

光场诱导下小分子动力学的理论研究

答辩人：梁昊

导师：彭良友 教授

二零二二年五月十六日

北京大学物理学院

Email: haoliang@pku.edu.cn

1 研究背景

2 理论与数值方法

3 研究工作

3.1 光穿过单分子的耗时

3.2 手性系统中电子回碰的非偶极效应

3.3 强场电离解离中电子-核能量共享

3.4 分子的永久取向及其上界

4 结论与展望

1 研究背景

2 理论与数值方法

3 研究工作

3.1 光穿过单分子的耗时

3.2 手性系统中电子回碰的非偶极效应

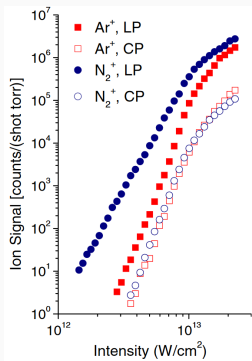
3.3 强场电离解离中电子-核能量共享

3.4 分子的永久取向及其上界

4 结论与展望

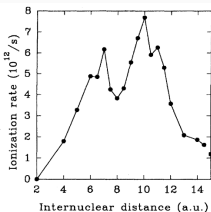
研究背景：取向平均下的分子电离

受抑隧穿电离



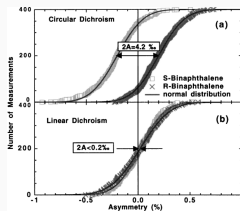
Phys. Rev. Lett., 96, 243002 (2006)

共振增强电离



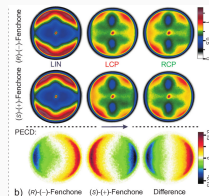
Phys. Rev. A, 52, R2511 (1995)

总电离率的手性依赖



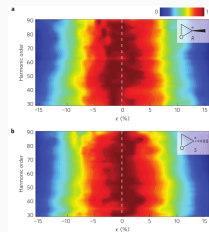
Phys. Rev. Lett. 79, 2947 (1997)

电子角分布的旋向依赖



Angew. Chem. 51, 5001 (2012)

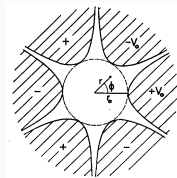
谐波产率的椭偏依赖



Nat. Phys. 11, 653 (2015)

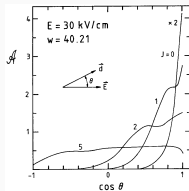
研究背景：转动与取向

六极阱筛选



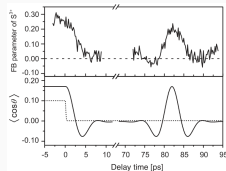
J. Chem. Phys. **42**, 767 (1965)

静电场取向



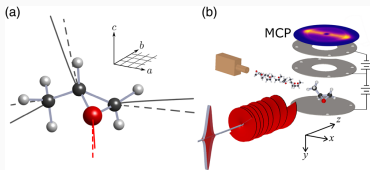
J. Chem. Phys. **93**, 4779 (1990)

脉冲场瞬时取向



Phys. Rev. Lett. **101**, 013001 (2008)

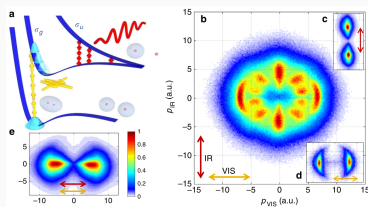
光学离心机



Phys. Rev. Lett. **82**, 3420 (1999)

Phys. Rev. Lett. **122**, 223201 (2019)

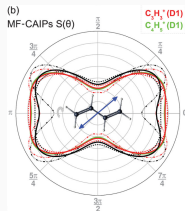
正则交叉



Nat. Commun. **11** 2596 (2020)

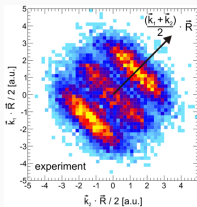
研究背景：取向依赖与多中心干涉

电离率取向依赖



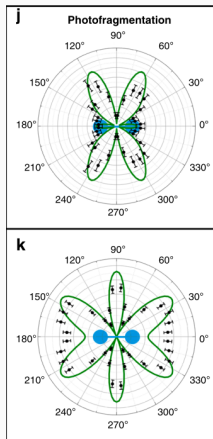
Phys. Rev. Lett. **110**, 023004 (2013)

二体纠缠



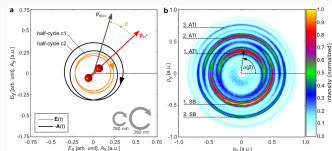
Phys. Rev. Lett. **117**, 083002 (2016)

双缝干涉



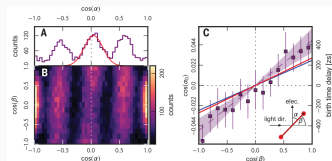
Nat. Comm. **8**, 2266 (2017)

隧穿时间



Nat. Commun. **12**, 1697 (2021)

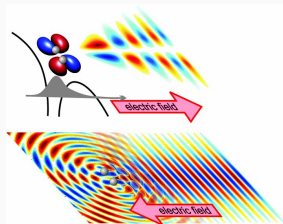
光传播延迟



Science **370**, 339 (2020)

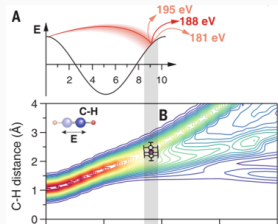
研究背景：电子回碰与分子结构

激光诱导电子衍射



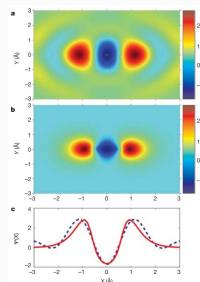
Science 320, 1478 (2008)

解离过程键长实时成像



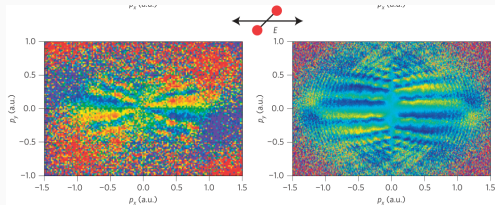
Science 354, 308 (2016)

重构 HOMO 轨道



Nature 432, 867 (2004)

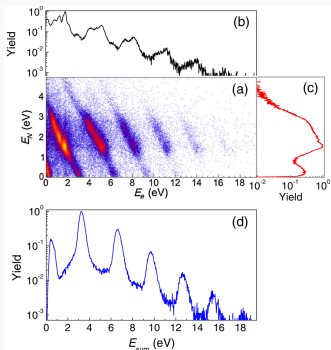
分子全息图样



Nat. Phys. 8, 594 (2014)

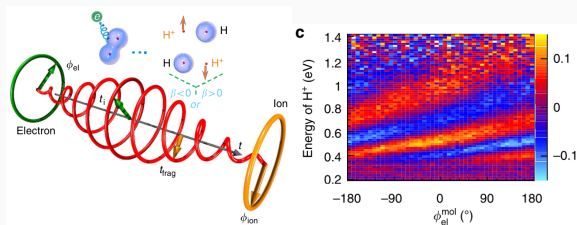
研究背景：核动力学以及与电子关联

能量共享



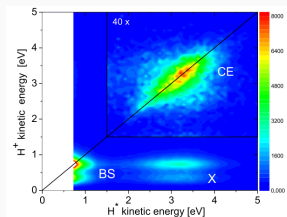
Phys. Rev. Lett., 111, 023002 (2013)

角度关联

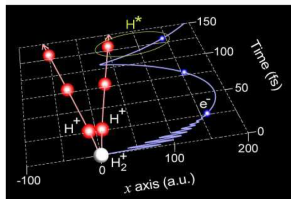


Nat. Comm., 4, 2177 (2013)

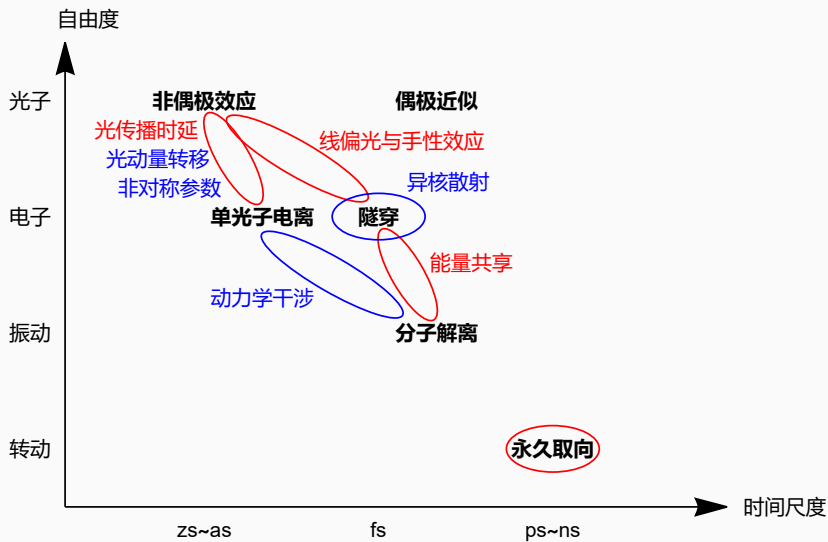
受挫双电离



Phys. Rev. Lett. 102, 113002 (2009)



本论文的主要内容



1 研究背景

2 理论与数值方法

3 研究工作

- 3.1 光穿过单分子的耗时
- 3.2 手性系统中电子回碰的非偶极效应
- 3.3 强场电离解离中电子-核能量共享
- 3.4 分子的永久取向及其上界

4 结论与展望

光场中分子的理论描述：分子系统哈密顿量

在非相对论近似下，一个自由分子的完整哈密顿量写作

$$H_0 = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

求和遍及全部电子和原子核。通过最小耦合的形式与光场相互作用

$$H(t) = \sum_i \frac{(\mathbf{p}_i + Z_i \mathbf{A})^2}{2m_i} + \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

本工作的全部内容都归结为求解含时薛定谔方程

$$i\partial_t |\Psi\rangle = H(t) |\Psi\rangle,$$

并分析其中的物理。

光场中分子的理论描述：驱动光场

我们总是假定光场是外加的平面波场，可以写作

$$\mathbf{A}_{\text{st}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(t - \alpha \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r}) = \mathbf{A}(\tau).$$

并且可以写成若干准单色脉冲光的叠加

$$\mathbf{A}(t) = \mathbf{A}_0 f(t) \cos(\omega t + \phi),$$

其中 $f(t)$ 为光场包络。

将光场对空间的依赖展开到一阶项

$$\begin{aligned}\mathbf{A}(\tau) &= \mathbf{A}(t) + (-\alpha \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{A}'(t) + O(\alpha^2) \\ &= \mathbf{A}(t) + \alpha (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{F}(t) + O(\alpha^2),\end{aligned}$$

分别为偶极近似和一阶非偶极修正。

光场中分子的理论描述：相互作用与么正变换

- 原始形式/速度规范

$$H_s = \frac{\mathbf{p}^2}{2} + \varphi_0 + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{\mathbf{A}^2}{2} + \alpha(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{p} + \mathbf{A}) \cdot \mathbf{F},$$

- 长度规范/庞加莱规范: $\Lambda = [\mathbf{A}(t) + \mathbf{A}(\tau)] \cdot \mathbf{r}/2$,

$$H = \underbrace{\frac{\mathbf{p}^2}{2} + \varphi_0}_{H_0} + \underbrace{\mathbf{r} \cdot \mathbf{F}}_{\text{电偶极}} - \underbrace{\frac{1}{2}\alpha(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{r} \cdot \partial_t \mathbf{F})}_{\text{电四极}} + \underbrace{\frac{1}{2}\alpha \mathbf{L} \cdot (\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{F})}_{\text{磁偶极}} + O(\alpha^2)$$

- 全传播“规范”: $\Lambda = -\alpha(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r}) \left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{\mathbf{A}^2}{2} \right)$

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2} + \varphi_0 + (1 + \alpha \mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{k}}) \left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{\mathbf{A}^2}{2} \right) - \alpha(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{A} \cdot \nabla) \varphi_0 + O(\alpha^2).$$

- Kramers-Henneberger 参考系: $\Lambda = \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\alpha}(t) = \mathbf{p} \cdot \int \mathbf{A}(t) dt$

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2} + \varphi_0[\mathbf{r} + \boldsymbol{\alpha}(t)],$$

弗洛凯理论

对于时间上周期的哈密顿量

$H(t) = H(t + 2\pi/\omega)$, 其波函数含时演化可以写作

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i a_i e^{-iE_i t} |u_i(t)\rangle.$$

其中 $|u_i(t)\rangle$ 具有与哈密顿量相同的周期性。据此我们可以对任意周期光场讨论能量移动与电离率。

绝热定理

考察一个不含时量子系统, 其哈密顿量依赖于某个参数 λ , 相应有本征能量和本征态

$$H(\lambda) |i; \lambda\rangle = E_i(\lambda) |i; \lambda\rangle.$$

现假定 λ 缓慢的依赖于时间。若不同能级之间不发生交叉, 那么在 $\lambda \rightarrow 0$ 的极限下, 波函数按照如下规律演化

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i e^{-i \int^t E_i[\lambda(\tau)] d\tau} |i; \lambda(t)\rangle.$$

结合绝热定理与弗洛凯理论, 可以讨论慢变包络光场驱动下的动力学。

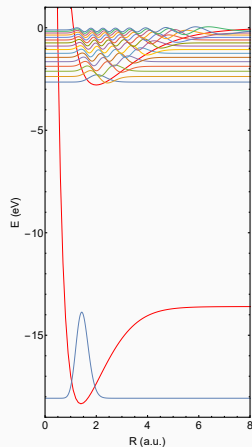
近似理论与方法：波恩-奥本海默近似

将原子核坐标视作电子薛定谔方程中的慢变参数，应用绝热定理，便得到了 BO 近似：在固定核近似下求解电子能级

$$(T_e + V_{en} + V_{ee}) |\alpha; \{\mathbf{R}_i\}\rangle = E_\alpha(\{\mathbf{R}_i\}) |\alpha; \{\mathbf{R}_i\}\rangle,$$

然后让原子核在相应能移构成的势能曲线上运动

$$H_{\text{BO}} = [T_n + V_{nn} + E_\alpha(\{\mathbf{R}_i\})] \delta_{\alpha\beta}.$$



近似理论与方法：单光子电离截面

当系统的初态和末态都精确已知时，可以通过微扰论得到单光子微分电离截面

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv 4\pi^2 \alpha \omega p \left| \hat{\mathbf{F}} \cdot \tilde{\mathbf{d}}(i \rightarrow \mathbf{p}) \right|^2.$$

其中

$$\hat{\mathbf{F}} \cdot \tilde{\mathbf{d}}(i \rightarrow \mathbf{p}) \equiv \langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{F}} \cdot \tilde{V}(\mathbf{p}^2/2 - E_i) | i \rangle.$$

若我们并不知道末态的准确形式，而只知道其渐进行为，那么可以转而求解非齐次 TDSE

$$\begin{cases} (i\partial_t - H_0) |\psi\rangle = V(t) e^{-iE_i(t-t_i)} |0\rangle, \\ |\psi(t_i)\rangle = 0, \\ M(i \rightarrow f) = |\langle f | \psi(t_f) \rangle|^2. \end{cases}$$

当 t_f 充分大时，使用渐进形式的末态 $|f\rangle$ 也能收敛到精确解。

椭球坐标系可以自然处理双中心系统的奇点

$$\begin{cases} \xi = \frac{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - a)^2} + \sqrt{x^2 + y^2 + (z + a)^2}}{2a}, \\ \eta = \frac{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - a)^2} - \sqrt{x^2 + y^2 + (z + a)^2}}{2a}, \\ \varphi = \arg(x + iy), \end{cases}$$

度规

$$\begin{aligned} ds^2 &= dx^2 + dy^2 + dz^2 \\ &= a^2 \left(\frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1} d\xi^2 + \frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2} d\eta^2 + (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) d\varphi^2 \right). \end{aligned}$$

由此可以导出各类算符的表达式。

由于椭球坐标系在远处渐进于球坐标系

$$\begin{cases} \xi = \frac{r}{a} + O(a/r), \\ \eta = \frac{z}{r} + O[(a/r)^2]. \end{cases}$$

可以采用类似的球谐函数展开技术展开角向坐标

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha \ell m} a_{\alpha \ell m}(t) f_{\alpha}(\xi) Y_{\ell}^m(\arccos \eta, \varphi),$$

由此可以将前述 η 全部转换为角量子数上的矩阵。而径向上采用了有限元离散变量表示。

TDSE 数值求解：两电子相互作用

双电子波函数通过单电子基函数的直积来展开

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \sum_{\alpha l_1 m_1 \beta l_2 m_2} a_{\alpha l_1 m_1 \beta l_2 m_2}(t) f_{\alpha}(\xi_1) Z_{l_1}^{m_1}(\eta_1, \varphi_1) f_{\beta}(\xi_2) Z_{l_2}^{m_2}(\eta_2, \varphi_2),$$

两电子相互作用的计算相对较为复杂

$$\begin{aligned} V_{\alpha' l'_1 m'_1 \beta' l'_2 m'_2}^{\alpha l_1 m_1 \beta l_2 m_2} &\equiv \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 f_{\alpha'}(\xi_1) (Y_{l'_1}^{m'_1})^* f_{\beta'}(\xi_2) (Y_{l'_2}^{m'_2})^* \\ &\quad \times \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} f_{\alpha}(\xi_1) Y_{l_1}^{m_1} f_{\beta}(\xi_2) Y_{l_2}^{m_2} \\ &= - \frac{\delta_{\alpha' \alpha} \delta_{\beta' \beta}}{a} \sum_{LM} (-)^{M_{\text{tot}}+M} \rho_{l_1 m_1 l'_1 m'_1}^{\alpha L, M} \rho_{l_2 m_2 l'_2 m'_2}^{\beta L, -M} [T_{LM}^{-1}]_{\alpha \beta} \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} \rho_{l m l' m'}^{\alpha L M} &\equiv \sum_{L'=|l-l'|}^{l+l'} \frac{S_{LL'}^{\alpha M}}{\sqrt{w_{\alpha}}} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)(2L'+1)} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} l & l' & L' \\ m & -m' & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & L' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

当研究多中心分子的某些现象时，我们选择放弃严格求解，转而在球坐标下将单电子近似下的有效势作多级展开

$$V(r, \Omega) = \sum_{l,m} v_{lm}(r) Y_l^m(\Omega),$$

然后在球坐标系下处理。

另一个值得讨论的方案是多中心零程势。这个势场定义了一系列中心点 $\{\mathbf{r}_i\}$ 和强度 $\{\alpha_i\}$ ，并要求波函数在中心点附近满足边界条件

$$\lim_{s \rightarrow 0} \left[\frac{d}{ds} s\psi(\mathbf{r}_i + s\mathbf{e}) - \alpha_i s\psi(\mathbf{r}_i + s\mathbf{e}) \right] = 0,$$

束缚态和散射态都可以半解析处理。

TDSE 数值求解：时间传播

当完成离散化后，TDSE 转变成了一个线性常微分方程组

$$i\mathbf{S}\dot{\mathbf{c}}(t) = \mathbf{H}(t)\mathbf{c}(t),$$

有短时近似解

$$\begin{aligned}\mathbf{c}(t + \tau) &= e^{-i\mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}\tau}\mathbf{c}(t) + O(\tau^3) \\ &= e^{-i\mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}_b\tau/2}e^{-i\mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}_a\tau}e^{-i\mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}_b\tau/2}\mathbf{c}(t) + O(\tau^3),\end{aligned}$$

其中借助算符分裂 $\mathbf{H} = \mathbf{H}_a + \mathbf{H}_b$ 将高能分量分离。

我们采用 Lanczos 传播子，在 m 阶 Krylov 子空间

$$\mathcal{K}_m \equiv \text{span}\{\mathbf{c}(t), \mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{c}(t), \dots, (\mathbf{S}^{-1}\mathbf{H})^m\mathbf{c}(t)\},$$

中对角化 $\mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}$ 。

TDSE 数值求解：散射态与动量谱提取

电离动量谱由光场结束后的波函数与动量本征态的内积给出

$$|M(\mathbf{k})|^2 \equiv |\langle \mathbf{k} | \Psi(t_f) \rangle|^2,$$

而动量本征态由正能本征态

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{a}{2} \left[-\partial_\xi (\xi^2 - 1) \partial_\xi + l(l+1) + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right] - Z a^2 \xi \right\} f_{lm}(\xi) \\ = \frac{k^2}{2} \sum_{l'} a^3 [\xi^2 - p_{l'}^m(2)] f_{l'm}(\xi), \end{aligned}$$

给出。这个方程可以作分离变量，角向截断后为本征值方程，径向可以使用常规 ODE 算法求解。随后需要根据渐进行为得到归一化常数和散射相位。最终散射态为

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi k a}} \sum_{l,m} i^l e^{-i\delta_j^m} X_j^m(\xi) [S_j^m(\cos \theta_k, \varphi_k; \mathbf{k})]^* S_j^m(\eta, \varphi; \mathbf{k}),$$

双电子连续态通过对称化直积给出。

TDSE 数值求解: Volkov 态与分裂投影

- 在不考虑库伦作用的前提下, 全传播“规范”下的哈密顿量在动量空间中对角。
- 则平面波 $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$ 是本征态, 携带演化相位

$$\Phi_{\text{Volkov}}(t, \mathbf{p}) = -\alpha(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{k}}) \int \left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{\mathbf{A}^2}{2} \right) dt + \int \frac{[\mathbf{p} + \mathbf{A}]^2}{2} dt,$$

- 认为电子离核足够远后库伦势-光场耦合可忽略, 进而将平面波用散射态替代, 得到分裂投影技术: 在波函数传播的过程中, 每隔一段时间将波函数分解成内外两部分

$$\Psi = \Psi_{\text{inner}} + \Psi_{\text{outer}} = M\Psi + (1 - M)\Psi,$$

- 取窗函数 $M(\xi) = \frac{1}{1 + \exp[(\xi - \xi_c)/\xi_w]}$ 。最终的电离电子动量谱为

$$|M(\mathbf{p})|^2 = \left| e^{-i\Phi_{\text{Volkov}}(t_f, \mathbf{p})} \sum_{t_i} \langle \mathbf{p} | e^{i\Phi(t_i, \mathbf{p})} | \Psi_{\text{outer}}(t_i) \rangle \right|^2.$$

1 研究背景

2 理论与数值方法

3 研究工作

3.1 光穿过单分子的耗时

3.2 手性系统中电子回碰的非偶极效应

3.3 强场电离解离中电子-核能量共享

3.4 分子的永久取向及其上界

4 结论与展望

1 研究背景

2 理论与数值方法

3 研究工作

3.1 光穿过单分子的耗时

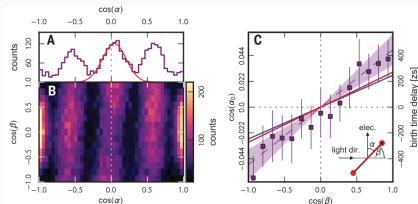
3.2 手性系统中电子回碰的非偶极效应

3.3 强场电离解离中电子-核能量共享

3.4 分子的永久取向及其上界

4 结论与展望

光穿过分子耗时：800 eV圆偏光电离H₂

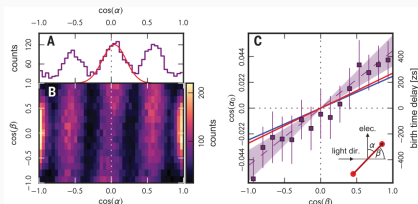


S. Grundamann, et al. *Science* 370, 339 (2020)

- 光在到达两个质子位置 $\mathbf{r}_i$ 的时间 t_i 不同
- 电离电子波包携带相位因子 $\exp[-iE_e(t - t_i) + i\mathbf{p}_e \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)]$
- 产生双缝干涉

$$\Delta\phi = \mathbf{p}_e \cdot \mathbf{R} - E_e\Delta t$$

光穿过分子耗时：800 eV圆偏光电离H₂



S. Grundamann, et al. *Science* 370, 339 (2020)

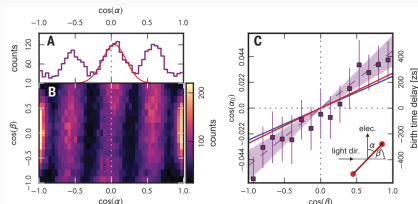
缺漏之处

- 电子波包同时携带初态相位 $-l_p t_i$ ，从而双缝干涉相位差

$$\begin{aligned}\Delta\phi &= \mathbf{p}_e \cdot \mathbf{R} - (E_e + l_p)\Delta t \\ &= \mathbf{p}_e \cdot \mathbf{R} - \omega \frac{\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{R}}{c} \\ &= \mathbf{p}_e \cdot \mathbf{R} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\end{aligned}$$

- 光在到达两个质子位置 $\mathbf{r}_i$ 的时间 t_i 不同
 - 电离电子波包携带相位因子 $\exp[-iE_e(t - t_i) + i\mathbf{p}_e \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)]$
 - 产生双缝干涉
- $$\Delta\phi = \mathbf{p}_e \cdot \mathbf{R} - E_e\Delta t$$

光穿过分子耗时：800 eV圆偏光电离H₂



S. Grundamann, et al. *Science* 370, 339 (2020)

缺漏之处

- 电子波包同时携带初态相位 $-l_p t_i$ ，从而双缝干涉相位差

$$\begin{aligned}\Delta\phi &= \mathbf{p}_e \cdot \mathbf{R} - (E_e + l_p)\Delta t \\ &= \mathbf{p}_e \cdot \mathbf{R} - \omega \frac{\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{R}}{c} \\ &= \mathbf{p}_e \cdot \mathbf{R} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\end{aligned}$$

- 统计的是 $E_1/(E_1 + E_2) > 96\%$ 的双电离事件，却使用单电子模型。

- 光在到达两个质子位置 $\mathbf{r}_i$ 的时间 t_i 不同
 - 电离电子波包携带相位因子 $\exp[-iE_e(t - t_i) + i\mathbf{p}_e \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)]$
 - 产生双缝干涉
- $$\Delta\phi = \mathbf{p}_e \cdot \mathbf{R} - E_e\Delta t$$

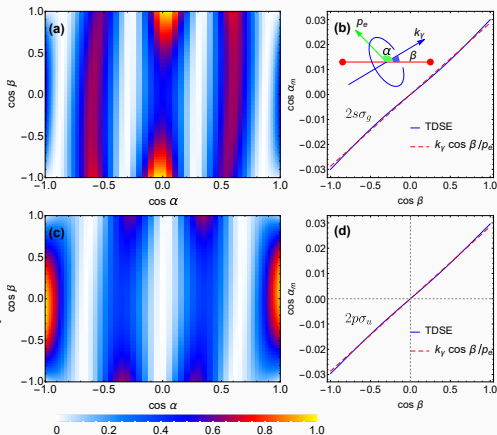
理论模拟：单电离过程

单电离解离通道



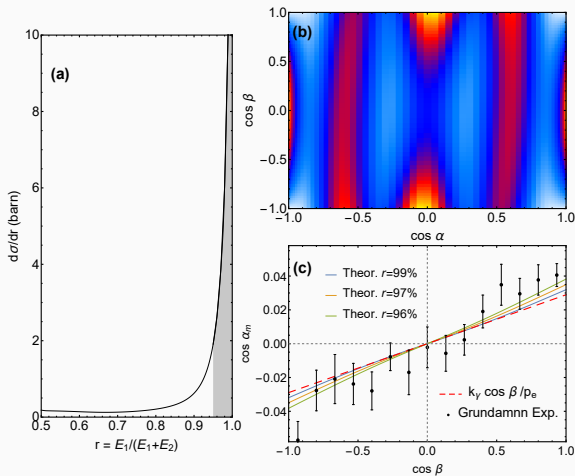
双缝干涉相位

$$\Delta\phi = p_e R \cos\alpha - k_\gamma R \cos\beta (+\pi).$$



Hao Liang *et al.* *Phys. Rev. A*, **104**, L021101 (2021).

理论模拟：双电离过程



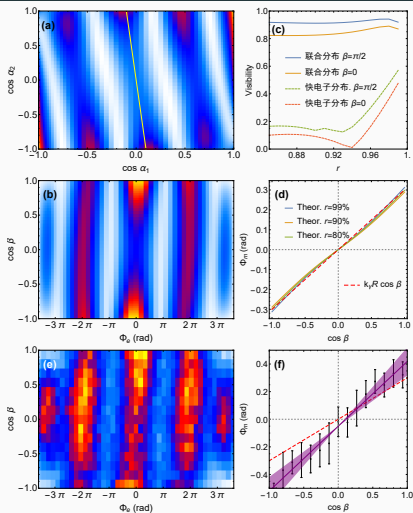
$$P_{\text{single}}(\cos \alpha_1) \equiv \int P_{\text{joint}}(\cos \alpha_1, \cos \alpha_2) d \cos \alpha_2.$$

总相位分布

转而统计关于总相位的分布

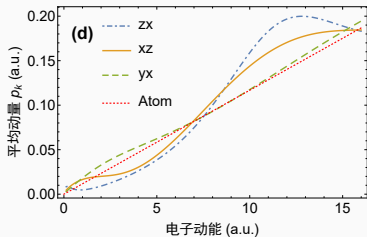
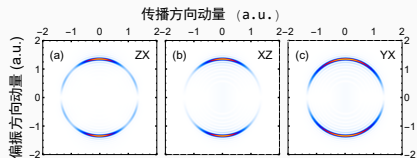
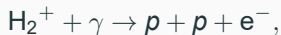
$$\Phi_e \equiv p_{e1} R \cos \alpha_1 + p_{e2} R \cos \alpha_2,$$

- 衬比度显著提升,
- 然而, 实验数据与模型预测之间依旧存在显著的差异, 这说明还存在其他问题。

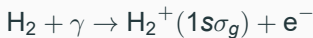


Hao Liang *et al. Phys. Rev. A*, **104**, L021101 (2021).

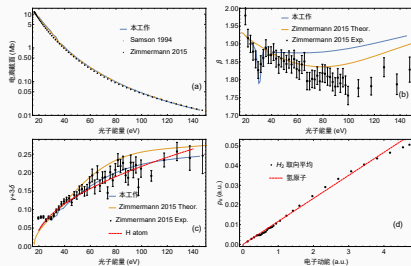
光子动量转移



取向平均的微分电离截面



$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{\text{tot}}}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta) + (\delta + \gamma \cos^2 \theta) \sin \theta \cos \phi]$$



Hao Liang et al. Phys. Rev. A, **98**, 063413 (2018).

in prepare.

1 研究背景

2 理论与数值方法

3 研究工作

3.1 光穿过单分子的耗时

3.2 手性系统中电子回碰的非偶极效应

3.3 强场电离解离中电子-核能量共享

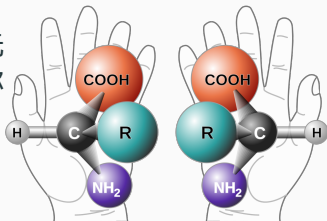
3.4 分子的永久取向及其上界

4 结论与展望

手性系统

若一个系统 S 在作中心反演变换 O 后, 无法通过任何旋转变换 R 回到原状态, 则称其为手性系统

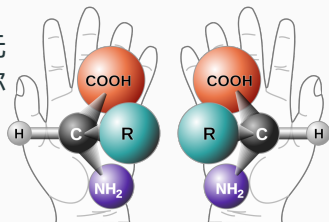
$$OS \neq (\text{any of } R)S$$



手性系统

若一个系统 S 在作中心反演变换 O 后，无法通过任何旋转变换 R 回到原状态，则称其为手性系统

$$OS \neq (\text{any of } R)S$$



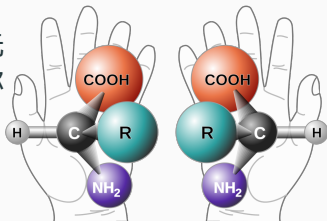
手性

由于任何中心反演两次都将回到自身 $O^2 = I$ ，故手性系统可分成两类：左手性和右手性。

手性系统

若一个系统 S 在作中心反演变换 O 后, 无法通过任何旋转变换 R 回到原状态, 则称其为手性系统

$$OS \neq (\text{any of } R)S$$



手性

由于任何中心反演两次都将回到自身 $O^2 = I$, 故手性系统可分成两类: 左手性和右手性。

取向平均的手性系统: 在任何旋转操作下不变, 但在中心反演变换下表现 Z_2 对称性。从而可用赝标量 ζ 描述。

可观测量

为了产生可观测效应 (标量), 需要将两个赝标量相乘

单光子电离过程中的手性效应

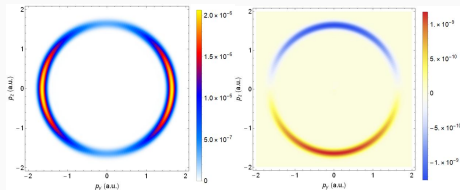
圆偏光下，总截面

$$\sigma_{\text{tot}} \sim \zeta \mathbf{k} \cdot (\mathbf{E} \times \partial_t \mathbf{E}),$$

与传播方向的微分截面

$$\sigma(\mathbf{p}) \sim \zeta \mathbf{p} \cdot (\mathbf{E} \times \partial_t \mathbf{E}),$$

依赖于手性。



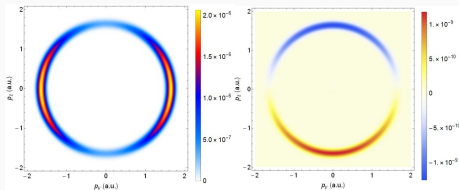
单光子电离过程中的手性效应

圆偏光下，总截面

$$\sigma_{\text{tot}} \sim \zeta \mathbf{k} \cdot (\mathbf{E} \times \partial_t \mathbf{E}),$$

与传播方向的微分截面

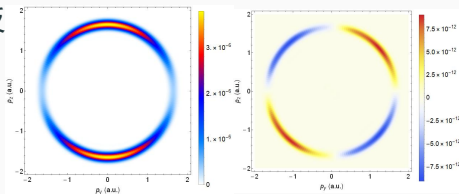
$$\sigma(\mathbf{p}) \sim \zeta \mathbf{p} \cdot (\mathbf{E} \times \partial_t \mathbf{E}),$$



依赖于手性。

线偏光下，极化平面的四极反对称性

$$\zeta(\mathbf{p} \cdot \mathbf{E})[\mathbf{p} \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{E})],$$



依赖于手性。

在隧穿区将会如何？

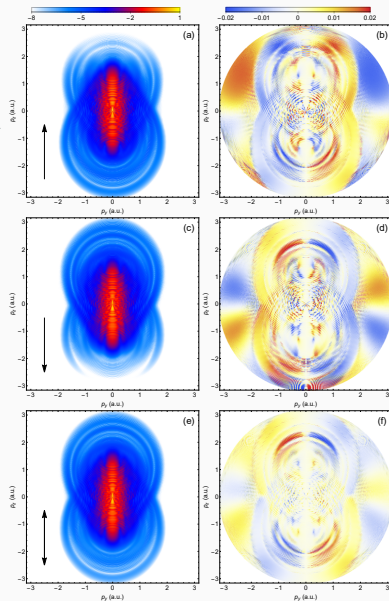
Phys. Rev. A **12**, 567 (1975)

J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **36**, 2385 (2003)

Angew. Chem. **51**, 5001 (2012)

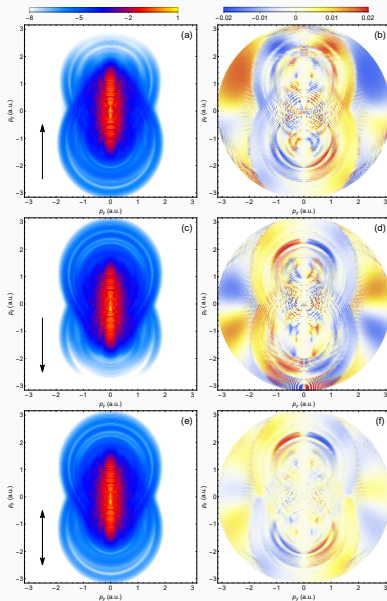
取向计算

- 偶极矩与电场平行的构型主导了隧穿
- 分别对取向朝上和朝下的手性分子作计算



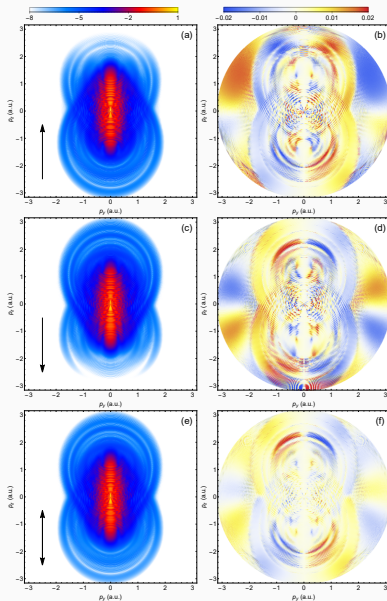
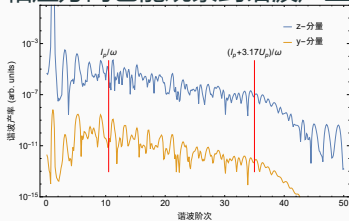
取向计算

- 偶极矩与电场平行的构型主导了隧穿
- 分别对取向朝上和朝下的手性分子作计算
- 再散射电子的左右朝向存在明确的手性依赖
- 取向平均后得到四瓣结构



取向计算

- 偶极矩与电场平行的构型主导了隧穿
- 分别对取向朝上和朝下的手性分子作计算
- 再散射电子的左右朝向存在明确的手性依赖
- 取向平均后得到四瓣结构
- 相应方向也能观察到谐波产生



三步模型

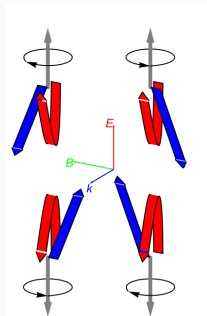
1. 电子从势垒下隧穿。若分子偶极矩平行于电场，隧穿概率将极大增强。
2. 电子在光场中加速

$$p_z = A(t) - A(t_0),$$

$$p_x = \frac{1}{2c}[A(t) - A(t_0)]^2$$

3. 电子被母核散射。为解释 TDSE 结果，散射截面中应包含

$$P(p_f) \sim \mathbf{p}_f \cdot (\mathbf{d} \times \mathbf{p}_i) \zeta$$



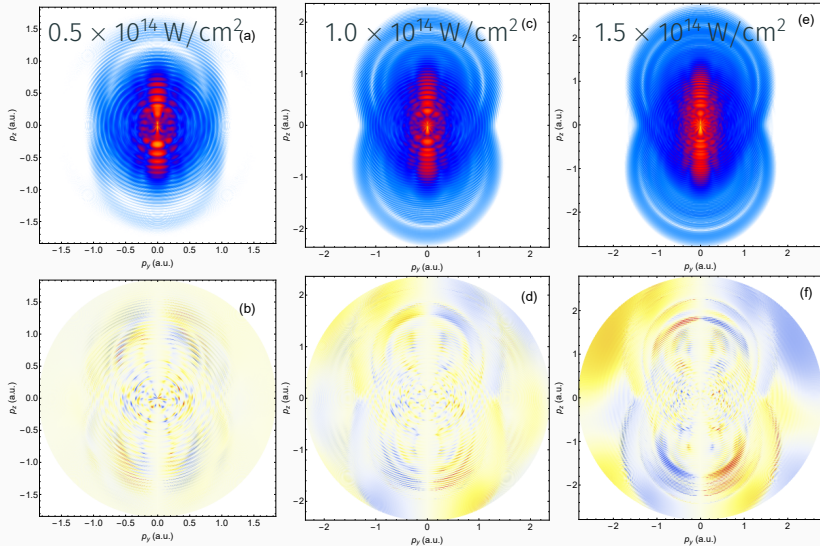
手性散射

微分散射截面计算检验了相应假设，且发现手性效应正比于

$$p_x/p_z \sim A_0/2c$$

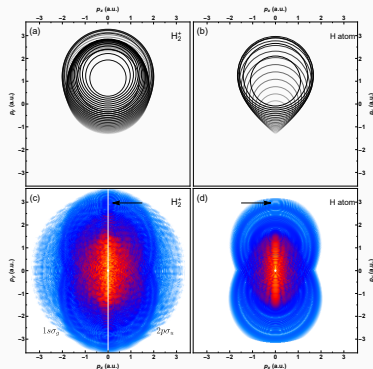
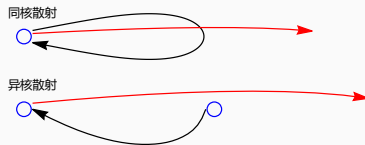
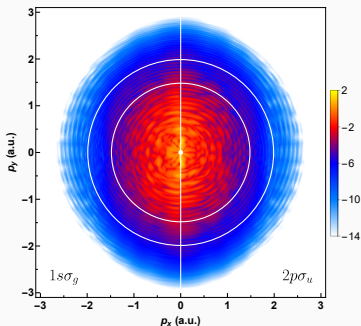
随光强而增长。

不同光强下的 TDSE 结果



大尺度双中心系统的异核回碰

- 为返回原子核，回碰电子需经历减速过程
- 多中心系统中，可以连续加速
- 双中心核间距为 $\sqrt{\pi}\alpha_0$ 时，电子动能最大可达 $18U_p$



Hao Liang et al. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **50**, 174002 (2017)

1 研究背景

2 理论与数值方法

3 研究工作

3.1 光穿过单分子的耗时

3.2 手性系统中电子回碰的非偶极效应

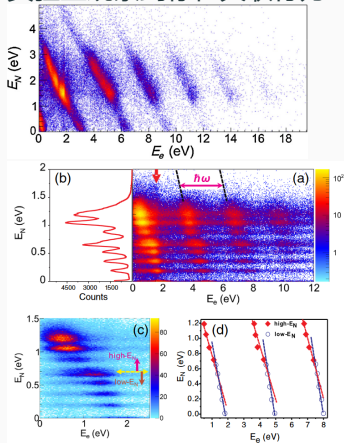
3.3 强场电离解离中电子-核能量共享

3.4 分子的永久取向及其上界

4 结论与展望

强场电离解离中电子-核能量共享

实验上观察到存在关联行为

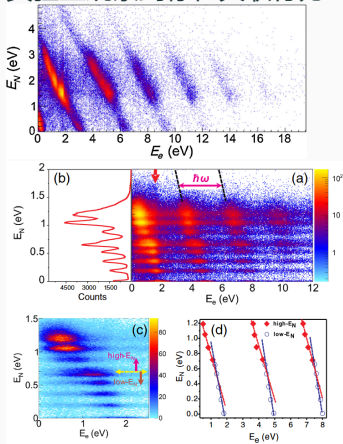


Phys. Rev. Lett. **111**, 023002 (2013)

Phys. Rev. Lett. **117**, 103002 (2016)

强场电离解离中电子-核能量共享

实验上观察到存在关联行为

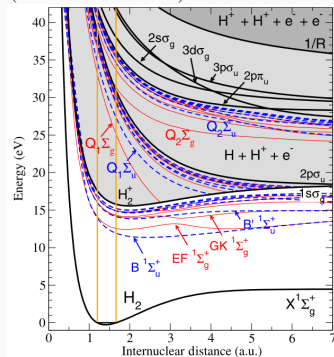


Phys. Rev. Lett. **111**, 023002 (2013)

Phys. Rev. Lett. **117**, 103002 (2016)

即便“简单”如 H_2 ，全维处理

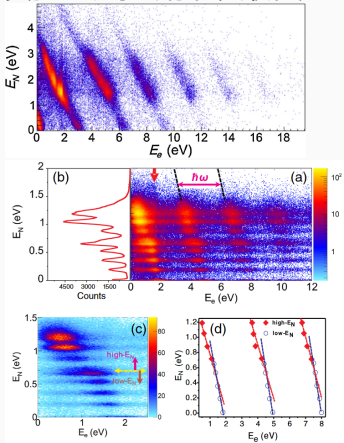
($3 \times 4 - 3 = 9$) 也仅限于少光子过程



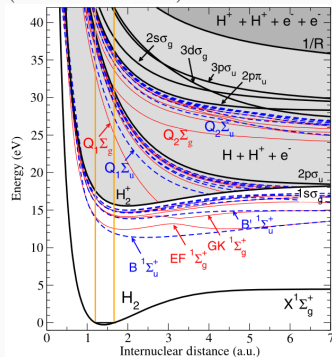
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **48**, 242001 (2015)

强场电离解离中电子-核能量共享

实验上观察到存在关联行为



即便“简单”如 H_2 ，全维处理
($3 \times 4 - 3 = 9$) 也仅限于少光子过程



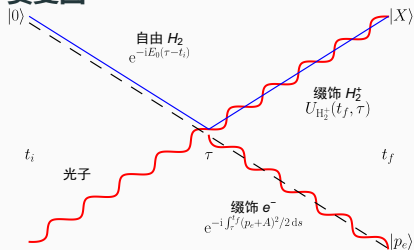
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **48**, 242001 (2015)

Phys. Rev. Lett. **111**, 023002 (2013)

Phys. Rev. Lett. **117**, 103002 (2016)

需要一种在包含关联的同时降低问题维度的理论方案

费曼图



其中

$$|f(\tau; \mathbf{p}_e)\rangle = \sum_Y |Y\rangle \langle Y, \mathbf{p}_e | V_{\text{int}}(\tau) | 0\rangle e^{-iS(t_f, \tau) - iE_0(\tau - t_i)},$$

$$S(t_f, \tau) = \frac{1}{2} \int_{\tau}^{t_f} [\mathbf{p}_e + \mathbf{A}(s)]^2 ds.$$

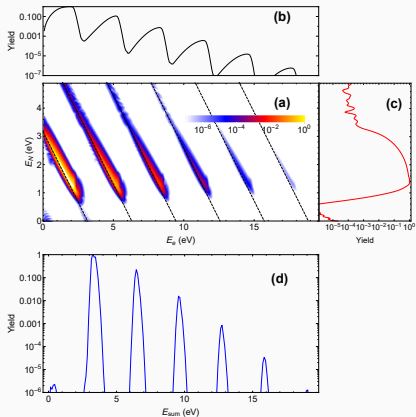
非齐次 TDSE

$$\begin{cases} [i\partial_t - H_{H_2^+}(t)] |\Psi(t)\rangle = |f(t; \mathbf{p}_e)\rangle, \\ |\Psi(t_i)\rangle = 0, \\ M(g \rightarrow \mathbf{p}_e, X) = |\langle X | \Psi(t_f; \mathbf{p}_e) \rangle|^2. \end{cases}$$

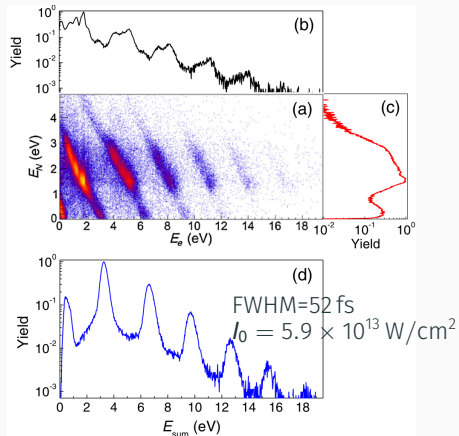
Hao Liang and Liang-You Peng. *Phys. Rev. A*, **101**, 053404 (2020).

紫外光驱动下能量分配

理论



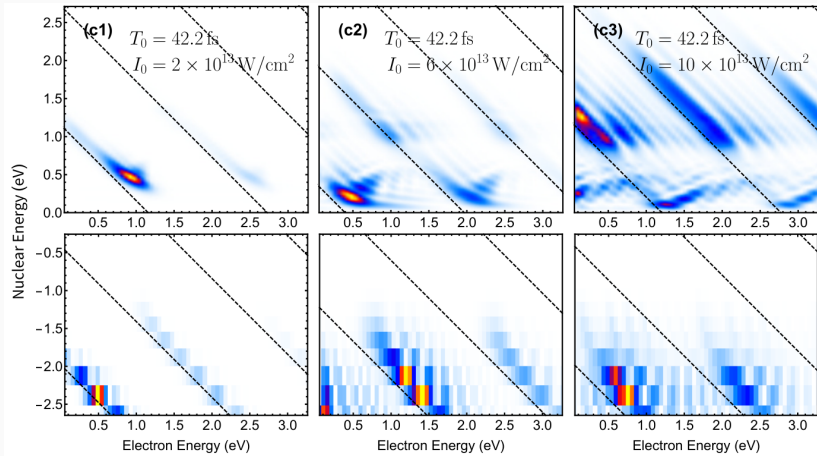
实验



Phys. Rev. Lett., **111**, 023002 (2013).

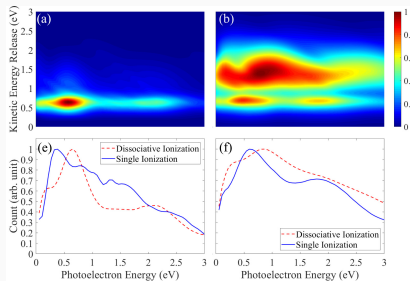
Hao Liang and Liang-You Peng. *Phys. Rev. A*, **101**, 053404 (2020).

红外光驱动下电子-核关联

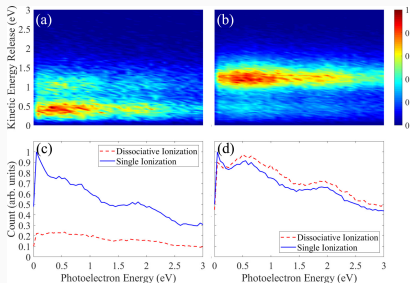


电子的能量提供了核初态能量的一个标记，用以讨论核动力学对初态能量的依赖。

理论



实验

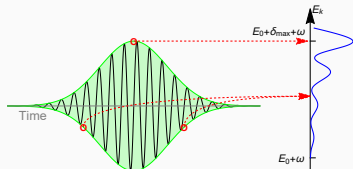


考虑光强平均后，复杂结构被抹平了，与实验观测一致。

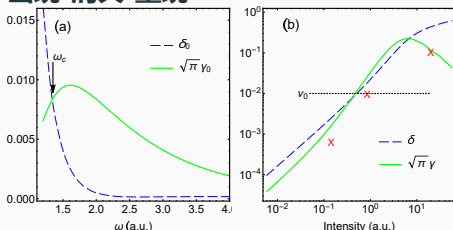
Chaoxiong He, Hao Liang, *et al.* *Phys. Rev. A*, **101**, 053403 (2020).

分子体系稳定化与动力学干涉

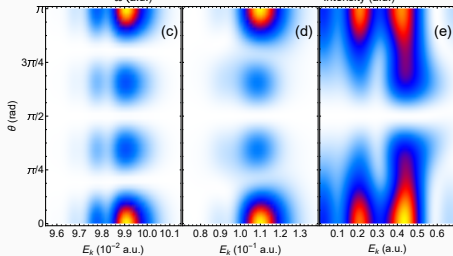
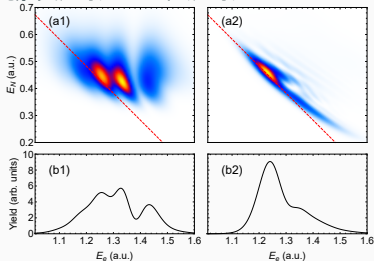
时域双缝干涉



出现-消失-重现



骤发近似与绝热近似



1 研究背景

2 理论与数值方法

3 研究工作

3.1 光穿过单分子的耗时

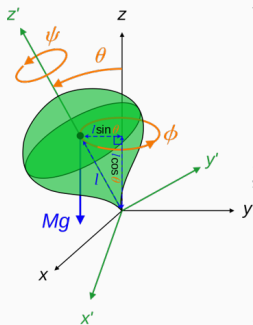
3.2 手性系统中电子回碰的非偶极效应

3.3 强场电离解离中电子-核能量共享

3.4 分子的永久取向及其上界

4 结论与展望

刚体转动的量子理论



对称陀螺具有对称性和守恒量

- 绕 z 轴转动: $M = J \cdot \hat{z}$
- 绕 z' 轴转动: $K = J \cdot \hat{z}'$
- 各向同性: $\hat{J}^2$

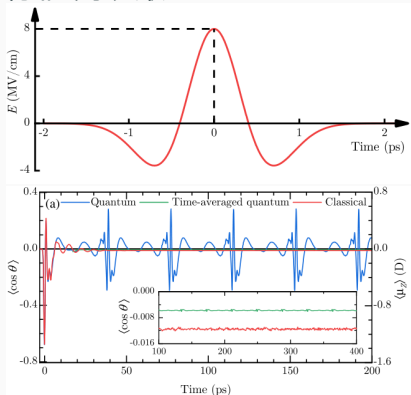
其量子态可以标记为 $|JMK\rangle$, 具有本征能量

$$E_{JMN} = \left(\frac{\hbar^2}{2I_Z} - \frac{\hbar^2}{2I_X} \right) K^2 + \frac{\hbar^2}{2I_X} J(J+1),$$

其中 $J \geq \max(|M|, |K|)$.

对称陀螺分子的永久取向

线偏 THz 脉冲可使对称陀螺分子获得非零永久取向



Phys. Rev. Lett. 125, 013201 (2020)

由

$$\cos \theta |JMK\rangle = \frac{MK}{J(J+1)} |JMK\rangle + (\dots) |J+1MK\rangle + (\dots) |J-1MK\rangle.$$

可知

$$\langle \langle \cos \theta \rangle \rangle = \sum_{JMK} |a_{JMK}|^2 \frac{MK}{J(J+1)}.$$

永久取向来自于正负 MK 态之间的非对称分布。

对于初态为热态的分子

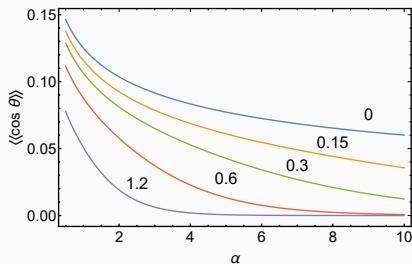
$$p_{JMK} = \frac{1}{Z} e^{-E_{JMK}/k_B T},$$

可以通过不改变 $MK > 0$ 态, 而将 $MK < 0$ 的态从 $J = J_0$ 泵浦至 $J = \infty$ 来获得最大取向

$$\langle\langle \cos \theta \rangle\rangle_T \leq \sum_{MK > 0} \sum_J \frac{MK}{J(J+1)} p_{JMK}.$$

对于 $T \rightarrow \infty$ 可以给出解析解

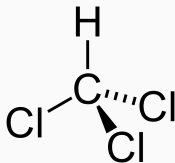
$$\frac{1}{4(1 + \sqrt{\alpha})}.$$



$$\alpha = I_X/I_Z, \quad g = \hbar^2/(2I_X k_B T).$$

Hao Liang and Liang-You Peng, *J. Chem. Phys.* in press.

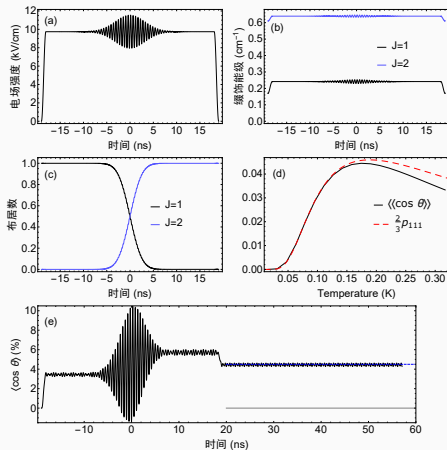
对于实际分子的模拟



选用CHCl₃ 作为示例。静电场通过斯塔克能移将正负态分离，然后通过 $\pi/2$ 共振脉冲泵浦负态

$$|1 \pm 1 \mp 1\rangle \rightarrow |2 \pm 1 \mp 1\rangle$$

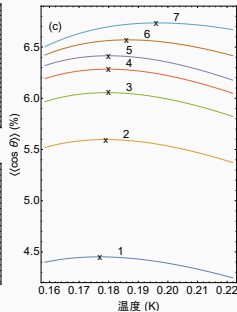
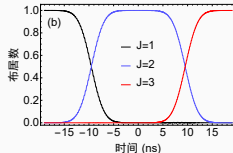
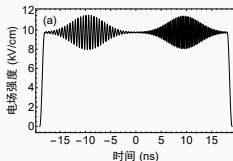
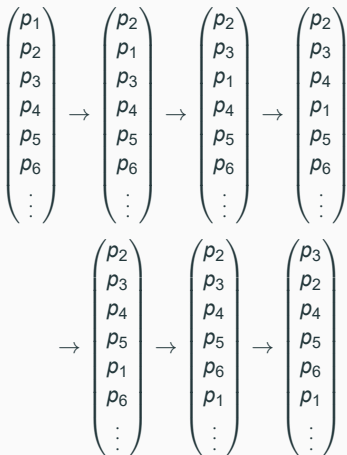
可见能实现约 5% 的永久取向。



Hao Liang and Liang-You Peng, *J. Chem. Phys.* in press.

向理论极限迈进

依次调谐泵浦指定的转动态，可以达到更高的永久取向度



Hao Liang and Liang-You Peng, *J. Chem. Phys.* in press.

1 研究背景

2 理论与数值方法

3 研究工作

3.1 光穿过单分子的耗时

3.2 手性系统中电子回碰的非偶极效应

3.3 强场电离解离中电子-核能量共享

3.4 分子的永久取向及其上界

4 结论与展望

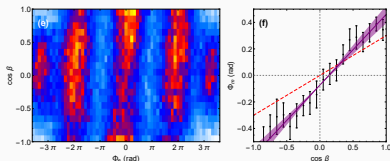
发展了一套 TDSE 求解程序，运用于求解双中心、双电子、手性势场、极端光场等复杂物理情形下的电子动力学。

$$i\partial_t |\Psi\rangle = H|\Psi\rangle$$

发展了一套 TDSE 求解程序，运用于求解双中心、双电子、手性势场、极端光场等复杂物理情形下的电子动力学。

$$i\partial_t |\Psi\rangle = H|\Psi\rangle$$

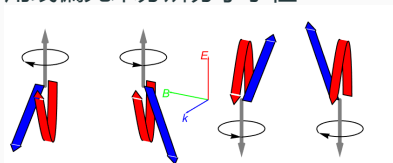
H_2/H_2^+ 电离过程中的非偶极效应



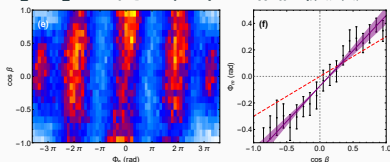
发展了一套 TDSE 求解程序，运用于求解双中心、双电子、手性势场、极端光场等复杂物理情形下的电子动力学。

$$i\partial_t |\Psi\rangle = H|\Psi\rangle$$

用线偏光来分辨分子手性



H_2/H_2^+ 电离过程中的非偶极效应

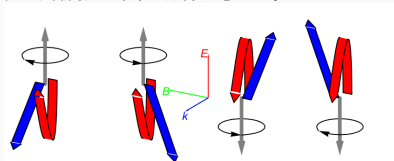


总结

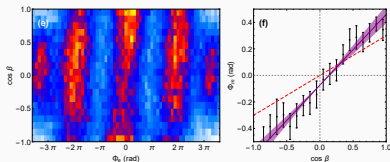
发展了一套 TDSE 求解程序，运用于求解双中心、双电子、手性势场、极端光场等复杂物理情形下的电子动力学。

$$i\partial_t |\Psi\rangle = H|\Psi\rangle$$

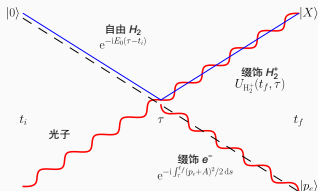
用线偏光来分辨分子手性



H_2/H_2^+ 电离过程中的非偶极效应



基于强场近似的电子-核关联理论



- 双中心系统的 TDSE 求解中依旧存在困难需要克服：圆偏光。
- 多电子效应有待进一步阐明：双激发态、非序列双电离。
- 电子与核之间存在着更丰富的关联效应：重碰撞。
- 转动与电子自由度之间的耦合？

攻读博士期间发表与完成的工作：发表论文

- [1] **Hao Liang**, Xiang-Ru Xiao, Qihuang Gong and Liang-You Peng*. "Accurate computation of above threshold ionization spectra for stretched H_2^+ in strong laser fields" [J]. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2017**, 50(17): 174002.
- [2] Jian-Zhao Jin[#], **Hao Liang**[#], Xiang-Ru Xiao, Mu-Xue Wang, Si-Ge Chen, Xiao-Yuan Wu, Qihuang Gong and Liang-You Peng*. "Michelson interferometry of high-order harmonic generation in solids" [J]. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2018**, 51(16): 16LT01.
- [3] **Hao Liang**, Mu-Xue Wang, Xiang-Ru Xiao, Qihuang Gong and Liang-You Peng*. "Photon-momentum transfer in diatomic molecules: An *ab initio* study" [J]. *Phys. Rev. A*, **2018**, 98(6): 063413.
- [4] Jian-Zhao Jin[#], **Hao Liang**[#], Xiang-Ru Xiao, Mu-Xue Wang, Si-Ge Chen, Xiao-Yuan Wu, Qihuang Gong and Liang-You Peng*. "Contribution of Floquet-Bloch states to high-order harmonic generation in solids" [J]. *Phys. Rev. A*, **2019**, 100(1): 013412.
- [5] **Hao Liang**, Wei-Chao Jiang, Mu-Xue Wang, Qihuang Gong, K. Krajewska and Liang-You Peng*. "Dynamical interference of H and H_2^+ in one-photon ionization" [J]. *Phys. Rev. A*, **2020**, 101(5): 053424.
- [6] **Hao Liang** and Liang-You Peng*. "Quantitative theory for electron-nuclear energy sharing in molecular ionization" [J]. *Phys. Rev. A*, **2020**, 101(5): 053404.
- [7] **Hao Liang**, Sven Grundmann, Yong-Kang Fang, Lei Geng, Qihuang Gong and Liang-You Peng*. "Nondipole effects in interference patterns of a two-electron wave" [J]. *Phys. Rev. A*, **2021**, 104(2): L021101.
- [8] **Hao Liang** and Liang-You Peng*. "Upper bound for the permanent orientation of a symmetric-top molecule by linear fields" [J]. *J. Chem. Phys.* accepted.

攻读博士期间发表与完成的工作：其他参与工作 i

- [1] Xiang-Ru Xiao, **Hao Liang**, Mu-Xue Wang, Liang-You Peng* and Qihuang Gong. “Asymmetry in attosecond streaking from a degenerate state” [J]. *Phys. Rev. A*, **2017**, 96(2): 023428.
- [2] Mu-Xue Wang, Xiang-Ru Xiao, **Hao Liang**, Si-Ge Chen and Liang-You Peng*. “Photon-momentum transfer in one- and two-photon ionization of atoms” [J]. *Phys. Rev. A*, **2017**, 96(4): 043414.
- [3] Jian-Zhao Jin, Xiang-Ru Xiao, **Hao Liang**, Mu-Xue Wang, Si-Ge Chen, Qihuang Gong and Liang-You Peng*. “High-order harmonic generation from a two-dimensional band structure” [J]. *Phys. Rev. A*, **2018**, 97(4): 043420.
- [4] Mu-Xue Wang, **Hao Liang**, Xiang-Ru Xiao, Si-Ge Chen, Wei-Chao Jiang and Liang-You Peng*. “Nondipole effects in atomic dynamic interference” [J]. *Phys. Rev. A*, **2018**, 98(2): 023412.
- [5] Xiang-Ru Xiao, Mu-Xue Wang, **Hao Liang**, Qihuang Gong and Liang-You Peng*. “Proposal for Measuring Electron Displacement Induced by a Short Laser Pulse” [J]. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, 122(5): 053201.
- [6] Mu-Xue Wang, **Hao Liang**, Xiang-Ru Xiao, Si-Ge Chen and Liang-You Peng*. “Time-dependent perturbation theory beyond the dipole approximation for two-photon ionization of atoms” [J]. *Phys. Rev. A*, **2019**, 99(2): 023407.
- [7] Mu-Xue Wang, Si-Ge Chen, **Hao Liang** and Liang-You Peng*. “Review on non-dipole effects in ionization and harmonic generation of atoms and molecules” [J]. *Chinese Phys. B*, **2020**, 29(1): 013302.

- [8] Si-Ge Chen, Wei-Chao Jiang, S. Grundmann, F. Trinter, M. S. Schöffler, T. Jahnke, R. Dörner, **Hao Liang**, Mu-Xue Wang, Liang-You Peng* and Qihuang Gong. “Photon Momentum Transfer in Single-Photon Double Ionization of Helium” [J]. *Phys. Rev. Lett.* **2020**, 124(4): 043201.
- [9] Chaoxiong He, **Hao Liang**, Ming-Ming Liu, Liang-You Peng* and Yunquan Liu. “Laser-wavelength and intensity dependence of electron-nuclear energy sharing in dissociative ionization of H_2 ” [J]. *Phys. Rev. A*, **2020**, 101(5): 053403.
- [10] Meng Han, **Hao Liang**, Peipei Ge, Yiqi Fang, Zhenning Guo, Xiaoyang Yu, Yongkai Deng, Liang-You Peng*, Qihuang Gong and Yunquan Liu. “Timing angular momentum transfer for parity-unfavored transitions in multiphoton ionization” [J]. *Phys. Rev. A*, **2020**, 102(6): 061101.
- [11] Xiao Yuan Wu, **Hao Liang**, Marcelo F. Ciappina and Liang You Peng. “Wavelength-Dependent Features of Photoelectron Spectra from Nanotip Photoemission” [J]. *Photonics*, **2020**, 7(4): 129.
- [12] Xiao-Yuan Wu, **Hao Liang**, Xiao-Shuang Kong, Qihuang Gong and Liang-You Peng*. “Enhancement of high-order harmonic generation in two-dimensional materials by plasmonic fields” [J]. *Phys. Rev. A*, **2021**, 103(4): 043117.
- [13] Xiao-Shuang Kong, **Hao Liang**, Xiao-Yuan Wu and Liang-You Peng*. “Symmetry analyses of high-order harmonic generation in monolayer hexagonal boron nitride” [J]. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2021**, 54(12): 124004.

攻读博士期间发表与完成的工作：其他参与工作 iii

- [14] Wei-Chao Jiang, **Hao Liang**, Shun Wang, Liang-You Peng* and Joachim Burgdörfer. “Enhancing Autler-Townes splittings by ultrafast XUV pulses” [J]. *Phys. Rev. Research*, **2021**, 3(3): L032052.
- [15] Lei Geng, **Hao Liang**, K. Krajewska, Liang-You Peng* and Qihuang Gong. “Laser-induced electron Fresnel diffraction by XUV pulses at extreme intensity” [J]. *Phys. Rev. A*, **2021**, 104(2): L021102.
- [16] Yong-Kang Fang, **Hao Liang**, Wei-Chao Jiang and Liang-You Peng*. “Angular distribution parameters in two-photon double ionization of helium beyond the dipole approximation” [J]. *Phys. Rev. A*, **2022**, 105(1): 013104.
- [17] Xiao-Shuang Kong, **Hao Liang**, Xiao-Yuan Wu, Lei Geng, Wan-Dong Yu and Liang-You Peng*. “Manipulation of the high-order harmonic generation in monolayer hexagonal boron nitride by two-color laser field” [J]. *J. Chem. Phys.* **2022**, 156(7): 074701.
- [18] Lei Geng, **Hao Liang** and Liang-You Peng*. “Laser-induced electron Fresnel diffraction in tunneling and over-barrier ionization” [J]. *Chin. Phys. Lett.* **2022**, 39(4): 044203.
- [19] 徐一鸿。果壳中的量子场论 [M]。超理汉化组 译。合肥：中国科学技术大学出版社，2021。
- [20] 彭良友，**梁昊**。计算物理学 [M]。北京：北京大学出版社，待出版。

汇报完毕 恳请指正