

电子与 D_2^+ 分子的相关量子动力学的理论研究*

胡杰[†] 韩克利 何国钟

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

摘要 文章利用含时波包方法,通过求解三维电子与核运动相关的薛定谔方程得到了 D^+ 离子的动能分布,同时电子被电离后多次返回与 D_2^+ 离子发生碰撞的几率也得到了计算,并发现 D^+ 离子主要来源于电子与 D_2^+ 离子在各个波长第一个光周期内的第一次碰撞.我们的计算结果不但与实验符合较好,而且给出了在阿秒时间分辨率下追踪电子与核相关运动的量子动力学方法.

关键词 阿秒,含时波包,再碰撞,光周期

Theoretical study of correlation quantum dynamics between an electron and the D_2^+ molecule

HU Jie[†] HAN Ke-Li HE Guo-Zhong

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract A three dimensional (3D) time-dependent wave-packet method has been used to solve the Schrödinger equation of an electron coupled with the nucleus. The re-collision probabilities between the electron and the D_2^+ have been derived, and we find that most D_2^+ ions come from the first re-collision between the electron and its parent ion D_2^+ in the first optical period. Our calculation is in good agreement with experimental results. The quantum dynamics method to track the motion of both electron and nuclear wave packets with attosecond resolution is described.

Keywords attosecond, time-dependent-wave-packet, re-collision, optical period

1 引言

从时间角度看,飞秒和阿秒都是标衡时间长短的一种计量单位,1fs 等于 10^{-15} s,如果把飞秒叫做毫微微秒,那么阿秒就应该被称为微微微秒($1\text{as} = 10^{-3}\text{fs}$).那么阿秒到底有多快,我们知道,光速是 3×10^8 m/s,而在 1as 之内,光只能走 3×10^{-10} m,这不到一根头发丝直径的十万分之一.在研究具体的原子分子问题时,对于核运动,其时间尺度大约是 10 fs,所以飞秒科学可以用来研究分子中核的运动.但是,分子中电子运动速度较核的运动要快得多,大约在 0.1fs 尺度内,要研究在这样一个超短时间尺度内所产生的一切现象,如电子的电离与碰撞,就需要采用更小的时间尺度——阿秒.

伴随着实验的发现,近三年来阿秒科学在理论研究方面也取得了很快的发展. Erdmann 和 Engel 两人用一维含时波包方法分别计算了强激光场中电子和核波包的运动,解释了电子与核波包相干叠加的理论机制^[1].接着 Selstø 等人用三维含时方法计算了在阿秒高频强场下 H_2^+ 的电离,其所得到的结果表明,电离几率不但与核间距有关,而且和激光场与分子轴在空间的取向有关,并且这一取向会直接影响到高次谐波的产生^[2].最近的研究^[3]进一步证实了这一结果,并且通过对两种常见分子(N_2 和 O_2) 在激光场与分子轴不同空间定向情况下的计

* 国家自然科学基金(批准号 20373071, 20333050)资助项目,中国科学院知识创新工程项目
2006-04-10 收到

[†] 通讯联系人. Email: hujie@dicp.ac.cn

算,揭示了影响高次谐波产率的内在机制,即不同分子最外层电子的轨道对称性的不同.对于 N_2 分子,最外层是 σ_g 电子,高次谐波产率的最大值出现在当分子轴平行于激光场的偏振方向时,而对于最外层是 π_g 电子的 O_2 分子,只有当分子轴与激光场的偏振方向成 45° 角附近时才会出现最大的高次谐波产率. Corkum 等人在实验上也作了大量的工作,他们发展了一种相关波包的方法用于研究电子与核的运动,即用强度为 10^{14} W/cm^2 的激光作用于 D_2 分子,这样激光场会压低原来的库仑势,使得分子中的一个电子被电离,电子起初将远离 D_2^+ 离子运动,但是在随时变化的激光场的作用下,电子可能被拉回,与正离子 D_2^+ 发生碰撞,并伴随着阿秒脉冲的产生^[4-6]. 因此,可以利用在隧道电离 D_2 分子过程中同时产生的电子与核的运动波包,形成波包相关,在阿秒时间分辨率下探测分子的动力学行为,并对再碰撞电子波包的时间和空间分布进行详细的研究^[7]. 电离过程弱化了中性 D_2 分子对一个电子的束缚,伴随着电子的电离, D_2^+ 开始在离子态势能面 $D_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ 上振动,当电离电子返回与 D_2^+ 离子发生碰撞时,将导致 D_2^+ 离子从基态跃迁到激发态 $D_2^+(A^2\Sigma_u^+)$ 并因隧道电离作用的影响可能产生几率较小的双重电离现象,如图 1 所示.

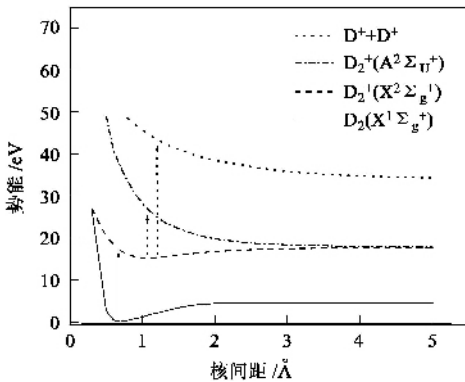


图 1 D_2 分子与 D_2^+ 离子的势能面

这一实验结果表明,在超快强激光场条件下,光解得到的 D^+ 离子主要来源于电离电子与 D_2^+ 离子的碰撞,并且在第一个光周期内,第一次碰撞占主导作用.同时实验中还针对 800—1850nm 区间内 4 个不同波长光进行研究,发现占主导作用的第一次碰撞恰好发生在不同波长光第一光周期的 $2/3$ 处.

2 理论方法

我们利用含时波包方法对电子与核的相关运动进行了理论计算^[8],考虑到分子中电子的运动速度较快,其运动的时间尺度与核的运动时间尺度有很大差别,如果从 $t=0$ 开始计时,随着时间的推移,在几百阿秒(不到 1fs)的时间范围内,电子运动的波函数将随时间发生改变,当时间到达 0.9fs 时,电子的密度就达到一种稳定状态,电子运动的波函数不再发生任何改变.但是,核运动的波函数则不同,当时间增加到 4fs 以上时,核运动的波函数刚刚开始发生改变,并随着时间的延长不断变化,从而使得核的密度也出现不稳定性,这种状况一直持续到 60fs 以后,此时核的密度才基本保持不变,达到一种稳定状态^[1].基于以上分析,我们将描述电子与核运动的薛定谔方程写成如下形式:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i(R, r, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V_i \right] \Psi_i(R, r, t), \quad (1)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{ii}(R, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{m_p} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R, t) \right] \Psi_{ii}(R, t), \quad (2)$$

其中(2)式为核的运动方程,其初始波函数为 D_2 分子的基态.(1)式描述的是三维情况下电子与核的相关运动(核运动为一维,电子运动为二维), μ 为电子与核的折合质量, r 为电子坐标.考虑到电子与核的相互作用,势能项 $V_i(R, r, t)$ 表示如下:

$$V_i(R, r, t) = V(R, t) + V_C + V_\Gamma + V_R, \quad (3)$$

这里的势能 $V(R, t)$ 可以通过求解(2)式得到, V_C 代表返回电子与核的库仑相互作用, $V_\Gamma = -2\Gamma\hbar \frac{\partial^2}{\partial t^2}$ 类似一种摩擦力的形式,用于描述电子与其周围的相互作用^[9].由于它与电子的弛豫时间 T ($T = \frac{\hbar}{m_e a^2 c^2}$, m_e , a 和 c 分别代表电子质量、精细结构常数和光速)有关,所以在这里完全可以用它来描述

电离电子与束缚电子的相互关联作用. $V_R = \frac{e^2}{R}$ 为核与核之间的相互作用,与其他相互作用相比,它的值较小,在实际计算中可以忽略掉.

求解(1)式中描述电子运动的波函数,可以通过利用劈裂算符加快速傅里叶变换方法^[10,11],并利

用贝塞尔函数,将最后得到电子在耦合的离子态 $D_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ 和 $D_2^+(A^2\Sigma_u^+)$ 上运动的波函数投影到与分子轴垂直的方向上^[12]. 我们采用三维模型计算强激光场中电子与 D_2^+ 分子的相关量子动力学问题,不但很好地考虑了电子关联,并且大大增强了对电子和核运动光谱计算的准确性^[13]. 计算过程中我们发现,当时间间隔取为 20as 时,可以得到较好的收敛结果.

3 结果与讨论

图 2 给出了计算得到的 D^+ 离子信号的动能分布与实验结果^[14,15] 的比较(实线为计算结果,空心三角代表实验数据),计算中用到的波长分别为 800nm, 1200nm, 1530nm, 1850nm, 激光半高宽为 40fs, 强度为 $1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

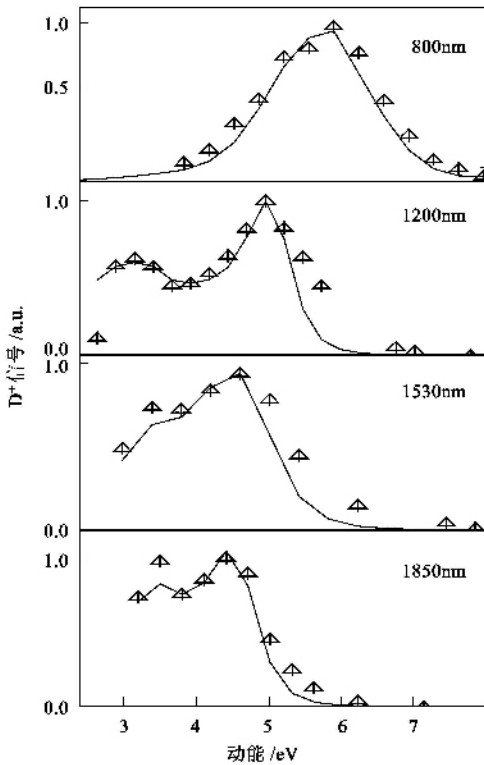


图 2 计算得到的 D^+ 离子动能分布与实验数据的比较

图 2 所示的计算结果与实验数据符合得较好,对于 4 个不同波长,其峰值对应的最大 D^+ 离子信号几乎与实验数据一致,并且波长越大,其对应峰值的动能越小.

由于我们所求解的含时薛定谔方程包含了电子与核运动的耦合,所以求得的电子运动的波函数自

然包括了核运动的相关信息,而电子被电离之后, D_2^+ 离子开始在离子态势能面 $D_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ 上振动,当电离电子返回与 D_2^+ 发生碰撞时,将会导致 D_2^+ 离子从基态跃迁到激发态 $D_2^+(A^2\Sigma_u^+)$. 基于此,我们可以计算得到在离子态势能面上发现电子的几率,即电离电子返回与 D_2^+ 离子的碰撞几率. 图 3 给出了电子与 D_2^+ 离子在 3 个光周期内的碰撞几率分布,从图中不仅可以看出碰撞几率的最大值均出现在对应于 4 个不同波长光的第一个光周期的 2/3 处,而且电子第一次返回的持续时间大约在 1—2fs 之间.

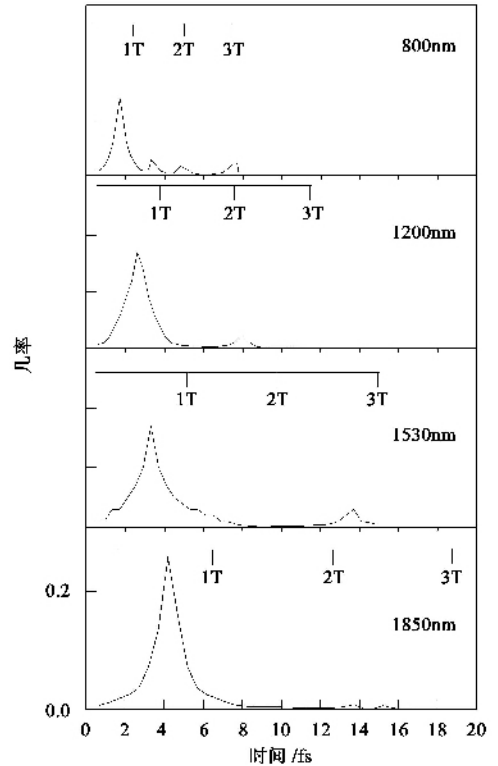


图 3 电子与 D_2^+ 离子的再碰撞几率在不同光周期内的分布

由图 3 我们可以看出,电子与 D_2^+ 离子的碰撞时间以及碰撞产生的 D^+ 离子的动能都与激光波长有关,图 4 给出了电子与 D_2^+ 离子发生第一次碰撞时对应的波长与 D^+ 离子动能的关系.

通过对图 4 的分析可以看出, D^+ 离子的动能越大,对应的波长越小,例如,当波长为 800nm 时, D^+ 离子的动能大约为 5.86eV,而当波长取到 1850nm 时, D^+ 离子的动能则不到 4.3eV.

4 结论与展望

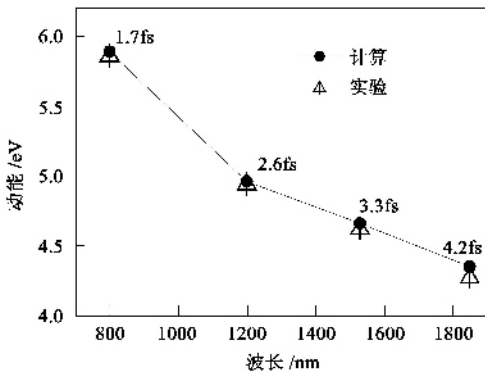


图4 电子与 D_2^+ 离子发生碰撞时对应波长与 D^+ 离子动能的关系

在理论上,解决阿秒问题需要从求解电子与核相关的薛定谔方程入手,在计及电子与核,电子与电子的相互作用的情况下,得到电子与核相关的波函数,从而进一步研究电子与正离子的碰撞问题.以上利用含时波包方法,通过求解电子与核运动相关的薛定谔方程,得到了在强激光场($>10^{14} \text{ W/cm}^2$)作用下的 D_2 分子的电离与光解的动力学过程,阐明了 D^+ 离子产生的内在机制.由于与核的运动速度相比,电子的运动速度相当快,可以用 100as 的时间尺度来衡量,所以我们对电离电子与 D_2^+ 离子的碰撞几率的计算,可以达到 100as 的时间分辨率.同时,电子被电离后在强激光场的作用下,会多次返回与 D_2^+ 离子发生碰撞,图 3 给出了电子与 D_2^+ 离子发生碰撞在几个光周期内的碰撞几率.从图 3 我们可以很容易得出这样的结论:电离电子第一次返回的时间恰好为每一个波长的第一个光周期的 $2/3$,并且与其他光周期内的碰撞几率相比,电子与离子在每一个波长的第一个光周期内的第一次碰撞的几率最大.近五年来,国外在阿秒领域的研究进展很快,在理论和实验方面都取得了一定成绩,其所研究体系的时间分辨率已经突破了 $100\text{as}^{[3]}$,从而解释了很多以前不为人知的重要物理现象,如:电子与离子再碰撞导致离子进一步解离,电子与正离子复合产生

高次谐波等,然而,国内在这一领域的研究则刚刚起步.要想追踪电子的运动,在实验上需要使激光脉冲半高宽度尽可能短,时间分辨率至少达到几百阿秒,而这些条件目前正处于研究阶段.但无论如何,阿秒科学已经引起了这一领域科学家们极大的兴趣,相信在不久的将来,阿秒时间尺度内发生的许多新奇的物理现象将被人们一一发现.

参 考 文 献

- [1] Erdmann M, Engel V J. J. Chem. Phys., 2004, 120(1): 158
- [2] Selstø S, Fjørre M, Hansen J P *et al.* Phys. Rev. Lett., 2005, 95(9):093002
- [3] Itatani J, Zeidler D, Levesque J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2005, 94(12):123902
- [4] Tzallas P, Charalambidis D, Papadogiannis N A *et al.* Nature (London), 2003, 426 :267
- [5] Hentschel M, Kienberger R, Spielmann Ch *et al.* Nature (London), 2001, 414 :509
- [6] Drescher M, Hentschel M, Kienberger R *et al.* Journal of Electron Spectroscopy and Released Phenomena, 2004, 137—140 : 259
- [7] Niikura H, Legare F, Hasbani R *et al.* Nature (London), 2002, 417 :917
- [8] Hu J, Han K L, He G Zh. Phys. Rev. Lett., 2005, 95(12): 123001
- [9] Marciak-Kozłowska J, Kozłowski M. Lasers in Engineering, 2002, 12 :53
- [10] Meng Q T, Yang G H, Sun H L *et al.* Phys. Rev. A, 2003, 67 (6):063202
- [11] Hu J, Meng Q T, Han K L. Chem. Phys. Lett., 2004, 393 : 393
- [12] Chelkowski S, Zuo T, Bandrauk A D. Phys. Rev. A, 1992, 46(9):R5342
- [13] Roudnev V, Esry B D, Ben-Itzhak I. Phys. Rev. Lett., 2004, 93(16):163601
- [14] Niikura H, Legare F, Hasbani R *et al.* Nature (London), 2003, 421 :826
- [15] Niikura H, Legare F, Villeneuve D M *et al.* Journal of Modern Optics, 2005, 52(2-3):453