

双波长圆偏振光场中分子电离动力学的研究 新进展

郭振宁¹, 刘运全^{1,2,3*}¹北京大学物理学院人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871;²量子物质协同创新中心, 北京 100871;³极端光学协同创新中心, 山西 太原 030006

摘要 超短激光脉冲的出现为人们研究原子分子内电子的超快动力学过程提供了重要的技术手段。强激光诱导原子分子的光电离过程是光诱导物理过程的基石,也是目前强场物理领域的前沿热点之一。本文重点综述了双波长圆偏振光场中分子电离动力学的研究进展。首先,介绍了研究强场分子电离动力学的半经典模型,给出了电离电子波包的相位和振幅分布。然后,介绍了利用双波长圆偏振光场测量 H₂ 分子和 CO 分子的电离动力学的研究,发现电离电子的振幅结构以及隧穿后电子受到的长程库仑势都会影响电子的动力学过程。此外,电子波包的相位结构也会包含在光电子的发射角中,这个初始相位编码了电子吸收光子而电离过程中的时域信息。最后,对新型阿秒钟在分子光电离过程中的应用进行了总结,并展望了未来复杂分子体系的应用前景。

关键词 原子分子物理学; 强场光物理; 隧道电离; 多光子电离; 分子半经典模型

中图分类号 O436 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/AOS231072

1 引言

原子或分子是组成物质的基本单元,原子分子中电子的分布结构与量子状态决定了物质的基本理化性质。自然世界中物理化学反应的发生、生物系统的神经传递、半导体材料的导电性能与原子分子中的电子运动密切相关,因此探测以及操控原子分子中的超快动力学过程对化学反应控制、生物反应机理和新型材料研究具有重要意义。自从 1960 年第一台激光器问世以来^[1],激光技术的发展为现代科学探索微观物质超快运动规律提供了重要的手段。20 世纪 80 年代发展起来的飞秒(1 fs=10⁻¹⁵ s)脉冲,由于其脉冲宽度与原子运动尺度相当,已经成为探测化学反应中超快原子运动的重要工具^[2-5]。著名科学家 Zewail^[6]利用飞秒脉冲的泵浦探测技术,成功探测到化学反应中的超快原子运动,实现了对化学键形成与断裂的控制,开创了飞秒化学(femtosecond chemistry, 简称为 femtochemistry)研究领域,并因此获得诺贝尔化学奖^[7]。与原子运动相比,原子分子中电子的运动是阿秒(1 as=10⁻¹⁸ s)尺度,因此探测这些电子的过程需要新的阿秒级实验工具^[8]。21 世纪初阿秒脉冲的产生为直接控制原子分子内电子的快速运动和随后化学反应

中化学键的断裂和形成开辟了道路,奠定了阿秒物理和阿秒化学(attosecond chemistry, 简称为 attochemistry)的基础^[9-10]。

新型飞秒乃至阿秒激光技术的发展开拓了光与物质相互作用的物理学研究前沿。当一束光照射到原子或者分子上时,其内部的电子会吸收光子释放出来,这就是著名的光电效应^[11],也是光与物质相互作用中最基本的电子动力学过程。因此,观察并操控电子对入射光的阿秒超快响应是控制分子内电子自由度的前提。其中最基本的问题——光电子发射是否需要时间——依然饱受争议^[12-13],这是因为在量子力学中,时间并不是一个可观测量。如何测量光电效应的时间一直都是焦点问题。

2008 年, Keller 课题组^[14]提出的阿秒角条纹(attosecond angular streaking; 又称为阿秒钟, attoclock)技术开创了光电离时间延迟的实验研究。阿秒钟技术的工作原理是利用(椭)圆偏振激光场旋转的光矢量,将不同时刻电离出来的光电子在动量空间偏转到不同的角度,建立电离时间和电子末态发射角的关联,就像时钟的指针建立旋转角度和时间的关联一样。通常实验利用少周期(椭)圆偏振激光场的电场最大值,建立单光周期内的电离时刻和电子发射角的

收稿日期: 2023-05-30; 修回日期: 2023-06-28; 录用日期: 2023-07-10; 网络首发日期: 2023-08-02

基金项目: 国家自然科学基金(92050201, 92250306)、国家重点基础研究发展计划(2022YFA1604301)

通信作者: *yunquan.liu@pku.edu.cn

一对一关联。以 800 nm 圆偏振光场为例,光场矢量旋转 1 圈需要 2.7 fs,那么 1° 对应的时间分辨率约为 7.5 as。阿秒钟技术自提出之后就被广泛用于原子系统的隧穿时间延迟测量^[15-17]。2019 年, Han 等^[18]进一步提出基于双色场(800 nm 强圆偏振光电离, 400 nm 弱线偏振光指示光场强度最大值)的改进型阿秒钟来研究原子的隧穿时间,降低了传统阿秒钟技术利用少周期光脉冲带来的载波包络相位稳定的实验难度,使得阿秒钟时间零点校准更加便捷和准确。但是对于分子系统,由于分子轨道具有复杂多样性,相关的分子阿秒钟研究比较零散、缺少系统性^[19],需要进一步研究和探讨。

当电离从强场隧穿区(Keldysh 参数 $\gamma = \omega \sqrt{2I_p} / E \ll 1$, 其中 I_p 为电离能, E 为电场强度大小)过渡到非绝热区(此时 Keldysh 参数 $\gamma \geq 1$)时^[20-22],光电离发射时间的问题变得更加复杂。此时光电子吸收多个光子电离,在动量分布上产生一系列分离的能量峰。从时域的图像来看,不同光周期电离的电子波包相互干涉,产生分立的干涉环。这些干涉环包含光电离过程中电子吸收光子的时域信息,因此从这些干涉结构中提取电子波包的时域信息对研究强场多光子电离非常重要^[23-26]。传统的单指针阿秒钟技术忽略了光电子的干涉结构,无法直接对强场多光子过程进行分析。2018 年,北京大学刘运全课题组提出基于双波长同向旋圆极化场的全息干涉条纹的双指针阿秒钟,重构了原子系统中光电子波包的相位结构。该方案使用弱 800 nm 圆偏振光的时针调节强 400 nm 圆偏振光的分针的波包干涉,可以检索出电子波包的相位结构,为研究多光子电离的时间延迟提供了重要手段^[27-29]。进一步,将该双指针阿秒钟的实验方案拓展到分子系统无疑对理解分子多光子电离是非常有意义的^[30-31]。

本文将这两种阿秒钟构型拓展到分子,首先利用改进型单指针阿秒钟方案测量 H₂ 分子解离过程中的隧穿时间动力学过程,然后利用双指针阿秒钟的实验方案测量了非对称 CO 分子多光子电离的时间延迟,最后对新型阿秒钟在分子光电离过程中的应用进行了总结,并展望了未来复杂分子体系的研究潜力。

2 分子量子轨迹蒙特卡罗模型的介绍

分子强场电离的理论方法有很多种,其中数值求解含时薛定谔方程(TDSE)是最准确可靠的求解方法^[32-33],但是这种数值计算方法只能给出电子的最终动量结构,难以给出直观的物理图像,因此这种方法一般被用于检验其他理论方法计算结果的准确性。分子强场近似(MO-SFA)^[34-37]可以给出光电子动量分布,但其不考虑核的长程库仑势对电离后光电子经典运动的影响,所得动量分布与实验和数值求解 TDSE 的结果往往有较大偏差,而且作为量子模型,MO-SFA 也

没办法给出直观的物理图像。相较于前面的量子模型,分子量子轨迹蒙特卡罗半经典模型的优势就在于可以提供直观的物理图像^[38-40],为分析分子强场电离的电子动力学过程提供了重要的方法。

2.1 隧穿绝热区理论模型

下面将介绍绝热近似下的分子量子轨迹蒙特卡罗模型。这种模型采用了绝热近似,适用于隧穿区的光电子电离过程分析。在隧穿区,可以认为电子的运动时间远远小于激光场的振荡周期,电子隧穿通过静止的势垒而电离。基于 MO-SFA 模型给出的电子跃迁矩阵元为

$$M(\mathbf{p}_f) = -i \int_{t_0}^{t_f} \langle \mathbf{p}_f + \mathbf{A}(t) | \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) | \Psi_{\text{mo}}(\mathbf{r}) \rangle \exp[iS(t)] dt, \quad (1)$$

式中: \mathbf{p}_f 为电子的末态动量; t_0 和 t_f 分别为激光脉冲到达和结束的时间; $\mathbf{A}(t)$ 为激光场的矢势; $\mathbf{E}(t)$ 为激光场的电场强度; $\Psi_{\text{mo}}(\mathbf{r})$ 为分子在坐标空间的基态波函数; $S(t)$ 为电子波包的经典作用势。

$$S(t) = \int_0^t \left\{ \left[\mathbf{p}_f + \mathbf{A}(\tau) \right]^2 / 2 + I_p \right\} d\tau. \quad (2)$$

利用分子在动量空间的基态波函数 $\Phi_{\text{mo}}(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-3/2} \int \Psi_{\text{mo}}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$ 替换式(1)中的 $\Psi_{\text{mo}}(\mathbf{r})$, 跃迁矩阵元的指前因子项可以写为

$$\langle \mathbf{p}_f + \mathbf{A}(t) | \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) | \Psi_{\text{mo}}(\mathbf{r}) \rangle = i\mathbf{E}(t) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \Phi_{\text{mo}}(\mathbf{k}) \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{p}_f+\mathbf{A}(t)}, \quad (3)$$

此时式(1)的跃迁矩阵元为

$$M(\mathbf{p}_f) = \int_0^{T_p} \left\{ \mathbf{E}(t) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \Phi_{\text{mo}}(\mathbf{k}) \exp[iS(t)] \right\} \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{p}_f+\mathbf{A}(t)} dt. \quad (4)$$

由于跃迁矩阵元中指数项随时间积分快速振荡,因此可以采用鞍点近似(saddle-point approximation)来化简积分^[41]。此时鞍点方程可以写为 $\dot{S}(t) = 0$, 即

$$[\mathbf{p}_f + \mathbf{A}(t_s)]^2 + 2I_p = 0, \quad \mathbf{k}^2 + \kappa^2 = 0, \quad (5)$$

式中: $\mathbf{k} = \mathbf{p}_f + \mathbf{A}(t)$; $\kappa = \sqrt{2I_p}$; $t_s = t_r + it_i$ 为鞍点方程的解,其实部 t_r 为电离时刻。此时电子跃迁矩阵元[式(4)]可以化简为

$$M(\mathbf{p}_f) = -i^{q+1} \sum_s \sqrt{\frac{2\pi}{-i\ddot{S}(t_s)}} \frac{\Gamma(q/2)}{2\Gamma(q)} D(\mathbf{k}, t_s) \times \left[-2i\ddot{S}(t_s) \right]^{q/2} \exp[iS(t_s)], \quad (6)$$

$$D(\mathbf{k}, t_s) = \lim_{t \rightarrow t_s} i(t - t_s)^q \mathbf{E}(t) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \Phi_{\text{mo}}(\mathbf{k}), \quad (7)$$

式中: q 为奇点的阶数。将分子基态波函数在动量空间的表达式代入式(7)即可获得相应的跃迁矩阵元。在鞍点 t_s 处,矩阵元的指前因子项为奇点,奇点的阶次 $q=3$ 。

以 H₂ 分子为例,其最高占据轨道(HOMO)可被视为两个位于 $\mathbf{r} - \mathbf{R}/2$ 和 $\mathbf{r} + \mathbf{R}/2$ 的氢原子 1s 轨道的成

键叠加。两个氢原子的波函数形式分别为 $\psi_{1s}(\mathbf{r}-R/2)$ 和 $\psi_{1s}(\mathbf{r}+R/2)$, 其中 R 为 H_2 分子的核间距, 因

此 H_2 分子的波函数在坐标空间和动量空间的表达式分别为

$$\Psi_{H_2}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{O1}}} [\psi_{1s}(\mathbf{r}-R/2) + \psi_{1s}(\mathbf{r}+R/2)] = \frac{\kappa^{3/2}}{\sqrt{2\pi(1+S_{O1})}} [\exp(-\kappa|\mathbf{r}-R/2|) + \exp(-\kappa|\mathbf{r}+R/2|)], \quad (8)$$

$$\Phi_{H_2}(\mathbf{k}) = [\phi_s(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}/2) + \phi_s(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}/2)] = \frac{4}{\pi\sqrt{1+S_{O1}}} \frac{\kappa^{5/2}}{(k^2+\kappa^2)^2} \cos\left(\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}{2}\right). \quad (9)$$

利用绝热近似, 电子隧穿过程中激光场可以看作静电场, $E(t) = -Ee_z$, 对应的矢势为 $A(t) = -Ete_z$ 。进一步假设分子轴在 xOy 平面内, 分子轴相对 x 轴的取向角为 α 。将式(9)和光场形式代入式(6), 可得

$$M(\mathbf{p}_f) = -\frac{\kappa^{5/2}}{\sqrt{1+S_{O1}}} \sum_s \frac{\cos\left[\frac{(E t_s R \cos \alpha + p_{iz} R \cos \alpha + p_{iy} R \sin \alpha)/2}{E(p_{iz} + E t_s)}\right]}{E(p_{iz} + E t_s)} \exp[iS(\mathbf{p}_f, t_s)]. \quad (10)$$

通过求解鞍点方程可以获得鞍点虚部:

$$t_i = \frac{\sqrt{2I_p + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}}{E}. \quad (11)$$

为了得到隧穿出口的动量分布, 利用 $\mathbf{p}_f = \mathbf{p}_i + A(t)$ 将隧穿出口的电子末态动量 \mathbf{p}_f 替换为初始动量 \mathbf{p}_i , 最终获得电子在隧穿出口的动量分布, 即

$$M(\mathbf{p}_i) = \left[\exp(ip_{iy} R \sin \alpha/2) \exp\left(-R \cos \alpha \sqrt{2I_p + p_{iz}^2 + p_{iy}^2}/2\right) + \exp(-ip_{iy} R \sin \alpha/2) \times \exp\left(R \cos \alpha \sqrt{2I_p + p_{iz}^2 + p_{iy}^2}/2\right) \right] \frac{1}{2\sqrt{1+S_{O1}}} \frac{i\kappa^{5/2}}{E \sqrt{2I_p + p_{iz}^2 + p_{iy}^2}} \left(\frac{2\kappa^3}{E}\right)^{1/\kappa} \exp\left[-\frac{\kappa^3}{3E} - \frac{\kappa(p_{iz}^2 + p_{iy}^2)}{2E}\right]. \quad (12)$$

式(12)是电子隧穿之后波包结构的复数表达式, 其相位为隧穿波包的相位结构, 其模方为隧穿电子的概率分布。

2.2 非绝热区理论模型

上述讨论中始终采用绝热近似 ($\gamma < 1$), 将激光场视为静电场。当强场电离进入非绝热区 ($\gamma \geq 1$) 时, 绝热近似不再成立, 需要使用非绝热理论进行处理。下面将基于 MO-SFA 模型, 加入长程库仑传播修正, 获得非绝热分子量子轨迹蒙特卡罗模型。利用 1.1 节的推导, 可以获得鞍点近似下的电子跃迁矩阵元表达式, 如式(6)所示。下面, 将以式(6)为基础, 对 CO 分子轨道进行详细推导。

对于 CO 分子的强场电离, 只考虑 HOMO 5σ 的电

离。对于 HOMO-1 或者更低轨道, 其较高的电离能导致电离率很低, 因此可以不予考虑。对于 CO 的 5σ 轨道结构, 采用原子轨道的线性组合 (LCAO) 来获得其分子轨道表达式。CO 主要由一个 C 原子和一个 O 原子组成, 根据文献[42]的计算结果, HOMO 主要由 C 原子端的 $2s$ 和 $3s$ 原子轨道叠加和 O 原子端的 $2s$ 和 $2p$ 原子轨道叠加组成。由于包含全部原子轨道的分子轨道表达式会比较复杂, 极大地增加了半经典模型的复杂度; 由于 HOMO 的电子波函数主要集中在 C 原子端, 电子主要从 C 原子一侧发射, O 原子一侧的贡献率较低^[43]。结合以上两点, 使用占主要贡献的 s 轨道叠加来近似 CO 的分子轨道。基于以上简化, CO 的 HOMO 在坐标空间和动量空间的表达式分别为

$$\Psi_{CO}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{O1}}} [a\psi_s(\mathbf{r}-R/2) + b\psi_s(\mathbf{r}+R/2)] = \frac{\kappa^{3/2}}{\sqrt{2\pi(1+S_{O1})}} [a \exp(-\eta|\mathbf{r}-R/2|) + b \exp(-\eta|\mathbf{r}+R/2|)], \quad (13)$$

$$\Phi_{CO}(\mathbf{k}) = [a\phi_s(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}/2) + b\phi_s(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}/2)] = \frac{2}{\pi\sqrt{1+S_{O1}}} \frac{\eta^{5/2}}{(k^2+\eta^2)^2} [a \exp(-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}/2) + b \exp(i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}/2)], \quad (14)$$

式中: $\eta = \sqrt{2I_p}$ 。通过调节参数 a 和 b 来控制电子波函数在 C 原子和 O 原子端的密度, 使得半经典模型计算的电离率分布与 TDSE 和实验结果一致, 具体见文献[43-44]。将 CO 的 HOMO 结构代入式(6), 得到电子跃迁矩阵元的表达式, 即

$$M(\mathbf{p}_f) = \sum_s \left\{ \left\{ 2\sqrt{2\pi} i^{3/2} \dot{S}^{1/2} \exp[iS(t_s)] \right\} \times \left\{ \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}/2) [a + b \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})] \times \right. \right. \\ \left. \left. [E_x(t_s)k_x \cos \alpha - E_x(t_s)k_y \sin \alpha + E_y(t_s)k_x \sin \alpha + E_y(t_s)k_y \cos \alpha] \right\} \right\} = \sum_s M_{\text{field}} \times M_{\text{mo}} \quad (15)$$

$$M_{\text{field}} = 2\sqrt{2\pi} i^{3/2} \dot{S}^{1/2} \exp[iS(t_s)], \quad (16)$$

$$M_{\text{mo}} = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}/2) [a + b \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})] \times [E_x(t_s)k_x \cos \alpha - E_x(t_s)k_y \sin \alpha + E_y(t_s)k_x \sin \alpha + E_y(t_s)k_y \cos \alpha], \quad (17)$$

这样就获得非绝热情况下电子的跃迁矩阵元。对于后面要研究的双波长圆偏振光场,无法直接解析求解鞍点方程。因此,需要利用数值方法求出不同初始动量所对应的鞍点 t_s ,最终获得电离光电子的跃迁矩阵元。此时,电离电子的出口位置可以用虚时间理论方式求解:

$$\mathbf{r}_0(t) = \int_{t_s}^{t_0} [\mathbf{p}_f + \mathbf{A}(\tau)] d\tau. \quad (18)$$

这里使用的光场形式为

$$\mathbf{A}(t) = -[A_{800} \sin(\omega t) + A_{400} \sin(2\omega t)] \mathbf{e}_x - [A_{800} \cos(\omega t) + A_{400} \cos(2\omega t)] \mathbf{e}_y. \quad (19)$$

此时出口位置为

$$\begin{cases} x(t) = \frac{E_{800}}{\omega^2} \cos(\omega t_r) [1 - \cosh(\omega t_i)] + \frac{E_{400}}{4\omega^2} \cos(2\omega t_r + \Delta\phi) [1 - \cosh(2\omega t_i)] \\ y(t) = \frac{E_{800}}{\omega^2} \sin(\omega t_r) [1 - \cosh(\omega t_i)] + \frac{E_{400}}{4\omega^2} \sin(2\omega t_r + \Delta\phi) [1 - \cosh(2\omega t_i)] \end{cases}. \quad (20)$$

不论是绝热区还是非绝热区,电离后的光电子进一步在激光场和库仑场作用下传播,传播方程为

$$\ddot{\mathbf{r}} = -\frac{1}{2} \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}/2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|^3} - \frac{1}{2} \frac{\mathbf{r} + \mathbf{R}/2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|^3} - \mathbf{E}(t). \quad (21)$$

每条光电子轨迹都有一个复振幅与之对应。该复振幅的模即式(15)的模表示概率,而其相位 S_{total} 为初始相位 S_0 和传播过程中积累的相位 S_{prop} 之和。 S_0 即为式(15)的相位, S_{prop} 为

$$S_{\text{prop}} = - \int_{t_s}^t \left[\frac{\mathbf{p}(t)^2}{2} - \frac{1}{2|\mathbf{r}(t) - \mathbf{R}/2|} - \frac{1}{2|\mathbf{r}(t) + \mathbf{R}/2|} + I_p \right] dt. \quad (22)$$

在计算到脉冲结束时刻,用Kepler公式求得最终的渐进动量。将拥有相同渐进动量轨迹的复振幅相加,以此来考虑轨迹间的干涉效应,并形成最终的光电子动量分布。

3 H₂分子解离过程中的隧穿动力学研究

3.1 解离过程中光电子动量分布测量

采用单指针阿秒钟的实验方案来研究H₂分子解离过程中的隧穿动力学过程。实验中使用由光强较强的800 nm圆偏振光和光场较弱的400 nm相同旋向的圆偏振光组成的双色同向旋圆偏振光场。通过调节双色场的相对相位,可以精准控制光场峰值强度的方向,从而准确控制阿秒钟的时间零点。在图1(b)所示虚线方框内的光场构型下,H₂分子中的电子从压弯的势垒中隧穿出来并发生电离,隧穿后的电子在库仑场和

激光场组成的复合场中作经典运动,如图1(a)所示^[45]。随着分子在光场作用下解离,分子核间距不断增大,电子轨道结构不断拉伸,电子隧穿动力学也会发生变化。通过轴向反冲近似^[46],可以利用实验测量的解离碎片的发射方向获得电子电离时分子的取向,最后重构出分子坐标系下的光电子角分布。

在实验上,采用激光强度为 8.92×10^{13} W/cm²的800 nm圆偏振光和强度为 2.23×10^{13} W/cm²的400 nm圆偏振光组成的同向旋双色场。将双色场聚焦到COLTRIMS系统与H₂分子发生相互作用(H₂→H⁺+H⁰+e⁻),通过均匀电场和磁场收集所产生的碎片离子H⁺和电子e⁻,如图1(b)所示。中性粒子H⁰无法直接测量,但是可以利用动量守恒定律获得其动量,即 $\mathbf{P}(H^+) + \mathbf{P}(H^0) + \mathbf{P}(e^-) = 0$,然后计算出H⁺和H⁰的能量和,即解离过程的核动能释放量 E_N 。图2(a)展示了实验测量的光电子和核动能释放量的关联分布。可以看到,一共存在3个明显的解离通道峰,分别位于0.2 eV (net-1 ω)、1.2 eV (net-2 ω)和2.3 eV (net-3 ω)。在由400 nm和800 nm圆偏振光组成的双色光场中,H₂分子吸收光子后发生电离解离,一共存在3条解离通道(图3)。图4展示了3条解离通道所对应的核间距和吸收光子数。第一条是单光子解离通道(net-1 ω),此时分子离子会在1s σ_g 态的核间距 $R_{\text{net-1}\omega} = 4.8$ a. u. 位置吸收1个800 nm光子进入2p σ_u 态,发生解离,由于发生解离的核间距较大,因此解离能较低, $E_N = 0.2$ eV。第二条是净双光子解离通道(net-2 ω),分子离子会在1s σ_g 态的核间距 $R_{\text{net-2}\omega} = 3.7$ a. u. 位置吸收1个400 nm光子进入2p σ_u 态并发生解离,此时解离核间距较小,解离能相对较大, $E_N = 1.2$ eV。第三

条是净三光子解离通道 (net-3 ω), 此时分子离子会在 $R_{\text{net-3}\omega} = 2.6 \text{ a. u.}$ 位置处吸收 3 个 800 nm 光子进入 $2p \sigma_g$ 态并发生解离, 此时解离核间距最小, 解离能最大, $E_N = 2.3 \text{ eV}$ 。图 2(b)~(d) 展示了不同解离通道的光

电子动量分布。可以看到, 在不同解离通道下光电子角分布都呈现大月牙形状, 这是因为实验中的双波长圆偏振光场的每个 800 nm 圆偏振光周期内只有一次光场极大值。

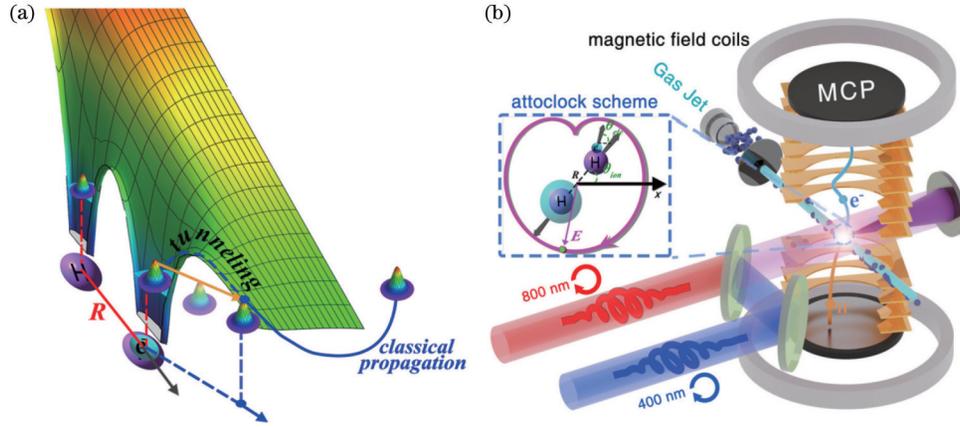


图 1 双色场阿秒钟方案测量 H_2 分子解离动力学过程^[45]。(a) 电子从被激光场压弯的势垒中隧穿出来, 然后在激光场和长程库仑势组成的复合场中运动; (b) 实验装置示意图, 使用 COLTRIMS 系统测量双色光场中 H_2 分子解离过程产生的碎片
Fig. 1 Attoclock scheme using bi-circular fields for the dissociative reaction of H_2 molecules^[45]. (a) The bound electron escapes from the potential through tunneling and moves in the combined potential created by Coulomb field of H_2 molecule and laser field; (b) experimental geometry, and fragmentation of H_2 molecules by two-color corotating bi-circular fields is measured by COLTRIMS spectrometer

为了分析不同分子轴取向向下出射光电子的隧穿动力学过程, 利用轴向反冲近似, 将 H^+ 离子的发射方向作为电离时刻分子的取向, 获得分子坐标系下光电子的角分布, 如图 3(a)、(d)、(g) 所示。对每个离子发射角对应的光电子角分布进行归一化处理, 可以看到, 在不同的解离通道下, 光电子发射角随着分子取向的振荡在 $\theta_{\text{ion}} = 0^\circ$ 处发生阶跃, 整个分布可以分为两个倾斜的条带, 而且在每个条带内, 随着分子取向角的增大, 光电子角分布的峰值出现了明显偏移。此外, 在不同解离通道下, 每个条带的倾斜角度不同, 表明在解离过程中, 分子轨道随着核间距拉伸而变形, 电子隧穿动力

学也随之发生变化。

3.2 光电子发射动力学的理论分析

为了理解不同核间距下分子取向依赖的光电子角分布, 需要借助理论模型来对实验结果进行模拟和动力学轨迹分析。这里使用两种理论方法: 第一种是数值求解 TDSE 方法, 将 TDSE 的计算结果作为半经典模型计算结果的参考标准, 验证半经典模型分析的可靠性; 第二种是利用绝热隧穿的 MO-QTMC 模型, 作为物理过程的分析方法。

根据 1.1 节理论模型的推导, 可以得到 H_2 分子隧穿电子波包的初始相位结构和振幅结构, 即

$$\tan \phi_{\text{ini}} = -\tan \left[\frac{p_i R \sin(\theta_{\text{ion}} - \beta)}{2} \right] \tanh \left[\frac{R \cos(\theta_{\text{ion}} - \beta)}{2} \sqrt{2I_p + p_i^2} \right], \quad (23)$$

$$M_{\text{struc}}^2 = \left\{ \cos \left[\frac{p_i R \sin(\theta_{\text{ion}} - \beta)}{2} \right] \cosh \left[\frac{R \cos(\theta_{\text{ion}} - \beta)}{2} \sqrt{2I_p + p_i^2} \right] \right\}^2 + \left\{ \sin \left[\frac{p_i R \sin(\theta_{\text{ion}} - \beta)}{2} \right] \sinh \left[\frac{R \cos(\theta_{\text{ion}} - \beta)}{2} \sqrt{2I_p + p_i^2} \right] \right\}^2, \quad (24)$$

式中: θ_{ion} 为分子的取向角; β 为电子被电离时瞬时电场的方向角; $\theta_{\text{ion}} - \beta$ 为电子出射方向相对于分子轴取向的夹角; p_i 为初始横向动量, 与瞬时激光场方向垂直。可以看到, 隧穿电子的初始相位和振幅结构依赖于分子的核间距和分子取向角。电子隧穿的概率受到波包振幅的修正, 可以表示为 $W(t, p_i) = M_{\text{struc}}^2 W_0(t, p_i)$, 其中

$$W_0(t, p_i) = \frac{(2I_p)^{5/2}}{|E(t)|^2 (2I_p + p_i^2)} \left[\frac{2(2I_p)^{3/2}}{|E(t)|} \right]^{2/\sqrt{I_p}} \times \exp \left[-\frac{2(2I_p)^{3/2}}{3|E(t)|} - \frac{\sqrt{2I_p} p_i^2}{|E(t)|} \right]. \quad (25)$$

隧穿之后电子的运动轨迹由经典的牛顿方程传播得到。通过改变核间距和分子取向角, 可以模拟出不同解离通道下分子坐标系内的光电子动量分布。

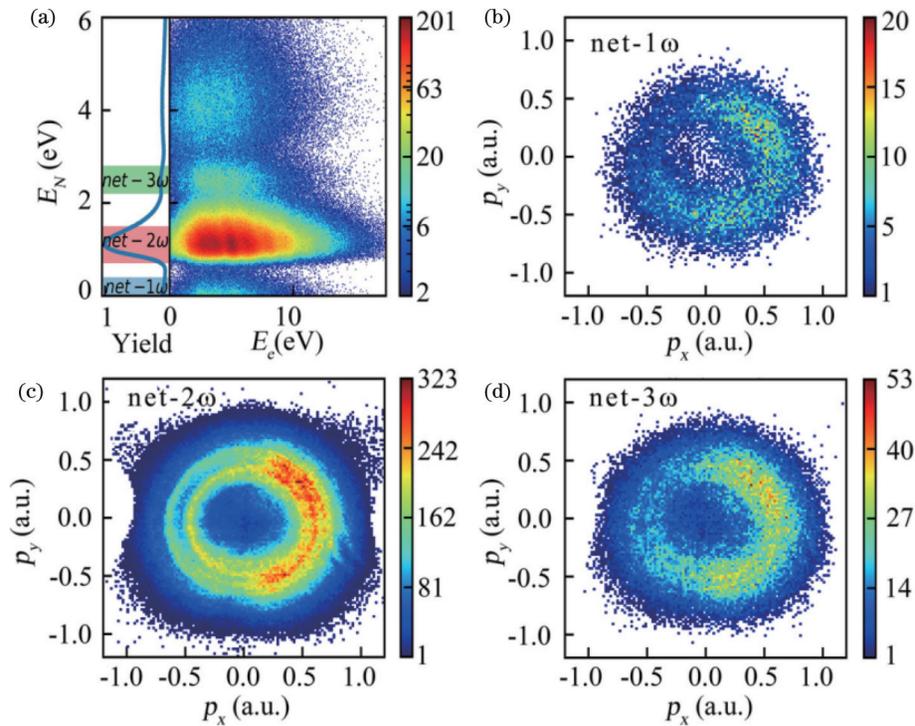


图 2 电子能量和核动能释放量的关联分布和不同解离通道下光电子动量分布^[45]。(a) 电子能量和核动能释放量的关联分布, 左边图展示了核动能释放量的分布; 解离通道(b)net-1 ω 、(c)net-2 ω 和(d)net-3 ω 的光电子角分布

Fig. 2 Joint photoelectron-nuclear energy spectrum and photoelectron momentum distributions of different dissociative channels^[45]. (a) Joint photoelectron-nuclear energy spectrum of above-threshold multiphoton dissociative ionization, and the nuclear energy spectrum integrated over the electron energy spectrum is shown in the left panel; measured photoelectron angular distributions correlated to (b) net-1 ω channel, (c) net-2 ω channel, and (d) net-3 ω channel

图 3 的第二列展示了数值求解 TDSE 的结果, 第三列展示了 MO-QTMC 模型计算的结果。可以看到, 实验结果和 TDSE 以及 MO-QTMC 的计算结果具有很好的一致性。通过对比不同解离通道可以看到, 随着核间距的增大, 倾斜条带的斜率逐渐减小。为了定量分析光电子发射角随核间距的变化, 提取了不同解离通道下电子最概然发射角随着分子取向的变化, 结果如图 5 所示。图 5 (a)、(c)、(e) 分别展示了实验结果、TDSE 和 MO-QTMC 模型的结果, 可以看到, 实验结果的电子最概然发射角随分子取向角的分布和理论模型的结果符合得很好。对于 net-1 ω 通道, 电子发射角 θ_{elec} 随分子取向角的振荡范围为 $(-75^\circ, 45^\circ)$; 对于 net-2 ω 通道, θ_{elec} 的振荡范围为 $(-70^\circ, 40^\circ)$; 对于 net-3 ω 通道, θ_{elec} 的振荡范围为 $(-63^\circ, 27^\circ)$ 。随着核间距的增大, 电子发射角随分子取向角的振荡范围不断增大。

下面将采用 MO-QTMC 模型对电子的运动轨迹进行分析。根据 MO-QTMC 模型, 隧穿出来的电子会带有分子取向角和核间距依赖的初始相位; 电子隧穿的概率受到分子轨道结构修正, 也依赖于分子取向角和核间距; 隧穿之后的光电子在双中心库仑势中传播, 受到长程库仑势的影响, 最终对光电子角分布产生影响。首先, 利用 MO-QTMC 计算了不包含长程库仑势

的光电子动量分布, 分别模拟了不同核间距和分子取向角下的结果, 如图 5 (b)、(d)、(f) 中黑色虚线所示。可以看到, 在去掉分子库仑势的影响后, 分子取向分辨的电子最概然发射角分布向上移动。通过提取包含库仑势 (黑色实线) 和不包含库仑势 (黑色虚线) 的电子发射角 θ_{elec} 之差, 可以获得由分子库仑势引起的电子偏转角, 如图 6 所示。可以看到, 分子库仑势引起的电子发射角偏移具有明显的取向依赖性, 当分子取向角平行于光场极大值 ($\theta_{\text{elec}}=0^\circ$) 时, 分子库仑势所导致的电子发射角偏移是最大的。进一步对比不同解离通道的结果, 发现在不同分子核间距下, 分子库仑势引起的电子发射角偏移范围变化不大。忽略隧穿电子在经典运动中的库仑势作用后, 电子的末态动量等于光场负矢势和初始横向动量之和, 由于 MO-QTMC 模型给出的初始横向动量中心为 0, 因此电子的发射角等于电离时刻的光场负矢势方向角, 这样就可以利用分子取向分辨的电子最概然发射角分布获得取向分辨的电子电离时间分布。通过图 5 可以得到不同解离通道下电子最概然发射角的最大偏移分别为 55° (net-1 ω)、 47° (net-2 ω) 和 38° (net-3 ω), 由此可以算出电子电离时间偏移光场峰值分别为 440 as、376 as 和 304 as。综上, 电子的电离时间受到分子取向角的调制, 而且随着分子核间距的增大, 电子电离时间偏移幅度增大。

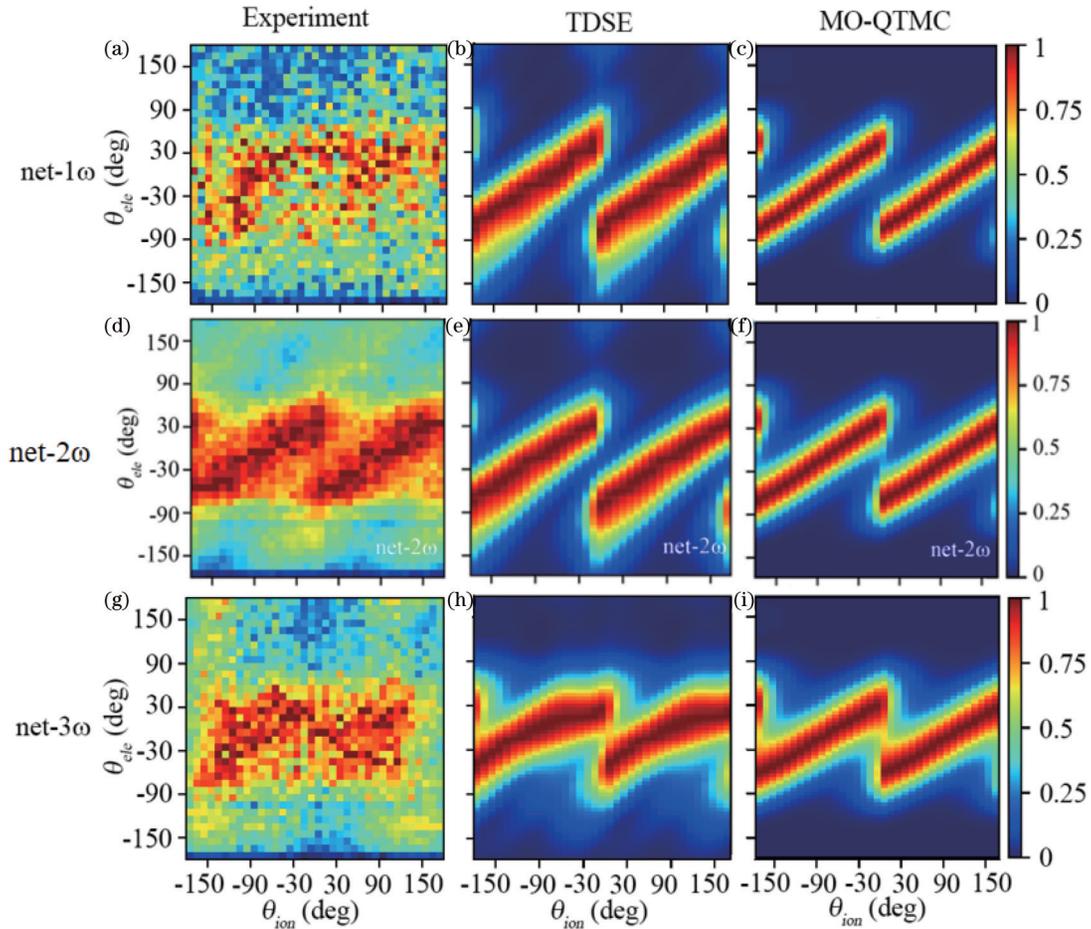


图 3 实验和理论计算的取向分辨的光电子角分布^[45]。(a)~(c) net-1 ω 通道下电子发射角和H⁺发射角的关联分布;(d)~(f) net-2 ω 通道下电子发射角和H⁺发射角的关联分布;(g)~(i) net-3 ω 通道下电子发射角和H⁺发射角的关联分布

Fig. 3 Experimental and simulated molecular orientation-dependent photoelectron angular distributions^[45]. (a)~(c) Correlated electron emission angle with H⁺ ion emission angle for the net-1 ω ; (d)~(f) correlated electron emission angle with H⁺ ion emission angle for the net-2 ω ; (g)~(i) correlated electron emission angle with H⁺ ion emission angle for the net-3 ω

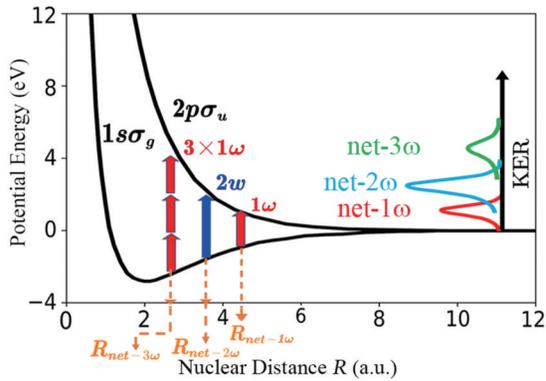


图 4 H₂⁺ 分子离子的 1s σ_g 和 2p σ_u 势能曲线, 图中标记了 3 条解离通道吸收光子时对应的核间距以及解离释放的能量 (E_N)^[45]

Fig. 4 Potential curves of H₂⁺ for 1s σ_g and 2p σ_u states, and nuclear distances and E_N of three dissociative channels are labeled^[45]

根据 MO-QTMC 模型, 隧穿出来的电子波包会携带初始相位结构, 初始相位结构依赖于分子取向角和核间距。利用 MO-QTMC 模型计算了仅由初始相位

导致的电子发射角振荡, 结果如图 5 第二列红色曲线所示。可以看到, 由初始相位引起的电子偏转角很小, 而且随着分子核间距的增大, 偏转角逐渐增大。随后利用 MO-QTMC 模型研究了不同分子核间距和分子取向角下初始相位随初始横向动量的分布, 如图 7(a)~(c) 所示。可以看到, 初始相位随初始横向动量的分布接近线性, 因此提取初始横向动量分布中心处的初始相位斜率 $\phi'_{ini} = \partial\phi_{ini}/\partial p_i (p_i = 0)$, 其对应结果如图 7(d)~(f) 所示。可以看到, 分子初始相位斜率随分子取向角的变化出现振荡, 而且随着核间距增大, 振荡幅度逐渐增大。分子初始相位斜率随着分子取向角和分子核间距的变化趋势与分子初始相位导致的电子发射角偏移的变化趋势相同。因此, 初始隧穿波包相位斜率的变化导致了电子发射角的偏移, 其包含了电子在势垒下隧穿过程的时域信息。根据物理学家 Wigner^[47] 提出的隧穿时间延迟图像, 这个相位移动可以通过对能量的一阶导数转化为光电离时间延迟, 即 Wigner 时间延迟:

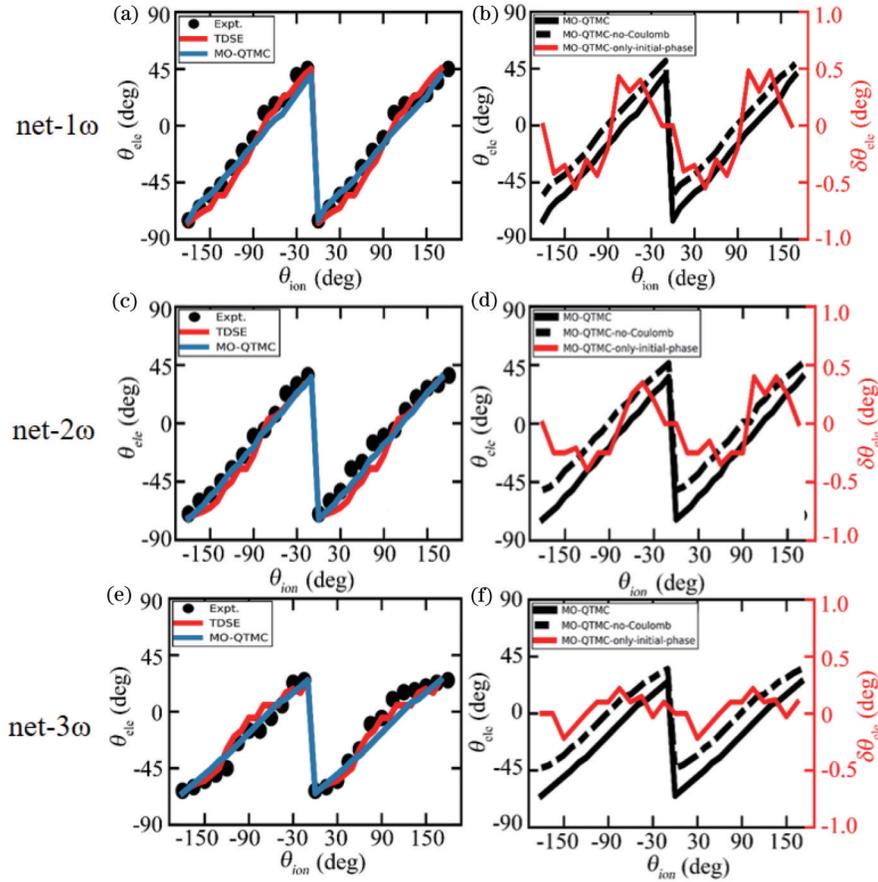


图 5 电子最概然发射角随分子取向的分布^[45]。(a)(c)(e) 3 条不同解离通道下电子最概然发射角随分子取向角的分布；(b)(d)(f) MO-QTMC 在不含长程库仑势时的计算结果

Fig. 5 The most probable electron emission angle θ_{ele} as a function of the molecular orientation angle for three dissociative channels, respectively^[45]. (a) (c) (e) The most probable electron emission angle θ_{ele} as a function of the molecular orientation angle for three dissociative channels; (b) (d) (f) results calculated by MO-QTMC model without Coulomb potential

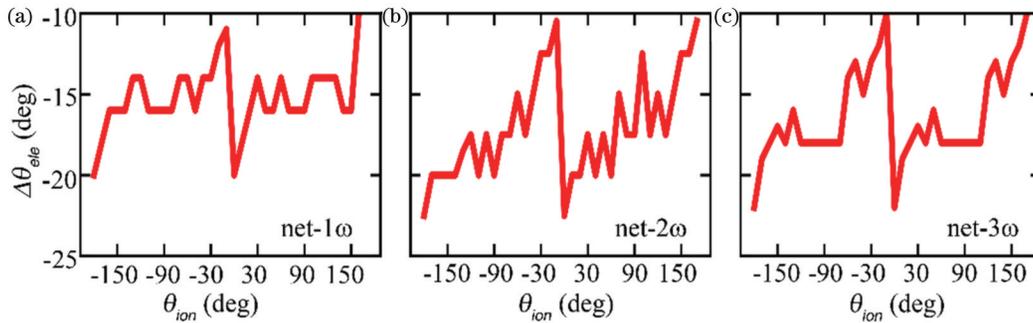


图 6 不同解离通道中,由库仑势引起的电子偏转角分布^[45]。(a) net-1 ω ; (b) net-2 ω ; (c) net-3 ω

Fig. 6 Offset angle caused by the long-range Coulomb potential in different channels^[45]. (a) net-1 ω ; (b) net-2 ω ; (c) net-3 ω

$$\Delta\tau_w = \hbar\partial\phi_{ini}/\partial E = \hbar m_e \phi'_{ini}/p_0 \quad (26)$$

这样就可以利用初始相位来获得电子隧穿电离的时间延迟,如图 7(d)~(f) 红色曲线所示。可以看到,net-1 ω 、net-2 ω 和 net-3 ω 通道对应的最大 Wigner 时间延迟分别为 ± 68 as、 ± 48 as 和 ± 26 as。这个 Wigner 时间延迟来源于初始相位,包含了 H₂ 分子解离电离过程中的电子隧穿动力学。

4 CO 分子多光子电离的动力学研究

4.1 分子坐标系下光电子角分布测量

下面利用双指针阿秒钟方案来研究 CO 分子多光子电离的动力学过程。实验上选取一束高强度的 400 nm 圆偏振光 and 低强度的 800 nm 相同旋向的圆偏振光组成双色光场,结构如图 8(a) 所示。CO 分子中的电子吸收多个光子后电离,电离后的电子在离子的

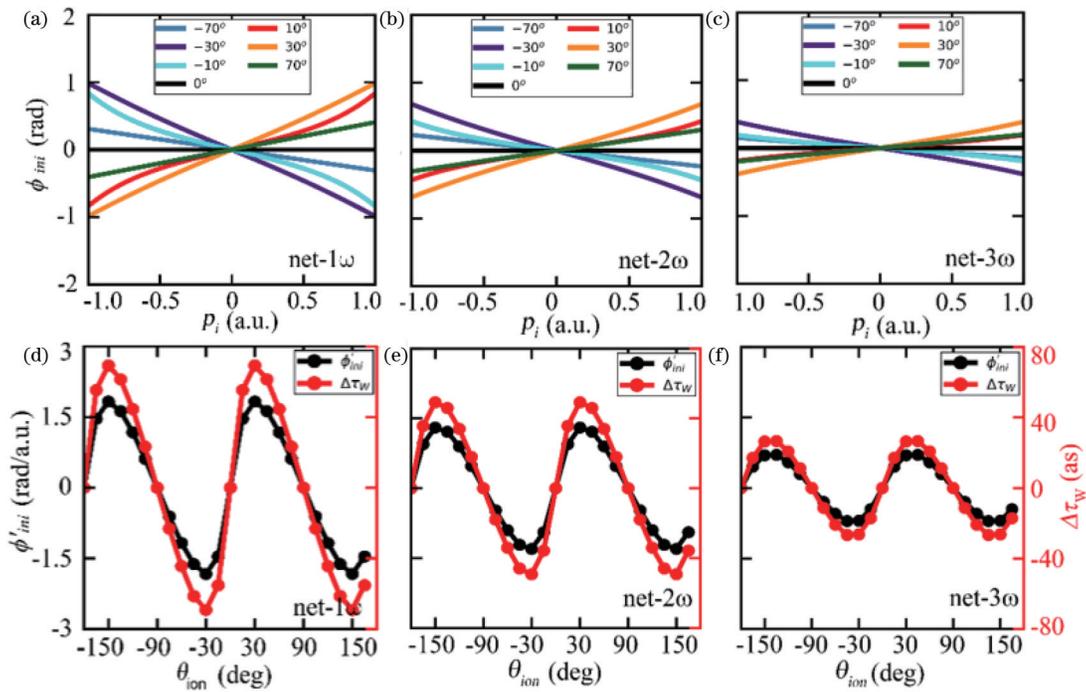


图 7 初始相位分布和初始相位梯度分布^[45]。(a)~(c) 不同解离通道下,不同分子取向的初始相位随初始横向动量的分布;(d)~(f) 初始相位梯度和 Wigner 时间延迟随分子取向角的分布

Fig. 7 Distribution of initial phase and initial phase gradient^[45]. (a)–(c) Initial phase ϕ_{ini} with respect to initial transverse momentum p_i for net- 1ω , net- 2ω , and net- 3ω channels; (d)–(f) initial phase gradient ϕ'_{ini} and Wigner time delay $\Delta\tau_w$ in the molecular frame

长程库仑势和双色光场中作经典运动。电离产生的 CO^+ 离子通过激光诱导耦合进入排斥态并发生解离 ($\text{CO}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}$)。基于轴向近似,可以利用实验测量的 C^+ 离子的发射方向获得电离时刻分子轴的取向。实验上使用的 400 nm 圆偏振光和 800 nm 圆偏振光的强度分别校准为 $8.9 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 和 $6.3 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ 。图 8(b) 展示了实验测量的光电子动量分布,这里对 C^+ 离子的发射角进行积分。400 nm 强圆偏

振光会产生一系列等能量间隔的阈上电离(ATI)圆环,加入 800 nm 弱圆偏振光后,相邻 400 nm 的 ATI 环会进一步吸收或者放出 800 nm 光子,从而产生边带结构(SB),整个动量分布可以分为 ATI 半圆环和 SB 半圆环两部分。使用 ATI1、ATI2、SB1、SB2 来表示第一阶 ATI、第二阶 ATI、第一阶 SB 和第二阶 SB。图 8(b) 中的 α 表示每个半环上光电子发射角, p_i 表示电子末态动量。

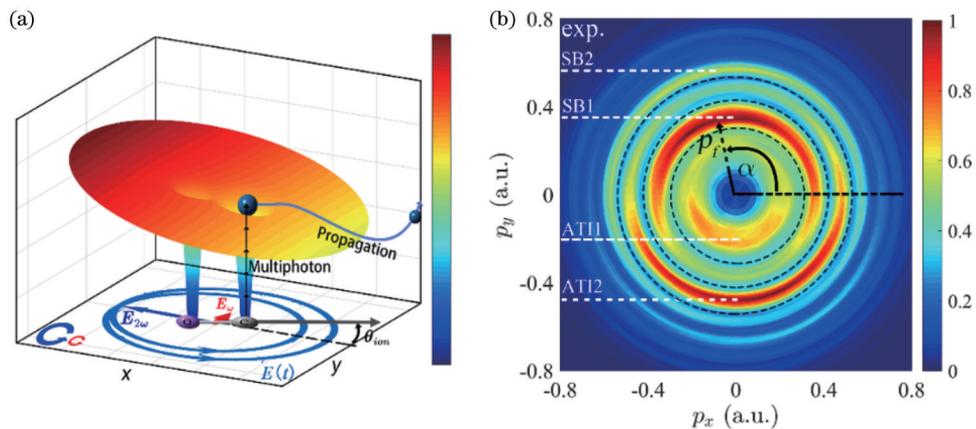


图 8 非对称 CO 分子的双指针阿秒钟实验^[48]。(a) 非对称 CO 分子的双指针阿秒钟实验方案;(b) 实验测量的分子取向积分的光电子动量分布

Fig. 8 Double-hand attoclock scheme for measuring asymmetrical CO molecule^[48]. (a) Schematic of double-hand attoclock scheme for measuring the ionization dynamics of asymmetrical CO molecule; (b) measured photoelectron momentum distribution integrated by molecular orientations

为了提取取向依赖的光电子发射动力学,分别提取了SB1和ATI2环上取向分辨的光电子角分布,结果如图9所示。可以看到,光电子发射角随着分子取向

向变化出现明显振荡,而且整个分布在 $\theta_{\text{ion}}=60^\circ$ 的位置处分裂成两个倾斜的条带。

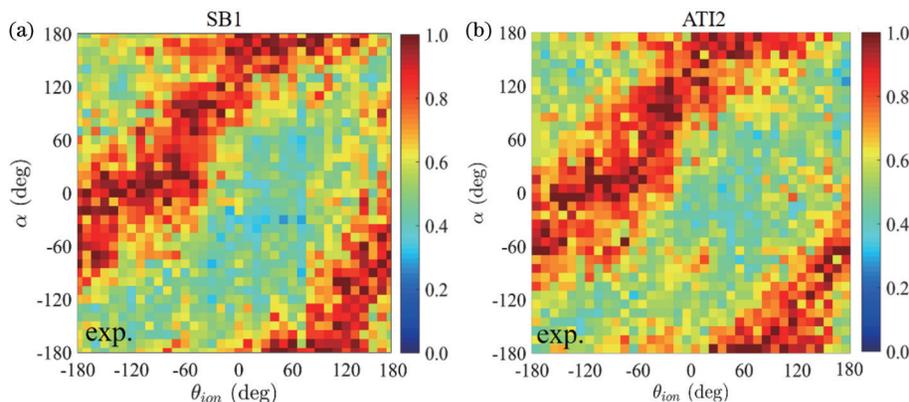


图9 实验测量不同分子取向角下的光电子角分布^[48]。(a)实验测量不同分子取向角下SB1上的光电子角分布;(b)实验测量不同分子取向角下ATI2上的光电子角分布

Fig. 9 Measured molecular orientation-dependent photoelectron angular distribution^[48]. (a) Photoelectron angular distribution with respect to C^+ ion emission angle for SB1 peaks; (b) photoelectron angular distribution with respect to C^+ ion emission angle for ATI2 peaks

4.2 多光子电离的电离动力学分析

下面利用理论方法来分析取向依赖的光电子发射动力学。首先,使用数值求解TDSE的方法计算不同分子取向下的光电子动量分布,并提取取向分辨的光电子角分布,结果如图10(a)、(c)所示。然后,利用1.2节介绍的非绝热区的半经典模型进行计算,获得取向分辨的光电子角分布,结果如图10(b)、(d)所示。为了定量分析实验和理论的结果,提取了每个分子取向角下的光电子最概然发射角,结果如图11所示。可以看到,理论模型的计算结果和实验结果符合得很好。

根据非绝热半经典模型,电子末态发射角主要由两部分构成,即 $\alpha = \alpha_{\text{streak}} + \Delta\alpha$ 。 α_{streak} 是由光场负矢势引起的偏转角,对于SB1环,最概然电子发射角 $\alpha_{\text{streak}} = 90^\circ$,而对于ATI2环,最概然电子发射角 $\alpha_{\text{streak}} = -90^\circ$ 。 $\Delta\alpha$ 表示实际获得的光电子发射角的偏转,其主要包含3个部分,即 $\Delta\alpha = \Delta\alpha_{\text{mo}} + \Delta\alpha_{\text{ini}} + \Delta\alpha_{\text{cc}}$,其中 $\Delta\alpha_{\text{mo}}$ 来源于分子轨道修正的电离率影响, $\Delta\alpha_{\text{mi}}$ 来源于电子波包的初始相位, $\Delta\alpha_{\text{cc}}$ 来源于电子经典传播时双中心库仑势的影响。利用半经典模型,可以对这3个因素逐一展开分析。首先,计算了不包含库仑势时的光电子角分布,其结果如图11中蓝色虚线所示。将电子末态发射角扣除 α_{streak} 的贡献,获得 $\Delta\alpha$,此时 $\Delta\alpha = \Delta\alpha_{\text{mo}} + \Delta\alpha_{\text{ini}}$ 。对于SB1环,电子最概然发射角的偏移从 $\theta_{\text{ion}} = -180^\circ$ 时的 -160° 增加到 $\theta_{\text{ion}} = 180^\circ$ 时的 160° ;对于ATI2环,电子最概然发射角的偏移从 $\theta_{\text{ion}} = -180^\circ$ 时的 -170° 增加到 $\theta_{\text{ion}} = 180^\circ$ 时的 170° 。由于初始相位引起的偏转角比较小,可以忽略其贡献,即此时 $\Delta\alpha \approx \Delta\alpha_{\text{mo}}$,因此电子末态发射角反映了光电子发射时

间的偏移,对于SB1峰,电子电离时刻会偏移光场峰值593 as,而对于ATI2峰,偏移629 as。此外,具有较高能量的ATI2光电子的电离时间偏移是大于较低能量的SB1光电子。进一步提取长程库仑势导致的电子偏转角 $\Delta\alpha_{\text{cc}}$,结果如图11中橙色线所示。可以看到,由库仑势引起的偏转角具有取向依赖性,而且较高能量的光电子具有更小的偏转角。

下面将分析由初始相位导致的偏转角。在半经典模型中去掉长程库仑势和取向依赖电离率,只保留初始相位。图12(a)、(b)展示了取向分辨的光电子角分布。可以看到,初始相位会引起光电子发射角偏移,而且当电场的偏振矢量指向O原子端时,偏转角更大。这种非对称偏转角振荡包含了CO的非对称分子轨道结构。进一步对比SB1和ATI2上的振荡幅度可以看到,高能ATI2环的光电子发射角振荡幅度小于SB1环。图12(c)、(d)展示了半经典模型给出的初始相位结构随分子取向角和初始横向动量的分布。可以看到,对于SB1(ATI2),当分子取向角为 0° 和 $\pm 120^\circ$ ($\pm 60^\circ$),初始相位为0,此时初始相位引起的偏转角也为 0° 。根据文献[49]的研究结果,初始相位引起的电子偏转角是与初始相位梯度直接关联的。利用半经典模型获得初始相位相对于初始横向动量的梯度 ϕ'_{ini} (其中 $\phi'_{\text{ini}} = \partial\phi_{\text{mi}}/\partial p_i$),结果如图13(a)所示。将SB1和ATI2环上光电子对应的初始横向动量用绿色虚线表示。可以看到,初始相位梯度随分子取向角振荡,而且初始相位梯度振荡的幅度随着光电子能量的增加而减小。因此可以得出结论,由初始相位引起的电子偏转角包含了电子波包的相位结构,而这个相位主要来源于电子吸收光子时积累的相位,它包含了多光子电离

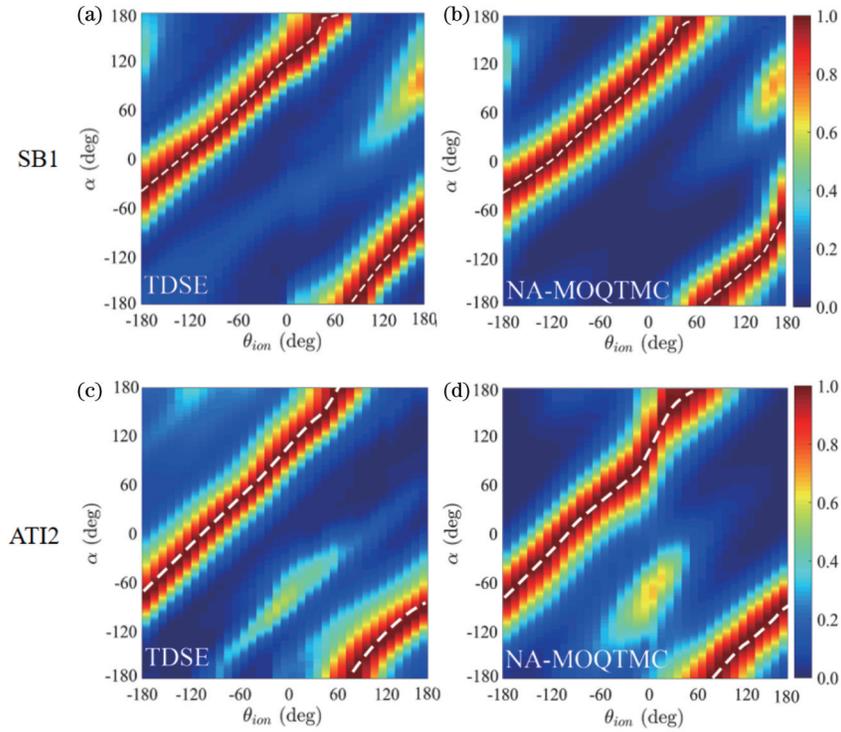


图 10 模拟计算的分子取向依赖的光电子角分布^[48]。(a) TDSE 计算 SB1 环上的分子取向依赖的光电子角分布；(b) NA-MOQTM 模型计算的 SB1 环上的分子取向依赖的光电子角分布；(c) TDSE 计算 ATI2 环上的分子取向依赖的光电子角分布；(d) NA-MOQTM 模型计算的 ATI2 环上的分子取向依赖的光电子角分布

Fig. 10 Simulated molecular orientation-dependent photoelectron angular distribution^[48]. (a) Simulated result of SB1 peak by TDSE; (b) simulated result of SB1 peak by the nonadiabatic MO-QTMC; (c) simulated result of ATI2 peak by TDSE; (d) simulated result of ATI2 peak by the nonadiabatic MO-QTMC

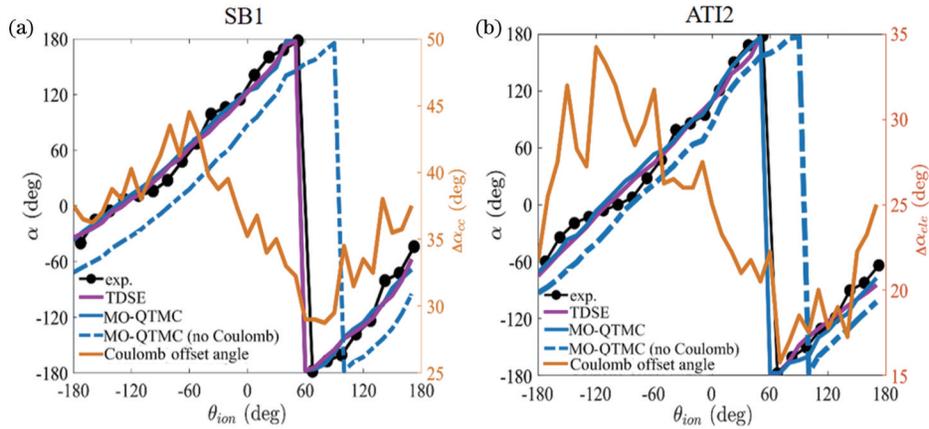


图 11 取向分辨的电子最概然发射角分布^[48]。(a) SB1 环上电子最概然发射角随分子取向的分布；(b) ATI2 环上电子最概然发射角随分子取向的分布

Fig. 11 Molecular orientation-dependent most probable electron emission angle^[48]. (a) The most probable electron emission angle for the SB1 peak changed with molecular orientation; (b) the most probable electron emission angle for the ATI2 peak changed with molecular orientation

的时域信息。利用 Wigner 时间延迟图像,可以得到 CO 分子中电子多光子电离的 Wigner 时间延迟。图 13 (b)展示了分子坐标系下 Wigner 时间延迟随光电子能量的分布。随着光电子能量的增加,Wigner 时间延迟逐渐减小;电子从 C 原子端出射的 Wigner 时间延迟大于从 O 原子端出射的时间延迟,这反映了 CO 分子轨

道的结构特性。

5 结论与展望

综述了利用双波长圆偏振激光场中的阿秒角条纹方案测量分子光电离动力学过程的最新进展。首先,介绍了适用于绝热隧穿区、非绝热区和多光子区的半

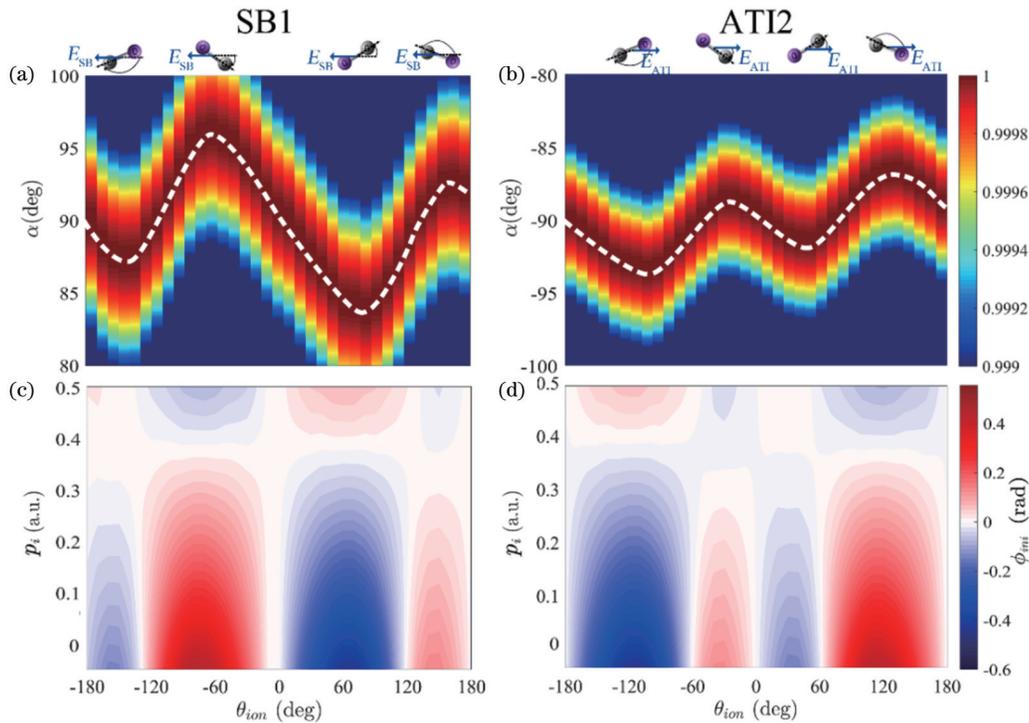


图 12 初始相位导致的电子偏转角和初始相位分布^[48]。(a)SB1电子偏转角随分子取向的分布;(b)ATI2电子偏转角随分子取向的分布;(c)SB1的初始相位随分子取向和初始横向动量的分布;(d)ATI2的初始相位随分子取向和初始横向动量的分布
Fig. 12 Electron angular distribution caused by initial phase and initial phase distribution^[48]. (a) Molecular orientation-dependent electron angular distribution corresponding to SB1; (b) molecular orientation-dependent electron angular distribution corresponding to ATI2; (c) initial phase as a function of molecular orientation angle θ_{ion} and initial momentum p_i for SB1; (d) initial phase as a function of molecular orientation angle θ_{ion} and initial momentum p_i for AIT2

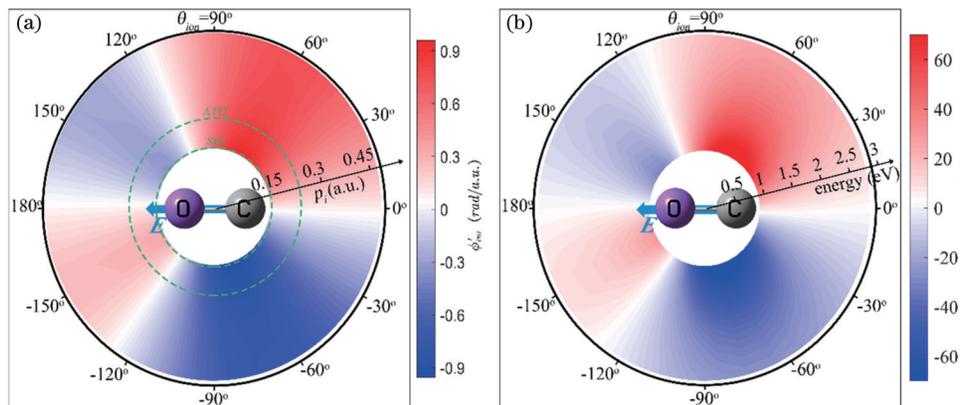


图 13 初始相位梯度 ϕ'_{ini} 和 Wigner 时间延迟^[48]。(a)初始相位梯度 ϕ'_{ini} 随分子取向 θ_{ion} 和初始横向动量的分布;(b) 光电子发射的 Wigner 时间延迟随光电子能量和分子取向的分布
Fig. 13 Initial phase gradient ϕ'_{ini} and Wigner time delay^[48]. (a) Initial phase gradient ϕ'_{ini} as a function of initial momentum p_i and molecular orientation θ_{ion} ; (b) constructed orientation-dependent Wigner time delay as a function of electron kinetic energy

经典模型,为分子光电子动力学轨迹的研究提供了基本的分析工具;然后,介绍了基于改进型单指针阿秒钟方案测量 H₂ 分子解离中的电子隧穿动力学过程,以及采用双指针阿秒钟方案测量了 CO 分子多光子电离中的时域信息。理论和实验研究结果表明,利用上述方案测量得到的双波长圆偏振光场分子坐标系下光电子发射的角分布,可以用来提取电子干涉条纹中包含的分子结构信息,也可以揭示分子光电离过程中的时域过程,对于理解和认识分子光电离动力学具有很重要

的意义。毫无疑问,这样的实验方案和理论分析方法,还在多原子分子等复杂体系的强场电离、高次谐波产生及相干成像等过程的研究中具有良好的应用前景。

参 考 文 献

[1] Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby[J]. Nature, 1960, 187(4736): 493-494.
[2] Spence D E, Kean P N, Sibbett W. 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti: sapphire laser[J]. Optics Letters, 1991, 16(1): 42-44.

- [3] Strickland D, Mourou G. Compression of amplified chirped optical pulses[J]. *Optics Communications*, 1985, 56(3): 219-221.
- [4] 郭振宁, 马雪岩, 韩猛, 等. 飞秒激光场中原子/分子的隧道电离及应用[J]. *中国激光*, 2019, 46(5): 0508017.
Guo Z N, Ma X Y, Han M, et al. Tunneling ionization of atoms and molecules in femtosecond-laser fields and its applications[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(5): 0508017.
- [5] 方一奇, 刘运全. 具有空间结构的强激光场与原子相互作用研究的新进展(特邀)[J]. *光子学报*, 2021, 50(8): 0850209.
Fang Y Q, Liu Y Q. Progress on the interaction between intense spatially structured light fields and atoms(invited) [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(8): 0850209.
- [6] Zewail A H. Femtochemistry: atomic-scale dynamics of the chemical bond[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(24): 5660-5694.
- [7] Zewail Prof A H. Femtochemistry: atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (nobel lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(15): 2586-2631.
- [8] Krausz F, Ivanov M Y. Attosecond physics[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 163-234.
- [9] Lépine F, Ivanov M Y, Vrakking M J J. Attosecond molecular dynamics: fact or fiction? [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(3): 195-204.
- [10] Nisoli M, Decleva P, Calegari F, et al. Attosecond electron dynamics in molecules[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(16): 10760-10825.
- [11] Einstein A. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtes betreffenden heuristischen gesichtspunkt[J]. *Annalen Der Physik*, 1905, 322(6): 132-148.
- [12] Kheifets A S. The attoclock and the tunneling time debate[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2020, 53(7): 072001.
- [13] Hofmann C, Landsman A S, Keller U. Attoclock revisited on electron tunnelling time[J]. *Journal of Modern Optics*, 2019, 66(10): 1052-1070.
- [14] Eckle P, Pfeiffer A N, Cirelli C, et al. Attosecond ionization and tunneling delay time measurements in helium[J]. *Science*, 2008, 322(5907): 1525-1529.
- [15] Torlina L, Morales F, Kaushal J, et al. Interpreting attoclock measurements of tunnelling times[J]. *Nature Physics*, 2015, 11(6): 503-508.
- [16] Sainadh U S, Xu H, Wang X S, et al. Attosecond angular streaking and tunnelling time in atomic hydrogen[J]. *Nature*, 2019, 568(7750): 75-77.
- [17] Rost J M, Saalmann U. Attoclock and tunnelling time[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(7): 439-440.
- [18] Han M, Ge P P, Fang Y Q, et al. Unifying tunneling pictures of strong-field ionization with an improved attoclock[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(7): 073201.
- [19] Khan A, Trabert D, Eckart S, et al. Orientation-dependent dissociative ionization of H₂ in strong elliptic laser fields: modification of the release time through molecular orientation[J]. *Physical Review A*, 2020, 101(2): 023409.
- [20] Yudin G L, Ivanov M Y. Nonadiabatic tunnel ionization: looking inside a laser cycle[J]. *Physical Review A*, 2001, 64(1): 013409.
- [21] Barth I, Smirnova O. Nonadiabatic tunneling in circularly polarized laser fields: physical picture and calculations[J]. *Physical Review A*, 2011, 84(6): 063415.
- [22] Eckart S, Fehre K, Eicke N, et al. Direct experimental access to the nonadiabatic initial momentum offset upon tunnel ionization[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(16): 163202.
- [23] Korneev P A, Popruzhenko S V, Goreslavski S P, et al. Interference carpets in above-threshold ionization: from the Coulomb-free to the coulomb-dominated regime[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(22): 223601.
- [24] 刘运全, 韩猛. 强激光场原子隧道电离的研究新进展[J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 0102001.
- Liu Y Q, Han M. Recent research advances in strong-field atomic tunneling ionization[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(1): 0102001.
- [25] 郭志坚, 孙乾. 氢原子在少周期强激光场中阈上电离的干涉效应[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(12): 120202.
Guo Z J, Sun Q. Interference effect in above-threshold ionization of hydrogen atom by intense few-cycle laser fields[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(12): 120202.
- [26] 张晟华, 张贵忠, 付国跃, 等. 强光电离氢原子产生花篮状干涉动量谱的数值研究[J]. *中国激光*, 2023, 50(5): 0508001.
Zhang S H, Zhang G Z, Fu G Y, et al. Numerical investigation of bouquet-like photoelectron momentum distributions in strong field ionization of hydrogen[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(5): 0508001.
- [27] Han M, Ge P P, Shao Y, et al. Attoclock photoelectron interferometry with two-color corotating circular fields to probe the phase and the amplitude of emitting wave packets[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(7): 073202.
- [28] Ge P P, Han M, Deng Y K, et al. Universal description of the attoclock with two-color corotating circular fields[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 122(1): 013201.
- [29] 韩猛, 刘运全. 双色阿秒钟的原理和应用[J]. *科学通报*, 2021, 66(8): 902-912.
Han M, Liu Y Q. Principle and application of two-color attoclock[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2021, 66(8): 902-912.
- [30] 郭祯, 白丽华, 刘可盈, 等. 双色反旋圆偏振激光场中分子的非序列双电离[J]. *光学学报*, 2022, 42(21): 2102002.
Guo Z, Bai L H, Liu K Y, et al. Nonsequential double ionization of molecules in counter-rotating two color circularly polarized laser fields[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(21): 2102002.
- [31] Trabert D, Brennecke S, Fehre K, et al. Angular dependence of the Wigner time delay upon tunnel ionization of H₂[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 1697.
- [32] Peters M, Nguyen-Dang T T, Charron E, et al. Laser-induced electron diffraction: a tool for molecular orbital imaging[J]. *Physical Review A*, 2012, 85(5): 053417.
- [33] Liu K L, Renziehausen K, Barth I. Producing spin-polarized photoelectrons by using the momentum gate in strong-field ionization experiments[J]. *Physical Review A*, 2017, 95(6): 063410.
- [34] Kjeldsen T K, Madsen L B. Strong-field ionization of N₂: length and velocity gauge strong-field approximation and tunnelling theory[J]. *Journal of Physics B*, 2004, 37(10): 2033-2044.
- [35] Milošević D B. Strong-field approximation for ionization of a diatomic molecule by a strong laser field[J]. *Physical Review A*, 2006, 74(6): 063404.
- [36] Busuladžić M, Gazibegović-Busuladžić A, Milošević D B, et al. Strong-field approximation for ionization of a diatomic molecule by a strong laser field. II. The role of electron rescattering off the molecular centers[J]. *Physical Review A*, 2008, 78(3): 033412.
- [37] Busuladžić M, Gazibegović-Busuladžić A, Milošević D B. Strong-field approximation for ionization of a diatomic molecule by a strong laser field. III. High-order above-threshold ionization by an elliptically polarized field[J]. *Physical Review A*, 2009, 80(1): 013420.
- [38] Li M, Geng J W, Liu H, et al. Classical-quantum correspondence for above-threshold ionization[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(11): 113002.
- [39] Liu M M, Li M, Wu C Y, et al. Phase structure of strong-field tunneling wave packets from molecules[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(16): 163004.
- [40] Liu M M, Liu Y Q. Semiclassical models for strong-field tunneling ionization of molecules[J]. *Journal of Physics B*, 2017, 50(10): 105602.
- [41] Dreissigacker I, Lein M. Quantitative theory for the lateral momentum distribution after strong-field ionization[J]. *Chemical Physics*, 2013, 414: 69-72.

- [42] Cade P E, Huo W M. Hartree-Fock-Roothaan wavefunctions for diatomic molecules: III first-row heteronuclear systems[J]. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1975, 15(1): 1-39.
- [43] Wu J, Schmidt L P H, Kunitski M, et al. Multiorbital tunneling ionization of the CO molecule[J]. Physical Review Letters, 2012, 108(18): 183001.
- [44] Hasović E, Busuladžić M, Becker W, et al. Dressed-bound-state molecular strong-field approximation: application to above-threshold ionization of heteronuclear diatomic molecules[J]. Physical Review A, 2011, 84(6): 063418.
- [45] Guo Z N, Fang Y Q, Ge P P, et al. Probing tunneling dynamics of dissociative H₂ molecules using two-color bircircularly polarized fields[J]. Physical Review A, 2021, 104(5): L051101.
- [46] Zare R N. Dissociation of H₂⁺ by electron impact: calculated angular distribution[J]. The Journal of Chemical Physics, 1967, 47(1): 204-215.
- [47] Wigner E P. Lower limit for the energy derivative of the scattering phase shift[J]. Physical Review, 1955, 98(1): 145-147.
- [48] Guo Z N, Ge P P, Fang Y Q, et al. Probing molecular frame Wigner time delay and electron wavepacket phase structure of CO molecule[J]. Ultrafast Science, 2022, 2022: 9802917.
- [49] Eckart S. Holographic angular streaking of electrons and the Wigner time delay[J]. Physical Review Research, 2020, 2(3): 033248.

Research Advances in Ionization Dynamics of Molecules for Bi-Wavelength Circularly Polarized Laser Field

Guo Zhenning¹, Liu Yunquan^{1,2,3*}

¹State Key Laboratory of Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China;

²Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, China;

³Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Taiyuan 030006, Shanxi, China

Abstract

Significance The measurement and control of ultrafast dynamics of electrons in atoms and molecules are always the goal of scientists. The electrons in molecules and atoms move with a timescale of attoseconds, so it is necessary to develop attosecond resolution technology to detect the motion of electrons accurately. Strong laser-induced ionization of atoms and molecules, as the footstone of laser-induced physical phenomena, is one of the frontiers of ultrafast topics. The attoclock technology, using circularly polarized femtosecond laser pulses, has become an important experimental tool for studying photoionization dynamics and has been widely used to study the tunneling time delay of atomic system. For molecular systems, due to the complexity of molecular orbitals, the study on molecules with attoclock is less explored and it is crucial to understand the ionization dynamical process of molecules.

Progress The attoclock have pioneered the experimental study of photoionization time delays. By using a circularly polarized field to deflect ionized photoelectrons at different times to various angles in momentum space. Similar to the hands of a clock, a correlation is established between the ionization time and the final emission angle of electrons. Attoclock technology has been widely used to measure the tunneling time delay of atomic systems since it was proposed. Recently, the improved attoclock approach has been demonstrated, which was based on a two-color field (800 nm strong circularly polarized field for ionization, and 400 nm weak linear polarization field for marking the ionization instance) to investigate the tunneling time of atoms. Additionally, a double-hand attoclock is used to retrieve the phase structure of the photoelectron wave packet, which provide an important approach for studying the time delay of strong-field ionization of atoms. We will discuss the bi-circular attoclock configurations to study the ionization dynamics of H₂ and CO molecules.

Conclusions and Prospects In this paper, we summarized the recent study on ionization dynamics of the homonuclear diatomic molecule H₂ and the heteronuclear diatomic molecule CO by using a bi-wavelength circularly polarized laser field. We have also studied the tunneling dynamics information of electrons at different internuclear distances using a semi-classical quantum trajectory Monte Carlo. We show that the momentum angular distribution of photoelectrons is dependent on the internuclear distance and molecular orientation. We further disentangled the orientation and internuclear-distance dependent effect of the long-range Coulomb potential and the initial phase on molecular-frame photoelectron momentum distributions. Then the dependence between the initial phase structure of the tunneling electron wave packet and the internuclear distance and molecular orientation was obtained. We found that the initial phase structure was related to the Wigner time delay, which carried information about the transition of electrons from the bound state to the continuum in the molecular frame. The bi-circular attoclock can be further extended to the photoionization process of complex molecules.

Key words atomic and molecular physics; strong-field optical physics; tunneling ionization; multiphoton ionization; molecular semi-classical model