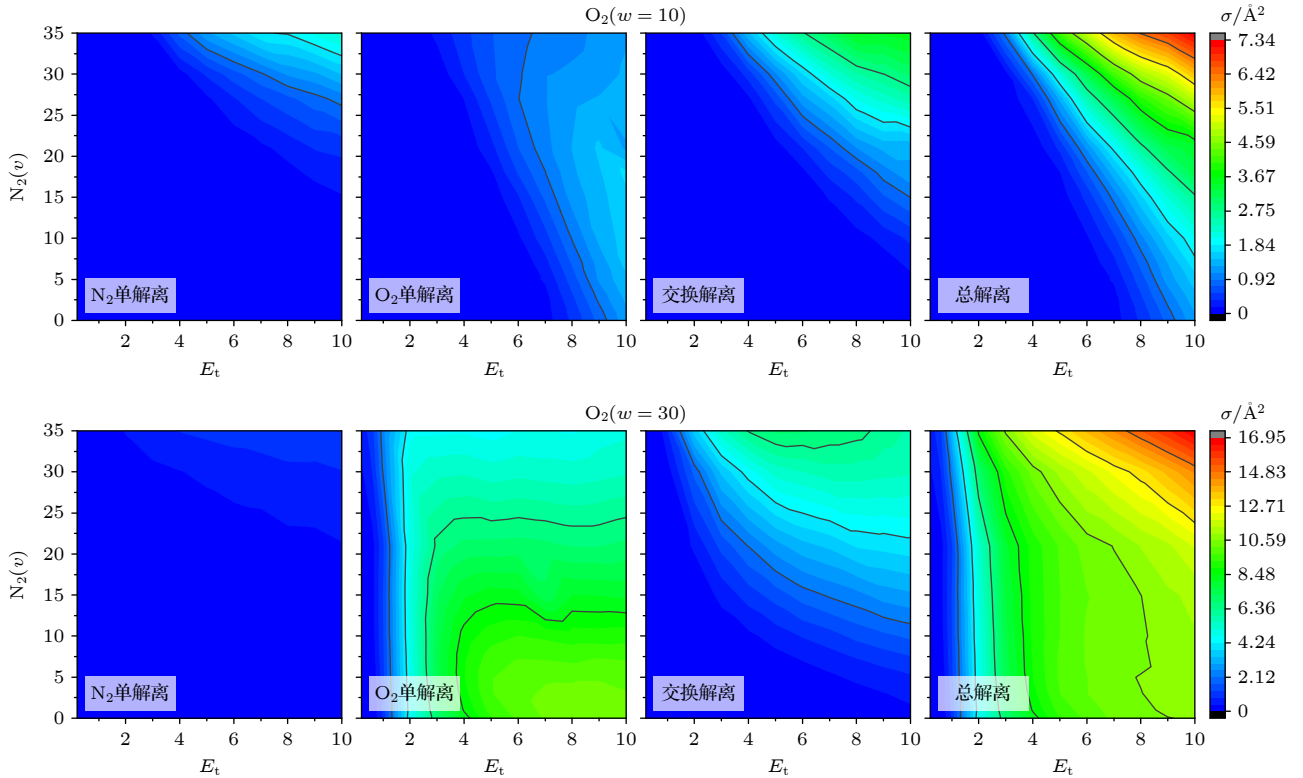

 图 5 各个解离通道的反应截面随 N_2 初始振动能级 (v) 和初始平动能 (E_t) 的等值线图

Fig. 5. Contour map of reaction cross sections of each dissociation channel with N_2 initial vibrational energy level (v) and initial translational energy (E_t).

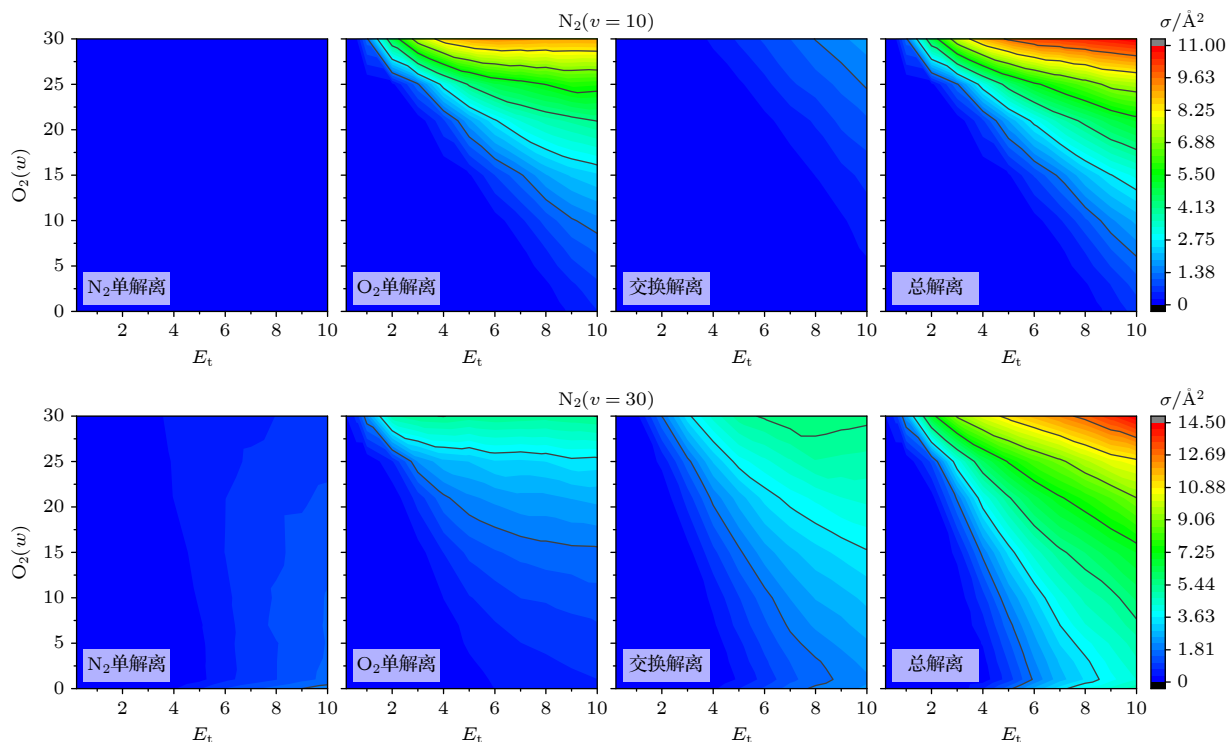


图 6 各个解离通道的反应截面随 O_2 初始振动能级 (w) 和初始平动能 (E_t) 的等值线图

Fig. 6. Contour map of reaction cross sections of each dissociation channel with O_2 initial vibrational energy level (w) and initial translational energy (E_t).

解离通道的贡献明显大于 N_2 单解离通道. 图 5 中, 随着 N_2 振动能级 (v) 的增加, O_2 单解离截面的变化较小; 图 6 中, 随着 O_2 振动能级 (w) 的增加, O_2 单解离截面增大. 这说明, N_2 - O_2 碰撞中的 O_2 单解离截面主要由 O_2 初始振动能级决定, 受伙伴分子 N_2 振动能级变化的影响较小. 此外, 单解离和交换解离反应所需的平动能阈值都会随着初始振动能级的增大而减小, 解离反应截面会随着平动能的增大而逐渐增大, 然后趋于稳定. 随着两个振动能级和平动能的增加, 当总能量达到交换解离和双解离反应的能量阈值之后, 单解离事件一定程度上会受到抑制, 其贡献可能小于交换解离通道. 总的来说, 不论单个解离通道的贡献如何变化, 总的解离反应截面始终随着振动能级和平动能的增加而不断增加, 直至趋于稳定.

3.3 NN-totaldiss 模型

研究发现, 随着平动能和初始振动能级的变化, 单解离和交换解离通道可能会受到促进或抑制, 总解离截面始终保持单调增加. 基于这种单调性质和 QCT 计算获得的总解离截面数据集, 我们构建了 NN-totaldiss 神经网络模型, 可以直接

预测 N_2 - O_2 指定态碰撞诱导的总解离反应截面. 解离事件的发生依赖于总能量是否达到所需的解离能阈值, 因此选取以下动力学参量作为描述指定态解离过程的输入特征: 初始平动能 E_t 、两个分子的初始振-转能量 (E_{int1} , E_{int2}) 以及初始振动能级 (v , w).

如图 7 所示, NN-totaldiss 模型训练集和测试集的相关系数 R 值均达到了 0.99, MSE 值约为 0.0145 和 0.0582, 绝大多数预测值和 QCT 计算值的相对误差都在 0.2 Å^2 内, 表明了 NN-totaldiss 模型的可靠性和准确性. 图 8 给出了利用 NN-totaldiss 模型预测的总解离截面随初始平动能 (E_t) 和 O_2 初始量子数 (w)、 N_2 初始量子数 (v) 变化的等值线图. 由图 8 可以发现, 随着平动能和两个初始量子数的变化, NN-totaldiss 模型的预测值与 QCT 结果在数值和趋势上都符合非常好. 这说明 NN-totaldiss 模型准确再现了总解离截面随着平动能和 N_2 , O_2 初始量子数变化的演变趋势. 由于模拟轨迹的数量限制和蒙特卡罗方法引起的采样误差, 在预测某些数值接近于 0 的截面时可能存在一些数值误差. 总体而言, NN-totaldiss 模型可用于预测 N_2 - O_2 体系态-态碰撞的总解离截面.

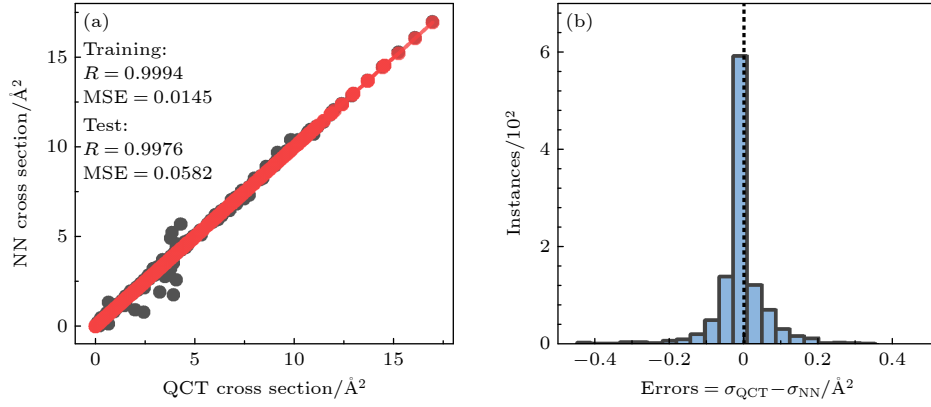


图 7 (a) NN-totdiss 模型预测值和 QCT 原始值对比; (b) NN 预测值与原始 QCT 数据之间的误差直方图, 虚线表示误差为零
Fig. 7. (a) Comparison of NN-totdiss predicted data and the raw QCT data; (b) error histogram between the predicted values and the raw QCT data. The black dash line indicates zero error.

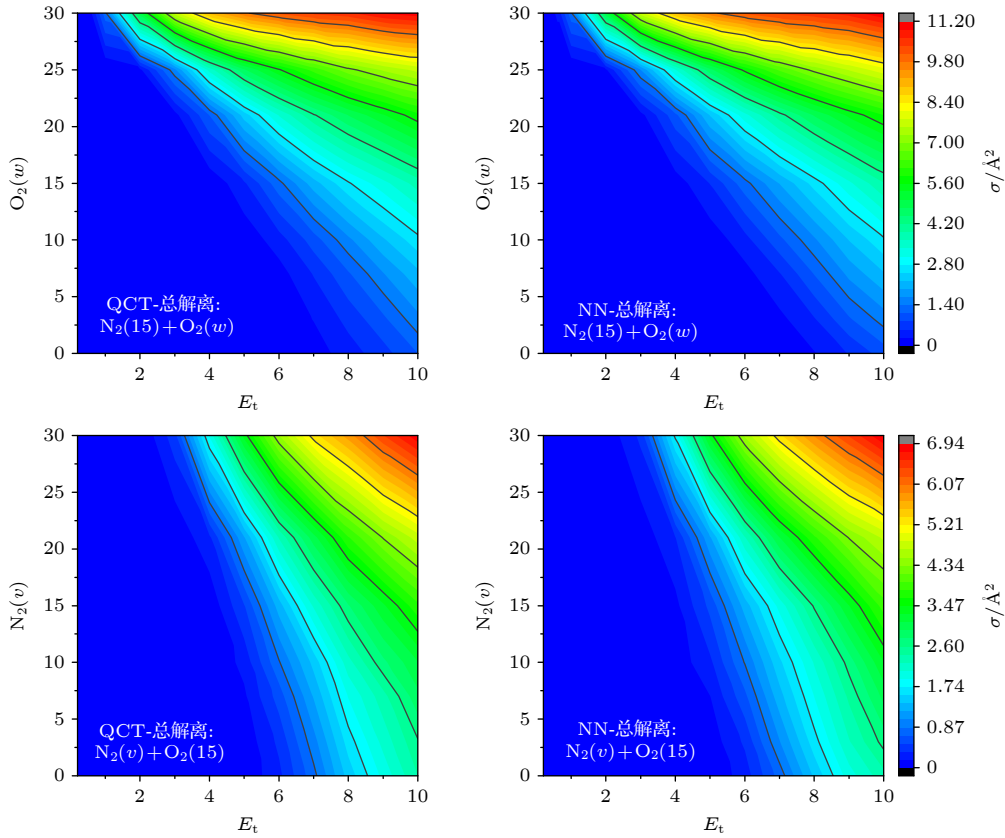


图 8 QCT 计算的 (左) 和 NN-totdiss 模型预测的 (右) 总解离截面随初始平动能 (E_t) 以及 O_2 和 N_2 初始振动能级的等值线图
Fig. 8. Contour map of QCT calculated (left) and NN-totdiss predicted (right) total dissociation cross sections with initial translational energy (E_t) and the initial vibrational levels of O_2 and N_2 .

为了便于在动力学建模中调用, 获得的总解离截面数据按以下解析表达式^[43]进行拟合:

$$\sigma_{\text{total-dissoc}} = 10^{a/E_t^2 + b/E_t + c}, \quad (17)$$

其中 a , b , c 为拟合参数; 初始平动能 E_t 范围为 0.2—10 eV. 部分过程的拟合参数见附录中表 A2, 均方根误差 (RMSE) 最小数量级为 10^{-4} .

4 结 论

本文采用准经典轨迹计算和神经网络模型相结合的方式对 N_2 - O_2 态-态碰撞传能过程进行了详细的动力学研究. 首先采用 QCT 计算了 90 个不同初始振动态组合的 $N_2(v) + O_2(w)$ 碰撞过程, 系统地讨论了非弹性 VV/VT 跃迁、 N_2/O_2 单解离、

交换解离和双解离通道的贡献主次和反应截面变化趋势,并在 5000—30000 K 温度范围内讨论了单量子和多量子 VV/VT 反应速率系数的温度依赖性. 研究发现: 1) 两个分子发生近共振 VV 跃迁时退激发的概率相差较小, O_2 发生 VT 跃迁的概率要明显大于 N_2 ; 2) O_2 单解离通道是解离反应的主要通道, N_2 - O_2 交换解离通道其次, N_2 单解离和双解离的贡献相对较小; 3) 随着振动能量和平动能量的增加, 总解离截面呈单调增加趋势. 基于 QCT 计算的总解离截面数据集, 训练了性能良好的 NN-totaldiss 模型 (相关系数 $R \approx 0.99$), 可以

准确地预测指定态 $N_2(v) + O_2(w)$ 碰撞诱导的总解离截面. 相比传统的 QCT 计算, 神经网络模型的结合使得计算成本降低了约 91.94%. 这一研究, 不仅为其他分子-分子体系的碰撞传能过程研究提供了新思路, 也为非热平衡动力学模型的合理优化提供了参考.

附录A VV/VT 反应速率系数的 Arrhenius 拟合参数表和总解离截面的拟合参数表

表 A1 VV/VT 反应速率系数 (单位: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$) 的 Arrhenius 拟合参数表 (A , n , B). MSE 是均方误差 (单位: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$), 温度范围为 5000—30000 K

Table A1. Arrhenius fitting parameters (A , n , B) for VV/VT reaction rate coefficient (unit: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$). MSE is the mean square error (unit: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$), and the temperature range is 5000–30000 K.

$N_2(v) + O_2(w) \rightarrow N_2(v') + O_2(w')$	A	n	B	MSE
(0, 10) $\rightarrow$ (1, 9)	4.10×10^{-10}	-2.91×10^{-1}	4.81×10^4	4.27×10^{-26}
(0, 10) $\rightarrow$ (0, 9)	2.44×10^{-10}	4.28×10^{-2}	2.01×10^4	7.67×10^{-22}
(0, 10) $\rightarrow$ (0, 8)	3.33×10^{-10}	-6.70×10^{-2}	3.10×10^4	3.04×10^{-23}
(0, 10) $\rightarrow$ (0, 7)	3.95×10^{-10}	-1.39×10^{-1}	3.96×10^4	2.66×10^{-24}
(0, 21) $\rightarrow$ (1, 20)	4.24×10^{-10}	-4.58×10^{-1}	-4.53×10^3	4.21×10^{-23}
(0, 21) $\rightarrow$ (0, 20)	3.50×10^{-10}	2.04×10^{-1}	2.78×10^3	7.96×10^{-21}
(0, 21) $\rightarrow$ (0, 19)	2.51×10^{-10}	-3.01×10^{-2}	1.94×10^4	2.32×10^{-22}
(0, 21) $\rightarrow$ (0, 18)	2.87×10^{-10}	-7.43×10^{-2}	2.46×10^4	5.62×10^{-23}
(0, 30) $\rightarrow$ (1, 29)	3.01×10^{-10}	-3.75×10^{-1}	4.79×10^4	6.99×10^{-27}
(0, 30) $\rightarrow$ (0, 29)	1.39×10^{-10}	9.46×10^{-2}	7.06×10^3	6.44×10^{-21}
(0, 30) $\rightarrow$ (0, 28)	1.49×10^{-10}	2.78×10^{-3}	9.00×10^3	9.18×10^{-22}
(0, 30) $\rightarrow$ (0, 27)	1.74×10^{-10}	-5.01×10^{-2}	1.14×10^4	2.99×10^{-22}
(15, 10) $\rightarrow$ (16, 9)	2.31×10^{-10}	-9.11×10^{-2}	1.73×10^4	8.85×10^{-23}
(15, 10) $\rightarrow$ (17, 8)	3.46×10^{-10}	-2.77×10^{-1}	3.64×10^4	2.77×10^{-25}
(15, 10) $\rightarrow$ (18, 7)	3.94×10^{-10}	-3.69×10^{-1}	4.36×10^4	1.97×10^{-26}
(15, 10) $\rightarrow$ (15, 9)	1.97×10^{-10}	5.51×10^{-3}	1.30×10^4	8.14×10^{-22}
(15, 10) $\rightarrow$ (15, 8)	2.78×10^{-10}	-1.96×10^{-1}	2.58×10^4	4.40×10^{-24}
(15, 10) $\rightarrow$ (15, 7)	3.17×10^{-10}	-3.04×10^{-1}	3.38×10^4	2.16×10^{-25}
(15, 21) $\rightarrow$ (16, 20)	1.79×10^{-10}	-2.61×10^{-2}	1.56×10^4	2.42×10^{-22}
(15, 21) $\rightarrow$ (17, 19)	2.69×10^{-10}	-3.02×10^{-1}	2.64×10^4	5.21×10^{-25}
(15, 21) $\rightarrow$ (18, 18)	3.12×10^{-10}	-3.82×10^{-1}	3.60×10^4	3.42×10^{-26}
(15, 21) $\rightarrow$ (15, 20)	1.96×10^{-10}	7.64×10^{-2}	1.35×10^4	2.82×10^{-21}
(15, 21) $\rightarrow$ (15, 19)	2.46×10^{-10}	-1.03×10^{-1}	2.19×10^4	3.80×10^{-23}
(15, 21) $\rightarrow$ (15, 18)	2.07×10^{-10}	-1.88×10^{-1}	2.49×10^4	3.33×10^{-24}
(15, 30) $\rightarrow$ (16, 29)	9.24×10^{-11}	-8.39×10^{-2}	1.39×10^3	3.39×10^{-22}
(15, 30) $\rightarrow$ (17, 28)	2.05×10^{-10}	-3.47×10^{-1}	2.70×10^4	1.23×10^{-25}
(15, 30) $\rightarrow$ (18, 27)	3.20×10^{-10}	-4.66×10^{-1}	3.90×10^4	4.67×10^{-27}
(15, 30) $\rightarrow$ (15, 29)	1.17×10^{-10}	1.13×10^{-1}	4.53×10^3	1.04×10^{-20}
(15, 30) $\rightarrow$ (15, 28)	1.57×10^{-10}	-1.67×10^{-2}	1.10×10^4	5.05×10^{-22}
(15, 30) $\rightarrow$ (15, 27)	5.12×10^{-10}	-2.19×10^{-1}	1.17×10^4	1.06×10^{-22}
(35, 10) $\rightarrow$ (36, 9)	5.68×10^{-10}	-5.32×10^{-2}	3.17×10^3	1.51×10^{-20}

表 A1 (续) VV/VT 反应速率系数 (单位: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$) 的 Arrhenius 拟合参数表 (A, n, B). MSE 是均方误差 (单位: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$), 温度范围为 5000—30000 K

Table A1 (continued). Arrhenius fitting parameters (A, n, B) for VV/VT reaction rate coefficient (unit: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$). MSE is the mean square error (unit: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$), and the temperature range is 5000–30000 K.

$\text{N}_2(v) + \text{O}_2(w) \rightarrow \text{N}_2(v') + \text{O}_2(w')$	A	n	B	MSE
(35, 10) $\rightarrow$ (37, 8)	1.30×10^{-9}	-2.97×10^{-1}	6.01×10^3	4.83×10^{-22}
(35, 10) $\rightarrow$ (38, 7)	4.10×10^{-10}	-3.94×10^{-1}	6.35×10^3	7.64×10^{-24}
(35, 10) $\rightarrow$ (35, 9)	2.01×10^{-10}	-6.83×10^{-2}	1.58×10^4	1.33×10^{-22}
(35, 10) $\rightarrow$ (35, 8)	1.98×10^{-10}	-2.33×10^{-1}	1.85×10^4	3.73×10^{-24}
(35, 10) $\rightarrow$ (35, 7)	1.88×10^{-10}	-3.31×10^{-1}	2.17×10^4	3.19×10^{-25}
(35, 21) $\rightarrow$ (36, 20)	1.79×10^{-10}	-2.60×10^{-2}	1.56×10^4	2.42×10^{-22}
(35, 21) $\rightarrow$ (37, 19)	2.69×10^{-10}	-3.02×10^{-1}	2.64×10^4	5.21×10^{-25}
(35, 21) $\rightarrow$ (38, 18)	3.12×10^{-10}	-3.82×10^{-1}	3.60×10^4	3.4×10^{-26}
(35, 21) $\rightarrow$ (35, 20)	1.96×10^{-10}	7.64×10^{-2}	1.35×10^4	2.82×10^{-21}
(35, 21) $\rightarrow$ (35, 19)	2.46×10^{-10}	-1.03×10^{-1}	2.19×10^4	3.80×10^{-23}
(35, 21) $\rightarrow$ (35, 18)	2.07×10^{-10}	-1.88×10^{-1}	2.49×10^4	3.33×10^{-24}
(35, 30) $\rightarrow$ (36, 29)	5.99×10^{-10}	-8.87×10^{-2}	1.96×10^3	1.15×10^{-20}
(35, 30) $\rightarrow$ (37, 28)	4.54×10^{-10}	-2.35×10^{-1}	3.14×10^3	3.48×10^{-22}
(35, 30) $\rightarrow$ (38, 27)	9.69×10^{-11}	-2.38×10^{-1}	5.53×10^3	9.00×10^{-24}
(35, 30) $\rightarrow$ (35, 29)	6.49×10^{-11}	1.25×10^{-1}	3.21×10^3	5.24×10^{-21}
(35, 30) $\rightarrow$ (35, 28)	1.25×10^{-10}	-9.18×10^{-2}	1.26×10^4	6.00×10^{-23}
(35, 30) $\rightarrow$ (35, 27)	1.61×10^{-10}	-2.35×10^{-1}	1.59×10^4	3.84×10^{-24}

表 A2 总解离截面 (单位: $\text{\AA}^2$) 的拟合参数表 (a, b, c). 初始平动能 E_t 范围为 0.2—10 eV, RMSE 是均方根误差 (单位: $\text{\AA}^2$)

Table A2. Fitting parameters (a, b, c) of total dissociation cross-section (unit: $\text{\AA}^2$). The range of initial translational energy E_t is 0.2–10 eV, and RMSE is root mean square error (unit: $\text{\AA}^2$).

$\text{N}_2(v)$	$\text{O}_2(w)$	a	b	c	RMSE
0	1	1.98×10^1	-1.02×10^2	9.03×10^0	1.82×10^{-4}
0	3	1.13×10^1	-5.82×10^1	5.11×10^0	3.54×10^{-4}
0	5	8.29×10^0	-4.30×10^1	3.87×10^0	2.95×10^{-3}
0	7	6.43×10^0	-3.35×10^1	3.14×10^0	8.48×10^{-3}
0	10	-2.46×10^2	3.52×10^1	-9.70×10^{-1}	5.70×10^{-3}
0	15	-9.18×10^1	1.06×10^1	2.57×10^{-1}	8.02×10^{-3}
0	21	-2.04×10^1	2.24×10^{-1}	8.60×10^{-1}	3.37×10^{-2}
0	25	-5.67×10^0	-1.11×10^0	1.01×10^0	6.37×10^{-2}
0	30	-6.06×10^{-1}	-5.62×10^{-1}	1.10×10^0	1.30×10^{-1}
1	21	-2.03×10^1	3.57×10^{-1}	8.50×10^{-1}	2.33×10^{-2}
1	30	-7.54×10^{-1}	-4.60×10^{-1}	1.09×10^0	1.58×10^{-1}
3	15	-7.75×10^1	8.74×10^0	3.16×10^{-1}	1.44×10^{-2}
3	21	-2.10×10^1	1.02×10^0	7.94×10^{-1}	4.72×10^{-2}
3	30	-8.40×10^{-1}	-3.81×10^{-1}	1.09×10^0	1.73×10^{-1}
5	30	-8.07×10^{-1}	-3.74×10^{-1}	1.09×10^0	1.94×10^{-1}
5	0	8.27×10^0	-4.28×10^1	3.65×10^0	6.98×10^{-3}
5	1	8.21×10^0	-4.25×10^1	3.75×10^0	3.78×10^{-3}
5	3	7.21×10^0	-3.75×10^1	3.44×10^0	6.53×10^{-3}
5	7	-3.96×10^2	6.61×10^1	-2.62×10^0	1.60×10^{-3}
5	10	-2.83×10^2	4.83×10^1	-1.81×10^0	5.40×10^{-3}
5	15	-7.95×10^1	9.94×10^0	2.43×10^{-1}	2.80×10^{-2}

表 A2 (续) 总解离截面 (单位: $\text{\AA}^2$) 的拟合参数表 (a, b, c). 初始平动能 E_t 范围为 0.2–10 eV, RMSE 是均方根误差 (单位: $\text{\AA}^2$)
 Table A2 (continued). Fitting parameters (a, b, c) of total dissociation cross-section (unit: $\text{\AA}^2$). The range of initial translational energy E_t is 0.2–10 eV, and RMSE is root mean square error (unit: $\text{\AA}^2$).

$N_2(v)$	$O_2(w)$	a	b	c	RMSE
5	21	-1.95×10^1	8.26×10^{-1}	8.08×10^{-1}	3.42×10^{-2}
5	25	-6.46×10^0	-4.60×10^{-1}	9.66×10^{-1}	6.22×10^{-2}
7	15	-6.79×10^1	8.41×10^0	2.93×10^{-1}	2.57×10^{-2}
7	21	-1.85×10^1	6.82×10^{-1}	8.22×10^{-1}	3.75×10^{-2}
7	30	-7.52×10^1	-3.87×10^{-1}	1.09×10^0	2.02×10^{-1}
10	15	-6.21×10^1	7.99×10^0	3.14×10^{-1}	3.16×10^{-2}
10	21	-1.75×10^1	7.87×10^{-1}	8.16×10^{-1}	4.21×10^{-2}
10	30	-6.64×10^{-1}	-4.20×10^{-1}	1.09×10^0	2.00×10^{-1}
15	0	3.92×10^0	-2.04×10^1	2.03×10^0	1.68×10^{-2}
15	3	3.21×10^0	-1.68×10^1	1.83×10^0	4.68×10^{-2}
15	7	-1.97×10^2	3.56×10^1	-1.29×10^0	2.32×10^{-2}
15	10	-1.12×10^2	1.78×10^1	-2.20×10^{-1}	3.96×10^{-2}
15	15	-4.74×10^1	5.30×10^0	5.20×10^{-1}	3.20×10^{-2}
15	21	-1.20×10^1	-4.00×10^{-1}	9.19×10^{-1}	5.88×10^{-2}
15	25	-5.0×10^0	-5.65×10^{-1}	9.88×10^{-1}	3.51×10^{-2}
15	30	-6.92×10^{-1}	-3.97×10^{-1}	1.09×10^0	1.50×10^{-1}
18	21	-1.16×10^1	-2.55×10^{-1}	9.34×10^{-1}	5.33×10^{-2}
21	15	-3.44×10^1	4.04×10^0	6.22×10^{-1}	4.97×10^{-2}
21	0	-7.70×10^1	5.01×10^0	5.89×10^{-1}	1.06×10^{-2}
21	1	-7.61×10^1	5.57×10^0	5.54×10^{-1}	7.48×10^{-3}
21	3	-8.50×10^1	9.82×10^0	2.65×10^{-1}	1.68×10^{-2}
21	7	-6.54×10^1	7.75×10^0	3.69×10^{-1}	2.71×10^{-2}
21	10	-4.66×10^1	4.61×10^0	5.73×10^{-1}	1.65×10^{-2}
21	18	-1.81×10^1	8.87×10^{-1}	8.42×10^{-1}	6.70×10^{-2}
21	21	-1.09×10^1	8.07×10^{-2}	9.19×10^{-1}	5.56×10^{-2}
21	25	-3.91×10^0	-8.38×10^{-1}	1.04×10^0	6.94×10^{-2}
21	27	-2.07×10^0	-7.80×10^{-1}	1.07×10^0	6.97×10^{-2}
21	30	-4.61×10^{-1}	-5.58×10^{-1}	1.12×10^0	1.79×10^{-1}
27	21	-6.79×10^0	-4.70×10^{-1}	1.02×10^0	8.37×10^{-2}
30	15	-9.22×10^0	-3.68×10^{-1}	9.65×10^{-1}	1.25×10^{-1}
30	21	-4.34×10^0	-9.02×10^{-1}	1.08×10^0	1.40×10^{-1}
30	30	1.01×10^{-1}	-8.90×10^{-1}	1.23×10^0	3.85×10^{-1}
35	21	-2.49×10^0	-8.65×10^{-1}	1.13×10^0	1.79×10^{-1}
35	5	-1.15×10^1	5.75×10^{-1}	8.62×10^{-1}	5.73×10^{-2}
35	10	-8.09×10^0	-4.55×10^{-2}	9.44×10^{-1}	7.15×10^{-2}
35	30	1.06×10^{-1}	-8.47×10^{-1}	1.29×10^0	5.14×10^{-1}

参考文献

- [1] Wang Q Y, Cong K L, Liu L L, Lu H Z, Xu S J 2017 *Phys. Gases* **2** 46 (in Chinese) [王庆洋, 丛堃林, 刘丽丽, 陆宏志, 徐胜金 2017 *气体物理* **2** 46]
- [2] Lu D R, Chen Z Y, Guo X, Tian W S 2009 *Adv. Mech.* **39** 674 (in Chinese) [吕达仁, 陈泽宇, 郭霞, 田文寿 2009 *力学进展* **39** 674]
- [3] Dong W Z, Dling M S, Gao T S, Jiang T 2013 *Acta Aerodyn. Sin.* **31** 692 (in Chinese) [董维中, 丁明松, 高铁锁, 江涛 2013 *空气动力学学报* **31** 692]
- [4] Guo Y J, Zeng L, Zhang H Y, Dai G Y, Wang A L, Qiu B, Zhou S G, Liu X 2017 *Acta Aerodyn. Sin.* **35** 496 (in Chinese) [国义军, 曾磊, 张昊元, 代光月, 王安龄, 邱波, 周述光, 刘骁 2017 *空气动力学学报* **35** 496]
- [5] Cacciatore M 1996 *Mol. Phys. Hypersonic Flows* **482** 21
- [6] Pavlov A V 2011 *Geomag. Aeron.* **51** 143
- [7] Treanor C E 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 532

- [8] Nagnibeda E, Papina K, Kunova O 2018 *AIP Conf. Proc.* **1** 060012
- [9] Laux C O, Pierrot L, Gessman R J 2012 *Chem. Phys.* **398** 46
- [10] Zhao X, Xu X, Xu H 2024 *J. Chem. Phys.* **161** 231101
- [11] Hong Q, Bartolomei M, Pirani F, Sun Q, Coletti C 2025 *J. Chem. Phys.* **162** 114308
- [12] Feng D, Song Y, Wang Z, Yang L, Zhang Z, Yang Y 2025 *J. Chem. Phys.* **162** 114107
- [13] He D, Liu T, Li R, Hong Q, Li F, Sun Q, Si T, Luo X 2024 *J. Chem. Phys.* **161** 244302
- [14] Andrienko D, Boyd I D 2017 *55th AIAA Aerospace Sciences Meeting Grapevine Texas*, January 9-13, 2017 p2017-0659
- [15] Kurnosov A K, Napartovich A P, Shnyrev S L, Cacciatore M 2010 *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 045015
- [16] Esposito F, Garcia E, Laganà A 2017 *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 045005
- [17] Lino Da Silva M, Loureiro J, Guerra V 2012 *Chem. Phys. Lett.* **531** 28
- [18] Varga Z, Meana-Pañeda R, Song G, Paukku Y, Truhlar D G 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 024310
- [19] Garcia E, Verdasco J E, Laganà A 2020 *J. Phys. Chem. A* **124** 6445
- [20] Andrienko D A, Boyd I D 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 084309
- [21] Garcia E, Pirani F, Laganà A, Martí C 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 11206
- [22] Garcia E, Laganà A, Pirani F, Bartolomei M, Cacciatore M, Kurnosov A 2016 *J. Phys. Chem. A* **120** 5208
- [23] Billing G D, Jolicard G 1982 *Chem. Phys.* **65** 323
- [24] Billing G D 1994 *Chem. Phys.* **179** 463
- [25] Garcia E, Kurnosov A, Laganà A, Pirani F, Bartolomei M, Cacciatore M 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 1476
- [26] Koner D, Unke O T, Boe K, Bemish R J, Meuwly M 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 211101
- [27] Chen J, Li J, Bowman J M, Guo H 2020 *J. Chem. Phys.* **153** 054310
- [28] Hong Q, Storch L, Bartolomei M, Pirani F, Sun Q, Coletti C 2023 *Eur. Phys. J. D* **77** 128
- [29] Gu K M, Zhang H, Cheng X L 2023 *J. Chem. Phys.* **158** 244302
- [30] Huang X, Gu K M, Guo C M, Cheng X L 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 29475
- [31] Guo C M, Zhang H, Cheng X L 2024 *J. Phys. Chem. A* **128** 5435
- [32] Bernstein R B, Bederson B 1980 *Phys. Today* **33** 79
- [33] Fernández-Ramos A, Miller J A, Klippenstein S J, Truhlar D G 2006 *Chem. Rev.* **106** 4518
- [34] Hu X, Hase W L, Pirraglia T 1991 *J. Comput. Chem.* **12** 1014
- [35] Gutzwiller M C 1990 *Chaos in Classical and Quantum Mechanics* (Berlin: Springer)
- [36] Chaudhry R S, Bender J D, Valentini P, Schwartzentruber T E, Candler G V 2016 *46th AIAA Thermophysics Conference Washington, June 13–17, 2016* p4319
- [37] Mankodi T K, Bhandarkar U V, Myong R S 2020 *Phys. Fluids* **32** 036102
- [38] Andrienko D, Boyd I D 2017 *47th AIAA Thermophysics Conference Denver, Colorado, June 5–9, 2017* p3163
- [39] Andrienko D, Boyd I D 2018 *J. Thermophys. Heat Transfer* **32** 904
- [40] Rumelhart D E, Hintont G E, Williams R J 1986 *Nature* **323** 533
- [41] Moré J J 1978 *Numerical Analysis* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag) p105
- [42] Chaudhry R S, Candler G V 2019 *AIAA Scitech Forum San Diego, California, January 7–11, 2019* p2019-0789
- [43] Mankodi T K, Bhandarkar U V, Puranik B P 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 144305

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

Vibrational excitation and dissociation processes in high-temperature N₂-O₂ state-to-state collisions based on neural network and dynamic simulation^{*}

GUO Changmin¹⁾ ZHANG Hong²⁾ CHENG Xinlu^{1)†}

¹⁾ (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

²⁾ (College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

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

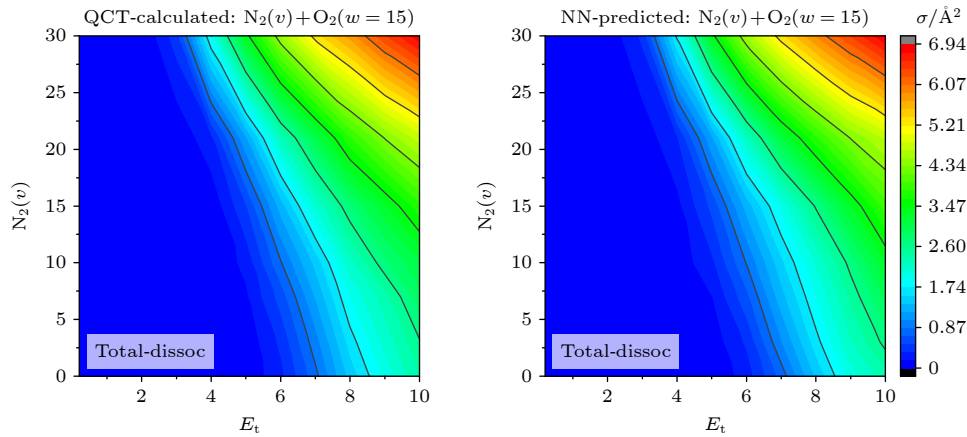
Abstract

The scattering cross-sections and reaction rate coefficients are crucial parameters for elucidating the energy transfer mechanism of state-to-state collisions between molecular gases and also serve as a fundamental basis for

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2024YFF0508503).

[†] Corresponding author. E-mail: chengxl@scu.edu.cn

modeling the non-equilibrium flow field. However, the database of kinetic processes related to nitrogen shock flows is still being developed. In this work, a detailed kinetic study of the $\text{N}_2 + \text{O}_2$ collision is carried out by combining the quasi-classical trajectory method (QCT) and neural network model (NN). Firstly, QCT is used to calculate 90 $\text{N}_2(v) + \text{O}_2(w)$ processes with various initial vibrational states (v, w) , and the contributions of all vibrational excitation and dissociation reaction channels are discussed. The following conclusions are drawn: 1) The contributions of the vibration-vibration (VV) energy exchange channel of O_2 and N_2 are similar, while the vibration-translational (VT) transition mainly occurs on O_2 ; 2) The total dissociation cross-section primarily results from the O_2 single-dissociation channel, followed by the exchange-dissociation channel, with relatively minor contributions from the N_2 single- and double-dissociation channels. Then, based on the QCT dataset, a high-performance NN model (R -value of 0.99) is trained to predict the total dissociation cross-section caused by $\text{N}_2(v) + \text{O}_2(w)$ collisions. Compared with the method that only uses QCT, the method that jointly uses OCT and NN model can achieve an approximately 91.94% reduction in computational cost. Finally, to facilitate use in kinetic modeling, Arrhenius-type fits for the VV/VT rate coefficients are provided over the temperature range of 5000–30000 K, and an exponential form related to the translational energy E_t is used to fit the total dissociation cross-section.



Keywords: state-to-state reaction rate coefficient, vibration relaxation, collision dissociation, neural network model

PACS: 34.50.-s, 34.50.Ez, 34.80.Ht

DOI: [10.7498/aps.74.20250533](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250533)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250533](https://arxiv.org/abs/32037.14)

专题: 极端条件原子分子动力学

激光加速低能碳离子束在 CHO 泡沫中的
电荷转移过程^{*}程渝¹⁾ 任洁茹^{1)†} 马步博¹⁾ 刘云¹⁾ 赵子乾¹⁾ 魏文青¹⁾Dieter H. H. Hoffmann¹⁾ 邓志刚²⁾ 齐伟²⁾ 周维民²⁾程锐³⁾ 李忠良⁴⁾ 宋磊⁵⁾ 李源⁵⁾ 赵永涛^{1)‡}

1) (西安交通大学物理学院, 西安 710049)

2) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 等离子体物理实验室, 绵阳 621900)

3) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

4) (中陕核工业集团, 陕西秦洲核与辐射安全技术有限公司, 西安 710000)

5) (中陕核工业集团, 中陕核(西安)中子科技有限公司, 西安 710100)

(2025 年 5 月 15 日收到; 2025 年 6 月 18 日收到修改稿)

离子与物质相互作用中的电荷转移过程研究对于离子束驱动高密度物理、材料离子辐照损伤、离子束电荷剥离技术等领域至关重要. 本文利用激光驱动靶背鞘层场加速机制产生了能量在数 MeV 量级的碳离子束, 测量了碳离子束穿过具有孔状结构的 $C_9H_{16}O_8$ 泡沫靶后的电荷态分布. 实验结果与理论对比发现, 只有同时考虑了电离、俘获、激发和退激等过程的速率方程结果与实验符合很好. 采用气体靶截面数据求解速率方程获得的平衡电荷态低估了实验值, 原因在于泡沫结构靶中固态纤维丝引起的靶密度效应导致离子电荷态升高. 当离子能量高于 3 MeV 以上时, 实验值与采用了固体靶截面数据的速率方程理论预期一致; 但在低能区出现明显偏差, 原因在于当入射能量小于 3 MeV 时, 离子激发态寿命小于碰撞时间尺度, 激发态电子在发生第二次碰撞之前退激回到基态, 靶密度效应减弱, 平均电荷态降低, 实验结果与详细考虑了激发和退激过程的 ETACHA 程序预期吻合. 该工作为理解离子束与物质相互作用微观机制以及电荷转移模型检验提供了数据和参考.

关键词: 激光加速, 碳离子束, 电荷交换, 靶密度效应**PACS:** 41.75.Jv, 29.27.-a, 34.70.+e**DOI:** 10.7498/aps.74.20250634**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250634

1 引言

离子与物质相互作用的电荷转移过程是原子物理学的重要基础课题, 影响离子的电荷态演化^[1-3]

和能量损失^[4-6], 相关研究在加速器技术、天体物理、材料科学和生物医学等领域具有重要的应用价值. 在重离子加速器装置中, 通常利用离子束穿过气体或固体靶产生高电荷态离子, 提高离子束的加速效率^[7]. 离子-原子碰撞中的电荷交换过程是许

^{*} 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1603300)、国家自然科学基金 (批准号: 12422512, 12120101005, 12175174, 12405238)、国家资助博士后研究人员计划 (批准号: GZC20241372)、中国博士后科学基金 (批准号: 2024M762569)、陕西省自然科学基金基础研究计划 (批准号: 2024JC-TBZC-10)、陕西省创新能力支撑计划 (批准号: 2024ZC-KJXX-049)、陕西省博士后科研项目 (批准号: 2024BSHYDZZ014)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: xzy012025080) 和陕西省秦创原“科学家+工程师”项目 (批准号: 2023KXJ-226) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: renjieru@xjtu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: zhaoyongtao@xjtu.edu.cn

多天体环境中 X 射线发射的重要机制, 对于解释天文观测谱^[8], 反推日球层边界的结构和太阳风动态^[9], 揭示恒星演化、行星大气逃逸及宇宙线传播机制至关重要. 同时, 离子在物质中的电荷态是决定离子能量弛豫过程的关键参数 ($-\frac{dE}{dx} \propto \frac{Z_{\text{eff}}^2}{v^2} \times L$), 与离子束驱动产生高能量密度物质、离子束精准放射治疗、材料辐照损伤及抗辐照加固研究息息相关^[10–14].

过去的几十年里国内外发展了诸多理论模型或程序来预测离子在物质中的电荷态演化. 当入射离子速度远高于靶电子运动速度时, 直接电离机制起主导作用, 玻尔剥离准则^[15]和大量半经验模型^[16–25]预测的离子有效电荷态呈现良好的一致性. 这些半经验模型可以快速估算离子的平均电荷态, 在预测离子与物质相互作用中的电荷态演化及能量沉积等方面发挥着重要作用. 然而, 当离子能量降至百 keV/u 量级 (对应入射离子速度接近电子速度), 电子俘获、辐射退激或俄歇退激以及靶原子直接电离等多通道竞争效应显著增强, 导致现有理论模型对有效电荷态的预测偏离实验观测值^[26,27], 亟需高精度实验数据, 为相关理论模型提供检验.

1950 年, Lassen^[28]首次观察到离子与固体碳箔作用后的出射电荷明显高于从气体靶中出射的离子电荷. Bohr 和 Lindhard^[29]对此现象进行了解释: 当离子穿过固体靶时, 高电子密度和频繁碰撞使得离子碰撞时间尺度超过离子激发态寿命, 电子激发态退激前即被剥离, 电子俘获速率降低、库仑电离速率升高, 最终导致离子电荷态升高; 而在低密度的气体物质中, 入射离子电子壳层的碰撞激发会因自发辐射跃迁迅速衰减至基态, 电离过程主要从基态发生, 产生的离子电荷态较低, 即靶密度效应^[30,31]. 这一解释后来在 GSI 加速器装置上得到了验证^[7]. 但是, 该实验主要针对高能离子, 而靶密度效应与离子速度、靶原子序数以及靶密度密切相关, 针对低能区离子在介质中的靶密度效应和电荷交换研究仍未得到充分的实验验证. 目前离子在物质中的电荷交换实验和理论研究主要集中于固体靶和气体靶, 针对泡沫材料的相关研究比较少, 确定低能离子在泡沫中的电荷演化实验数据更是缺乏. 自 1931 年 Kistler^[32]用硅酸钠 (sodium silicate) 制成气凝胶以来, 这种凝胶类或泡沫状物质已经有了很大的发展. 该泡沫材料可以在百摄氏度下保持

稳定, 被加热时也主要在孔隙内部发生膨胀, 对靶的整体结构影响较小, 已被广泛应用于激光等离子体实验^[33–36].

本文基于星光 III 强激光装置开展了激光加速中低能 (1.5–4.5 MeV) 碳离子在醋酸三纤维素 (tri-cellulose acetate, TCA) $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_8$ 泡沫中的平衡电荷态分布实验测量. 理论上基于半经验公式和求解速率方程, 考虑了电离、俘获、激发和退激等电荷交换过程, 获得了离子的平均平衡电荷态. 实验结果与理论对比发现, 只有同时考虑了电离、俘获、激发和退激等过程的速率方程结果与实验符合较好. 采用气体靶截面数据求解速率方程的理论值低估了实验值, 原因在于泡沫靶中固态纤维丝引起的靶密度效应导致离子电荷态升高. 当离子能量高于 3 MeV 时, 实验值与采用了固体靶截面数据的速率方程理论预期一致; 但在低能区出现明显偏差, 原因在于当入射能量小于 3 MeV 时, 离子激发态寿命小于碰撞时间尺度, 激发态电子在发生第 2 次碰撞之前退激发回到基态, 靶密度效应减弱, 平均电荷态降低.

2 实验方法

基于中国工程物理研究院激光聚变研究中心的星光 III 强激光装置, 开展电荷交换实验的实验装置布局如图 1 所示. 皮秒激光脉冲 (能量 130 J, 脉宽 843 fs) 作用在 10 μm 厚的平面铜箔上, 由于铜箔表面通常附有碳氢化合物和水蒸气组成的纳米厚污染层, 激光与铜箔作用时, 激光在靶前表面

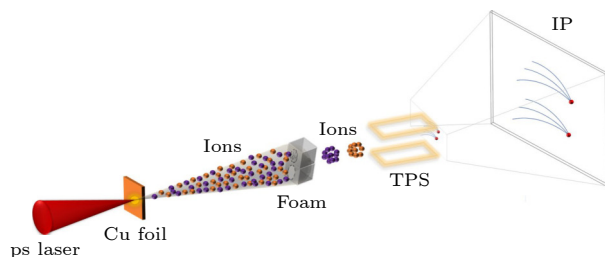


图 1 皮秒激光聚焦在铜箔上, 通过 TNSA 机制产生强流碳离子束. 使用与 IP 耦合的双通道 TPS 记录穿过泡沫靶和空靶的碳离子能谱

Fig. 1. Experimental setup. A picosecond laser is focused onto a copper foil, generating an intense carbon ion beam through the TNSA mechanism. The energy spectra of carbon ions passing through the foam target and the empty hole are measured with a dual-channel TPS coupled to the IP.

产生的大量高能电子穿过靶后时形成鞘层场, 将污染层中的碳氢原子电离并加速, 即靶法向鞘场加速 (target normal sheath acceleration, TNSA), 从而获得能量范围较宽的质子束和碳离子束 [37–41], 本文仅讨论碳离子. 碳离子束经过 1.15 cm 后与泡沫靶发生相互作用, 离子能谱由汤姆孙谱仪 (Thomson parabola spectrometer, TPS) 结合 Fuji 成像板 (image plate, IP) 测量.

实验中使用上下对称的双孔靶设计, 上孔为泡沫靶, 下孔为空通孔, 汤姆孙谱仪为双通道的汤姆孙谱仪, 激光加速碳离子同时穿过泡沫靶和空靶, 进入双通道汤姆孙谱仪. 这种方式可以单发同步测得激光加速离子束与泡沫靶作用前后的能谱分布. 实验中的泡沫靶由体密度为 2 mg/cm^3 , 厚度为 1 mm 的 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_8$ 泡沫组成, 该泡沫具有多孔结构, 孔径直径大多数小于 $2 \mu\text{m}$, 纤维丝半径大多在 10–50 nm 之间. 这种泡沫材料和靶的设计已经在质子能量损失 [34]、实验室天体物理 [35] 和离子

在等离子体中的电荷交换 [42] 等实验中广泛使用. 该实验设计方案已经成功应用于 5–10 MeV 碳离子在泡沫中的靶密度效应研究 [43], 本文只讨论低能区的平均电荷态结果.

3 结果与讨论

碳离子束穿过空靶和泡沫靶后测得的能谱分布如图 2(a), (b) 所示, 穿过空靶后的碳离子, 即激光加速产生的初始碳离子包含 C^{6+} , C^{5+} , C^{4+} , C^{3+} , C^{2+} 多种类离子, 其中 C^{4+} 离子数目最多. 穿过泡沫靶后的碳离子数目整体降低, 能谱发生明显移动. 离子束穿过空靶和泡沫靶后的电荷分布如图 2(c), (d) 所示, 其中, 激光 TNSA 机制加速的碳离子初始电荷态分布主要集中在 C^{4+} 价态, 激光直接加速出的碳离子在 C^{5+} , C^{2+} 和 C^{3+} 离子的占比较小. 在穿过泡沫靶后, 由于靶中原子与碳离子发生复杂的库仑碰撞电离和电子俘获等相互作用, 碳离子的电荷态分布发生明显变化, 主要表现为初始比例最高

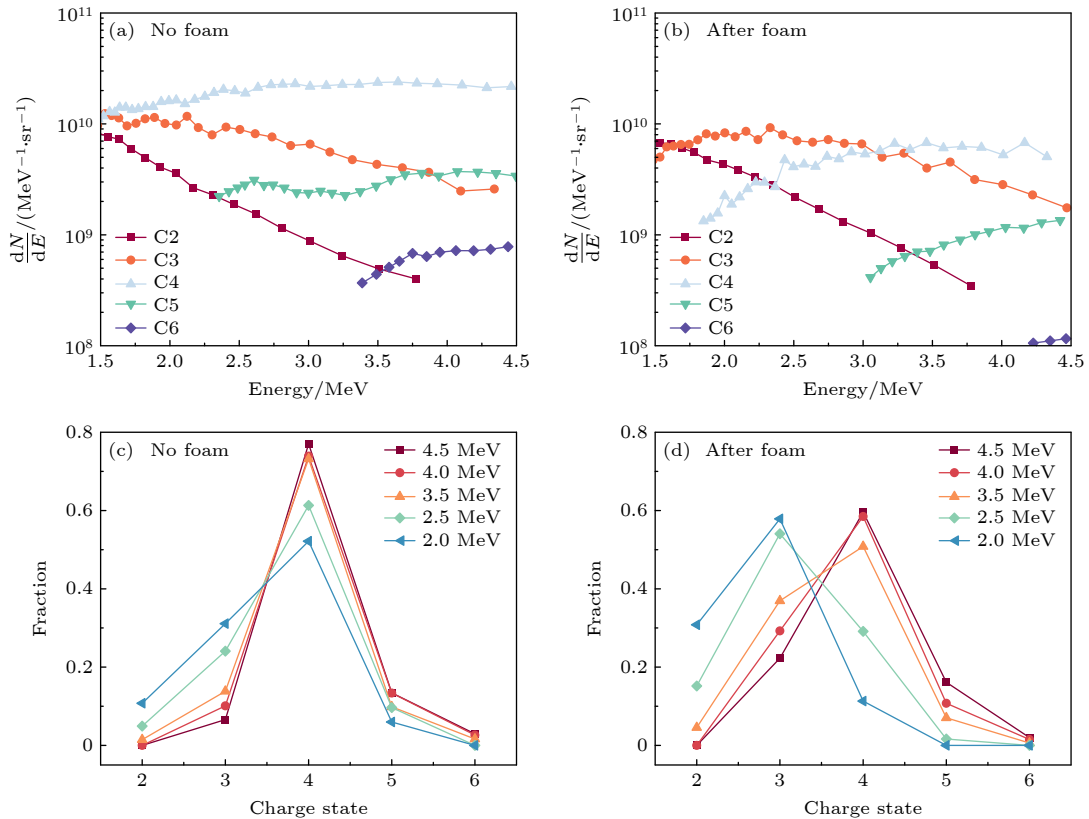


图 2 激光加速的碳离子分布 (a) 穿过空靶的能谱分布; (b) 穿过泡沫靶的能谱分布; (c) 穿过空靶的电荷分布; (d) 穿过泡沫靶的电荷分布

Fig. 2. Carbon ions distribution of laser-accelerated: (a) The energy spectra of passing through without target; (b) the energy spectra of passing through foam target; (c) charge state distribution of passing through without foam; (d) charge state distribution of passing through foam target.

的 C^{4+} 离子数目显著减少, 同时更低电荷态的离子 (C^{2+} 和 C^{3+}) 占比明显增大, 且离子能量越低, 这种趋势越明显, 原因在于随着离子能量降低, 电子俘获概率增大, 电离概率降低.

离子在穿过靶物质时的平衡长度一般与离子速度、靶物质密度、离子电荷态等参数有关. 在固体靶中, 离子达到平衡电荷状态所需的长度 (或时间) 主要是入射离子速度 (或能量) 的函数. Hattass 等^[44] 实验证明, 离子在固体中的平衡长度约 nm 量级, 平衡时间在 fs 量级. 因此, 本文实验测量到的平均电荷态可以合理地认为是出射碳离子的平衡电荷态. 根据碳离子的能谱分布, 图 3 给出了碳离子穿过空靶和泡沫靶后的平均电荷态 $\bar{Q} = \sum_q q F_q(E)$, 其中 $F_q(E)$ 表示电荷量为 q 、能量为 E 的碳离子数占比. 结果显示, 碳离子在与泡沫靶相互作用后, 平均电荷态有所降低. 例如, 对于动能为 2 MeV 的碳离子, 平均电荷态从 3.5 减小到 2.8, 降幅约 25%.

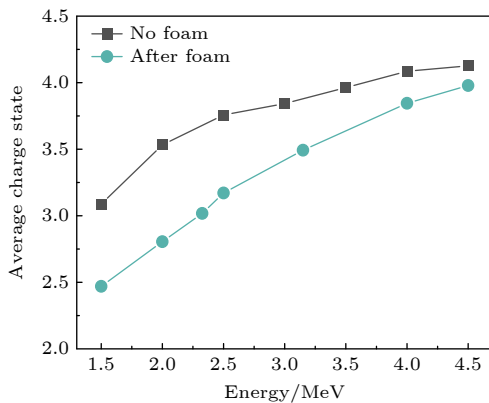


图 3 碳离子穿过泡沫靶前后的平均电荷态实验值

Fig. 3. Experimental data of average charge state of carbon ions before and after passing foam target.

碳离子束穿过泡沫靶后的平均平衡电荷态实验测量值与基于玻尔剥离准则^[15]和 Northcliffe 公式^[25]对比如图 4(a) 所示. 其中, Basko 公式^[24]预测值远低于实验值, 该公式更适用原子序数 Z 大于 20 的离子; Anthony 经验公式^[16]适用于入射离子原子序数 $6 \leq Z_p \leq 53$ 、靶物质 $6 \leq Z_t \leq 79$ 的数据拟合; Ziegler 公式^[17]在 Northcliffe 公式^[25]基础上考虑了靶内电子运动对入射离子有效电荷的影响; Kreussler 模型^[18]在不考虑热速度而考虑离子与靶电子间的相对速度时也可用于冷物质中的电荷计算; Nikolaev 和 Dmitriev 半经验公式^[19]

用于拟合部分原子序数大于 20 的实验数据. 上述模型预测值整体高估了实验值. Brown 公式^[20]基于重离子在薄靶中的数据; Shima 半经验公式^[21]拟合入射离子原子序数大于 8、能量小于 6 MeV/u 以及靶物质 $4 \leq Z_t \leq 79$ 的实验数据; Drouin 经验公式^[22]基于部分重离子在固体靶中的实验数据; Schiwietz 和 Grande 拟合公式^[23]适用于入射离子原子序数 $1 \leq Z_p \leq 92$ 、靶物质 $4 \leq Z_t \leq 83$ 的实验数据. 这些经验公式在能量大于 3 MeV 时能较好地预测电荷态, 在能量小于 3 MeV 时明显高于实验值.

为了对离子与泡沫相互作用中的具体电荷交换过程进行解析, 需要计算电离和俘获截面以及求解速率方程. 当离子与物质相互作用时, 其电荷分布通过求解速率方程得到:

$$\sum_k F_k(E) \sigma_{k,i}(Z_t, Z) - F_i(E) \sum_k \sigma_{i,k}(Z_t, Z) = 0, \quad (1)$$

$$\sum_k F_k(E) = 1,$$

其中, $\sigma_{i,k}(Z_t, E)$ 为电荷转移截面; i, k 分别表示离子碰撞前后的状态; F 表示各价态碳离子数占比. 碳离子在气体密度和固体密度介质中的单电子 (single electron, SE) 和双电子 (double electron, DE) 过程的电荷转移截面由电荷变化截面程序 (charge changing cross sections code, CCCS code)^[45,46] 计算得到. 该程序可以给出能量 0.001—50 MeV/u、原子序数 5—54 的入射离子在气体和固体介质中的电荷转移截面. 将该截面数据代入速率方程, 求解后获得各价态离子的占比, 进而得到碳离子在介质中的平均平衡电荷态 $\bar{q}_{eq} = \sum_k k F_k(E)$. 图 4(b) 对比了碳离子束穿过泡沫靶后的平均平衡电荷态实验测量值与速率方程理论预期. 结果表明, 双电子过程的加入对电荷态的影响可以忽略, 这是因为激光直接加速出的碳离子平均电荷态约为 4, 同时电离失去两个电子或俘获两个电子的概率很小, 单电子过程为主要过程. 采用气体靶截面数据求解速率方程获得的平衡电荷态远远低估了实验值, 原因在于泡沫靶是由纤维丝和孔隙结构组成, 碳离子穿过该结构靶中的固态纤维丝引起的靶密度效应导致离子电荷态升高.

在求解速率方程过程中采用固体截面数据时, 可以较好地预测离子能量高于 3 MeV 的实验值,

在低于 3 MeV 区间内出现明显偏差, 理论高估了实验值. 离子在介质中的电荷转移靶密度效应的内在物理原因在于离子激发态寿命与离子-原子碰撞时间尺度之间的竞争关系, 与靶密度、离子速度、离子原子序数息息相关. 只有当激发态寿命大于碰撞时间尺度时, 离子激发态在未退激发回到基态发生二次碰撞, 处于高激发态的电子极易被碰撞电离, 最终造成电离截面增大而俘获截面减小, 离子电荷态升高.

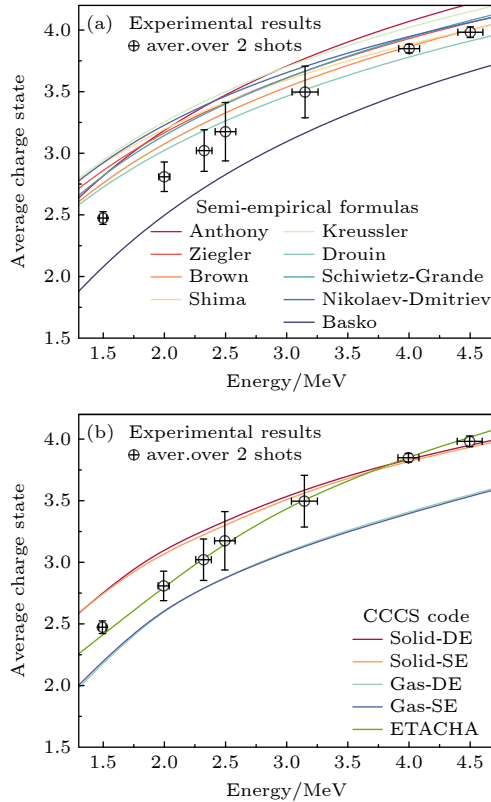


图 4 测量的平均电荷态与理论预测值的比较 (a) 与半经验模型比较; (b) 与通过求解速率方程得出的预测值的比较. 实验数据是两发次的平均值, 其中能量误差为 TPS 对各电荷态碳离子能量分辨的最小值, 电荷态误差源于实验统计误差和发次抖动误差

Fig. 4. Comparison of measured average charge states with theoretical predictions: (a) The comparison with semiempirical models; (b) the comparison with predictions through solving rate equations. The experimental data are averaged over two shots, the error bars of energy represent the energy resolution of the TPS for the ion species that has the lowest resolution, the error bars of the average charge state originate from the statistical errors and shot-to-shot fluctuations.

对于本实验当前的碰撞系统, 不同能量 C^{4+} 离子的激发态寿命和碰撞时间尺度的对比如图 5 所示, 当入射离子能量大于 3 MeV 时, 碳离子激发态

寿命大于相邻碰撞时间尺度, 靶密度效应起重要作用, 故实验测得的离子平均平衡电荷态与基于固体截面的速率方程解符合较好. 当入射离子能量小于 3 MeV 时, 碳离子激发态寿命小于相邻碰撞时间尺度, 靶密度效应减弱, 离子电荷降低. 碳离子束穿过泡沫靶后的平均平衡电荷态实验测量值与 ETACHA 代码 [47–49] 对比如图 4(b) 所示, 理论与实验结果整体符合很好, 原因在于该程序对能量大于 0.1 MeV/u 的入射离子, 充分考虑了离子-原子碰撞中的俘获、电离、激发以及辐射和俄歇退激过程, 进一步验证了激发态对离子电荷交换过程的重要贡献及其与离子能量的依赖关系.

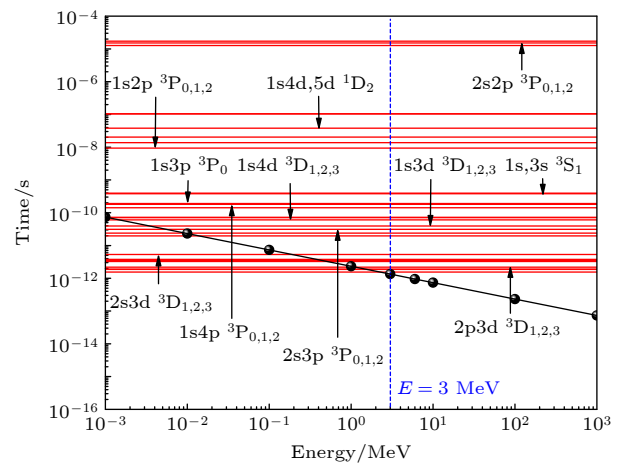


图 5 碳离子激发态寿命 (红线) 及碰撞时间尺度 (黑线) 与能量的关系, 其中激发态寿命的数据引自文献 [50]

Fig. 5. Carbon ion excited state lifetime (red line) and collision time scale (black line) versus energy. Results for excited state lifetime are taken from Ref. [50].

4 结 论

本文基于绵阳激光聚变中心星光 III 装置, 开展了 1.5—4.5 MeV 碳离子在 CHO 泡沫靶中的电荷转移过程实验研究及相应的理论分析. 结果表明, 泡沫结构靶中存在明显的靶密度效应, 即离子激发态在未退激发回到基态发生二次碰撞被电离, 造成电离截面增大而俘获截面减小, 离子电荷态升高现象. 这种靶密度效应与靶密度和离子能量密切相关, 在本文碰撞系统中, 离子能量高于 3 MeV 时, 靶密度效应作用显著, 低于 3 MeV 时, 靶密度效应减弱. 只有详细考虑了电离、俘获、激发和退激等过程的 ETACHA 程序可以较好地预测实验结果.

参考文献

- [1] Shima K, Kuno N, Yamanouchi M 1989 *Phys. Rev. A* **40** 3557
- [2] Zhao Y T, Zhang Y N, Cheng R, He B, Liu C L, Zhou X M, Lei Y, Wang Y Y, Ren J R, Wang X, Chen Y H, Xiao G Q, Savin S M, Gavrilin R, Golubev A A, Hoffmann D H H 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 115001
- [3] Rothard H, Grandin J P, Jung M, Clouvas A, Rozet J P, Wünsch R 1997 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **132** 359
- [4] Betz H D 1972 *Rev. Mod. Phys.* **44** 465
- [5] Deutsch C, Maynard G 2016 *Matter Radiat. Extremes* **1** 277
- [6] Gao J, Hu Z, Wu Y, Wang J, Sisourat N, Dubois A 2021 *Matter Radiat. Extremes* **6** 014404
- [7] Erb W 1978 GSI Report GSI-P-78 (Darmstadt)
- [8] Ali R, Beiersdorfer P, Harris C L, Neill P A 2016 *Phys. Rev. A* **93** 012711
- [9] Ma X W, Zhang S F, Wen W Q, Huang Z K, Hu Z M, Guo D L, Gao J W, Najjari B, Xu S Y, Yan S C, Yao K, Zhang R T, Gao Y, Zhu X L 2022 *Chin. Phys. B* **31** 093401
- [10] Kawata S, Karino T, Ogoyski A I 2016 *Matter Radiat. Extremes* **1** 89
- [11] Hofmann I 2018 *Matter Radiat. Extremes* **3** 1
- [12] Zhao Q, Cao S C, Liu M, Sheng X K, Wang Y R, Zong Y, Zhang X M, Jing Y, Cheng R, Zhao Y T, Zhang Z M, Du Y C, Gai W 2016 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **832** 144
- [13] Zhao Y, Zhang Z, Gai W, Du Y, Cao S, Qiu J, Zhao Q, Cheng R, Zhou X, Ren J, Huang W, Tang C, Xu H, Zhan W 2016 *Laser Part. Beams* **34** 338
- [14] Zhao Y T, Cheng R, Wang Y Y, Zhou X M, Lei Y, Sun Y B, Xu G, Ren J R, Sheng L N, Zhang Z M, Xiao G Q 2014 *High Power Laser Science and Engineering*. **2** e39
- [15] Bohr N 1941 *Phys. Rev.* **59** 270
- [16] Anthony J M, Lanford W A 1892 *Phys. Rev. A* **25** 1868
- [17] Ziegler J F, Biersack J P 1985 *Treatise on Heavy-Ion Science* **6** 93
- [18] Kreussler S, Varelas C, Brandt W 1981 *Phys. Rev. B* **23** 82
- [19] Nikolaev V S, Dmitriev I S 1968 *Phys. Lett. A* **28** 277
- [20] Brown M D, Moak C D 1972 *Phys. Rev. B* **6** 90
- [21] Shima K, Ishihara T, Mikumo T 1982 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **200** 605
- [22] To K X, Drouin R 1976 *Phys. Scr.* **14** 277
- [23] Schiwietz G, Grande P L 2001 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **175** 125
- [24] Basko M M 1984 *Sov. J. Plasma Phys.* **10** 689
- [25] Northcliffe L C 1960 *Phys. Rev.* **120** 1744
- [26] Gauthier M, Chen S N, Levy A, Audebert P, Blancard C, Ceccotti T, Cerchez M, Doria D, Floquet V, Lamour E, Peth C, Romagnani L, Rozet J P, Scheinder M, Shepherd R, Toncian T, Vernhet D, Willi O, Borghesi M, Faussurier G, Fuchs J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 135003
- [27] Tolstikhina I Y, Shevelko V P 2018 *Phys.-Usp.* **61** 247
- [28] Lassen N O 1950 *Phys. Rev.* **79** 1016
- [29] Bohr N, Lindhard J 1954 *Dan. Mat. Fys. Medd.* **28** 1
- [30] Shevelko V P, Rosmej O, Tawara H, Tolstikhina I Y 2004 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** 201
- [31] Shevelko V P, Tawara H, Ivanov O V, Miyoshi T, Noda K, Sato Y, Subbotin A V, Tolstikhina I Y 2005 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38** 2675
- [32] Kistler S S 1931 *Nature* **127** 741
- [33] Rosmej O N, Suslov N, Martsovenko D, Vergunova G, Borisenko N, Orlov N, Rienecker T, Klir D, Rezack K, Orekhov A, Borisenko L, Krousky E, Pfeifer M, Dudzak R, Maeder R, Schaechinger M, Schoenlein A, Zaechter S, Jacoby J, Limpouch J, Ullschmied J, Zhidkov N 2015 *Plasma Phys. Control. Fusion* **57** 094001
- [34] Ren J R, Deng Z G, Qi W, Chen B Z, Ma B B, Wang X, Yin S, Feng J H, Liu W, Xu Z F, Hoffmann D H H, Wang S Y, Fan Q P, Cui B, He S K, Cao Z R, Zhao Z Q, Cao L F, Gu Y Q, Zhu S P, Cheng R, Zhou X M, Xiao G Q, H W, Zhang Y H, Zhang Z, Li Y T, Wu D, Zhou W M, Zhao Y T 2020 *Nat. Comm.* **11** 5157
- [35] Ma B B, Ren J R, Wang S Y, Hoffmann D H H, Deng Z G, Qi W, Wang X, Yin S, Feng J H, Fan Q P, Liu W, Xu Z F, Chen Y, Cui B, He S K, Cao Z R, Zhao Z Q, Gu Y Q, Zhu S P, Cheng R, Zhou X M, Xiao G Q, Zhao H W, Zhang Y H, Zhang Z, Li Y T, Xu X, Wei W Q, Chen B Z, Zhang S Z, Hu Z M, Liu L R, Li F F, Xu H, Zhou W M, Cao L F, Zhao Y T 2021 *Astrophys. J.* **920** 106
- [36] Renner O, Klimo O, Krus K, Nicolai P, Poletaeva A, Bukharskii N, Tikhonchuk V T 2025 *Matter Radiat. Extremes* **10** 037403
- [37] Braenzel J, Andreev A A, Platonov K, Klingsporn K, Ehrentraut L, Sandner W, Schnürer M 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 124801
- [38] Henig A, Steinke S, Schnürer M, Sokollik T, Hörlein R, Kiefer D, Jung D, Schreiber J, Hegelich B M, Yan X Q, Meyerter V J, Tajima T, Nickles P V, Sandner W, Habs D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 245003
- [39] Braenzel J, Barriga-Carrasco M D, Morales R, Schnürer M 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 184801
- [40] Zhu J G, Lu H Y, Zhao Y, Lai M F, Gu Y L, Xu S X, Zhou C T 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 194102 (in Chinese) [朱军高, 卢海洋, 赵媛, 赖美福, 古永力, 徐世祥, 周沧涛 2022 物理学报 **71** 194102]
- [41] Zhao S A, Lin C, Chen J E, Ma W J, Wang J J, Yan X Q 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 035202
- [42] Ren J R, Ma B B, Liu L R, et al. 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 095101
- [43] Ma B B, Ren J R, Liu L R, Wei W Q, Chen B Z, Zhang S Z, Xu H, Hu Z M, Li F F, Wang X, Li W X, Li Q Y, Yin S, Feng J H, Zhou X M, Gao Y F, Li Y, Shi X H, Li J X, Ren X G, Xu Z F, Deng Z G, Qi W, Wang S Y, Fan Q P, Cui B, Wang W W, Yuan Z Q, Teng J, Wu Y C, Cao Z R, Zhao Z Q, Gu Y Q, Cao L F, Zhu S P, Cheng R, Lei Y, Wang Z, Zhou X X, Xiao G Q, Zhao H W, Hoffmann D H H, Zhou W M, Zhao Y T 2024 *Phys. Rev. A* **109** 042810
- [44] Hattass M, Schenkel T, Hamza A V, Barnes A V, Newman M W, McDonald J W, Niedermayr T R, Machicoane G A, Schneider D H 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4795
- [45] Charge changing cross sections code, Novikov N V <http://cdf.sinp.msu.ru/services/cccc/htm/> [2024-7-28]
- [46] Novikov N V, Teplova Y A 2014 *Phys. Lett. A* **378** 1286
- [47] Rozet J P, Stephan C, Vernhet D 1996 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **107** 67
- [48] Tarasov O B, Bazin D 2008 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **266** 4657
- [49] Lamour E, Fainstein P D, Galassi M, Prigent C, Ramirez C A, Rivarola R D, Rozet J P, Trassinelli M, Vernhet D 2015 *Phys. Rev. A* **92** 042703
- [50] Manai S, Salhi D E, Nasr S B, Jelassi H 2022 *Res. Phys.* **37** 105487

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

Charge transfer process of laser-accelerated low-energy carbon ion beams in porous CHO foams^{*}

CHENG Yu¹⁾ REN Jieru^{1)†} MA Bubo¹⁾ LIU Yun¹⁾ ZHAO Ziqian¹⁾
 WEI Wenqing¹⁾ Dieter H. H. Hoffmann¹⁾ DENG Zhigang²⁾ QI Wei²⁾
 ZHOU Weimin²⁾ CHENG Rui³⁾ LI Zhongliang⁴⁾ SONG Lei⁵⁾
 LI Yuan⁵⁾ ZHAO Yongtao^{1)‡}

¹⁾ (*School of Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

²⁾ (*Plasma Physics Laboratory, Laser Fusion Research Center, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

³⁾ (*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

⁴⁾ (*Shaanxi Qin Zhou Nuclear and Radiation Safety Technology Company,
China-Shaanxi Nuclear Industry Corporation, Xi'an 710000, China*)

⁵⁾ (*China-Shaanxi Nuclear (Xi'an) Neutron Technology Company, China-Shaanxi Nuclear Industry Corporation, Xi'an 710100, China*)

(Received 15 May 2025; revised manuscript received 18 June 2025)

Abstract

Charge transfer processes in ion-matter interactions are crucial for ion beam-driven high-energy density physics, material irradiation damage, and charge state stripping in accelerator techniques. Here we generate carbon ion beams in the MeV energy range through target normal sheath acceleration (TNSA) mechanism, and measure the average charge state of 1.5–4.5 MeV carbon ion beams passing through porous C₉H₁₆O₈ foam with a volume density of 2 mg/cm³. The measured average charge states are compared with the average equilibrium charge-states predicted by semi-empirical formula and rate equation. The results show that the predictions from the rate equation that fully considers the ionization, capture, excitation, and de-excitation processes are in good agreement with experimental results. The prediction from the rate equation by using gas target cross-section data underestimates the experimental data, because the target density effect caused by the solid fiber filaments in the foam-structured target increases the ionization probability through frequent collisions, reduces the electron capture probability, and thus leads to an enhancement of ion charge states. In the projectile energy range above 3 MeV, the experimental data agree with the predictions from the rate equation using solid-target cross-section data. However, a significant deviation emerges in the energy region below 3 MeV due to the fact that in this energy range, the lifetime of ion excited states is shorter than the collisional time scale. In this case, excited electrons have time to de-excite the ground state before the second collision occurs. Consequently, the

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1603300), the National Natural Science Foundation of China (Grants Nos. 12422512, 12120101005, 12175174, 12405238), the Postdoctoral Fellowship Program of CPSF (Grant No. GZC20241372), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2024M762569), the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province, China (Grant No. 2024JC-TBZC-10), the Innovation Capability Support Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2024ZC-KJXX-049), the Postdoctoral Research Funding Project of Shaanxi Province, China (Grant No. 2024BSHYDZZ014), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. xzy012025080), and the Qinchuangyuan “Scientists+Engineers” Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2023KXJ-226).

[†] Corresponding author. E-mail: renjieru@xjtu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: zhaoyongtao@xjtu.edu.cn

target density effects are weakened, and the charge states are reduced. The experimental results agree well with predictions from the ETACHA code that considers excitation and de-excitation processes in detail. This work provides the data and references for better understanding ion-matter interactions and distinguishing various charge exchange models.

Keywords: laser acceleration, carbon ion beam, charge transfer, target density effects

PACS: 41.75.Jv, 29.27.-a, 34.70.+e

DOI: [10.7498/aps.74.20250634](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250634)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250634](https://cstr.net.cn/detail/32037.14.aps.74.20250634)