

双色脉冲场量子调控 H_2^+ 的光电离动力学

张季, 姚洪斌

新疆工程学院新能源材料重点实验室, 乌鲁木齐 830091

摘要 利用精确求解核与电子运动的三维含时量子波包法, 理论研究了双色激光脉冲场(790–395 nm)量子调控 H_2^+ 的光电离动力学方案。与单色场 790 nm 和 395 nm 相比, H_2^+ 在双色脉冲场(790–395 nm)中的电离几率明显增强。通过改变双色脉冲场的初始相位差, H_2^+ 的光电离产物的空间非对称性分布几率可达 52%。该调控方案的理论机理是通过精确操控激光场的瞬间波形, 使其电场强度在正、负方向上的非对称性达到最大值, 进而达到对光电离动力学过程的高效调控。通过系统分析活跃电子在强场缀饰势阱中的运动, 阐明了 H_2^+ 的光电离几率和产物空间分布随电场强度的变化关系。该研究结果将为后续的量子调控光电离动力学实验提供科学的理论预测和指导。

关键词 量子调控; 含时波包法; 光电离; 激光场

随着强场技术的飞速发展, 利用超快强激光脉冲场量子调控分子体系的核与电子动力学已是当前强场动力学领域的热点之一, 其在物理化学、光化学、量子光学等诸多领域有着巨大的应用前景^[1-3]。在众多的研究对象中, 类氢分子离子 (H_2^+ 、HD、 D_2^+) 通常是研究强场量子调控技术的典型分子, 它不仅具有便于实验和理论研究的简单构型——2 个原子核外加 1 个电子, 更重要的是它在强激光场作用下会展现出许多重要的量子现象, 例如, 分子键的软化和硬化^[4]、阈上解离和阈下解离^[5]、阈上库仑爆炸电离^[6]、电荷共振增强电离^[7]、直接多光子电离^[8]等。2004 年, Zhang 等^[9]对 H_2 及其同位素 (D_2 、HD 和它们的离子) 的解离能和电离能进行了超高精细测量, 其测量的解离能与第一性原理的计算结果符合很好。针对类氢分子离子体系动力学特性的研究, 理论和实验工作者们提出了多种强场量子调控方案, 主要是通过改变激光场的波长^[10]、峰值强度^[11]、脉冲宽度^[12]以及采用延迟的双脉冲激光场^[13]来控制核与电子的动力学过程。

近年, 人们发现当激光脉冲场的持续时间小于 10 fs 时, 脉冲场的初始包络相位是一个很好的调控参数, 已广泛应用于量子调控分子体系的光解离和电离动力学^[14,15]。例如, Kling 等^[16]首次利用超短脉冲场的初始包络相位量子调控了 D_2 分子的解离性电离的产物空间分布。通过改变激光脉冲场(波长 760 nm、脉冲宽度 5 fs)的初始包络相位, D_2 分子在解离性电离过程中电子的空间非对称性分布几率可以达到

20%; 随后, Kling 等^[17]通过改变激光脉冲场(波长 730 nm、脉冲宽度 5 fs)的初始包络相位量子调控了 H_2^+ 的光解离产物的空间分布。该调控方案的理论机理是利用超短脉冲场的初始包络相位控制激光场的瞬间波形, 使其电场强度在正、负方向上不对称, 进而达到对核与电子动力学过程的量子操控。但是, 通过改变脉冲场的初始包络相位来控制激光场的瞬间波形有其局限性, 譬如调控参数单一, 并且对电场强度的非对称性调控率非常有限, 进而导致了调控效率不高。

本研究基于分子的光电离动力学与激光场瞬间波形的内在联系, 提出了一种利用双色脉冲场量子调控 H_2^+ 的光电离几率和产物空间分布的研究方案。为了增强电场强度在正、负方向上的非对称性, 提升分子的光电离调控率, 叠加了一束基准脉冲(波长 790 nm)及其二次谐波(波长 395 nm)。通过改变基准脉冲场 790 nm 与其二次谐波场 395 nm 的初始相位差, 可以精确地操控激光场的瞬间波形, 使其电场强度在正、负方向上的非对称性达到最大值。系统地研究活跃电子在缀饰双势阱中的运动, 得出了双色脉冲场量子调控 H_2^+ 光电离动力学的理论机理。

1 理论方法

H_2^+ 在强激光场中的含时薛定谔方程(原子单位制):

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = [H_0 + W(t)] \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (1)$$

收稿日期: 2015-07-01; 修回日期: 2015-09-21

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(2013211B32)

作者简介: 张季, 副教授, 研究方向为分子强场动力学, 电子信箱: 63999891@qq.com; 姚洪斌(通信作者), 副教授, 研究方向为分子强场动力学, 电子信箱: hbyao@mail.sdu.edu.cn

引用格式: 张季, 姚洪斌. 双色脉冲场量子调控 H_2^+ 的光电离动力学[J]. 科技导报, 2016, 34(7): 90–93; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.07.007

式中, H_0 为 H_2^+ 在无外场作用时的哈密顿量, $W(t)$ 为 H_2^+ 与激光场的相互作用项, $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ 为系统的波函数, \mathbf{R} 为分子的核间距离矢量, \mathbf{r} 为电子的位置矢量, t 为时间。

考虑到分子转动的的时间尺度在皮秒量级, 而系统光电离的时间尺度在飞秒到阿秒量级之间, 因此可以忽略分子转动对体系动力学的影响。当激光场的偏振方向定向于核的振动方向时, 采用单电子模型, 哈密顿量 H_0 可以表示为

$$H_0 = T_R + T_z + T_\rho + V_c(R, \rho, z) \quad (2)$$

$$T_R = -\frac{1}{m_p} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \quad (3)$$

$$T_z = -\frac{2m_p + m_e}{4m_p m_e} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4)$$

$$T_\rho = -\frac{2m_p + m_e}{4m_p m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \quad (5)$$

$$V_c(R, \rho, z) = \frac{1}{R} - \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z - R/2)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z + R/2)^2}} \quad (6)$$

式中, T_R 为分子的核动能算符, T_z 和 T_ρ 为电子的动能算符, $V_c(R, \rho, z)$ 为分子的三维软化库仑势, R 为分子的核间距, (ρ, z) 为电子在柱坐标系中的空间位置, m_p 和 m_e 为核与电子的质量。

H_2^+ 与激光场的相互作用项 $W(t)$ 在偶极近似条件下可以表示为:

$$W(t) = -E(t) \left(1 + \frac{m_e}{2m_p + m_e} \right) z \quad (7)$$

双色脉冲场的电场强度 $E(t)$ 的表示形式为

$$E(t) = E_0 \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau} \right)^2 \right] [\cos(\omega t) + \cos(2\omega t + \phi)] \quad (8)$$

式(8)中, E_0 为单色脉冲场的峰值场强, τ 为脉冲宽度, ω 为基准脉冲场的角频率, ϕ 为两束激光脉冲场之间的初始相位差。

在求解上述含时薛定谔方程中, 对于原子核波函数的传播, 采用分裂算符的方法。对于电子波函数的传播, 由于传播算符中含有 $\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho}$, 此项用分裂算符的方法无法处理。因此, 采用 Crank-Nicholson 差分和分裂算符相结合的方法^[18] 传播电子的波函数。根据核与电子运动的时间尺度差, 重新优化时间传播算符, 其表示形式为

$$e^{-iH\delta t} \approx e^{-iT_n \delta t/2} \{ U_c^{SPO}(\delta t/N) \}^N e^{-iT_n \delta t/2} \quad (9)$$

式(9)中, $U_c^{SPO}(\delta t) = e^{-iT_n \delta t/2} e^{-iV_c \delta t} e^{-iT_n \delta t/2}$ 为电子的时间传播算符, N 为核与电子的时间步长的比值。

利用虚时传播的方法, 可以获取 H_2^+ 的初始波函数。结合流算符和虚拟探测方法^[19], 可以得出 H_2^+ 的光电离几率及其核动能谱。在数值计算过程中, 核间距 R 的取值范围是 0~25 a.u., z 的取值范围是 -45~45 a.u., ρ 的取值范围是 0~15 a.u.。为了保证计算结果的收敛, R , z 和 ρ 方向上的格点数分别为 250、450 和 30, 时间步长分别取 1、0.05 和 0.05 a.u.。

2 结果及讨论

表 1 给出了 H_2^+ 分别在单色脉冲场 790 nm 和 395 nm 以及

双色脉冲场 790-395 nm 中的总电离几率。表 1 中的 λ_i, I_i 为基准脉冲场的波长和峰值强度, λ_h, I_h 为二次谐波脉冲场的波长和峰值强度。 H_2^+ 在双色脉冲场中的总电离几率是通过将对初始相位差 $0 \leq \phi \leq 2\pi$ 范围内的光电离几率取平均值后得出的计算结果。如表 1 所示, H_2^+ 在激光场峰值强度为 $I = 6.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 的单色脉冲场 790 nm 和 395 nm 中的电离几率都小于 5%。当这两束脉冲场同时作用于 H_2^+ 时, 分子的光电离几率明显增强, 高达 59.49%。主因是叠加后的双色场的电场强度峰值远远高于单色激光场的电场强度峰值, 进而导致光电离几率的明显增强。因此, 可以利用叠加后的双色脉冲场提升 H_2^+ 的光电离几率。

表 1 H_2^+ 分别在单色脉冲场 790 nm 和 395 nm 以及双色脉冲场 790-395 nm 中的总电离几率 (激光场的脉冲宽度 $\tau=5$ fs)

Table 1 The ionization probability of H_2^+ in one color (790 nm and 395 nm) and two-color (790-395 nm) laser fields (The pulse width is $\tau=5$ fs)

激光场	λ/nm	$I/(\text{W} \cdot \text{cm}^{-2})$	λ_h/nm	$I_h/(\text{W} \cdot \text{cm}^{-2})$	电离几率 $P_{\text{ion}}/\%$
单色脉冲场	790	6×10^{14}	—	—	1.13
单色脉冲场	—	—	395	6×10^{14}	4.31
双色脉冲场	790	6×10^{14}	395	6×10^{14}	59.49

为了定量描述双色脉冲场的初始相位差对光电离产物空间分布的影响程度, 引入空间分布非对称性参数 A :

$$A(KER, \phi) = \frac{P_+(KER, \phi) - P_-(KER, \phi)}{P_+(KER, \phi) + P_-(KER, \phi)} \quad (10)$$

式(10)中, P_+ 和 P_- 分别为 H_2^+ 在电场强度正方向和负方向上的光电离几率, KER 为分子光电离后的核动能, ϕ 为两束激光脉冲场之间的初始相位差。

图 1(a) 给出了 H_2^+ 在双色脉冲场 790-395 nm 中的空间分布非对称性参数 $A(KER, \phi)$ 随初始相位差 ϕ 和电离核动能的变化规律 (双色脉冲场的参数同表 1)。从图 1(a) 可以看出, H_2^+ 的光电离产物的空间分布与双色脉冲场的初始相位差有关, 并呈周期性的变化规律。通过对电离核动能求和, 得出了空间分布非对称性参数 $A(\phi)$ 随初始相位差 ϕ 的变化规律, 如图 1(b) 所示。当初始相位差 $\phi=0.2\pi$ 时, H_2^+ 的光电离产物主要分布于电场强度的正方向, 其空间分布非对称性几率达到最大值 (52%); 当初始相位差 $\phi=1.2\pi$ 时, H_2^+ 的光电离产物主要分布于电场强度的负方向, 其空间分布非对称性几率再次达到最大值。因此, 可以通过改变双色脉冲场的初始相位差, 量子调控 H_2^+ 的光电离产物的空间分布。

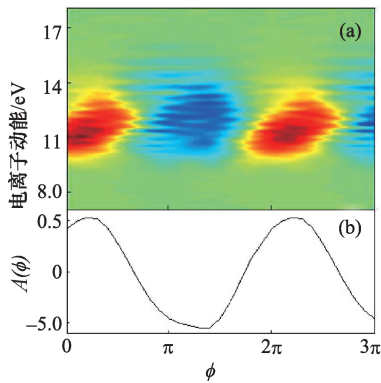
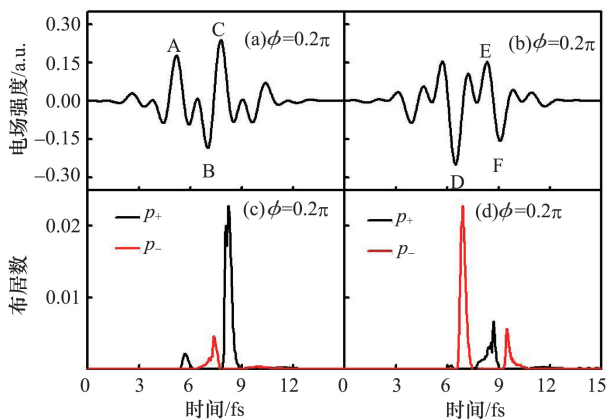


图1 $A(KER, \phi)$ 随初始相位差和电离核动能的变化规律(a)及对电离核动能求和后的空间分布非对称性参数 $A(\phi)$ (b)
Fig. 1 The dependence of asymmetry parameter $A(KER, \phi)$ on the relative phase and KER of H_2^+ ion (a) and the asymmetry parameter $A(\phi)$, integrated over the KER region of ionization (b)

为了寻找双色脉冲场的初始相位差与光电离产物空间分布的联系,给出了双色脉冲场 790–395 nm 在初始相位差 $\phi=0.2\pi, 1.2\pi$ 时的瞬间波形,并计算了 H_2^+ 沿电场强度正方向和负方向的光电离几率随演化时间的变化规律,如图 2 所示。在图 2(a)、(b)中,用字母 A~F 标出了 H_2^+ 发生光电离的瞬间。当 $\phi=0.2\pi$ 时,电场强度在正方向上的峰值大于负方向上的峰值,沿电场强度正方向上的光电离几率明显高于电场强度负方向上的电离几率;当 $\phi=1.2\pi$ 时,双色脉冲场的瞬间波形发生了巨大变化。此时,电场强度在正方向上的峰值要小于负方向上的峰值,沿电场强度正方向上的光电离几率明显要低于电场强度负方向上的电离几率。此外,研究发现,当电场强度 $|E|>0.15$ a.u 时, H_2^+ 才能发生光电离;当电场强度 $|E|>0.2$ a.u 时, H_2^+ 的光电离几率明显增强。



黑线为沿电场强度正方向;红线为沿电场强度负方向
图2 双色脉冲场 790–395 nm 的瞬间波形((a)和(b))和光电离几率((c)和(d))
Fig. 2 The wave forms of the 790–395 nm laser pulse ((a) and (b)) and the time-dependent ionization rates ((c), (d))

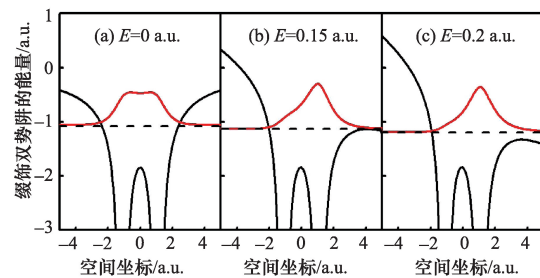
针对核与电子强场动力学特性的机理研究,通常采用缀饰态理论来描述。Zhang 等^[20]曾利用密度矩阵方法系统研究了 Rb 原子在强激光场中的缀饰态相位调控。对于分子体系,通过对电子态缀饰能级的研究,可以得到分子在强激光场中的能级分裂情况^[2,3]。为了进一步研究活跃电子在固定核间距下的动力学规律,理论模拟了电子在缀饰双势阱中的运动。电子在固定核间距下的缀饰态哈密顿量可以表示为

$$H_{ed} = H_e - Ez \quad (11)$$

式中, H_e 为电子在固定核间距下的无场哈密顿量, E 为电场强度, z 为电子的空间坐标。

接下来,将通过系统分析活跃电子在缀饰双势阱中的运动,得出 H_2^+ 的光电离几率随电场强度的变化规律。图 3 分别给出了 H_2^+ 在电场强度 $E=0, 0.15, 0.2$ a.u. 缀饰下的双势阱。为了准确描述电子在缀饰双势阱中的运动,计算了电子在缀饰双势阱中的能量值(图 3 中的虚线)和空间分布几率(图 3 中的红线)。

当电场强度 $E=0$ 时, H_2^+ 在 $R=2.2$ a.u. 处的双势阱相对于 $z=0$ 轴是完全对称的,如图 3(a) 所示。此时,电子以相同的概率束缚在左、右势阱中,无法电离。当电场强度 E 增大时,左边势阱的高度上升,右边势阱的高度下降。同时,电子在缀饰双势阱中的能量降低。如图 3(b) 所示,当电场强度 $E=0.15$ a.u. 时,电子在缀饰双势阱中的能量值几乎与右边势阱的高度相等。此时,电子可以沿着右边的势阱朝着远离核的方向运动。但是,绝大部分的电子很难被激光场电离,这主要是因为电子还未运动到电离区域时,激光场的电场方向已经发生了反转,电子将会被反向电场拉回到势阱中。当电场强度增大到 $E=0.2$ a.u. 时,电子在缀饰双势阱中的能量值远高于右边势阱的高度,如图 3(c) 所示。此时,电子可以迅速地沿着右边的势阱运动到电离区域。当激光场的电场方向发生反转时,绝大部分的电子已经被激光场电离。因此,可以得出:当 $E=0.15$ a.u. 时, H_2^+ 开始电离;当 $E>0.2$ a.u. 时, H_2^+ 发生增强电离。



$R=2.2$ a.u., 虚线代表电子在缀饰双势阱中的能量值,红线代表电子的缀饰波包
图3 电子在缀饰双势阱中的运动

Fig. 3 The motion of the electron in the field-dressed double well potentials

3 结论

利用精确求解核与电子运动的三维含时量子波包系

统地研究了 H_2^+ 在双色激光脉冲场 790–395 nm 中的光电离及其高效量子调控方案。与单色脉冲场 790 nm 和 395 nm 相比, H_2^+ 在双色脉冲场 790–395 nm 中的光电离几率得到了极大的提升。通过调节双色脉冲场的初始相位差, 可以精确地操控 H_2^+ 的光电离产物的空间分布。当初始相位差 $\phi=0.2\pi$ 时, 沿电场强度正方向的光电离几率达到最大值, 其空间分布非对称性参数 A 达到 52%; 当初始相位差 $\phi=1.2\pi$ 时, 沿电场强度负方向的光电离几率达到最大值, 其空间分布非对称性参数 A 接近于 52%。通过系统分析活跃电子在缀饰双势阱中的运动, 得出了双色脉冲场量子调控 H_2^+ 光电离动力学的理论机理。调节双色脉冲场的初始相位差可以精确控制激光场在电场强度正方向和负方向上的峰值, 当电场强度 $|E|>0.15$ a.u. 时, H_2^+ 才能发生光电离; 当电场强度 $|E|>0.2$ a.u. 时, H_2^+ 的光电离几率明显增强。

总之, 利用双色脉冲场电离分子体系, 不仅可以提升分子的光电离几率, 而且还可以精确操控光电离几率的空间分布。希望这种高效的量子调控方案可以促进今后的实验研究, 如利用双色脉冲场量子调控 CO 和 N_2 的光电离动力学等。

参考文献 (References)

- [1] Wollenhaupt M, Engel V, Baumert T. Femtosecond laser photoelectron spectroscopy on atoms and small molecules: Prototype studies in quantum control[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2005, 56: 25–56.
- [2] Yao H B, Zheng Y J. Quantum control of a molecular system in an intense field via the selective population of dressed states[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(19): 8900–8907.
- [3] 姚洪斌, 李文亮, 张季, 等. K_2 分子在强激光场下的量子调控: 缀饰态选择性分布[J]. 物理学报, 2014, 63(17): 178201.
Yao Hongbin, Li Wenliang, Zhang Ji, et al. Quantum control of K_2 molecule in an intense laser field: Selective population of dressed states[J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(17): 178201.
- [4] Bucksbaum P H, Zavriyev A, Muller H G, et al. Softening of the H_2^+ molecular bond in intense laser fields[J]. Physical Review Letters, 1990, 64(16): 1883–1886.
- [5] Orr P A, Williams I D, Greenwood J B, et al. Above threshold dissociation of vibrationally cold HD^+ molecules[J]. Physical Review Letters, 2007, 98(16): 163001.
- [6] Esry B D, Saylor A M, Wang P Q, et al. Above threshold coulomb explosion of molecules in intense laser pulses[J]. Physical Review Letters, 2006, 97(8): 013003.
- [7] He H X, Lu R F, Zhang P Y, et al. Dissociation and ionization competing processes for H_2^+ in intense laser field: which one is larger?[J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(2): 619–624.
- [8] He H X, Lu R F, Zhang P Y, et al. Direct multi-photon ionizations of H_2^+ in intense laser fields[J]. Journal of Physics B, 2012, 45(8): 85103–85109.
- [9] Zhang Y P, Cheng C H, Kim J T, et al. Dissociation energies of molecular hydrogen and the hydrogen molecular ion[J]. Physical Review Letters, 2004, 92(20): 203003.
- [10] McKenna J, Saylor A M, Gaire B, et al. Dissociation and ionization of an HD^+ beam induced by intense 395 nm ultrashort laser pulses[J]. Virtual Journal of Ultrafast Science, 2009(9): 023421.
- [11] Yao H B, Zhao G J. Theoretical investigation of the competitive mechanism between dissociation and ionization of H_2^+ in intense field [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2014, 118(39): 9173–9181.
- [12] McKenna J, Anis F, Saylor A M, et al. Controlling strong-field fragmentation of H_2^+ by temporal effects with few-cycle laser pulses[J]. Physical Review A, 2012, 85(2): 023405.
- [13] He F, Ruiz C, Becker A. Control of electron excitation and localization in the dissociation of H_2^+ and its isotopes using two sequential ultrashort laser pulses[J]. Physical Review Letters, 2007, 99(8): 083002.
- [14] Roudnev V, Esry B D, Ben-Itzhak I. Controlling HD^+ and H_2^+ dissociation with the carrier-envelope phase difference of an intense ultrashort laser pulse[J]. Physical Review Letters, 2004, 93(16): 163601.
- [15] Kamta G L, Bandrauk A D. Phase dependence of enhanced ionization in asymmetric molecules[J]. Physical Review Letters, 2005, 94(6): 203003.
- [16] Kling M F, Siedschlag C, Verhoef A J, et al. Control of electron localization in molecular dissociation[J]. Science, 2006, 312(5771): 246–248.
- [17] Kling N G, Betsch K J, Zohrabi M, et al. Carrier-envelope phase control over pathway interference in strong-field dissociation of H_2^+ [J]. Physical Review Letters, 2013, 111(16): 163004.
- [18] Hu J, Han K L, He G Z. Correlation quantum dynamics between an electron and D_2^+ molecule with attosecond resolution[J]. Physical Review Letters, 2005, 95(12): 123001.
- [19] Feuerstein B, Thumm U. Fragmentation of H_2^+ in strong 800 nm laser pulses: Initial-vibrational-state dependence[J]. Physical Review A, 2003, 67(4): 043405.
- [20] Li P Y, Zhao Z Y, Wang Z G, et al. Phase control of bright and dark states in four-wave mixing and fluorescence channels[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(8): 081107.

Quantum control of ionization dynamics of H_2^+ with an intense two-color field

ZHANG Ji, YAO Hongbin

Laboratory of New Energy and Materials, Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830091, China

Abstract An efficient scheme for controlling the photoionization of H_2^+ is investigated by using an accurate 3D time-dependent wave-packet method. Compared with the one-color field, the ionization probability of H_2^+ is greatly enhanced in the two-color (790–395 nm) field. By manipulating the relative carrier-envelope phase of the two-color field, the highest asymmetry modulation relative to the laser polarization reaches up to 52% in the ionization of H_2^+ . In our control scheme, the subcycle waveform of the two-color field is manipulated to control the maximum field amplitudes in the positive and negative directions. The sensitive dependence of the subcycle waveform in the asymmetric ionization of H_2^+ is explained by tracing the laser-driven motion of the electron in the dressed double well potential. In addition, the basic mechanism behind the enhanced ionization of the molecule is revealed, which provides a practical guide for the optical control of the ionization dynamics in future experiments.

Keywords quantum control; time-dependent wave packet approach; photoionization; laser field

(编辑 傅雪)