

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

CSTR: 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

CSTR: 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, 即钷-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], 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]、对氦聚变过程的影响^[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原子核中诱导出高阶非线性响应^[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 $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 f(t) \cos(\omega t)$ 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 \mathbf{E}_0 方向一致,即 $D \cdot \mathbf{E}_0 = DE_0$.

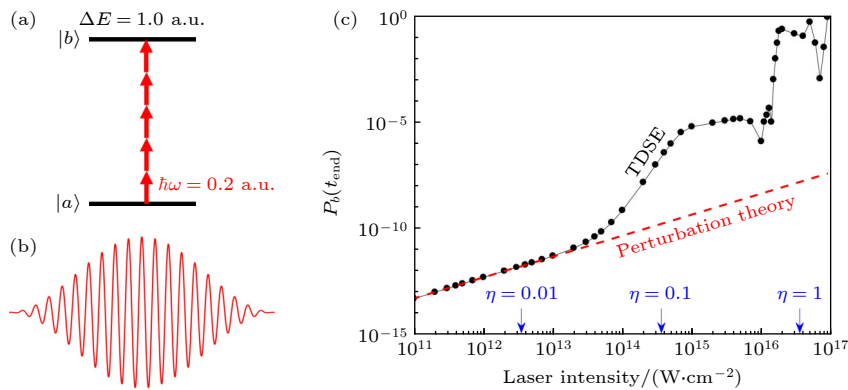


图1 (a)两能级原子示意图. ΔE 是两能级之间能量差, $\hbar\omega$ 是激光光子能量; (b)计算中所用激光脉冲示意图; (c)脉冲结束时刻原子激发概率随着激光场强的依赖关系,黑色圆点是TDSE数值结果,红色虚线是一阶含时微扰理论计算结果, $\eta = DE_0/\Delta E$ 是相互作用能量与跃迁能量的比值

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:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}c_a(t) &= -iDE_0f(t)\cos(\omega t)e^{-i\omega_0t}c_b(t), \\ \frac{d}{dt}c_b(t) &= -iDE_0f(t)\cos(\omega t)e^{+i\omega_0t}c_a(t). \end{aligned} \quad (1)$$

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

$$D_{\text{ind}}(t) = D[c_a(t)c_b^*(t)e^{i\omega_0t} + \text{c.c.}].$$

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/cm² ($\eta \approx 0.002$) 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/cm² ($\eta \approx 0.05$) 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/cm² ($\eta \approx 0.5$) 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

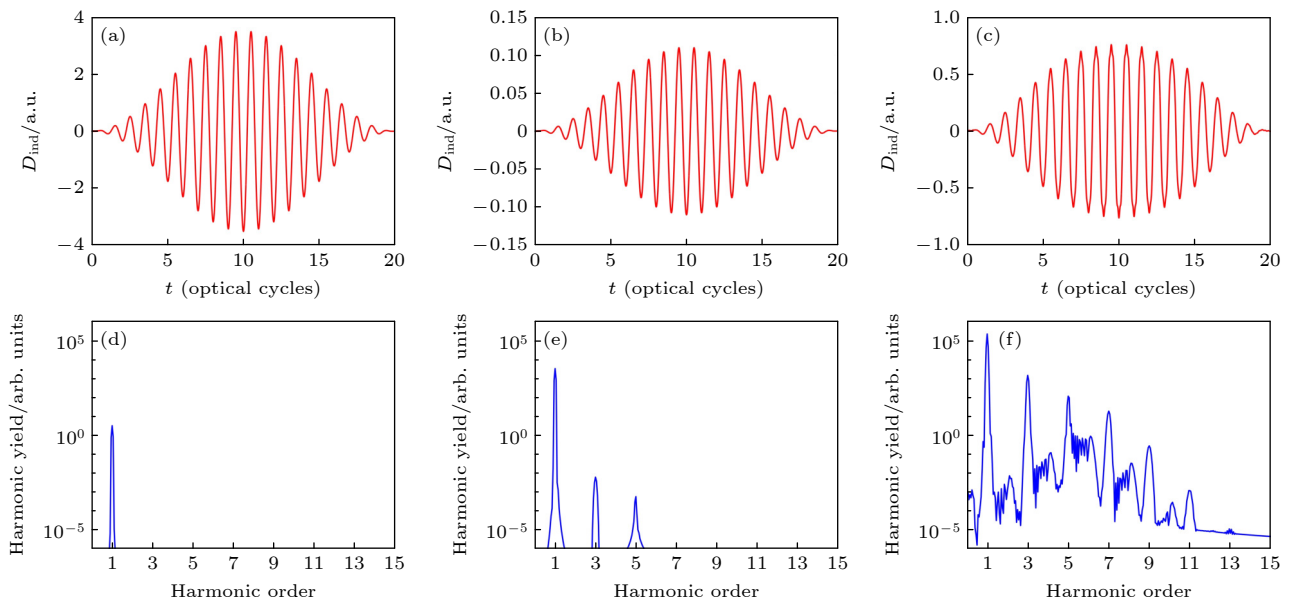


图 2 (a)–(c) 诱导电偶极矩 $D_{\text{ind}}(t)$ 及其 (d)–(f) 傅里叶变换得到的频谱; 激光强度分别为 10^{11} W/cm² (a), (d); 10^{14} W/cm² (b), (e); 10^{16} W/cm² (c), (f)

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/cm² (a), (d); 10^{14} W/cm² (b), (e); 10^{16} W/cm² (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.

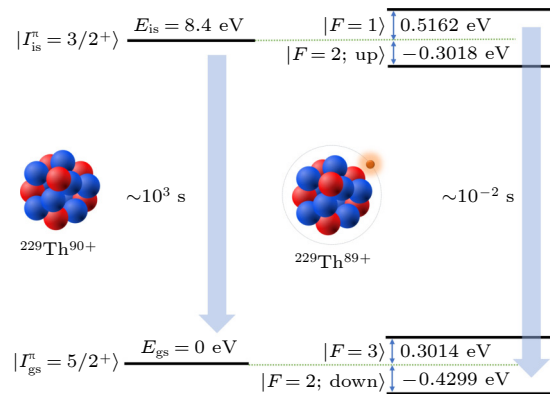


图 3 (a) 钍-229 裸核 ($^{229}\text{Th}^{90+}$) 最低两个核能级相关参数; (b) 类氢离子 ($^{229}\text{Th}^{89+}$) 的超精细劈裂与混合效应. 裸核的激发态寿命在 10^3 s 量级, 而类氢离子由于超精细混合效应, 激发态寿命大幅缩短为 10^{-2} s 量级

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.

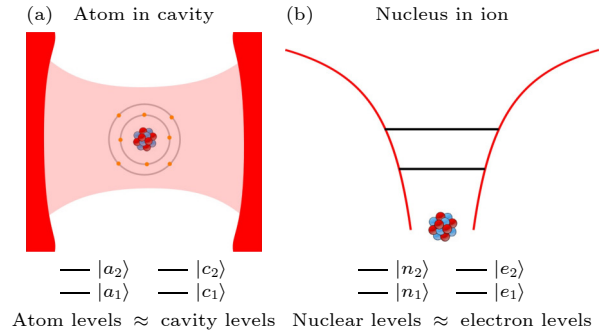


图 4 (a) 光学谐振腔中的原子, 其中原子态可以与谐振腔中的光场态之间耦合形成缀饰态; (b) 离子中的原子核, 其中原子核态可以与电子态之间耦合形成类似的耦合态
Fig. 4. (a) Atom in a light cavity, where atomic states can couple with the light states, forming dressed states; (b) nucleus in an ion, where nuclear states can couple with the electronic states, forming coupled states.

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于跃迁矩 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).

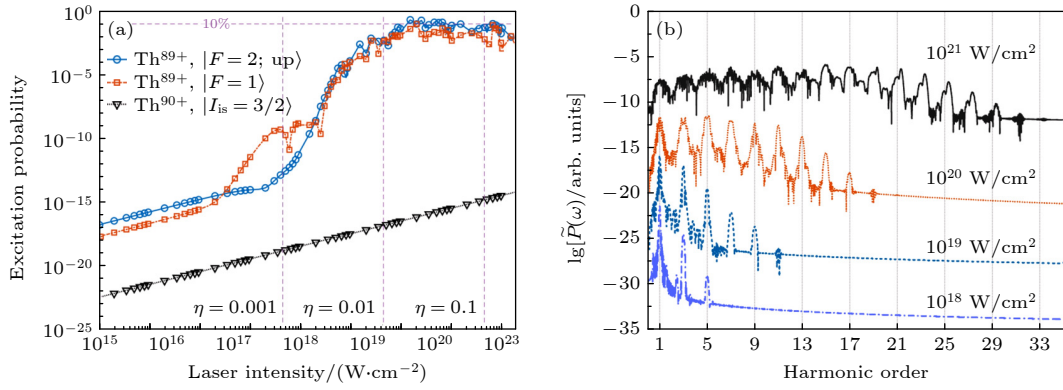


图 5 (a) 脉冲结束时刻钍-229 核激发概率 (Th^{89+} 与 Th^{90+} 两种情况) 与激光场强的依赖关系, 该图源自文献 [21](已授权); (b) 4 个不同激光场强下的 Th^{89+} 高次谐波频谱, 该图源自文献 [21](已授权)

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趣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 (3.5×10^{16} 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达到很高的场强 [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, Thirof 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, Thirof 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, Thirof 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, Thirof 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 L, Kirchner R, Klepper O, Płochocki A, Roeckl E, Rykaczewski K, Schardt 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@giscaep.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.cn/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

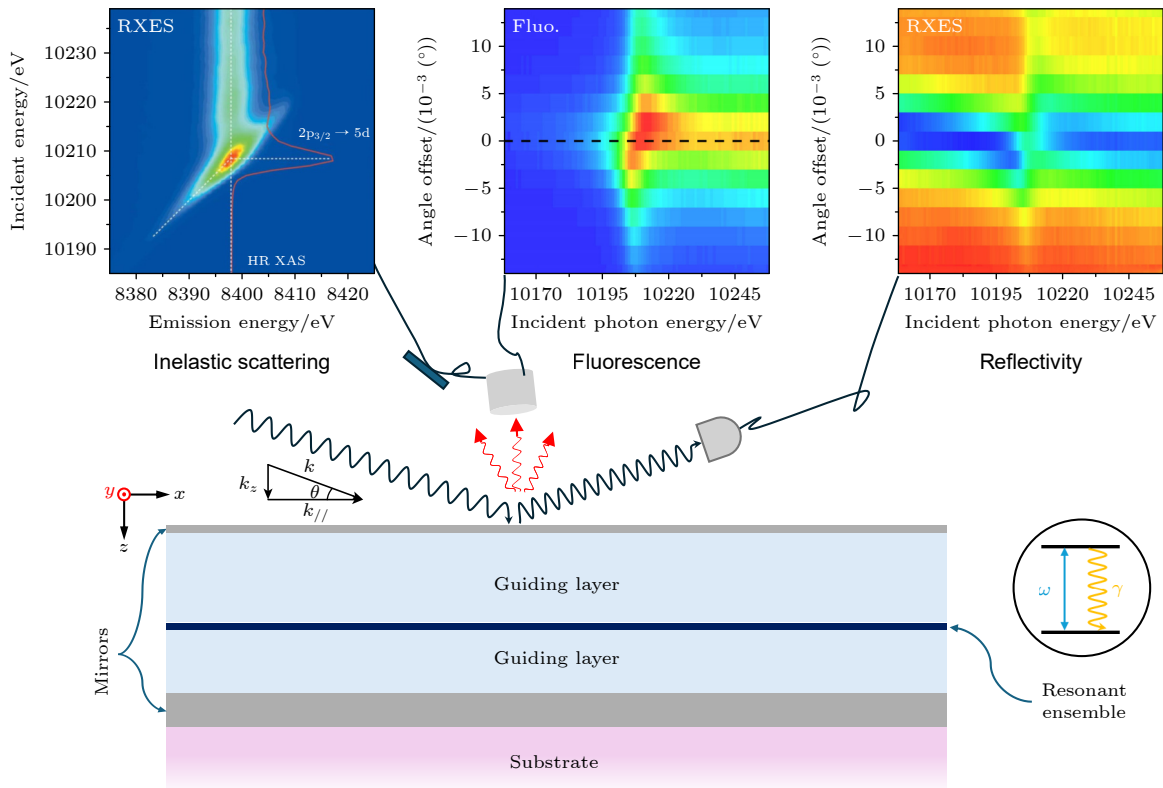


图 1 实验体系原理图,反射谱和荧光谱插图取自文献 [61],共振发射谱插图取自文献 [82]

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

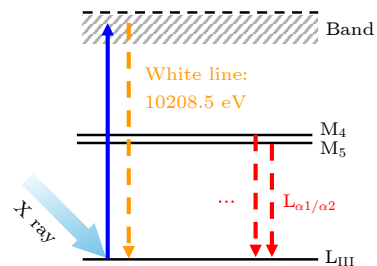


图 2 WSi₂ 内壳层白线跃迁示意图

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

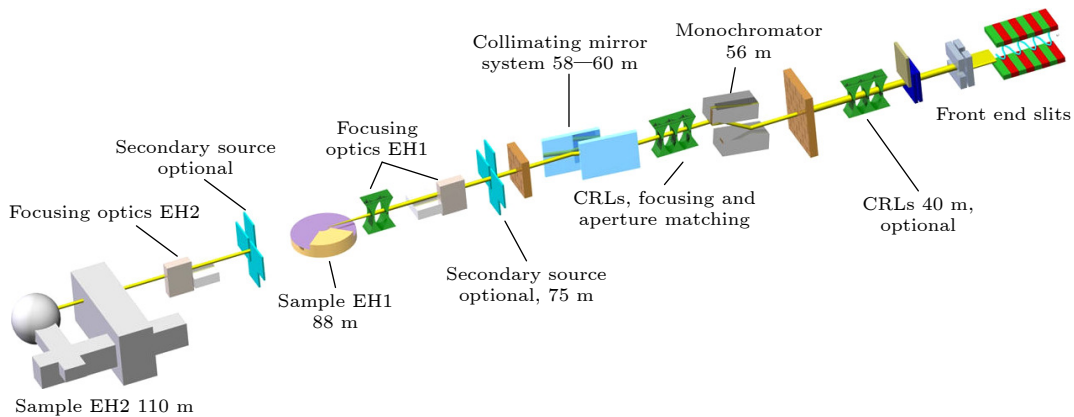


图 3 PETRA III 光源 P23 线站布局示意图^[90]

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

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

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

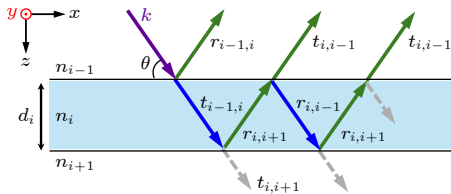


图 4 Parratt 迭代方法示意图. 其中 n_i 为第 i 层介质对 X 射线的折射率, d_i 为第 i 层介质的厚度, $r_{i-1,i}$ 和 $t_{i-1,i}$ 为 X 射线在介质 $(i-1)$ 与 i 界面处的反射和透射系数

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.

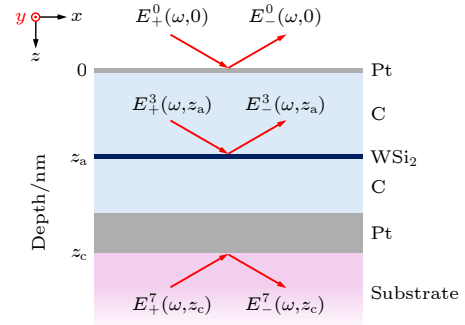


图 5 平面腔中场幅度分布示意图

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为人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:

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

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

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

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

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:

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

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

$$\hat{\mathbf{E}}_{\text{out}}^+(z) = \hat{\mathbf{E}}_{\text{T}}^+(z) + \frac{\mu_0 \omega^2}{A} \sum_l \sqrt{N_l} \mathbf{G}(z_l, z_{l'}, \omega) \cdot \mathbf{d} \hat{\sigma}^-, \quad (75)$$

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.

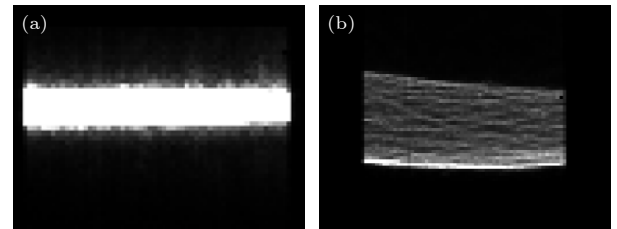


图 6 表面平行度较好 (a) 和较差的 (b) 的反射光图像, 入射光斑尺寸横向大于纵向

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,即光场最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

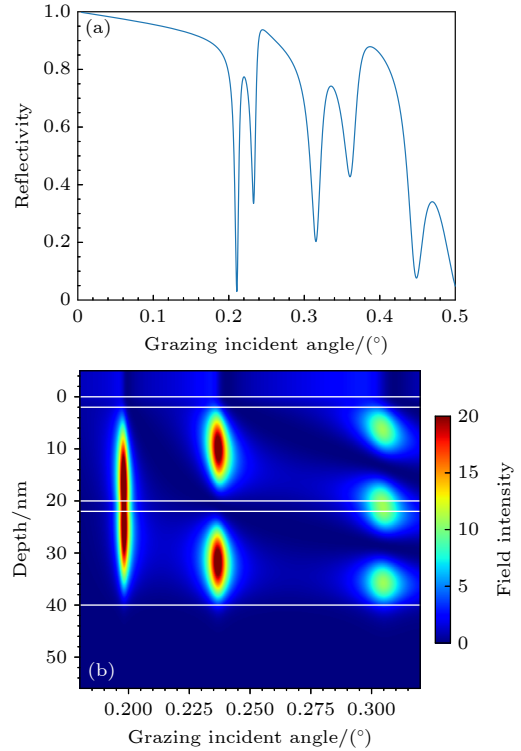


图 7 (a) 结构 $\text{Pt}(2.0 \text{ nm})/\text{C}(18.0 \text{ nm})/\text{WSi}_2(2.0 \text{ nm})/\text{C}(18.0 \text{ nm})/\text{Pt}(16.0 \text{ nm})/\text{Si}_{100}(\text{infinitely thick})$ 的薄膜平面腔的 X 射线反射率曲线; (b) 不同角度下腔内场强随着 z 方向深度的分布,其中白色实线描绘了不同膜层的边界

Fig. 7. (a) Rocking curve of the cavity with the structure of Pt (2.0 nm)/C(18.0 nm)/WSi₂(2.0 nm)/C(18.0 nm)/Pt(16.0 nm)/Si₁₀₀(infinitely thick); (b) the field intensity distribution inside the cavity. The white solid lines depict the boundaries of different layers.

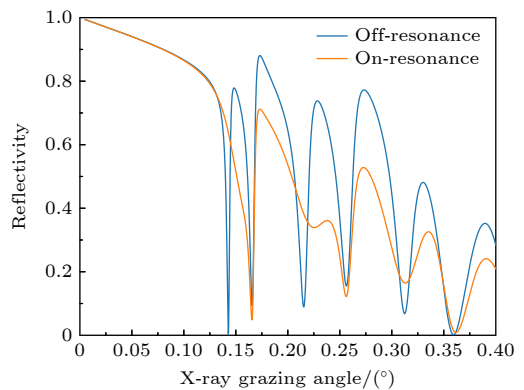


图 8 入射 X 射线在共振能量和偏离共振能量下的摇摆曲线

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, 受限于腔效应较弱, 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. Röhlsberger 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

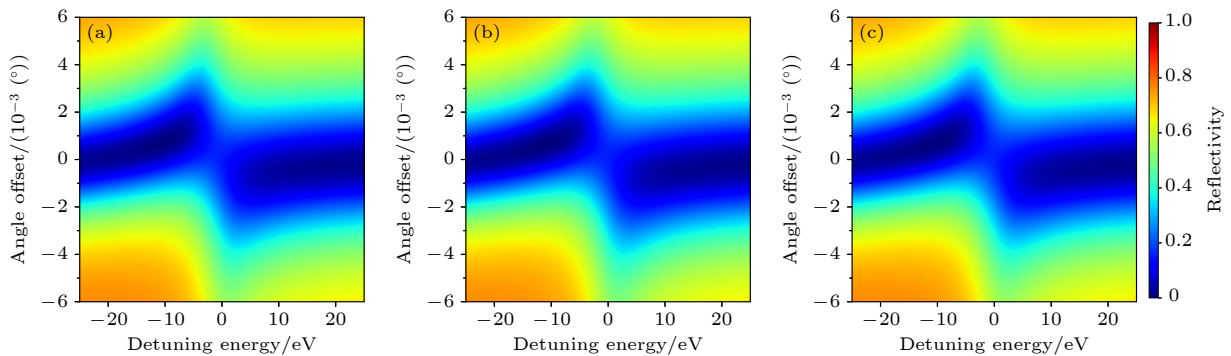


图 9 (a) Parratt 迭代、(b) 传输矩阵以及 (c) 格林函数方法模拟的平面腔一阶模式角附近的反射率二维谱

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.

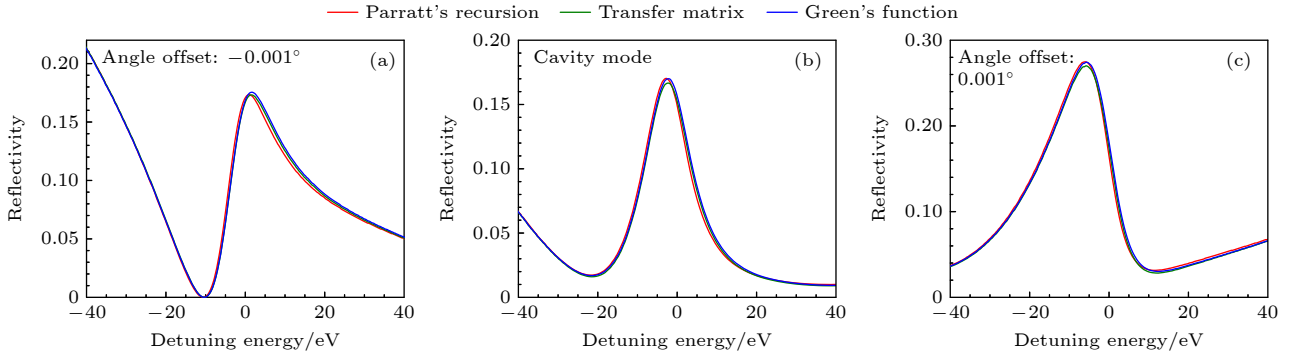


图 10 3 种方法计算的反射谱对比, 入射角度相对于一阶模式角分别为 (a) -0.001° 角失谐、(b) 0° 以及 (c) 0.001° 角失谐
Fig. 10. Comparisons of reflectivity spectra at (a) -0.001° , (b) 0° and (c) 0.001° offsets deviate from the first mode angle.

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.

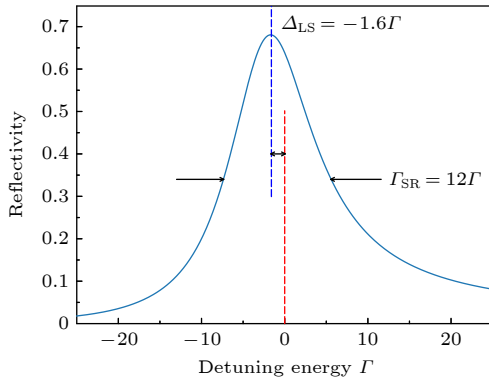


图 11 薄膜平面腔内的 ^{57}Fe 核跃迁的集体兰姆移位与超辐射率增强效应, 腔结构与图 8 中使用的一致
Fig. 11. Collective Lamb shift and superradiance of Mössbauer transition of ^{57}Fe due to the cavity effect. The cavity structure used here is same to Fig. 8.

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)/

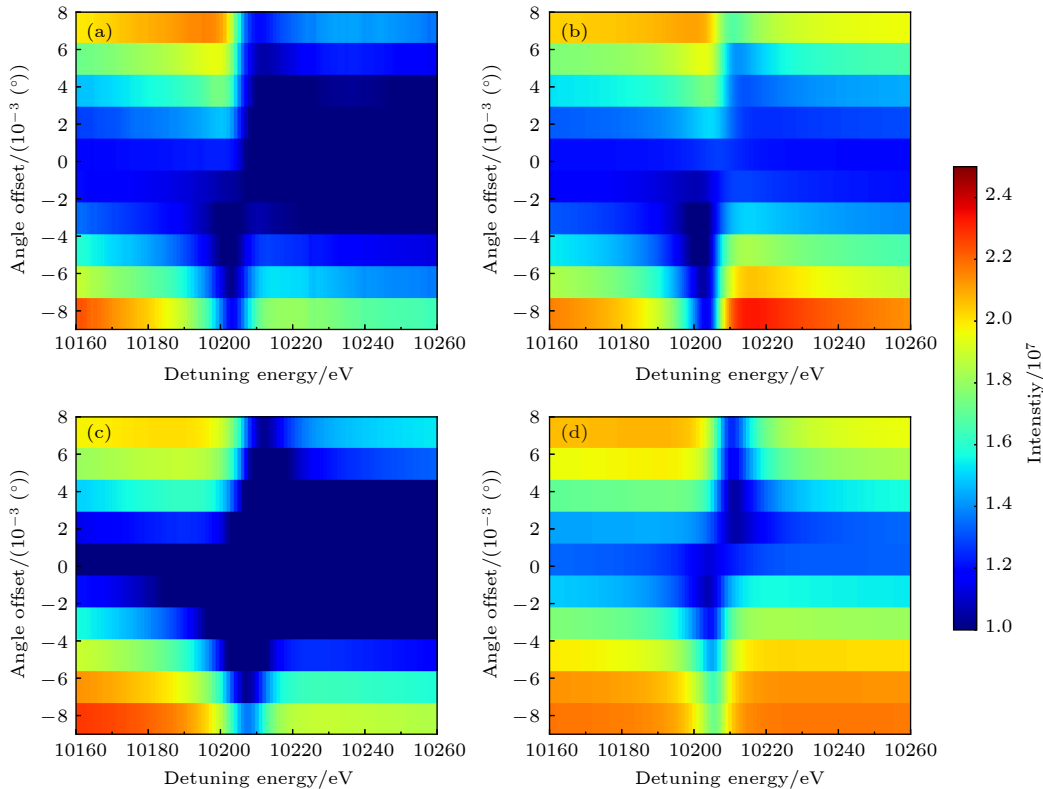


图 12 实验测量与理论模拟的 X 射线反射二维谱 (a) 实验测量结果; (b) 实验数据扣除吸收边; (c) 理论模拟结果; (d) 理论模拟扣除吸收边

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,

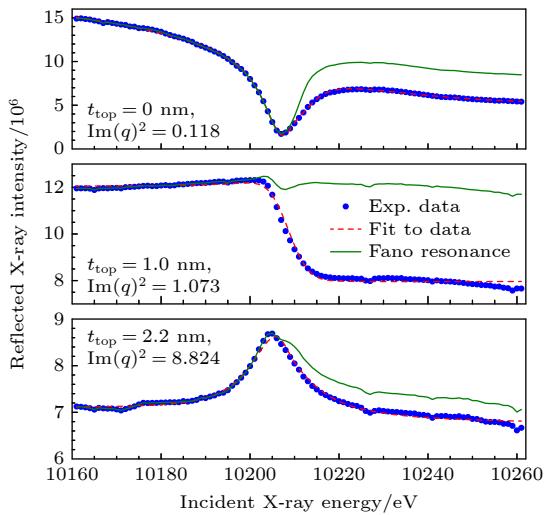


图 13 3 种腔结构下实验测量的模式角度下的反射谱及拟合曲线, 其中数据点和红色虚线分别为实验测量结果与拟合结果, 绿色实线为实验数据去除拟合的吸收边得到的法诺线形, 数据引自文献^[61]

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.

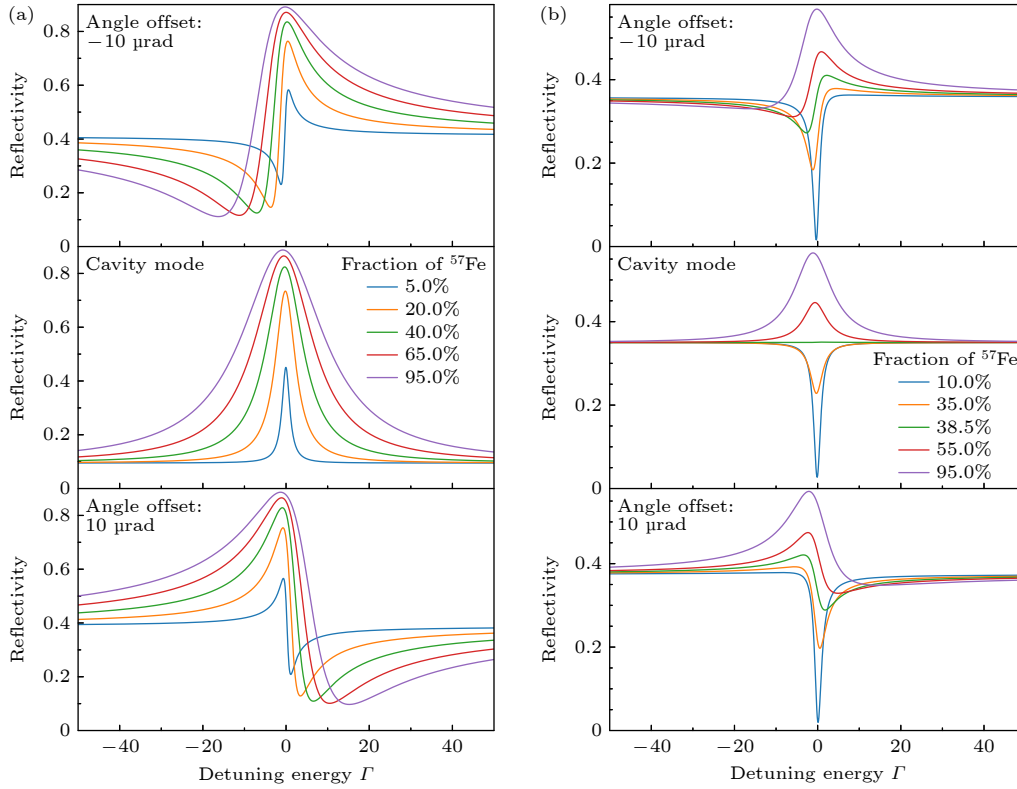


图 14 不同 ^{57}Fe 占比的原子核层在 (a) 欠耦合腔和 (b) 过耦合腔中对入射角度为 $10\ \mu\text{rad}$ 负失谐、模式角与 $10\ \mu\text{rad}$ 正失谐的反射谱
 Fig. 14. Reflectivity spectra at the first mode angle and $\pm 10\ \mu\text{rad}$ offsets of (a) undercritical cavities and (b) overcritical cavities with different fractions of ^{57}Fe .

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.

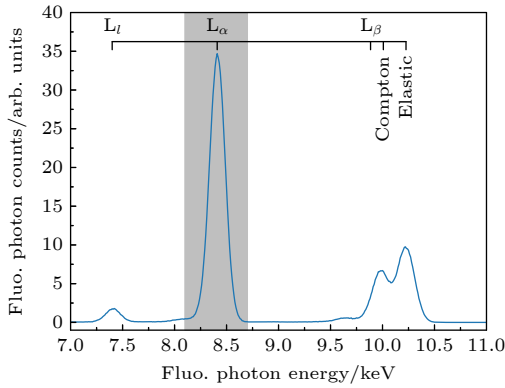


图 15 SDD 探测器采集的荧光全谱

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

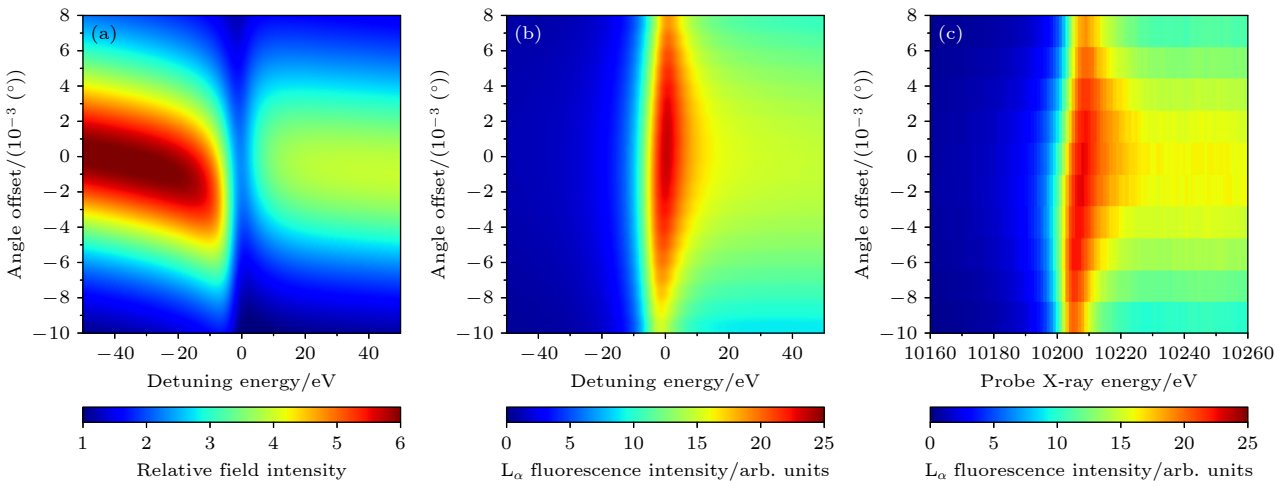


图 16 (a) 原子层位置处的场强模拟值与 X 射线能量及入射角度的关系, 使用的腔结构与图 7 相同; (b) 根据互易定理模拟的荧光二维谱; (c) 实验测量的荧光二维谱

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.

式角, 场强逐渐变小. 当入射 X 射线能量与原子跃迁共振时, 原子层的存在会对场强的分布造成极大的扰动, 扭曲的场强分布造成洛伦兹响应的两翼增强, 即造成谱线增宽.

内壳层空穴态的寿命一般为亚飞秒尺度, 实验上直接测量该寿命实现起来非常困难, 但荧光谱中的非弹性散射强度和能域谱峰宽间接反映了空穴态寿命的变化. 例如, 当空穴态寿命受共振通道调控而变短时, 空穴通过非共振通道湮灭的概率不受影响, 即非共振荧光的分支比变小, 强度变弱. 另外, 荧光谱中所测的宽度也即空穴寿命引起的谱线增宽, 线宽的变化反映了空穴态寿命的大小. 非弹性散射可以看作是光子进光子出的两步过程, 散射幅可以写成:

$$F_{if}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega, \omega') = \frac{\langle f | \hat{D}' | n \rangle \langle n | \hat{D} | i \rangle}{\Delta + i\Gamma_n/2}, \quad (84)$$

其中, $|i\rangle = |g, \mathbf{k}\rangle$, $|f\rangle = |f, \mathbf{k}'\rangle$ 和 $|n\rangle = |e, 0\rangle$ 分别为初、末态以及中间态. \mathbf{k} 是波矢, \hat{D} 为跃迁算符. 对于特定的荧光线例如 L_α , 初末态以及中间态都是确定的. 总辐射速率 Γ_n 包括原子本征辐射速率

γ 以及腔调控辐射速率增强 γ_c , 其中 γ 包括自发辐射速率、非弹性荧光速率以及非辐射俄歇速率, 即

$$\Gamma_n = \gamma + \gamma_c. \quad (85)$$

原子的本征速率与腔效应无关, 如图 17(d) 所示, 通过拟合远离腔模式下的荧光谱可以得到 $\gamma/2 = 3.6 \text{ eV}$. 而在模式角度下, 腔效应造成了荧光谱的显著增宽. 另外, 跃迁能量移位在腔模式下恰好为 0. 因此通过调控不同阶数的腔模式, 可以实现仅对空穴寿命调控, 而不改变跃迁能量. 尤其是在第一阶腔模式下, 腔效应引起的谱线增宽甚至大于本征自然线宽, 说明在腔内, 内壳层的退激通道不再被俄歇过程主导. 另外, 空穴寿命调控仅发生在奇数阶次的腔模式下, 这是由于原子层恰在腔的中间位置, 处于奇数阶驻波波腹, 与传输矩阵和格林函数理论中的预测吻合.

4.2.2 荧光定向辐射

X 射线荧光本质上是高轨道电子退激填充低轨道空穴的自发辐射过程. 薄膜平面腔的腔模式选择能力不仅仅针对共振弹性散射的光子, 对同样处

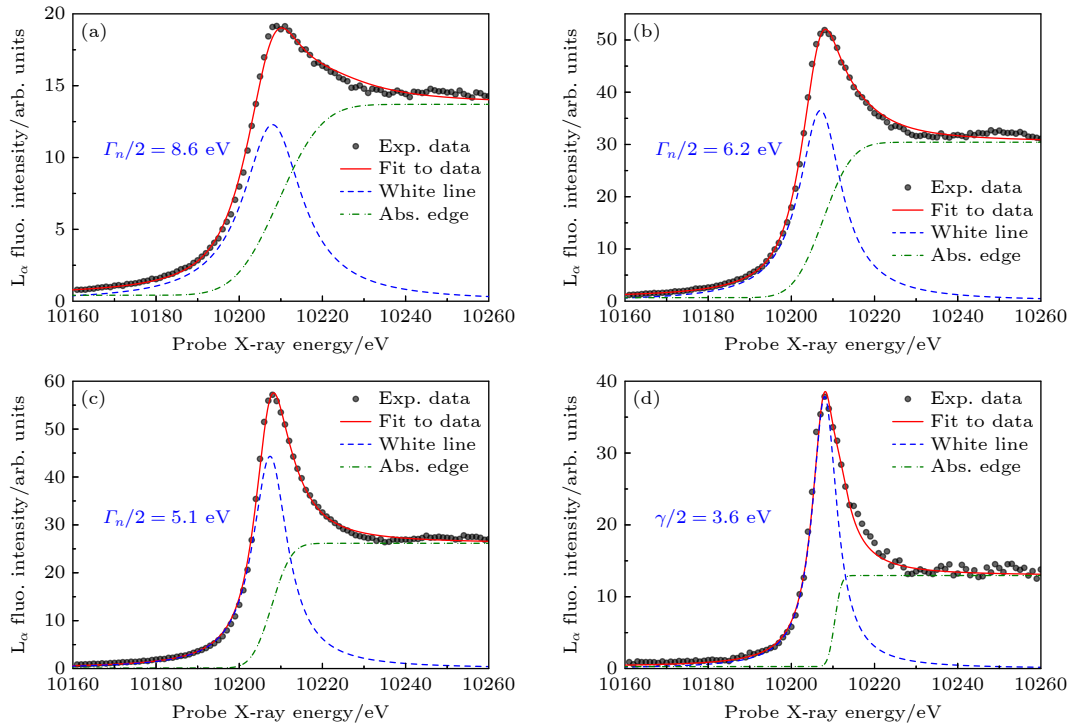


图 17 (a) 一阶、(b) 三阶、(c) 五阶模式角以及 (d) 远离腔模式角度下的荧光谱及拟合曲线, 远离腔模式时, 洛伦兹响应的线宽为原子本身的线宽 3.6 eV, 而在模式角度下, 辐射速率受到腔效应增强, 线宽显著增大, 数据引自 [60]

Fig. 17. Selected fluorescence spectra at the (a) 1st, (b) 3rd, (c) 5th mode angles, and (d) offset angle far from the mode angles. The experimental spectra are fitted by the theoretical model, and the widths of the Lorentzian response are presented. Note that the response features as the natural linewidth of the atomic transition at off-resonant angles while the width is strongly altered by the cavity effect at mode angles. Data are quoted from Ref. [60].

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. 在后续的实验工作中, 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.

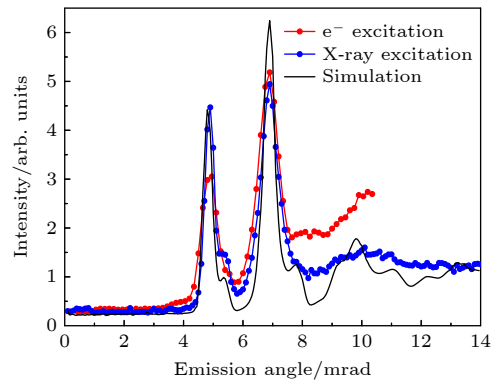


图 18 远场下不同出射角度的 Co K_{α} 荧光辐射强度, 在第 1 阶和第 3 阶腔模式角度下观测到了明显的荧光强度增强. 黑色实线为基于互易定理的模拟结果, 蓝色点线是使用 X 射线激发空穴态, 红色点线是使用电子束激发空穴态, 数据引自^[58]

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、使用韧 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 射线腔量子光学的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: Ac-celerator 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, Kammer 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, Carmignani 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, Kryzyski 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, Gröbel 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] Lentrott D, Heeg K P, Keitel C H, Evers J 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 023396
- [31] Lentrott 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, Guriyeva 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] Lentrott 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, Bähtz 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, Tolkieln M, Strempler 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 bealines 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] Hozzowska J, Dousse J C, Kern J, Rhème 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, Hozzowska 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, Stötzel 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, Johansson P, Siano M, Kukuk 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, Kukuk E, Wirok-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, Bleszenohl 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, Kavčić M, Knopp G, Rehanek J, Błachucki W, Delcey M G, Lundberg M, Tyråla 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, Kubec 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

Ne⁷⁺, Ne⁸⁺) 与 He, Ar, H₂ 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 Ar⁹⁺ 离子与 He 原子双电子俘获形成 Ar⁷⁺ 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 C⁶⁺ 与 H₂ 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 (N⁵⁺, O⁶⁺) 与 H₂ 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 C³⁺ 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 C³⁺ 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, Flécharard 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 Ne¹⁰⁺ 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 Ar⁸⁺ 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 Ar⁸⁺ 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 Ar⁸⁺ (2p⁶) 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 Ar⁸⁺-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 Ar⁸⁺ 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 $\text{Ar}^{8+}\text{-He}$ 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度的超声速气体束. 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_{zr} . 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:

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

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

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

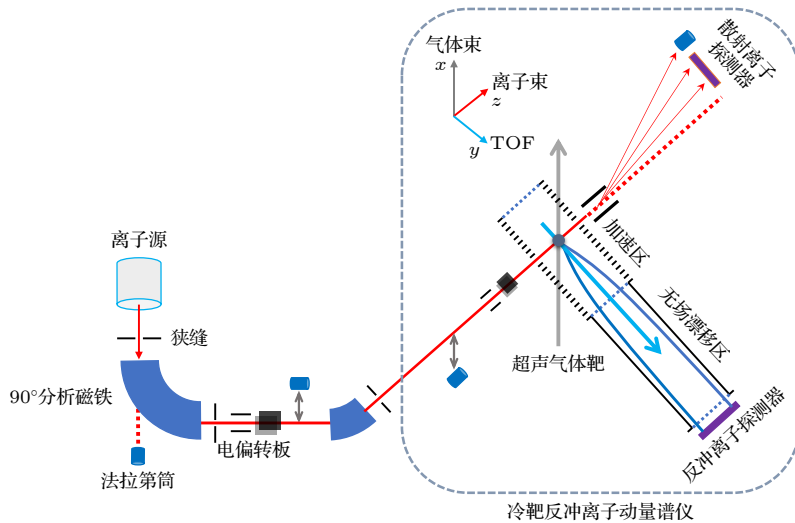


图 1 复旦大学 150 kV 高电荷态离子平台及冷靶反冲离子动量谱仪装置示意图

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.

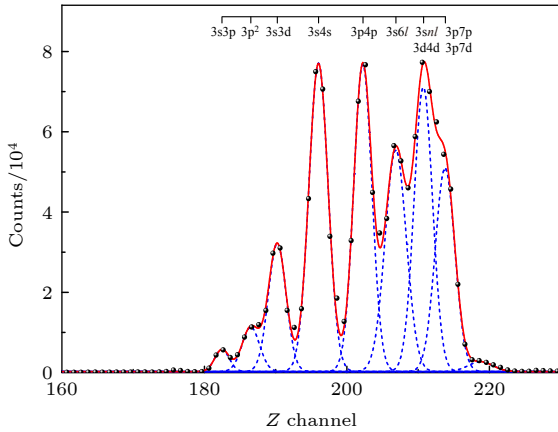


图 2 12.0 keV/u 的 Ar^{8+} 与 He 原子碰撞中发生双电子俘获后反冲离子的一维位置谱 (黑色点为测量的实验数据点, 红色实线为高斯拟合曲线)

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.

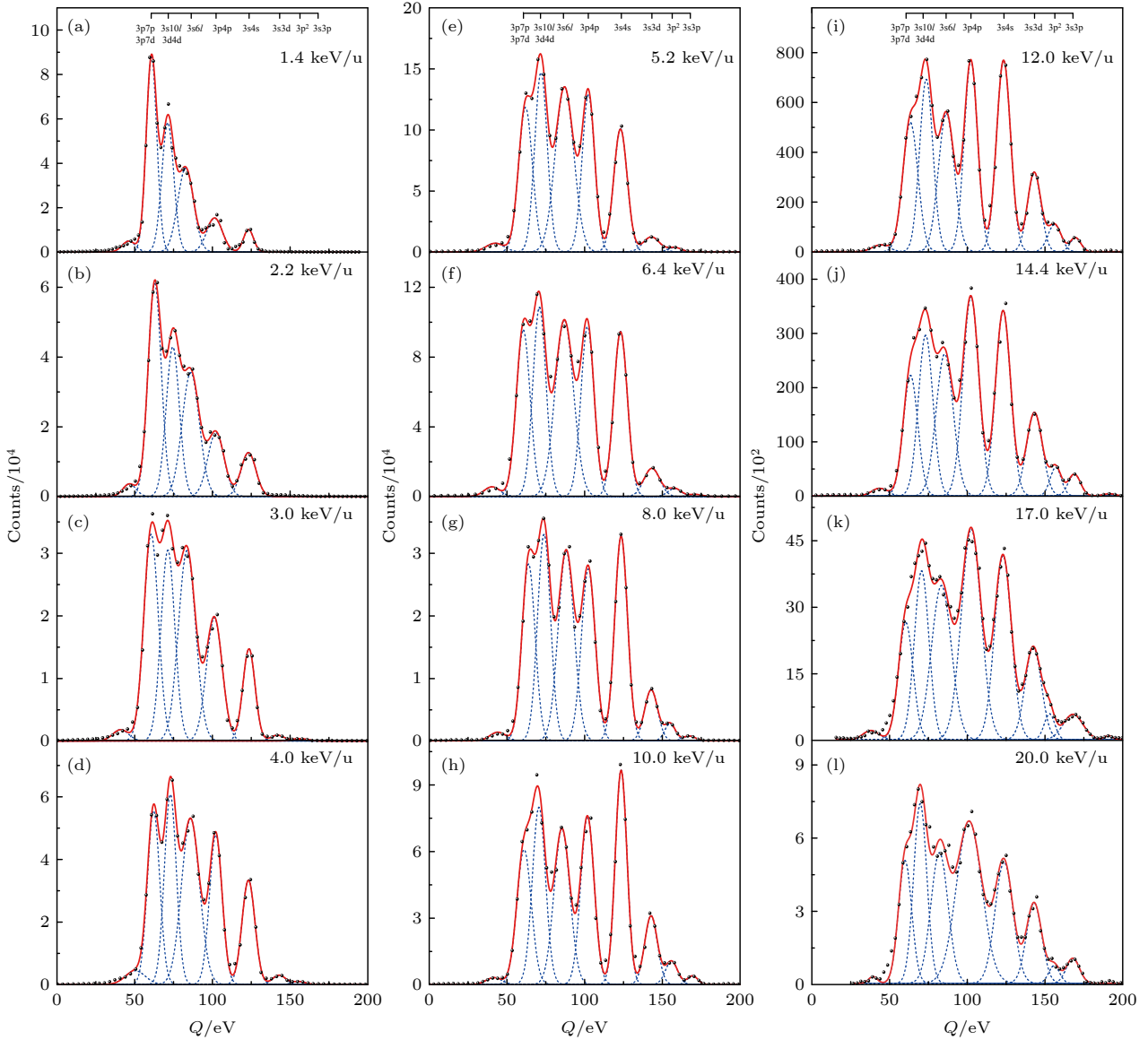


图 3 Ar^{8+} 与 He 碰撞中双电子俘获的 Q 值谱(黑色点为测量的实验数据点, 蓝色虚线为高斯曲线拟合, 红色实线为高斯拟合结果的总和)

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 Ar⁸⁺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 Ar⁸⁺ with He (Error value (%) in parentheses).

Energy/(keV·u ⁻¹)	$nl'n'l'$							
	3p7l	3s10l	3s6l	3p4p	3s4s	3s3d	3p ²	3s3p
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)	0.2(0.2)
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)	0.4(0.3)
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)	0.7(0.5)
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)	1.1(0.3)
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)	1.8(0.5)
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)	2.9(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)	2.3(0.5)

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 Ar⁸⁺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

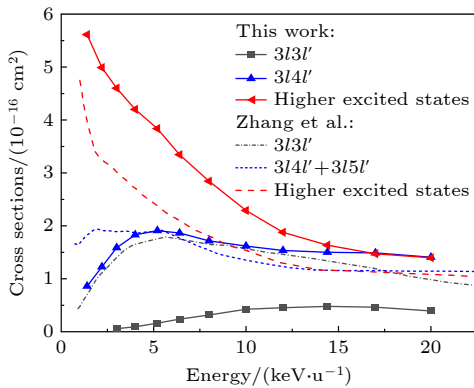


图 4 Ar⁸⁺与 He 碰撞中双电子俘获截面对碰撞能量的依赖关系, 实心灰色方块、蓝色三角和红色三角点为实验测量结果 (实线为引导线), 虚线为 Zhang 等^[33] 的计算结果, 不同的颜色与形状代表不同的俘获通道

Fig. 4. Dependence of cross section of double electron capture into doubly excited states on collision energy in Ar⁸⁺ 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].

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. Raphaëlian 等^[35] 在 Ne⁸⁺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 Ar⁶⁺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由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, Ar⁶⁺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

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 Ar⁸⁺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 Ar⁸⁺ 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 Ar⁸⁺ 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 Ar⁸⁺-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, Nubbemeyer 等^[17] 实验测量了强激光场下中性激发态氦原子的产率,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 1×10^{14} W/cm²、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

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

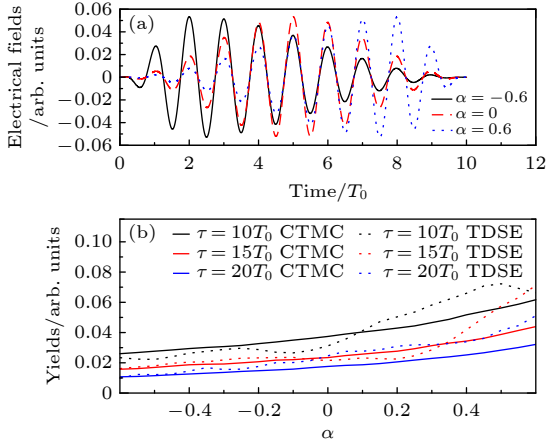


图1 Rydberg态产额随激光脉冲参数的变化 (a) 具有相同脉冲持续时间 $\tau = 10T_0$ 和不同不对称参数 α 的激光电场, 其中黑色实线、红色虚线、蓝色点线分别对应 $\alpha = -0.6, 0, 0.6$; (b) 在不同激光脉冲持续时间下, Rydberg态的产率随不对称参数的变化而变化, 黑、红、蓝线分别对应 $\tau = 10T_0, 15T_0, 20T_0$, 实线和点线分别为CTMC和TDSE计算的Rydberg态激发的产率, 当 α 从 -0.6 增至 0.6 时, Rydberg态的产率约增大1倍, 表明在上升沿较长的激光脉冲中更有可能产生Rydberg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

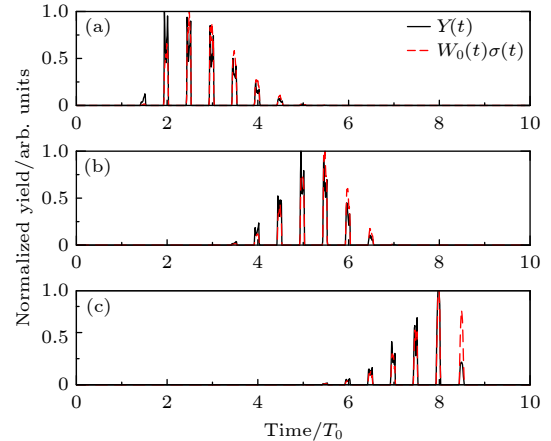


图2 Rydberg态的时间依赖性, 在相同脉冲持续时间 $\tau = 10T_0$ 下, 不对称参数 (a)–(c) $\alpha = -0.6, 0, 0.6$ 时的 $Y(t)$ (黑色实线) 和 $W_0(t)\sigma(t)$ (红色虚线), Rydberg态主要是由电子在每个半周期的场峰附近隧穿产生的, 称为“载波效应”, 对于不同的 α , 主导周期随包络线的不对称性而变化, 这可称为“包络效应”

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

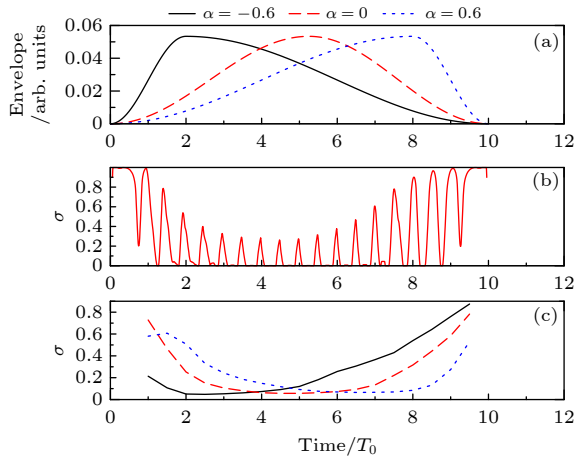


图 3 不对称包络下的时间依赖性 (a) 不同不对称参数下的激光脉冲包络线; (b) 激光包络对称 $\alpha = 0$ 时再捕获率的时间依赖性; (c) 不同不对称参数下每半周期平均总再捕获率的时间依赖性; 在 (a) 和 (c) 中, 黑色实线、红色虚线和蓝色点线分别表示 $\alpha = -0.6, 0, 0.6$, 对于不同的不对称参数, 再捕获率与包络线均呈现负相关关系, 使得再捕获率在隧穿电离的主导周期内达到最小

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

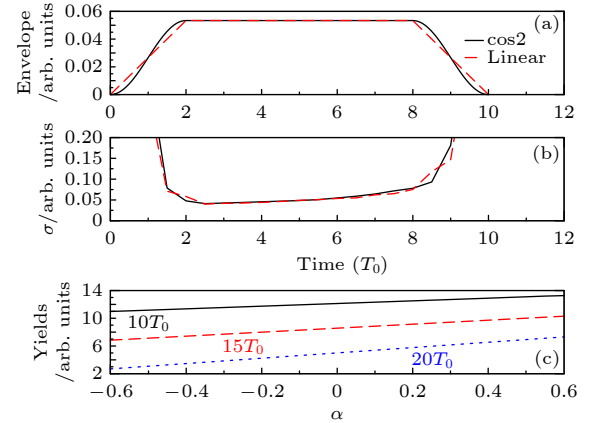


图 4 梯形激光脉冲包络线下的时间依赖性 (a) 具有余弦平方和线性边缘的梯形激光脉冲包络; (b) 梯形激光脉冲包络每半周期总再捕获率的时间依赖性, 当残余激光相互作用时间超过特定标准时, 电子轨迹从再捕获转变为弹性散射; (c) 在与图 1 相同的激光参数下, 利用 (10) 式得到的 Rydberg 态的产率, 其中随 α 的增大与利用 CTMC 和 TDSE 计算得到的布居吻合得很好

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 collision 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, Saalman U, Rost J M 2015 *New J. Phys.* **17** 073005

[32] Ning Q C, Saalman 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] Tulskey 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 $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Br}$ 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]

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

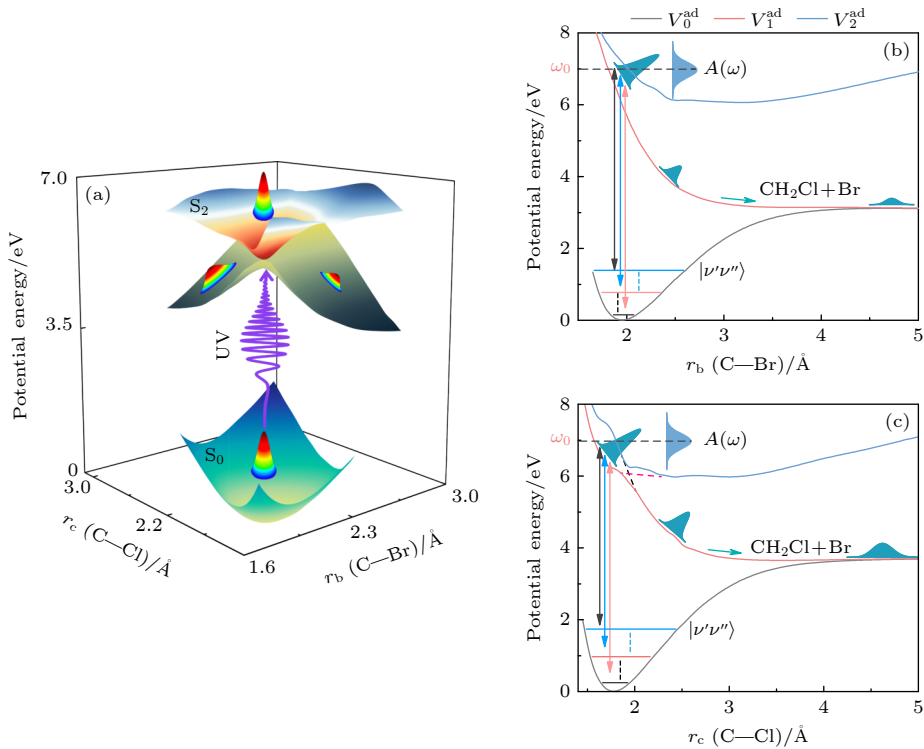


图 1 CH_2BrCl 光解离激光控制示意图 (a) 基电子态 $S_0(a^1A')$ 、激发态 $S_1(a^1A')$ 和 $S_2(a^1A')$ 的光解离动力学模型; (b) 不同初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 沿着 $\text{Br}-\text{CH}_2$ 反应坐标描绘的光解离通道; (c) 不同初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 沿 $\text{Cl}-\text{CH}_2$ 反应坐标的光解离通道. 其中黑色线、红色线和蓝色线分别表示基电子态 $S_0(V_0^{\text{ad}})$ 、第一激发电子态 $S_1(V_1^{\text{ad}})$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

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

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 $|v'v''\rangle$ 的本征函数 $\varphi_{v'v''}(r_b, r_c)$. 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 \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]:

$$\begin{aligned} P_{v'v''}(t) &= \left| \int_0^\infty \int_0^\infty \Psi_{S_0}^*(r_b, r_c, t) \varphi_{v'v''}(r_b, r_c) dr_b dr_c \right|^2, \quad (6a) \\ P_i(t) &= \int_0^\infty \int_0^\infty \Psi_i^*(r_b, r_c, t) \Psi_i(r_b, r_c, t) dr_b dr_c. \end{aligned} \quad (6b)$$

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

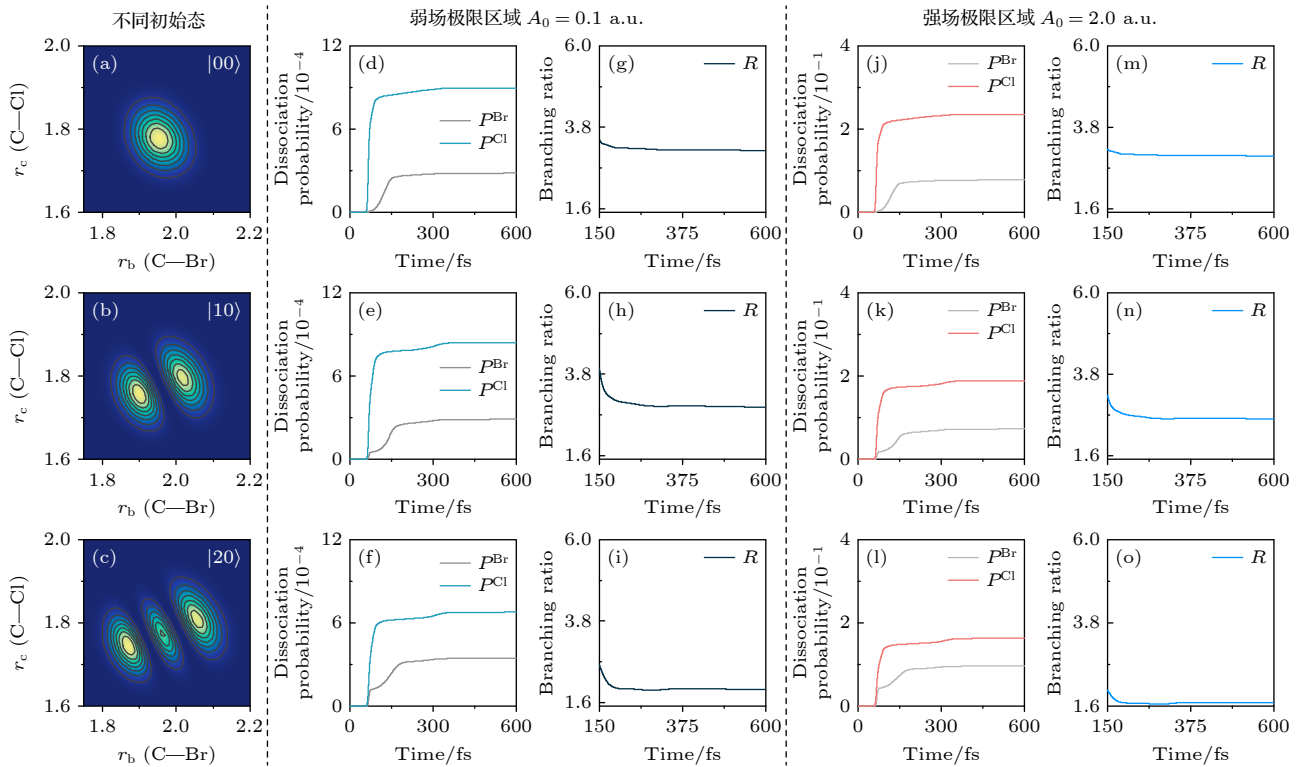


图 2 CH_2BrCl 分子初始振动态为 $|00\rangle$, $|10\rangle$ 和 $|20\rangle$ 时, (a)–(c) 基电子态的二维振动本征函数密度分布; (d)–(f) 弱场极限下 $\text{Br}+\text{CH}_2\text{Cl}$ 通道和 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 通道的含时解离概率 (分别用 P^{Br} 和 P^{Cl} 标记), (g)–(i) 相应的含时分支比 R ; (j)–(l) 强场极限下 $\text{Br}+\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{Cl}+\text{CH}_2\text{Br}$ 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 Br—CH₂ 振动偏离基态平衡位置越明显. Br—CH₂ 的拉伸有助于 Br+CH₂Cl 通道的解离, 同时抑制 Cl+CH₂Br 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 Cl+CH₂Br. 此后, 由于 S₁ 和 S₂ 激发态之间的非绝热耦合相互作用, 150 fs 后沿 Br+CH₂Cl 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 Br—CH₂ 振动模的增大, Br+CH₂Cl 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, Br+CH₂Cl 通道和 Cl+CH₂Br 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 Br—CH₂ 振动模处于基振动态的情况下, 改变 Cl—CH₂ 振动模量子数, 以及同时改变 Br—CH₂ 和 Cl—CH₂ 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, Cl+CH₂ 通道的解离概率进一步提升. 由于初始态 |01⟩ 和 |02⟩ 对应 Cl—CH₂ 键的优先拉伸, |11⟩ 对应 Br—CH₂ 键和 Cl—CH₂ 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 S₂ 与基态 S₁ 之间存在非绝热交叉, 有利于 Cl—CH₂ 键的解离. 因此, 从非平衡位置激发到 S₂ 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 S₁, 促进 Cl—CH₂ 键的进一步解离. 这一过程导致了 Cl+CH₂Br 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, Cl+CH₂Br 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,

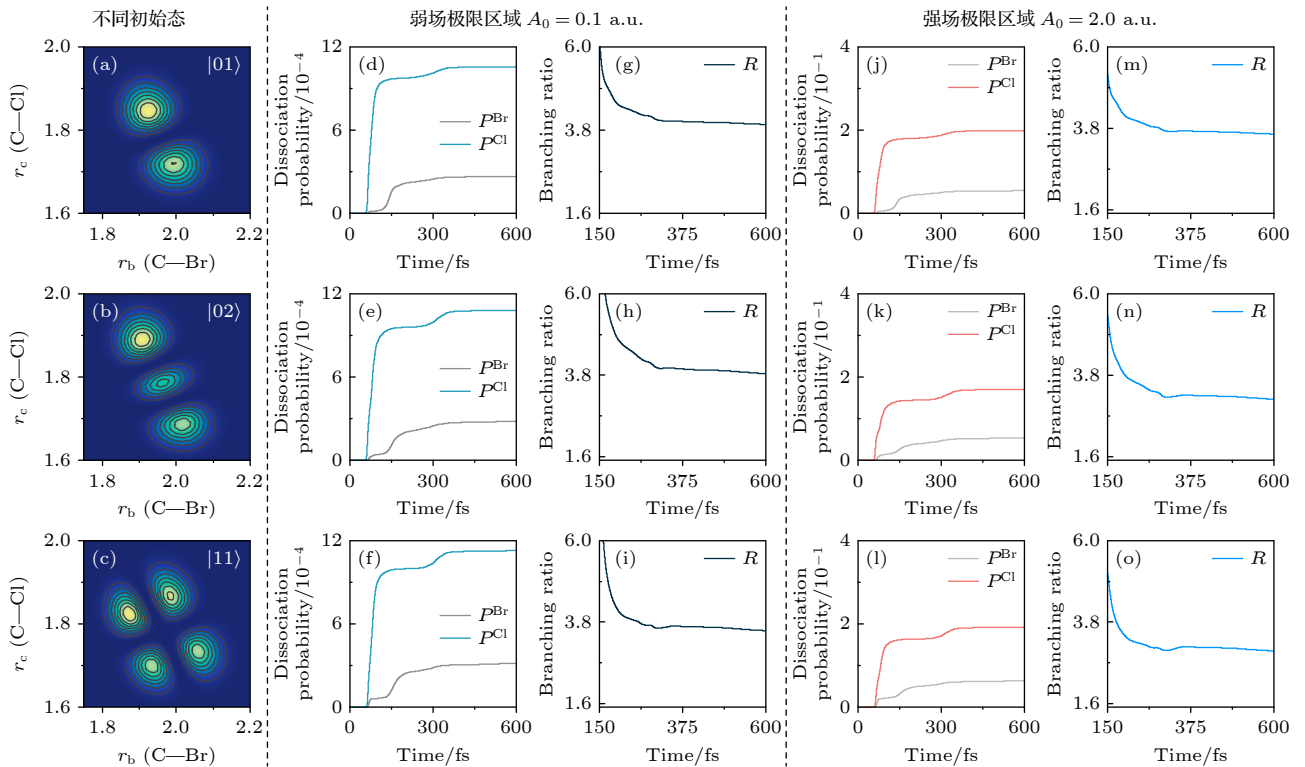


图 3 CH₂BrCl 分子初始振动态为 |01⟩, |02⟩ 和 |11⟩ 时, (a)—(c) 基电子态的二维振动本征函数密度分布; (d)—(f) 弱场极限下 Br+CH₂Cl 通道和 Cl+CH₂Br 通道的含时解离概率 (分别用 P^{Br} 和 P^{Cl} 标记), (g)—(i) 相应的含时分支比 R ; (j)—(l) 强场极限下 Br+CH₂Cl 和 Cl+CH₂Br 两个通道的含时解离概率, (m)—(o) 相应的含时解离分支比

Fig. 3. For the initial vibrational states of |00⟩, |01⟩ and |02⟩, (a)—(c) two-dimensional vibrational eigenfunction density distributions; (d)—(f) the dissociation probabilities of Br+CH₂Cl and Cl+CH₂Br 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,将利用啾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 $|\nu'\nu''\rangle$ 以及啾啾率 β_0 之间的关系,其中啾啾

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,改变啾啾率 β_0 并不能有效调控总解离概

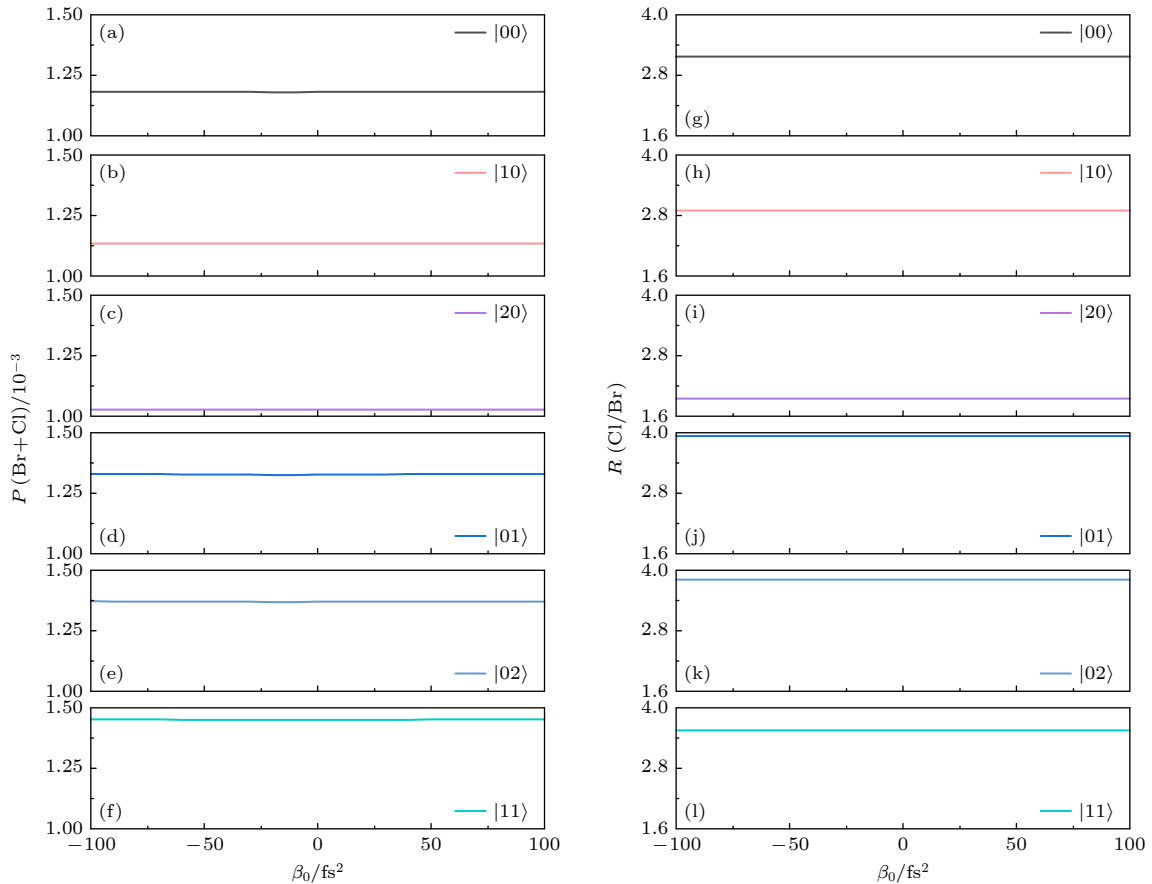


图4 弱场极限下 CH_2BrCl 分子总解离概率(a)–(f)和分支比(g)–(l)作为啾啾率 β_0 和不同初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 的函数

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 ($\mathcal{A}_0 = 2.0$ 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 Cl+ CH_2Br 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 Cl+ CH_2Br 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

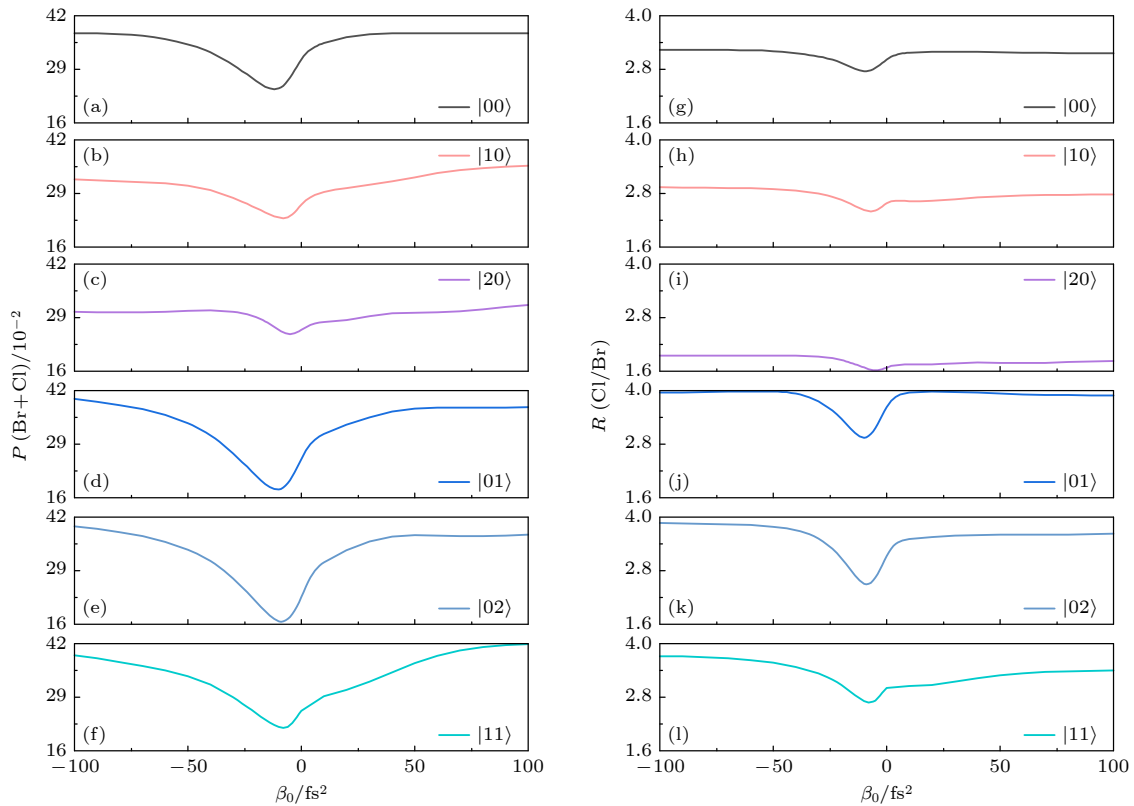


图 5 强场极限下, CH_2BrCl 分子总解离概率 (a)–(f) 和分支比 (g)–(l) 作为啁啾率 β_0 和不同初始振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 的函数

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.

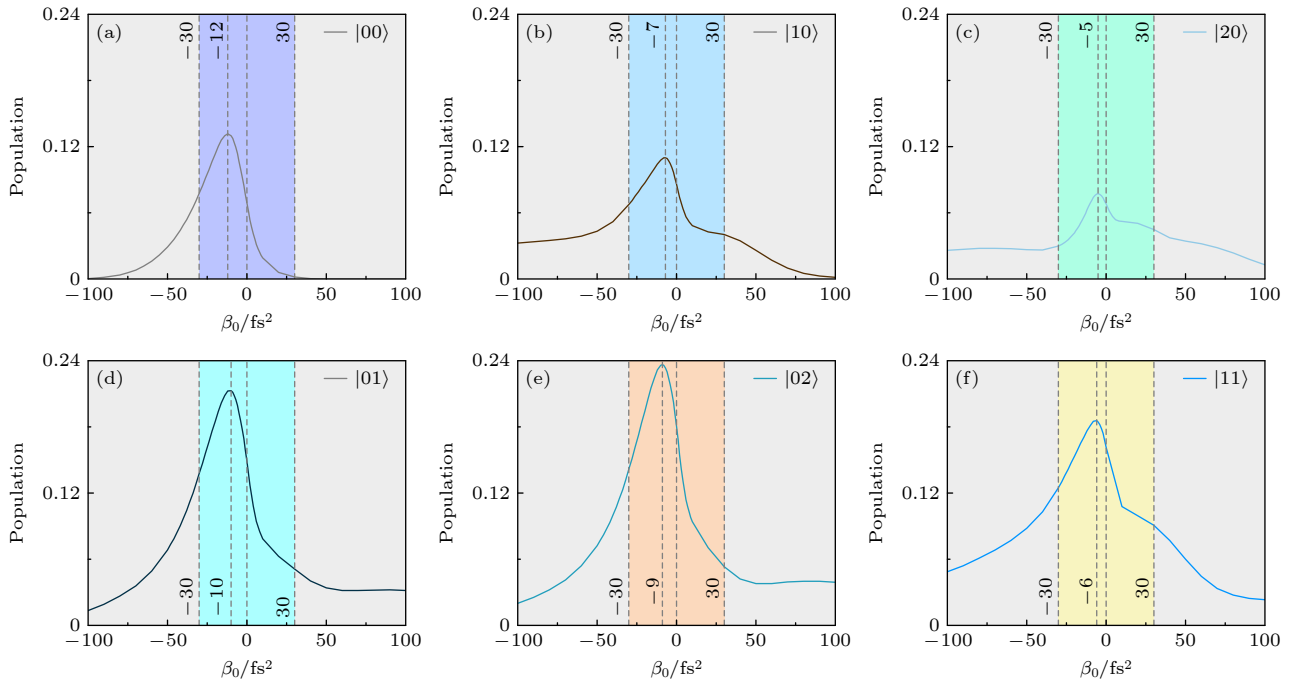


图 6 (a) $|00\rangle$, (b) $|10\rangle$, (c) $|20\rangle$, (d) $|01\rangle$, (e) $|02\rangle$, (f) $|11\rangle$ 分别作为初始振动态时, 基电子态其余振动态末态布居之和 $P(t_f)$ 随啁啾率 β_0 的变化行为. 对于所有不同的初始振动态, $P(t_f)$ 的最大值都出现在 $\beta_0 = 0$ 附近

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.

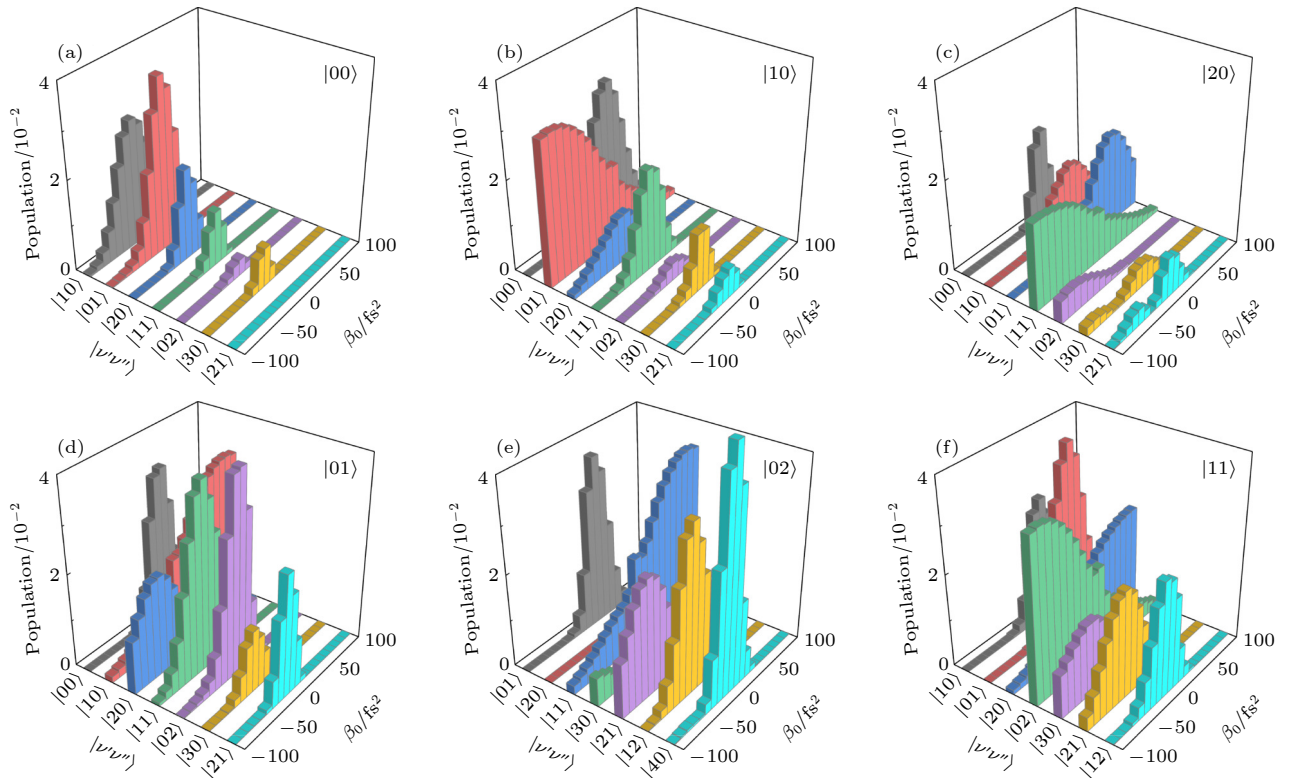


图 7 随着啁啾率 β_0 的改变, (a) $|00\rangle$, (b) $|10\rangle$, (c) $|20\rangle$, (d) $|01\rangle$, (e) $|02\rangle$, (f) $|11\rangle$ 分别作为初始振动态时, 基电子态不同振动态 $|\nu'\nu''\rangle$ 的末态布居分布

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

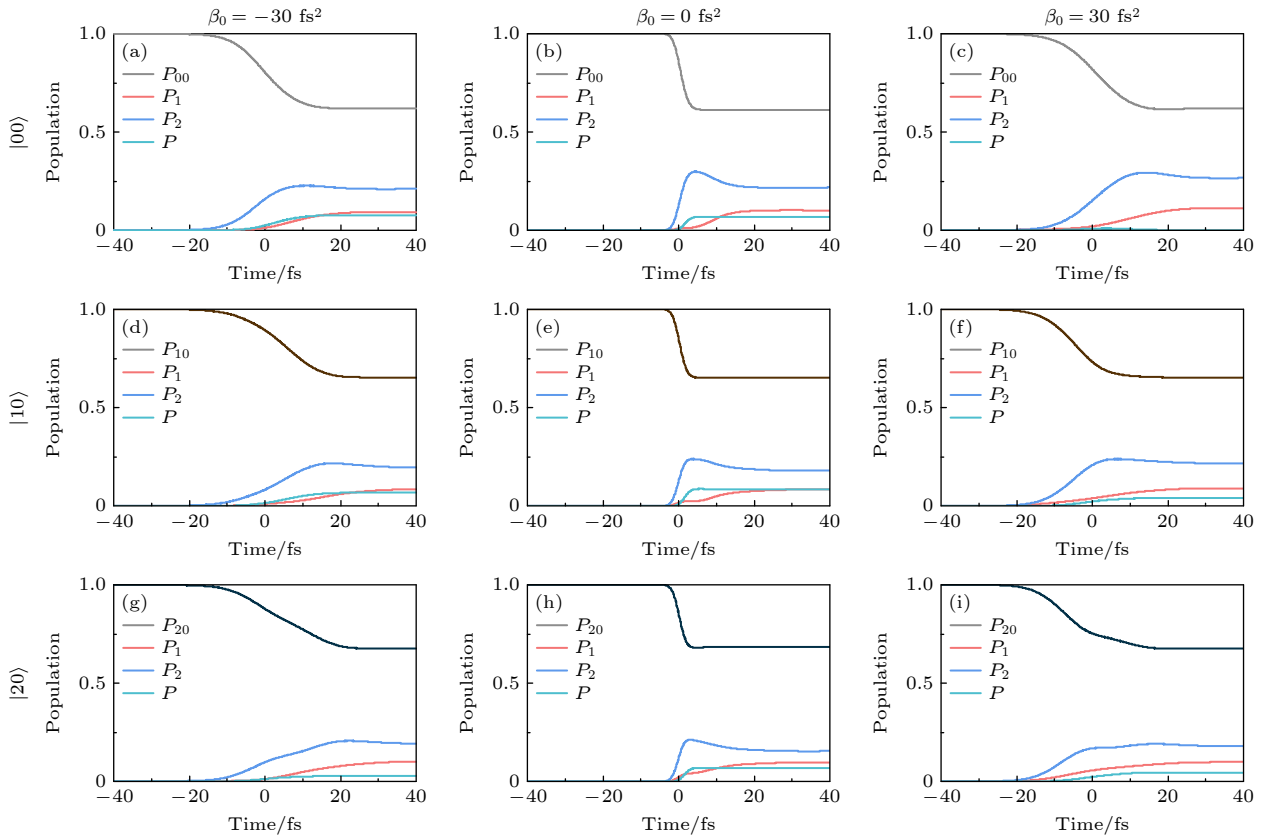


图 8 强场极限下啁啾脉冲诱导的基电子态振动态共振拉曼散射现象. 初始振动态为 $|00\rangle$, $|10\rangle$ 和 $|20\rangle$ 时, (a)–(i) 啁啾率 $\beta_0 = 0, \pm 30 \text{ fs}^2$ 时的初态含时布居 $P_{\nu'\nu''}$ 、基电子态其余振动态布居之和 $P(t)$ 、两个激发电子态的含时布居 P_1 和 P_2

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

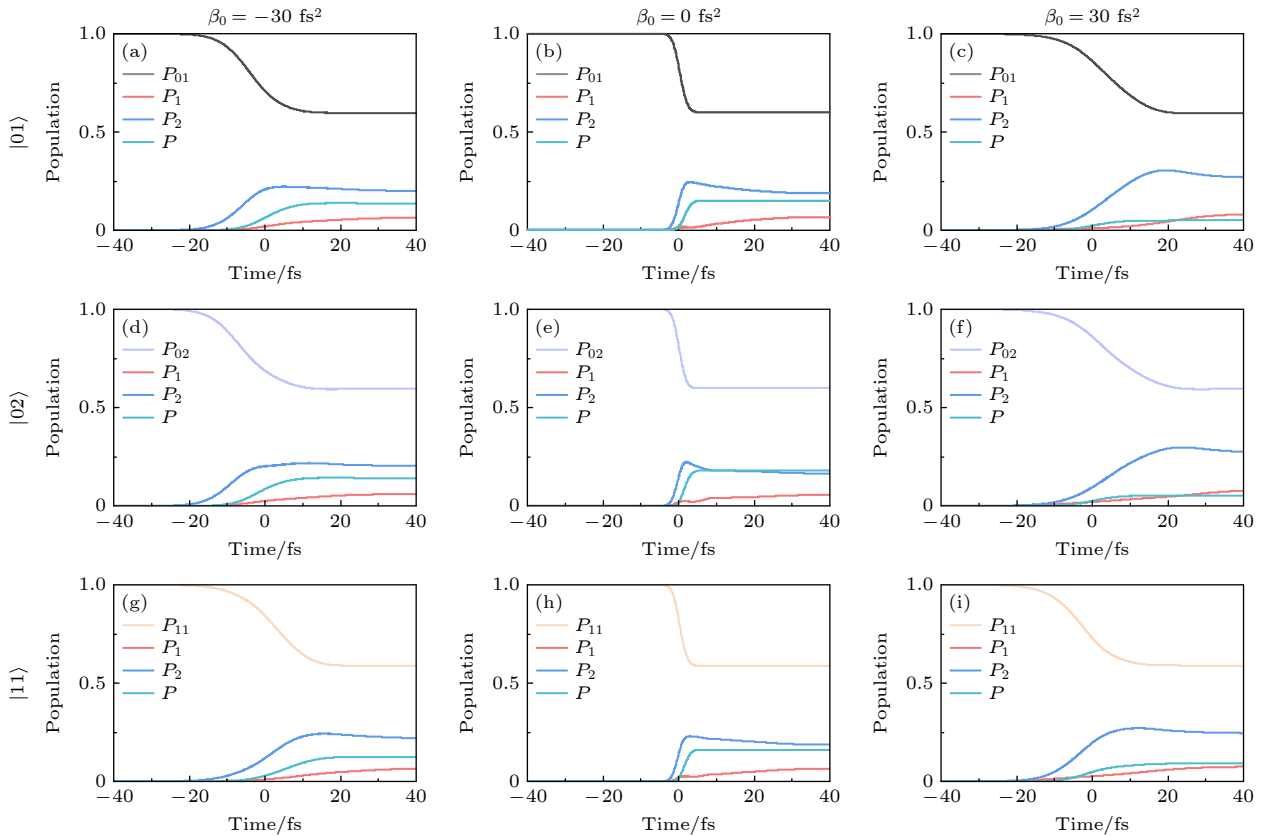


图 9 强场极限下啁啾脉冲诱导的基电子态振动态共振拉曼散射现象. 初始振动态为 $|01\rangle$, $|02\rangle$ 和 $|11\rangle$ 时, (a)–(i) 啁啾率 $\beta_0 = 0, \pm 30 \text{ fs}^2$ 时的初态含时布居 $P_{\nu'\nu''}$ 、基电子态其余振动态布居之和 $P(t)$ 、两个激发电子态的含时布居 P_1 和 P_2

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, 从而实现了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, Koumariou 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, Lemeshko 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] Cseli 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] Cseli 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](https://doi.org/10.7498/aps.73.20241401)**CSTR:** [32037.14.aps.73.20241401](https://cstr.cn/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_0^+ 和 Σ_0^- 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 的势形共振态, 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). Padellec 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:

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

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 $2b_{2g}^2 6a_1^2 1b_1^2 7a_1^2 8a_1^2 3b_2^2 2b_1^1$. 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.

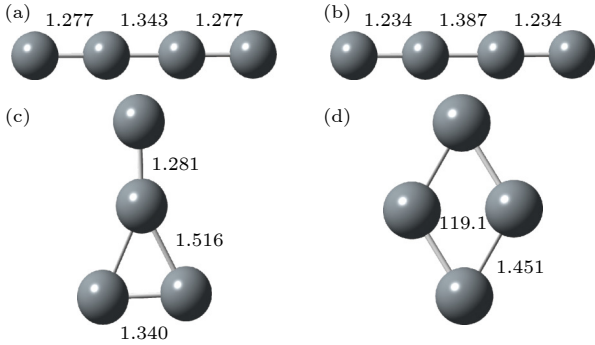


图 1 C_4^- 离子的四种异构体和相对能量 (单位 eV) (a) 异构体 A (${}^2\Pi_g$) 0.00; (b) 异构体 B (${}^2\Sigma_g$) +1.09; (c) 异构体 C (2B_1) +1.36; (d) 异构体 D (${}^2B_{2g}$) +1.39; 使用的方法是 CCSD(T), 基组为 aug-cc-pVQZ

Fig. 1. Four conformers of C_4^- anion and their 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.

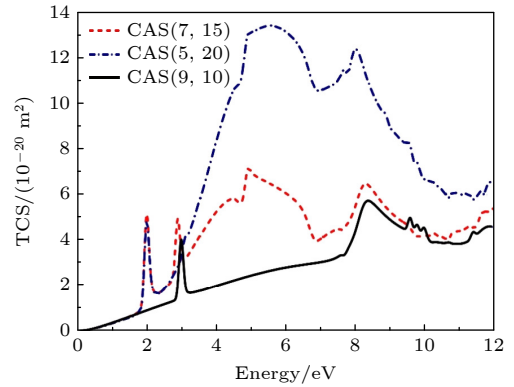


图 2 不同的活化空间下 C_4^- 离子异构体 A 弹性散射截面
Fig. 2. Elastic scattering cross sections for the conformer A of C_4^- anion in three different CAS.

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:

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

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.

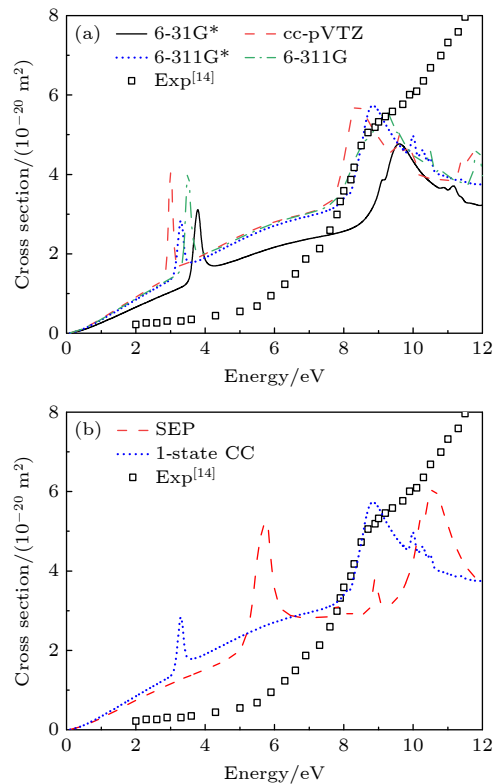


图 3 C_4^- 离子异构体 A 的低能弹性积分散射截面 (a) 不同基组的 CC 单态散射截面; (b) SEP, CC 单态模型的散射截面. 方框为 Fritioff 等获得的实验数据

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 等的实验中没有被探测到. 当前的结果为进一步的实验研究提供了理论参考.

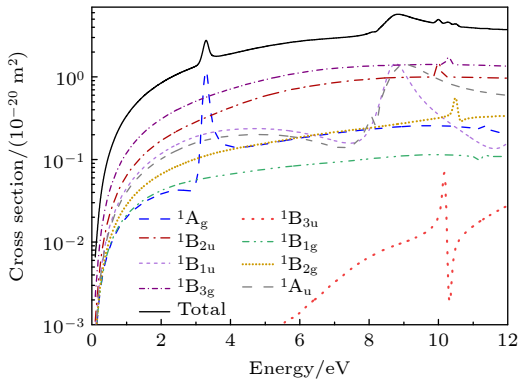


图 4 C_4^- 离子 A 异构体的弹性散射积分截面

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.

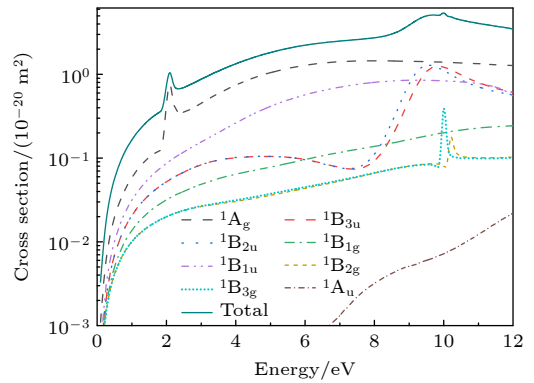


图 5 C_4^- 离子 B 异构体的弹性散射积分截面

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.

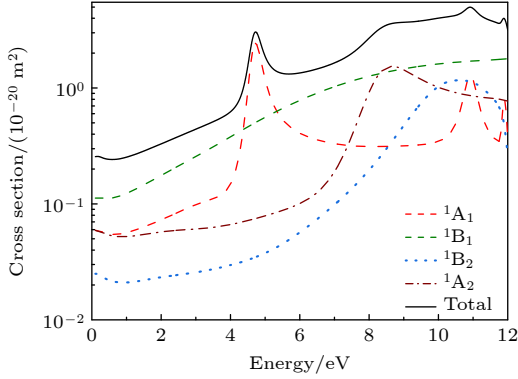


图 6 C_4^- 离子 C 异构体的弹性散射积分截面

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.

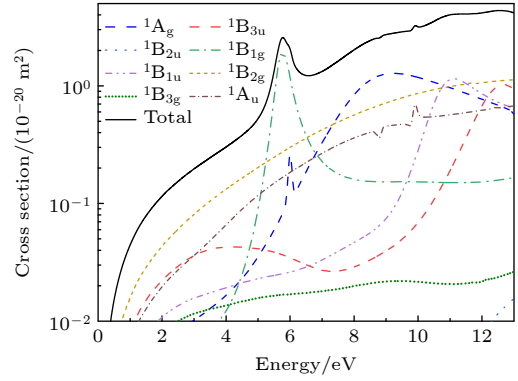


图 7 C_4^- 离子 D 异构体的弹性散射积分截面

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 °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

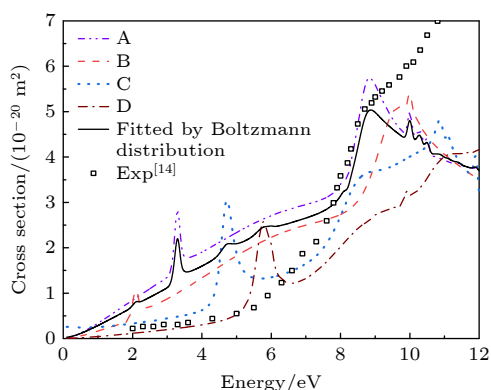


图 8 C_4^- 四种异构体的电子弹性散射截面以及根据玻尔兹曼分布拟合的常温下的散射总截面

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, Källberg 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] Mašín 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, Mašín 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*

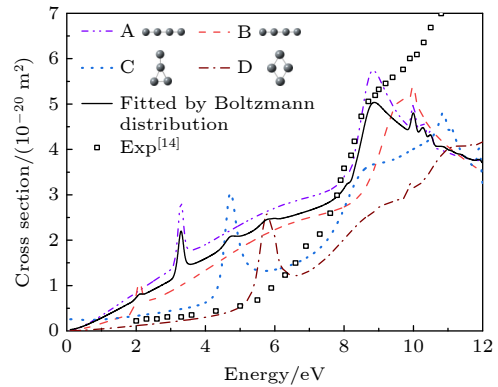
Li Jiong-Yuan Meng Ju Wang Ke-Dong†

(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

氦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, 并以氦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光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光电离过程, 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氦原子的单电离过程. 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,

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

其中, 指数项 $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}}$ 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

xy 平面. 从 (11) 式可以看出, 涡旋光的贝塞尔表示形式可以理解为平面波的叠加, 涡旋光的波矢

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} k \sin \theta_k \cos \phi_k \\ k \sin \theta_k \sin \phi_k \\ k \cos \theta_k \end{pmatrix} \quad (12)$$

构成了一个锥面. 对于这种涡旋光来说, 它的偏振矢量为 [16,17]

$$\mathbf{e}_{k\lambda} = \sum_{m_s=0,\pm 1} c_{m_s} \mathbf{e}^{-im_s \phi_k} \boldsymbol{\eta}_{m_s}, \quad (13)$$

式中,

$$c_{\pm 1} = \frac{1}{2}(1 \pm \lambda \cos \theta_k), \quad c_0 = \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \sin \theta_k; \quad (14)$$

$\boldsymbol{\eta}_{0,\pm 1}$ 是球坐标下的基矢 [38],

$$\boldsymbol{\eta}_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\eta}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (15)$$

联合 (5) 式、(9) 式和 (13) 式, 涡旋光诱导原子分子单电离的跃迁振幅可以表示为

$$\begin{aligned} & M_{\text{fi}}^{(\text{tw})}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}, \mathbf{b}) \\ &= (-i)^{m_\gamma} \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi}} \int_0^{2\pi} \mathbf{e}^{im_\gamma \phi_k - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}} M_{\text{fi}}^{(\text{pl})}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}) \frac{d\phi_k}{2\pi} \\ &= -(-i)^{m_\gamma} \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi}} \sum_{m_s=0,\pm 1} c_{m_s} (\boldsymbol{\eta}_{m_s} \cdot \mathbf{k}_e) \\ &\quad \times \int_0^{2\pi} \mathbf{e}^{i(m_\gamma - m_s)\phi_k - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}} \tilde{\psi}_i(\mathbf{k}_e - \mathbf{k}) \frac{d\phi_k}{2\pi}. \quad (16) \end{aligned}$$

这里考虑 3 种分子靶 $n(\mathbf{b})$ [39], 即单个原子分子靶、

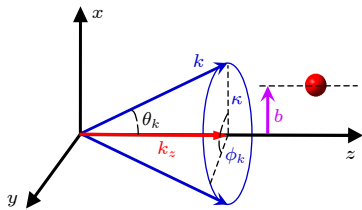


图 1 贝塞尔涡旋光束入射原子靶的示意图, 其中碰撞参数为 \mathbf{b} (在笛卡尔坐标系中表示为 (b_x, b_y) , 在极坐标系中表示为 (b, ϕ_b)), 定义于 xy 平面内; 发射光电子的立体角由 θ_e 和 ϕ_e 表示 (图中未显示)

Fig. 1. Overview of the twist Bessel light incidents on a molecular target with impact parameter \mathbf{b} ((b_x, b_y) in Cartesian coordinate or (b, ϕ_b) in polar coordinate), defined in xy plane. The solid angle of the emitted photoelectron is described by θ_e and ϕ_e (not shown in the image).

介观原子分子靶以及宏观原子分子靶:

$$\begin{aligned} n^{\text{single}}(\mathbf{b}) &= \delta(\mathbf{b} - \mathbf{b}_0), \\ n^{\text{meso}}(\mathbf{b}) &= \frac{1}{2\pi\sigma_b^2} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\mathbf{b} - \mathbf{b}_0}{\sigma_b}\right)^2\right], \\ n^{\text{macro}}(\mathbf{b}) &= \frac{1}{\pi R^2}. \quad (17) \end{aligned}$$

那么, 涡旋光诱导的原子分子单电离截面可以表示为

$$\frac{d^2\sigma^{(\text{tw})}}{d\Omega d\hat{\mathbf{k}}_e} = \frac{2\pi\alpha^2 n_i}{j^{\text{tw}}} \int n(\mathbf{b}) \left| M_{\text{fi}}^{(\text{tw})}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}, \mathbf{b}) \right|^2 d\mathbf{b}, \quad (18)$$

其中, $j^{\text{tw}} = k \cos \theta_k / (2\pi^3 R)$ 表示入射涡旋光的流密度 [33,40], R 代表束流半径. 对于单个原子分子或介观原子分子靶, 涡旋光子的总轨道角动量 m_γ 作为 (18) 式中的一个参数, 提供了一个依赖于 TAM 的场景来研究涡旋光子与物质的相互作用. 由于单个原子分子靶代表了一种理想的情境, 实验上无法实现, 因此有限尺寸的介观目标成为更具实际意义的实验选择, 一般可以用离子阱中具有高斯分布的靶来制备介观原子分子靶.

然而, 碰撞参数通常是不可得的, 因为气态原子或分子在入射涡旋光束的半径 R 范围内是随机分布的. 对于这种宏观目标靶 $n^{\text{macro}}(\mathbf{b}) = 1/\pi R^2$, 将涡旋光的散射振幅 ((16) 式第一行) 代入 (18) 式后, 再利用文献 [40] 中相似的数学技巧, 最终可以得到涡旋光子诱导的单电离微分截面:

$$\frac{d^2\sigma^{(\text{tw})}}{d\Omega d\hat{\mathbf{k}}_e} = \frac{4\pi^2 \alpha n_i}{E_\gamma \cos \theta_k} \int \left| M_{\text{fi}}^{(\text{pl})}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}) \right|^2 \frac{d\phi_k}{2\pi}. \quad (19)$$

(19) 式表明, 在不对碰撞参数施加限制的情况下, 涡旋光诱导的光电离截面并不依赖于涡旋光子的角动量. 这里我们注意到, 如果涡旋光的开放角 $\theta_k = 0^\circ$, (19) 式将简单地退化为平面波光子诱导的光电离截面公式.

在整个计算过程中, 氢原子轨道的束缚波函数利用密度泛函理论与 B3LYP [41,42] 和 cc-pVTZ [43] 基组进行计算. 在计算过程中使用了单中心展开技术 [44], 其中波函数在对称性匹配的球谐函数 [44] 下展开, 束缚轨道和最终平面波函数的角动量波展开上限分别记为 l_{bmax} 和 l_{cmax} , 在 $l_{\text{bmax}} = 30$ 和 $l_{\text{cmax}} = 40$ 处收敛. 单中心展开范围为 0—8.47 a.u., 步长从 0.01 a.u. 增加到 0.128 a.u. 在步长为 0.01 a.u. 时, 径向积分收敛. 在实际计算中, 偏振矢量 $\mathbf{e}_{k\lambda}$ 中的参数 λ 为 1.

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 $e_{k\lambda} \cdot k_e$, 当 (θ_e, ϕ_e) 取不同的值, 就会影响矢量积 $e_{k\lambda} \cdot k_e$ 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 $e_{k\lambda} \cdot k_e = \sin \theta_e \cos \phi_e + i\lambda \sin \theta_e \sin \phi_e$, 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 $e_{k\lambda}$ 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

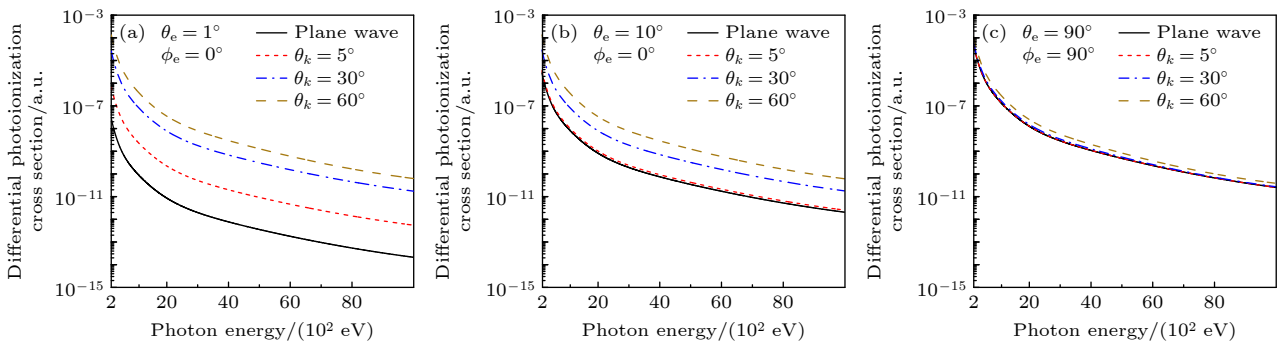


图 2 电子探测器在不同位置处光电离截面随光子能量的变化 (a) $\theta_e = 1^\circ$, $\phi_e = 0^\circ$; (b) $\theta_e = 10^\circ$, $\phi_e = 0^\circ$; (c) $\theta_e = 90^\circ$, $\phi_e = 90^\circ$
 Fig. 2. Photoionization cross section as a function of photon energy detected at different ejected angles: (a) $\theta_e = 1^\circ$, $\phi_e = 0^\circ$; (b) $\theta_e = 10^\circ$, $\phi_e = 0^\circ$; (c) $\theta_e = 90^\circ$, $\phi_e = 90^\circ$.

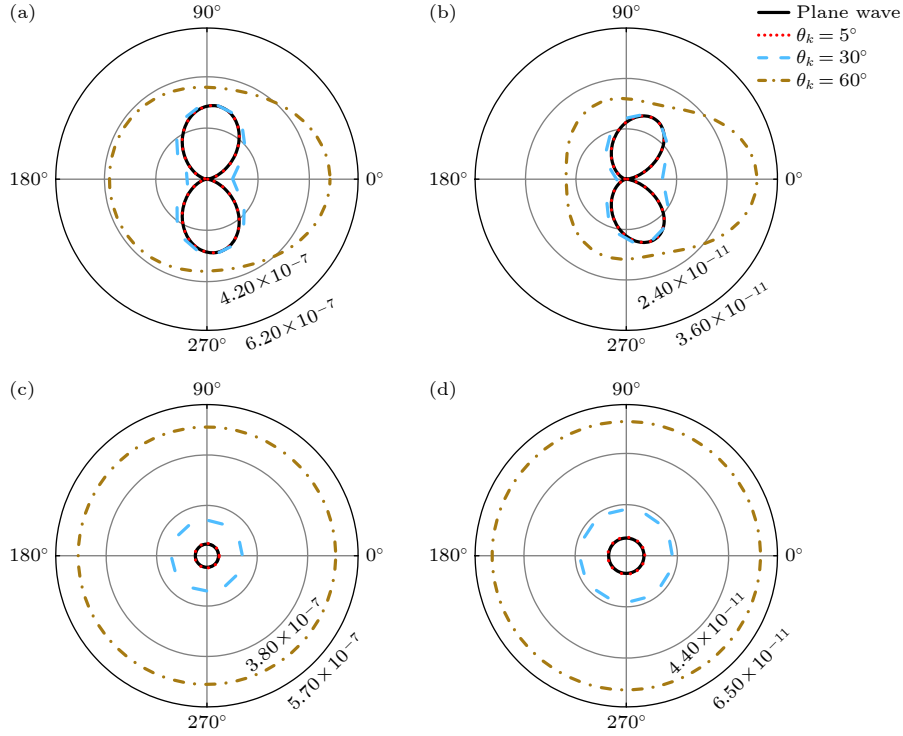


图3 光子能量分别为 (a) 1000 eV 和 (b) 10000 eV 时, 在 xz 平面的光电离截面角分布; 光子能量分别为 (c) 1000 eV 和 (d) 10000 eV 时, 在 xy 平面的光电离截面角分布

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 $86^\circ, 274^\circ$ 处取最大值; 当 $m_\gamma = 1$ 时, 光电子角分布在 $84^\circ, 276^\circ$ 处取最大值; $m_\gamma = -1$ 时, 光电子角分布在 $71^\circ, 289^\circ$ 处强度最大; $m_\gamma = -2$ 时, 光电子角分布在 $81^\circ, 279^\circ$ 处强度最大. 当 m_γ 不为 0 时, 光电子角分布在 $0^\circ, 180^\circ$ 处的强度为 0. 当 $m_\gamma = 0$ 时, 光电子角分布在 $0^\circ, 180^\circ$ 取极大值, 在 $90^\circ, 270^\circ$ 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,

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

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

写出

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

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,

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

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,

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

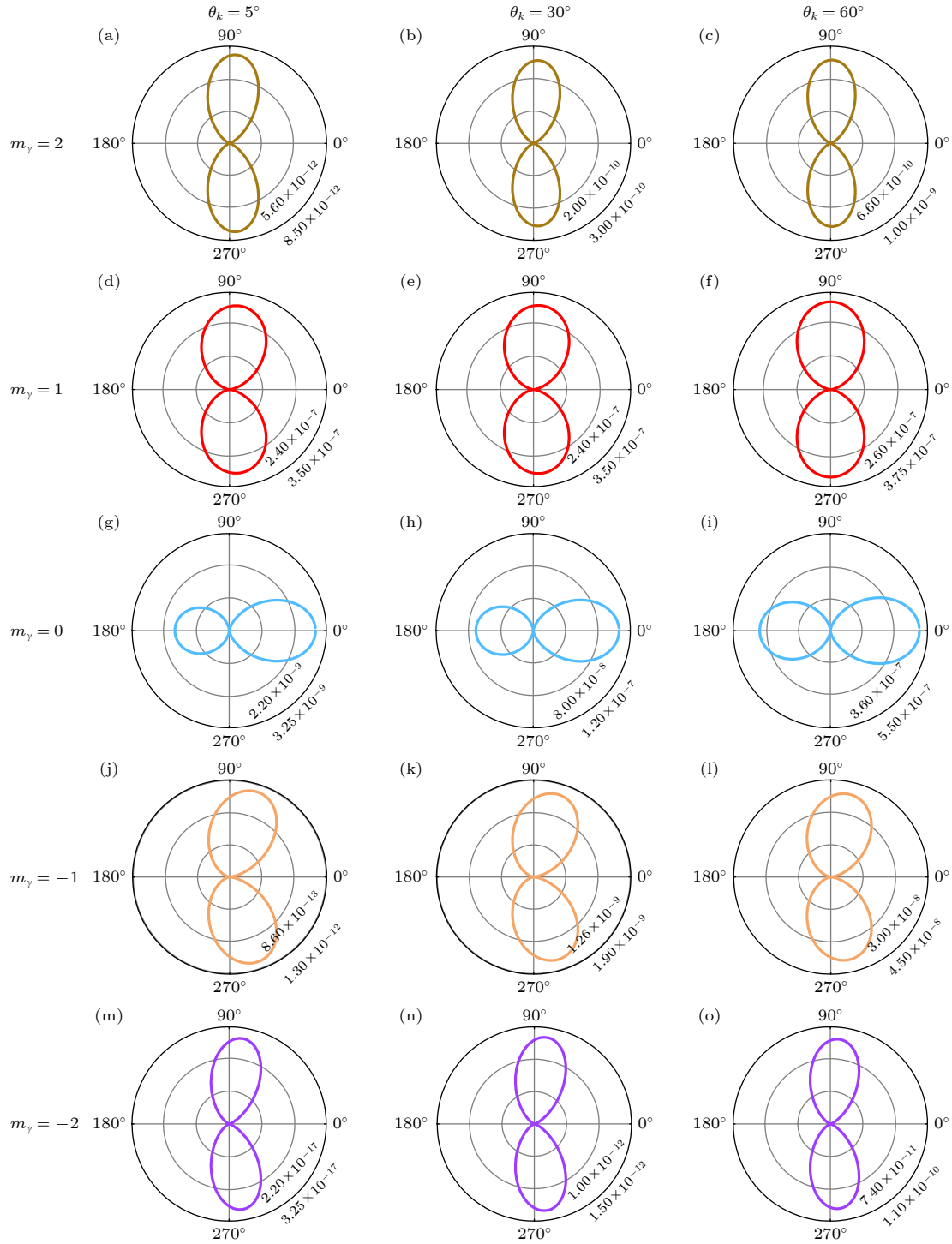


图4 不同开放角和不同 TAM m_γ 下的涡旋光诱导的光电离截面在 xz 平面的角分布 (光子能量为 1000 eV), 图中三列分别代表涡旋光开放角为 5° , 30° 和 60° , 五行代表不同的 TAM m_γ 取值 2, 1, 0, -1, -2

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, 并对氦原子进行了具体的计算. 对于宏观气体靶, 氦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, Scipt 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, Mompert 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, Mompert 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, Bresteau 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] Brulot 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, 给出基于能动量守恒的经典模型, 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 $M_1 = M_2 = 1836$ 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 1×10^{14} W/cm². $\tau_1 = 8T_1$, 其中 $T_1 = 2\pi/\omega_1$, ω_1 为波长 $\lambda = 105$ 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 1×10^{13} W/cm², $T_2 = 2\pi/\omega_2$. 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 $z_c = 30$ a.u., $z_b = 20$ 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, $R_0 = 1.85$ 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

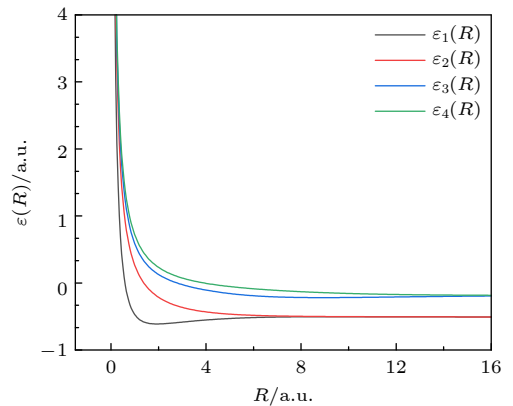


图 1 不同电子本征态对应的核间距依赖的分子势能面
Fig. 1. Molecular potential energy surfaces as a function of the internuclear distance for different electronic eigenstates.

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.

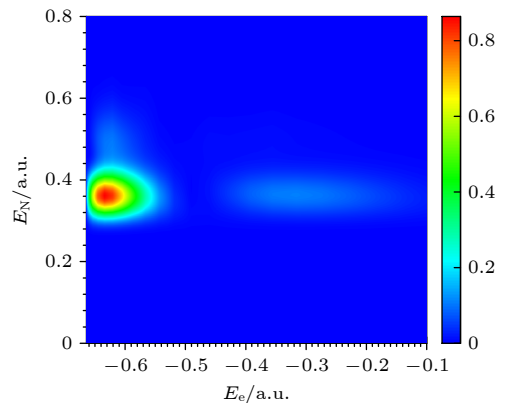


图 2 单色泵浦光作用下解离动力学稳定时的核动能与电子能量的联合分布

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 $I_2 = 1 \times 10^{13}$ W/cm², $\lambda_2 = 580$ 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

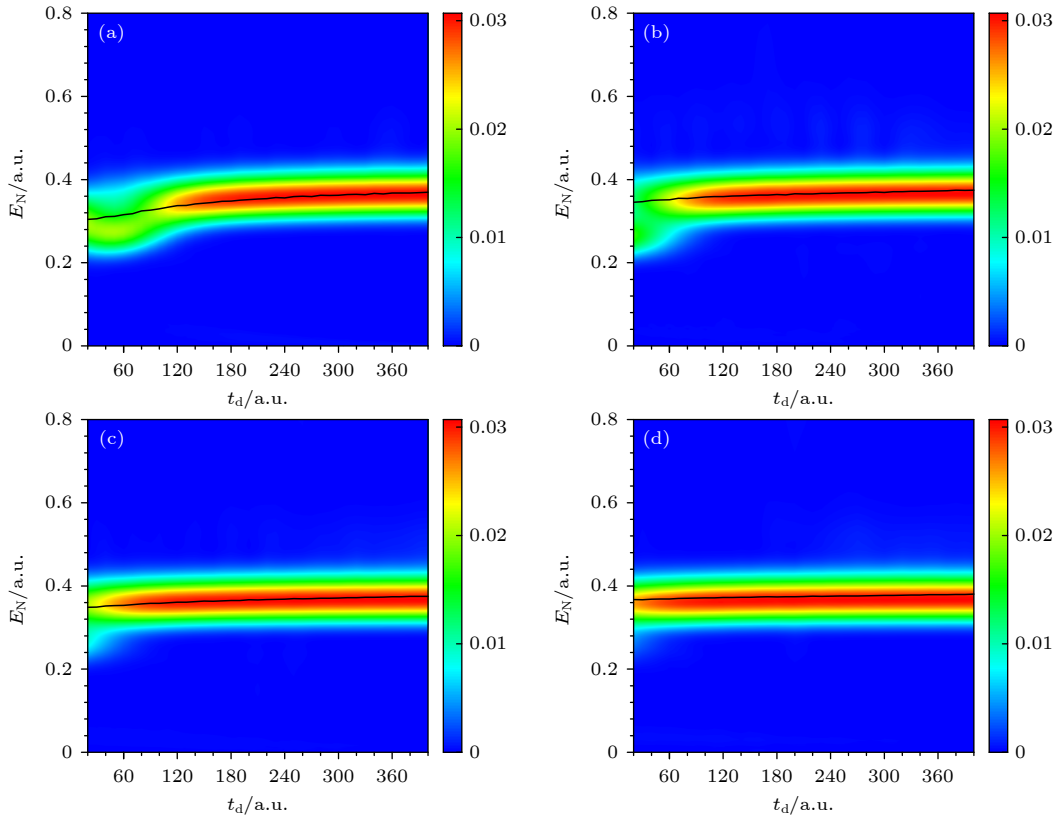


图 3 序列双色激光中 H_2^+ 的延迟时间依赖的离子解离动能谱 (a) 经 (10) 式计算所得的 H_2^+ 的离子解离动能谱, 其中探测光 $\tau_2 = 2T_2$, $\lambda_2 = 580$ nm; (b)—(d) 与 (a) 相同, 区别仅在于探测光脉冲时间为 $\tau_2 = 4T_2, 6T_2$ 和 $8T_2$. 图中实线是经典模型的计算结果

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 $\lambda_2 = 580$ 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:

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

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 .

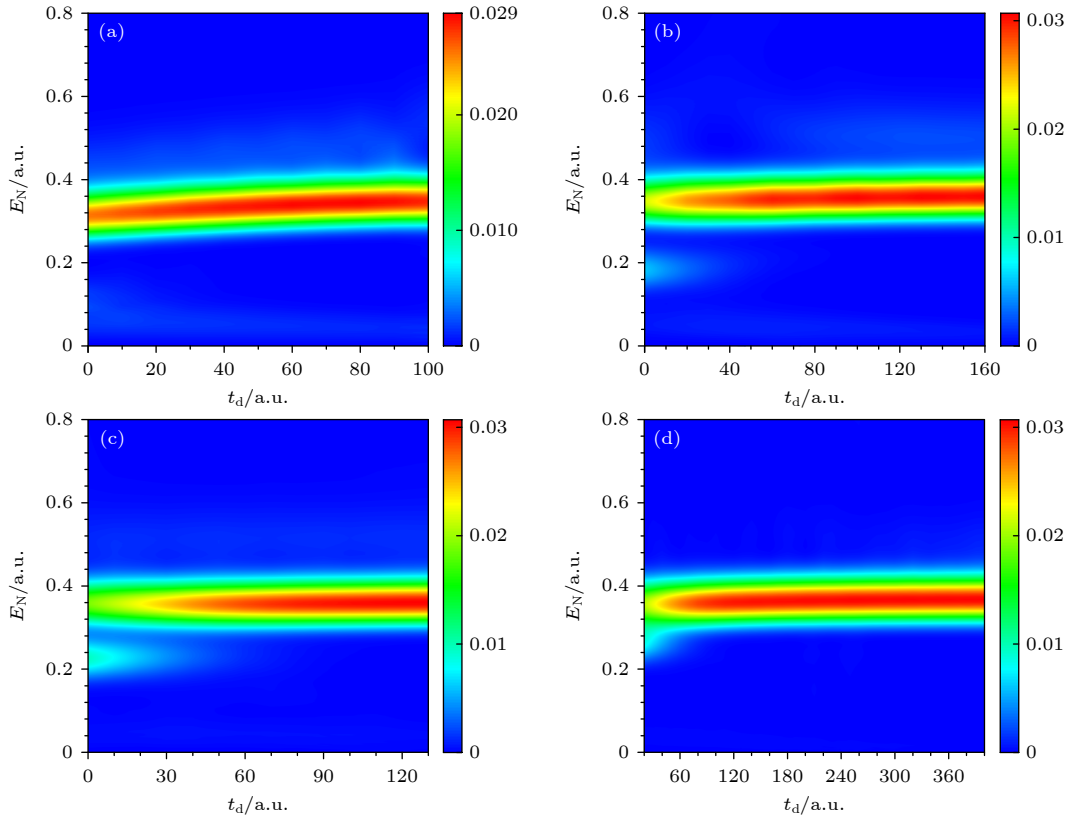


图 4 (10) 式计算得到的不同探测光波长下 H_2^+ 的延迟时间依赖的离子解离动能谱 (a) 探测光脉冲时间为 $\tau_2 = 6T_2$, 波长为 $\lambda_2 = 180$ nm; (b)–(d) 与 (a) 相同, 区别仅在于探测光波长为 $\lambda_2 = 288, 410, 580$ nm

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

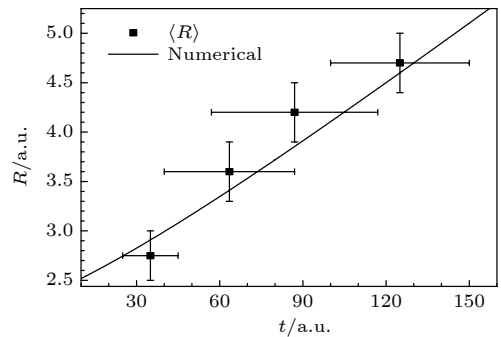


图 5 利用动能谱重构的核间距的时间演化与数值结果对比

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) [骆炎, 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] Frasiniski 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, Frasiniski 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, Kielpinski 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, Vafaei 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, Saylor 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](https://doi.org/10.7498/aps.73.20241283)**CSTR:** [32037.14.aps.73.20241283](https://cstr.cn/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@g scaep.ac.cn