氢分子离子超快解离动力学研究进展

许亮^{1*}, 何峰^{1,2*}

1. 上海交通大学物理与天文学院, 激光等离子体教育部重点实验室, 上海 200240;

2. 上海交通大学IFSA协同创新中心, 上海 200240

* 联系人, E-mail: liangxu2017@sjtu.edu.cn; fhe@sjtu.edu.cn

2020-06-04 收稿, 2020-09-03 修回, 2020-09-04 接受, 2020-09-07 网络版发表

国家重点研发计划(2018YFA0404802)、国家自然科学基金(11574205, 11721091, 91850203)、上海市教育委员会科技创新计划(2017-01-07-00-02-E00034)和上海市曙光项目(17SG10)资助

摘要 作为自然界中最简单的分子, 氢分子离子(H_2^+)及其同位素分子在超快物理研究中有着十分重要的地位. 在过去的几十年中, 人们已经对其解离现象做了大量的研究, 并取得了一系列重要的成果. 本文主要聚焦于 H_2^+ 解离研究中理论和实验方面的最新进展, 首先介绍处理解离问题的一般理论方法, 接着综述3个相关热点研究问题, 包括解离通道的干涉、电子与原子核的关联效应以及解离中的分子转动. 这些最新的研究成果进一步拓展了人们对于小分子超快动力学的认识, 为观测、理解和最终控制复杂的超快解离过程提供了一个很好的范例.

关键词 超快解离, 氢分子离子, 解离通道干涉, 电子局域化, 电子与原子核关联效应, 分子转动

当强激光场与原子分子相互作用时, 会发生许多有趣的超快物理现象, 其中分子解离是最重要的过程之一^[1]. 解离不同于电离, 它是一种由于共价键的软化或断裂而导致原子核与电子发生分离, 产生新物质的化学反应过程, 与其相关联的动力学的时间尺度大致为飞秒甚至阿秒量级. 长久以来, 对于物理化学家来说, 能够观测并控制分子解离通道与产物一直是他们追逐的目标^[2]. 在早期研究中, 激光只作为一种辅助的选态工具. 超快激光技术的迅速发展, 例如载波包络相位(carrier envelope phase, CEP)稳定的少周期红外脉冲^[3]以及单个阿秒脉冲的出现^[4], 不仅使我们的认知迈入了阿秒量级, 而且也给控制分子超快动力学过程提供了新的手段.

氢分子离子(H_2^+)及其同位素分子作为最简单的分子体系, 仅由两个核子与一个电子构成. 对于理解分子超快物理过程而言, 它们扮演着十分重要的角色^[5]. 恰恰由于它们的结构简单, 人们可以对其电离解离的超

快过程进行精确的理论数值模拟, 同时还可以与实验测量结果进行定性或者定量的比较. 而且, 其同位素质量悬殊, 也使得它们成为研究同位素效应的最佳靶分子. 众所周知, H_2^+ (或 D_2^+)不是化学性质稳定的物质, 但是随着近来实验技术的发展, 人们已经可以从 H_2 (或 D_2)出发, 制备出很好的 H_2^+ (或 D_2^+)束源^[6,7]. 自20世纪80年代起, 理论和实验的相互配合使得我们能够很好地揭示和理解氢分子离子超快电离和解离过程. 通常, 在强激光作用下, H_2 首先会发生单电离, 即 $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$. 随后, H_2^+ 会继续在激光场作用下主要发生两种反应: 一种是激光场作用下分子解离态参与的过程, 即 $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}$; 另一种则是由于再次电离而发生的库仑爆炸过程, 即 $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{e}^-$. 对于前者, 在过去的几十年里, 大量的研究工作已经探索了一系列的解离机制, 比如键软化^[8]、键硬化^[9]、阈上解离^[10]、零光子解离^[11]、再散射解离^[12]等, 其中很多物理过程都可以用Floquet理论很好地解释^[13]. 对于库仑爆炸, $1/R$ (R 为分子核间距)排

引用格式: 许亮, 何峰. 氢分子离子超快解离动力学研究进展. 科学通报, 2020, 65: 4188–4199

Xu L, He F. Progress of ultrafast dissociation dynamics for the hydrogen molecule ions (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 4188–4199, doi: 10.1360/TB-2020-0667

斥势会产生高能解离碎片, 因此通过测量两个释放离子的动能大小可以读取爆炸时刻分子波包的核间距. 通过泵浦探测技术, 我们可以追踪解离过程中原子核的运动^[14]. 此外, 人们也非常关注解离过程中体系唯一电子的分布位置问题, 相继提出了一系列方案来控制电子局域化^[12,15,16]. 近年来, 由于符合测量技术的发展^[17], 人们可以同时观测多体的超快动力学过程, 这为研究强场解离电离提供了一个独特的视角, 可以进一步揭示电子与原子核关联效应. 总之, H_2^+ 为观测、理解和最终控制复杂的超快动力学过程提供了一个很好的范例.

1 数值模拟方法

分子与激光场相互作用时, 一般而言, 若激光场强度大于 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ W/cm}^2$, 微扰理论已经不再适用. 此时, 我们会寻求一些其他的处理方法, 比如数值求解含时薛定谔方程(time-dependent Schrödinger equation, TDSE)、强场近似理论^[18]、半经典或者量子蒙特卡洛模拟^[19,20]等. 数值求解含时薛定谔方程因具有结果准确、可以定量解释物理结果等优点而得到了广泛应用. 但是, 数值求解含时薛定谔方程一般比较耗时, 且需要较多计算资源. 近些年来, 随着计算机技术的快速发展, 同时深度学习和人工智能等更先进的计算手段正在蓬勃发展中^[21,22], 这些都使得该方法有着光明的前景. 这里, 我们着重介绍利用数值求解含时薛定谔方程的方法处理分子解离的问题.

如果激光场不是很强, 分子体系的电离可以忽略, H_2^+ 的解离主要涉及最低的两个电子态 $1s\sigma_g$ 和 $2p\sigma_u$. 此时, 在玻恩-奥本海默近似下, 可以用一个耦合的二能级含时薛定谔方程来描述分子解离的动力学过程(如无特殊说明, 本文使用原子单位制):

$$i\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_g(\mathbf{R}, t) \\ \chi_u(\mathbf{R}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_g(\mathbf{R}, t) & \mu_{gu}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t) \\ \mu_{gu}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t) & H_u(\mathbf{R}, t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_g(\mathbf{R}, t) \\ \chi_u(\mathbf{R}, t) \end{pmatrix}, \quad (1)$$

其中, $\mathbf{R}$ 为分子核间距矢量; $\chi_{g/u}(\mathbf{R}, t)$ 表示两个电子态 $1s\sigma_g$ 和 $2p\sigma_u$ 对应的原子核波函数; $\mu_{gu}(\mathbf{R})$ 为两个电子态之间的耦合强度, 即跃迁偶极矩; $\mathbf{E}(t)$ 为激光场瞬时电场矢量. $H_{g/u}(\mathbf{R}, t) = T_{\mathbf{R}} + V_{g/u}(\mathbf{R}) + \mu_{g/u}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t)$, 其中, $T_{\mathbf{R}} = p_{\mathbf{R}}^2 / 2M$ 表示原子核的动能算符, M 为原子核的约

化质量; $V_{g/u}(\mathbf{R})$ 为两个电子态对应的势能曲面; $\mu_{gu}(\mathbf{R})$ 为两个电子态的固有偶极矩, 它会引起电子态内部振动态的跃迁, 且仅有异核分子才具有固有偶极矩, 例如 HD^+ 、 HT^+ 、 DT^+ 等. 经过数学化简, 核波包的演化算符可以表示如下:

$$e^{-iHdt} = \begin{pmatrix} \cos(b) & -i\sin(b) \\ -i\sin(b) & \cos(b) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-H_g dt} & 0 \\ 0 & e^{-H_u dt} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(b) & -i\sin(b) \\ -i\sin(b) & \cos(b) \end{pmatrix}, \quad (2)$$

其中, H 为式(1)右边的哈密顿量, $b = \mu_{gu}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t) dt / 2$. 于是, 我们把波函数的每一次演化分解为三个步骤: 首先, 处于两个电子态上的核波函数在激光场作用下耦合, 时间间隔为 $dt/2$; 然后, 核波函数在各自的势能曲面上演化 dt ; 最后, 重复第一步. 对于第二步演化过程, 使用 Crank-Nicholson 方法进行处理^[23]. 利用 Cayley 近似, 把 $e^{-iH_{g/u} dt}$ 化解为 $\frac{1 - iH_{g/u} dt}{1 + iH_{g/u} dt}$, 于是第二步波函数演化可以表示为

$$(1 - iH_{g/u} dt)\chi_{g/u}(\mathbf{R}, t + dt) = (1 + iH_{g/u} dt)\chi_{g/u}(\mathbf{R}, t). \quad (3)$$

式(3)可以化简为三对角方程组, 并可以利用追赶法求解, 其核心思想是把三对角矩阵分解为上三角和下三角矩阵的乘积. Crank-Nicholson 方法是无条件收敛的. 对于空间二维含时薛定谔方程, 演化过程可以表示为 $\chi(\mathbf{R}, t + dt) = e^{-i(H_x + H_y)dt} \chi(\mathbf{R}, t)$, 其中 $H_{x/y} = T_{x/y} + V_{x/y}(\mathbf{R}) + \mu_{x/y}(\mathbf{R})E_{x/y}(\mathbf{R})$, $H_{x/y}$ 、 $T_{x/y}$ 、 $V_{x/y}(\mathbf{R})$ 、 $\mu_{x/y}(\mathbf{R})$ 和 $E_{x/y}(\mathbf{R})$ 分别为哈密顿量、动能、势能、电偶极矩和激光场沿 x 和 y 方向的分量, 每个维度均分总势能 $V(\mathbf{R})$. 根据 Baker-Campbell-Hausdorff 法则, 对于非对易的算符 H_x 和 H_y , 利用如下近似方法可以使二阶的小量为零, 进一步提高计算精度:

$$e^{-i(H_x + H_y)dt} \approx e^{-iH_x dt/2} e^{-iH_y dt} e^{-iH_x dt/2}. \quad (4)$$

接着, 对式(4)右边的每一项用 Crank-Nicholson 方法进行各维度求解. 上述求解方法适用于任何的坐标系, 并且还可以拓展到更高空间维度和更多能级系统.

求解含时薛定谔方程实际是一个初值问题. 因此, 数值模拟中首先碰到的问题是如何获得合适的初始波函数(一般为基态). 对于初态没有解析表达式的体系, 获得初态波函数一般有两种方法: 一种是我们熟知的矩阵对角化求解本征函数, 另一种是我们采用的虚时

间演化方法^[24]. 虚时间演化方法的基本原理是把含时薛定谔方程中的 t 替换为 $\tau = -it$, 此时哈密顿量的作用相当于高能过滤器, 经过相当多次的循环后只留下能量最低的态. 数值上, 首先给定一个任意猜想的波函数 Ψ , 它可以看成是许多本征态 ϕ_n 的叠加态. 利用虚时间传播因子作用后, 可以得到

$$\Psi(\tau+c) \approx e^{-H\Delta\tau} \Psi(\tau) = \sum_n e^{-E_n \Delta\tau} \phi_n(\tau). \quad (5)$$

由于 $e^{-E_n \Delta\tau}$ 不再是模为1的因子, 因此虚时间演化是非幺正的过程, 波函数总的概率不再守恒. 为了保证守恒的总概率, 在每步演化后, 需要对波函数重新归一化. 每经过一个时间步长 $\Delta\tau$ 后, 不同的能量本征态乘上模不同的因子, 但由于 $E_1 < E_n (n > 1)$, $e^{-E_1 \Delta\tau}$ 最大, 每经过 $e^{-E_n \Delta\tau}$ 作用后, 能量为 E_1 态的比重就会变大. 经过相当多次迭代后, 几乎只有能量最低的态生存下来, 这就是我们所需要的本征基态. 虚时间传播方法也可以得到激发态波函数和激发态能量值, 其指导思想与变分法类似. 在实际模拟的过程中, 如果已知初态的对称性, 可以快速得到想要的量子态. 这里需要说明一下, 一般猜测的初始波函数最好不要关于坐标轴对称或反对称.

在我们的数值模拟中必须给定一个区间, 使得原子或分子在这个区间内与激光脉冲相互作用. 但是当束缚态体系电离或解离后, 自由态波函数会向外传播, 有可能碰到模拟区间的边界. 在数值模拟中, 边界相当于一个无穷高的势垒. 当波函数碰到这样一个人为设置的势垒后就会反射回来, 这一点与真实的理论或实验完全不符合, 于是我们采用衰减函数方法进行特殊处理, 其指导思想是在模拟空间的边界附近加上一个衰减函数. 当没有波函数进入这个区域时, 衰减函数不起作用. 一旦波函数进入这个区域, 将其乘以一个衰减因子, 使其振幅慢慢趋于0, 消除边界反射的影响. 衰减函数通常有指数型、三角函数型等, 例如 $\cos^{1/6}$ 衰减函数:

$$\chi_{\text{new}}(\mathbf{R}, t) = \begin{cases} \chi(\mathbf{R}, t) & |\mathbf{R}| < R_0, \\ \chi(\mathbf{R}, t) \cos^{1/6} \left(\frac{|\mathbf{R} - R_0|}{|R_{\text{max}} - R_0|} \right) & R_0 < |\mathbf{R}| < R_{\text{max}}, \end{cases} \quad (6)$$

这里, 选取空间对称的网格 $R \in [-R_{\text{max}}, R_{\text{max}}]$, 靠近两个边界的衰减长度为 $d = R_{\text{max}} - R_0$, R_0 为吸收函数的起始位置. 需要说明的是, 数值求解的过程中内乘包含了不确

定关系, 所以时间和空间网格参数取决于具体的物理问题. 解离过程与电离相比, 原子核的质量很大, 动量的变化量较大, 但能量的变化量较小, 所以空间网格 dR 一般取小于0.04 a.u., 时间步长 Δt 甚至可以取0.5 a.u.以上.

对于包含两个电子的 H_2 在强激光场中的电离和解离过程, 其不仅涉及核的动力学行为, 还涉及两个电子的相互作用, 想对其进行全维度描述几乎是不可能的. 根据实际物理问题对模型进行约化和近似成为处理此类问题的主要方法. 2017年, 我们^[25]发展了一套理论模型来描述氢分子在强激光场作用下的电离解离过程, 其基本思想是把描述电子的强场近似理论与数值求解薛定谔方程(式(1))结合起来. 简而言之, H_2 的单电离以及电离电子后续的运动由强场近似理论来描述, 而 H_2^+ 在激光场作用下的解离过程则由式(2)来描述.

在 t' 时刻, H_2 发生单电离, 电离波函数可以通过以下积分形式来求解:

$$|\Psi(t_f)\rangle = -i \int_{t_0}^{t_f} dt' U(t_f, t') H_I(t') |\Phi(t')\rangle, \quad (7)$$

其中, t_f 表示模拟的结束时间; $|\Phi(t')\rangle$ 为 H_2 的基态, 由Heitler-London近似来描述^[26], $H_I(t')$ 是长度规范下的哈密顿量; $U(t_f, t')$ 为全哈密顿量演化算符. 这个模型的主要思想是把单电离后系统的演化近似表示为Volkov演化算符与二能级演化算符的直积形式, 即

$$U(t_f, t') \approx U_{\text{SFA}}(t_f, t') \otimes U_{\text{dis}}(t_f, t'), \quad (8)$$

其中, $U_{\text{SFA}}(t_f, t')$ 为Volkov传播函数, 用来描述电子电离后的运动:

$$U_{\text{SFA}}(t_f, t') = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} |k(t_f)\rangle \langle k(t')|, \quad (9)$$

这里不考虑库仑势对电离电子波函数的影响, 用平面波展开代替连续态. $U_{\text{dis}}(t_f, t')$ 用来描述氢分子离子的解离过程, 此二能级演化算符可以表示为

$$U_{\text{dis}}(t_f, t') = T \left\{ \exp \left[-i \int_{t'}^{t_f} dt'' \begin{pmatrix} T_R + V_g(\mathbf{R}) & \boldsymbol{\mu}_{\text{gu}}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t) \\ \boldsymbol{\mu}_{\text{gu}}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t) & T_R + V_g(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \right] \right\}, \quad (10)$$

其中, T 表示坐标表象下的时序算符. 若两个原子核质量不同, 则需要加上固有偶极矩的贡献, 最后对单电离

事件进行相干积分. 若分子在极化平面内没有特定取向, 即各向同性分布, 分子与激光场相互作用后, 体系的波函数可表示为

$$\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} |k(t_f)\rangle \otimes \left[\begin{array}{c} |\psi_{gk}(t_f)\rangle \\ |\psi_{uk}(t_f)\rangle \end{array} \right] = -i \int_{t_0}^{t_f} dt' \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} |k(t_f)\rangle \otimes U_{\text{dis}}(t_f, t') \left[\begin{array}{c} |\chi_g^0(t')\rangle \langle k(t')| \otimes \langle \chi_g^0(t') | H_I(t') | \Phi(t') \rangle \\ |\chi_u^0(t')\rangle \langle k(t')| \otimes \langle \chi_u^0(t') | H_I(t') | \Phi(t') \rangle \end{array} \right], \quad (11)$$

其中, $|\chi_{g/u}^0(t')\rangle$ 为 t' 时刻 H_2 单电离产生的与 H_2^+ 的 $1s\sigma_g$ 和 $2p\sigma_u$ 态对应的关联核波包. $|\chi_g^0(t')\rangle$ 由 Franck-Condon 近似给出, 对应于 H_2 的基态核波包, 平衡核间距约为 1.4 a.u. 此外, 我们还假设初始单电离过程不产生 $2p\sigma_u$ 态的布局, 即 $|\chi_u^0(t')\rangle$ 为 0. 最后核的动量分布可以通过积分 $\int d^3k \left(|\psi_{gk}(P_R)|^2 + |\psi_{uk}(P_R)|^2 \right)$ 得到, $\psi_{g/u,k}(P_R)$ 由坐标表象下 $\psi_{g/u,k}(t_f)$ 的傅里叶变换给出. 概括来说, 以上的计算主要分为三个步骤: 第一步, 在 t' 时刻, H_2 发生单电离, 产生一对相互纠缠的电子波包和 H_2^+ 波包; 第二步, 电离产生的电子波包的演化通过 Volkov 传播函数来描述, H_2^+ 的演化通过 TDSE 来处理, 分别得到电子与核的末态波函数; 第三步, 对不同 t' 时刻产生的分子波函数进行相干叠加得到最后波函数.

2 最新研究进展

2.1 不同解离通道的干涉

量子干涉行为在超快激光物理研究中占有十分重要的地位, 它与系统演化的相位有着紧密的联系. 在分子解离研究中, 这种干涉现象将表现得更加丰富. 比如, H_2^+ 的解离主要涉及最低的两个电子态, 在较大核间距下, 它们不仅能量简并, 而且具有相反的宇称, 两个通道的相互干涉可以形成电子的局域化; 当然, 同一个通道的波包如果具有相同的动量、不同的角动量, 也可以发生干涉. 下面介绍这两种干涉研究的最新进展.

当 H_2^+ 解离结束后, 唯一的电子会分布在其中的一个核子上. 那么, 我们可以控制这个电子的局域化吗, 即控制离子的出射方向? 2004 年, Roudnev 等人^[27] 的理

论研究表明, 可以利用少周期激光脉冲的 CEP 效应来控制解离过程中离子的出射方向, 进而控制电子最终的分布. 该研究表明, 有可能通过控制电子的运动来实现对化学反应过程的控制, 这将为研究激光诱导原子分子反应提供一个全新的视角. 2006 年, Kling 等人^[12] 在实验上利用少周期 CEP 稳定的近红外飞秒脉冲和电子再散射机制, 首次实现了对 D_2 电离解离过程中较高能碎片的电子局域化控制. 对于动能为 3~8 eV 的 D^+ , 其出射的不对称参数随 CEP 发生明显的周期性调制. 2007 年, Tong 和 Lin^[28] 对这项实验工作进行了深入的理论分析. 他们认为, 这样的 CEP 依赖的电子局域化是亚周期内电离选择和电子波包的再散射共同导致的. 同年, Roudnev 和 Esry^[29] 对 HD^+ 进行数值模拟的理论研究, 他们考虑初态为更实际的非相干 Franck-Condon 态, 并把每个振动态的电离和解离同时考虑进去. 该研究发现, 即使整个解离概率不依赖于激光场的 CEP, 低能的解离碎片依然对 CEP 非常敏感. 2009 年, Kremer 等人^[30] 在实验上观测到了上述理论方案预测的 H_2^+ 低能碎片的电子局域化现象, 成功实现了更好的质子出射的不对称控制. 值得注意的是, 这里的电子局域化是由激光耦合两个电子态的解离波包相互干涉导致的, 不同于 Kling 等人^[12] 实验的电子再散射机制. 再者, 这里可以解释为什么 Kling 等人^[12] 没有观测到低能碎片的电子局域化现象. 相较于 H_2^+ 来说, D_2^+ 较重, 核波包在 $1s\sigma_g$ 势能曲线上运动较慢, 当解离波包到达激光耦合区域时, 激光脉冲已经结束或者较弱而无法诱导两个态之间发生干涉, 导致能量小于 3 eV 出射的 D^+ 表现出对称性.

上述电子局域化的操控方案中, 分子的激发和电子的操控由同一束激光完成, 这两者之间的时间延迟基本固定. 为了更大程度调控电子的局域化, 2007 年, He 等人^[15] 提出了利用阿秒激光结合红外激光的泵浦探测方案, 首先利用单个阿秒脉冲共振激发基态分子到解离态 $2p\sigma_u$, 接着引入一束红外激光脉冲在几个飞秒的时间窗口内驱动电子左右运动, 通过调节两个脉冲的时间延迟或红外激光 CEP, 实现对电子局域化的高度控制, 理论上电子的不对称参数可以达到 80%. 后来, 他们^[31] 利用数值模拟进一步揭示其中的物理过程, 即随着核间距不断增大, 两核中间的势垒不断升高和展宽, 当核间距增加到 6.3 a.u. 时, 电子在激光场作用下不再左右穿梭, 电子局域化完成. 2010 年, Sansone 等人^[16] 在实验上采用此方案成功实现了对 H_2 和 D_2 的电子局域化控制, 他们的观测结果不仅包括 He 等人^[15] 提出的局域

化机制,还包括自电离态干涉的贡献.当然,想要在实验上产生单个阿秒脉冲和CEP稳定的近红外脉冲是不容易的,为此,He等人^[32]理论上提出利用阿秒脉冲链结合近红外激光脉冲控制电子局域化的方案.2010年,Singh等人^[33]采用此方案成功实现了 D_2^+ 低能解离碎片电子局域化的控制.这里不再依赖相位稳定的红外脉冲,同时阿秒脉冲链也更容易产生.

除了上述方案外,基频光与倍频光叠加的非对称场也应该可以用来控制解离中碎片的不对称出射.早在1995年,Sheehy等人^[34]就在实验上利用1053 nm叠加527 nm的长脉冲对 HD^+ 解离进行相干控制,他们通过改变两束光的相对相位,观测到了带正电解离碎片的不对称出射现象.后续也有一些理论研究工作来解释上述的实验现象^[35-37].2009年,Ray等人^[38]在实验上利用800和400 nm的组合线偏振光,观测到了更加丰富的电子局域化现象.如图1(a)所示,处于基态的 D_2^+ 既可以经过键软化过程吸收一个800 nm光子到达 $2p\sigma_u$ 态,也可以吸收一个400 nm光子发生解离,到达共振区域附近再受激辐射一个800 nm光子返回 $1s\sigma_g$ 态,这两个路径的解离碎片能量几乎相同,它们相互干涉会产生低能(约0~0.3 eV)电子局域化现象.同时, D_2^+ 还可以在较小核间距附近先吸收3个800 nm光子,再放出一个800 nm光子,最终从 $1s\sigma_g$ 态解离出去,这个过程被称为阈上解离,这个路径可以与吸收一个400 nm光子解离的通道发生干涉,产生较高能(约0.2~2 eV)的 D^+ 不对称出射现象.此外,还可以发生类似于Kling实验的再散射过程.通过调节两束激光之间的相对CEP,实验上可以对上述3个过程的电子局域化实现很好的控制,如图1(b)所示.

之后,He^[39]和Wang等人^[40]还相继提出了利用双色场激光脉冲实现 H_2^+ 高激发态的电子局域化方案.

除了激光操控电子局域化的最终产物,实时观测其动力学过程也是一个重要的研究方向,因为它可以帮助我们更好地理解反应背后基本的物理机制.为此,2017年,Xu等人^[41]设计了一个泵浦探测实验,不仅可以控制最终产物,还可以实时观测化学键断裂的动力学过程.如图2所示,数值模拟和实验测量结果表明,当 H_2^+ 发生解离时,两个质子运动15 fs左右,电子局域化完成即化学键断裂,此时对应的核间距约为8 a.u.,之后再加入激光场并不能有效影响电子的局域化.

当 H_2^+ 发生解离时,通常会发生单光子和三光子过程,若激光脉冲为圆偏振光,波包会分别携带1和3个光子的角动量.由于它们的解离碎片相差约两个光子的能量,因此通常无法观测到它们的干涉现象.最近,Chen等人^[42]理论研究了处于Frank-Condon态的 H_2^+ 在一束800 nm圆偏振光下的解离问题,观测到了类似于原子光电离中的动量涡旋结构^[43],如图3所示.理论分析表明,处于Frank-Condon态的 H_2^+ 有很宽的能量分布,可以使单光子和三光子解离碎片最终获得相同的动量,从而发生干涉形成奇特的涡旋结构.此外,他们还进一步揭示了干涉的动力学过程.后来,他们^[44]又研究了更多解离通道相互干涉形成的新颖的动量分布,并提出可以利用这种角向依赖的特殊动量谱分辨不同的解离路径.

2.2 解离中的关联效应

在早期研究分子的电离时,人们只观测电子的信息,而不管原子核的状态;同样,对于分子的解离,人

图1 (网络版彩色) D_2 解离通道及能谱图. (a) D_2 解离路径的原理图; (b) 不同CEP下,实验观测的 D^+ 不对称参数随能量的分布图.图片取自文献^[38]

Figure 1 (Color online) Dissociation channels and kinetic energy spectrum for D_2 . (a) Schematic of dissociation processes for D_2 ; (b) experimentally measured D^+ asymmetry parameter as a function of energy and CEP. Figures are adopted from Ref. ^[38]

图 2 (网络版彩色) H_2^+ 解离不对称性参数随两束激光延时的变化。实验测量(a)和理论计算(b)得到对应不同KER的 H_2^+ 不对称性参数随两束激光延时的变化。实验测量(c)和理论计算(d)得到的 H_2^+ 不对称性参数随两束激光延时的变化, 这里特指KER从2.8到3.0 eV的信号。(c)图中虚直线代表只有泵浦光作用下的不对称参数的数值。图片取自文献[41]

Figure 2 (Color online) Dissociation asymmetry parameter for H_2^+ as a function of time delay. Measured (a) and calculated (b) delay-dependent energy-resolved asymmetry of proton emission. Measured (c) and calculated (d) delay-dependent asymmetry of proton emission for kinetic energy release (KER) from 2.8 to 3.0 eV. The dashed line in (c) indicates the value of the asymmetry measured with pump pulse only. Figures are adopted from Ref. [41]

们只关注原子核的行为, 而忽略电子动力学。但是, 分子是电子与原子核高度关联的系统, 这种关联在分子与强激光场作用中会带来许多有趣的现象。20世纪初, 冷靶反冲离子动量成像谱仪的出现使得人们可以在实验上进行多体的符合测量, 一些电子与原子核关联现象相继被观测到^[45,46]。近年来, 人们在理论上发展了一系列方法来提取电子与原子核的关联能谱。这些实验技术和理论方法的发展都为研究分子解离电离中的关联效应做了充分的准备。

2012年, Madsen等人^[47]首次在理论模拟中利用末态波函数投影方法提取了 H_2^+ 多光子电离解离中电子与核的关联能谱(joint energy spectrum, JES), 其显示出清晰的多光子斜条纹结构, 如图4所示。该研究表明, 电子与原子核共享多个光子的能量, 可以帮助我们回答“强场分子解离电离过程中体系吸收多少光子能量”这一悬而未决的问题。同时, 也有人用相似方法研究 H_2 的单光子解离电离问题^[48,49]。2013年, Wu等人^[50]利用400 nm强激光与 H_2 相互作用, 在阈上多光子解离电离中成功观测到了发射电子与原子核之间的能量共享现象, 该实验提供了对强场中分子多光子电离的更深层次的认识。同年, Silva等人^[51]把原本用于原子电离的re-

图 3 (网络版彩色) 沿 $1s\sigma_g$ (a)和 $2p\sigma_u$ (b) 态解离产生的动量分布。4个周期的800 nm圆偏振激光, 光强为 $1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 。图片取自文献[42]

Figure 3 (Color online) The momentum distributions contributed by the dissociation along the $1s\sigma_g$ (a) and $2p\sigma_u$ (b) states, respectively. The laser central wavelength, pulse duration and intensity are 800 nm, 4 T, and $1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Figures are adopted from Ref. [42]

图 4 (网络版彩色) H_2^+ 在400 nm、 $8.8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 激光脉冲作用下的关联能谱。(a) $v=0$; (b) $v=2$; (c) $v=7$; (d) $v=9$ 。v为初始振动量子数。图片取自文献[47]

Figure 4 (Color online) The JES for H_2^+ exposed to a 400 nm, $8.8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ laser pulse starting from $v=0$ (a), $v=2$ (b), $v=7$ (c), and $v=9$ (d). Here v refers to the initial vibrational quantum number. Figures are adopted from Ref. [47]

solvent算符法拓展到 H_2^+ 的解离电离中, 研究了两种不同电离机制下的关联能谱, 发现不同于多光子电离的能量共享, 隧穿过程中电子几乎不与核共享光子能量, 指出了强场电离中能量共享的复杂性。紧接着, Liu等人^[52]利用能量分辨的布居成像方法研究了 H_2^+ 解离电离过程中的布居转移以及能量共享的细节, 他们还总结了一些能量共享的规律, 进一步揭示了多光子电离和隧穿电离中不同能量共享机制的起源。

除了上述理论方法外, Yue和Madsen^[53]将原子中用来提取电子能谱的含时表面通量流方法应用到 H_2^+ 解

离电离的关联能谱中, 并且利用绝热Floquet势能曲线定性地解释了解离能谱. 在随后的研究中^[54,55], 他们在关联能谱中观察到了两种不同的干涉结构: 一种是以前只在原子中观测到的动态干涉效应, 由ac-Stark效应诱导; 另一种是周期内(intracycle)与周期间(intercycle)之间的干涉, 这些干涉结构使得关联能谱呈现出丰富的结构, 如对角线结构、垂直结构和反对角线结构. 这些研究进一步揭示了亚周期时间尺度电子与核之间的关联效应. 关于 H_2^+ 关联能谱的理论研究, 目前国内外已经做了大量的工作, 并且一直有新奇的现象出现, 如少周期效应的“垂直条纹”^[56]及违反直觉的能量移动^[57]等. 2017年, Wang等人^[58]将窗口函数方法应用到异核分子 HeH^+ 中, 研究了极性分子的电子与核关联效应. 他们发现, 在某个特定的核动能处, 会有一个异常的能级移动出现, 通过追踪束缚态的电子波包随时间的演化, 确认了这一现象是由永久偶极矩导致的.

2017年, Lu等人^[59]在实验上首次观测到 H_2 阈上双电离解离中四体的关联效应, 确认此关联效应由3种不同解离路径下增强电离产生. 同年, Zhang等人^[60]利用双色线偏振飞秒激光脉冲研究 H_2 的单电离过程, 结果表明, 分子键断裂的不对称性依赖于分子在电离和解离过程中吸收的光子总数. 他们通过分析发现, 不同路径会吸收不同的光子数, 它们之间的干涉导致了电子的不对称分布. 人们对高阶阈上电离已经做了大量的研究, 可以很好地解释其中的物理现象, 而原子核的高阶阈上解离现象却一直没有被观测到. 2018年, Lu等人^[61]利用 H_2 单电离电子的再散射过程, 成功观测到了 H_2^+ 的高阶阈上解离现象. 其关联能谱如图5所示, H_2^+ 发生阈上解离的同时还伴随着电子的阈上电离现象出现. 该研究再次揭示了核与电子在强场超快动力学过程中的能量共享和关联效应. 2019年, Zhang等人^[62]利用紫外飞秒强激光脉冲与 H_2 相互作用, 开展强激光诱导里德堡态激发过程的实验探索. 该研究揭示了 H_2^+ 解离过程中核与电子关联多光子共振激发生成里德堡原子的机制, 纠正了原有“受挫”电离生成里德堡原子的普适机制. 2019年, Xu等人^[63]利用resolvent方法研究了 H_2^+ 及其同位素分子在不同激光脉冲作用下的电离解离过程, 发现在不同的电离解离区域, 关联能谱展现出完全不同的同位素效应. 例如, 在单光子电离区域, 同位素在相同激光场作用下电离率相同且有能量共享现象, 但是质量越小能谱越宽; 在多光子电离区域, 也有能量共享, 质量越小电离率越大且核能谱越宽;

图5 (网络版彩色) H_2^+ 高阶阈上解离关联能谱. (a) 实验测量的线偏振光下, $H_2(1,0)$ 解电离通道中的电子与核关联能谱, 激光波长为790 nm, 强度为 $9 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. (b) 线偏振光和圆偏振光下原子核的能谱, 圆偏振激光强度为 $1.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. (c) 线偏振光下, $H_2(1,0)$ 解电离通道中的电子能谱, 能量范围为2~8 eV. (d) 数值模拟的线偏振光下, $H_2(1,0)$ 解电离通道中的电子与核关联能谱, 激光波长为790 nm, 强度为 $9 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. 图片取自文献^[61]

Figure 5 (Color online) The JES for H_2^+ high-order above-threshold dissociation. (a) Measured electron-nuclear JES of the $H_2(1,0)$ channel in linearly polarized (LP) 790 nm laser pulses with a peak intensity $9 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. (b) Nuclear kinetic energy spectra for dissociation of H_2 by linearly polarized and circularly polarized (CP, intensity $1.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) light. (c) Photoelectron spectrum of the $H_2(1,0)$ channel with E_N in the range of 2–8 eV in linearly polarized light. (d) Numerically calculated electron-nuclear JES of $H_2(1,0)$ channel in linearly polarized 790 nm laser pulses with intensity $9 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Figures are adopted from Ref. ^[61]

在隧穿区域, 几乎没有电子与核的能量共享, 质量越小电离率越大且核能谱越宽. 理论分析表明, 原子核的波函数分布导致了上述的同位素效应. 同时, 他们还提出了利用关联能谱对简单分子进行成像的方案.

2.3 解离中转动相关问题

由于分子转动的时间尺度比振动长得多, 因此人们在研究解离问题时通常忽略分子转动, 即假设解离

产生的离子碎片的发射方向为电离时刻分子轴的取向, 这就是我们所熟知的轴向反冲近似. 但随着实验技术的发展, 人们可以对这个问题进行深入细致地研究. Serov等人^[64]通过实验和理论比较, 发现在理论处理中包含转动很有必要. Ergler等人^[65]通过高分辨率泵浦探测实验对 D_2^+ 进行超快动力学成像, 发现即使在少周期激光脉冲作用下, 仍然可以观测到转动态的激发现象. Anis和Esry^[66]理论研究了 H_2^+ 解离概率问题, 发现即使在几十飞秒脉冲作用下, 分子转动仍然扮演着重要角色.

为了进一步验证轴反冲近似的正确性, 2017年, Shao等人^[25]实验研究了椭圆偏振光下 D_2 的电离解离问题. 他们发现, 随着激光场椭圆率的增加, D^+ 的动量分布相对于激光场主轴表现出明显的非对称性, 即产生的 D^+ 的最大概率密度分布相对于椭圆激光场的主轴发生倾斜, 如图6所示. 他们在理论中利用强场近似理论与玻恩-奥本海默相结合的方法定性重复出了实验的测量结果, 同时利用电子局域化机制解释了实验现象. 2019年, Gong等人^[67]也在实验上观测到了 H_2^+ 解离中分子的转动现象, 并解释这样的转动是由光子先把角动量传递给电子, 电子再把角动量传递给原子核造成的.

反之, 人们在研究分子的转动时, 几乎不考虑电子的动力学过程, 因为它们的运动时间尺度相差很大. 然

而, 最近Xu和He^[68]利用数值模拟方法研究了中红外激光作用下 D_2^+ 的解离过程, 发现电子的超快动力学过程会决定分子的转动方向. 在此方案中, 首先利用一束线偏振的阿秒脉冲触发解离波包, 接着引入一束时间延迟的中红外脉冲, 其偏振方向与阿秒激光呈 45° . 通过改变两束激光的时间延迟, 解离碎片动量谱会呈现明显的径向动量调制以及分子的转动, 如图7所示. 他们进一步的理论分析表明, 这样的分子转动是由绝热解离中电子的局域化导致的.

3 总结与展望

至此, 我们已经对 H_2^+ 超快解离的3个热点问题进行了较详细的梳理. 不难发现, 得益于各种超快激光技术的出现, 人们可以在实验中不断地探索和研究以前无法分辨的超快动力学过程, 其时间尺度可以达到惊人的阿秒量级, 使得我们可以直接利用超快激光来观测和控制化学反应. 此外, 符合测量技术的发展使得我们可以在解离电离中研究多体的关联问题, 为强场物理提供了一个全新的视角. 分子转动作为一个重要的内禀自由度, 在之前的解离研究中经常被忽略, 而最近的实验和理论研究表明, 即使在近红外激光作用下, 轴向反冲近似也可能不再成立. 同时, 这些理论方案在实验上的成功实现再次证明了数值求解含时薛定谔方程

图6 (网络版彩色)不同椭圆率下 D^+ 的动量分布. (a) $\varepsilon=0.3$; (b) $\varepsilon=0.6$; (c) $\varepsilon=0.8$; (d) $\varepsilon=0.9$. 激光强度约 $2.2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. 图片取自文献^[25]
Figure 6 (Color online) The measured D^+ momentum distributions with respect to the field ellipticity ε at the intensity of $\sim 2.2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. (a) $\varepsilon=0.3$; (b) $\varepsilon=0.6$; (c) $\varepsilon=0.8$; (d) $\varepsilon=0.9$. Figures are adopted from Ref. ^[25]

的普适性和可靠性,它几乎成为处理 H_2^+ 超快动力学过程的首选理论方法,也经常作为其他理论方法的参考基准。

尽管数值模拟含时薛定谔方程已经取得了巨大的成功,但是其应用的局限性还是很大。目前,国际上数值模拟含时薛定谔方程主要利用CPU高性能计算,其处理的等效空间维度基本局限在四维之内,而这样的计算能力即使对于最简单的 H_2^+ ,也无法准确地描述它的全部动力学过程,因此提高数值计算的能力非常必要。近年来,各种相关计算硬件和软件的发展给我们带来了新的希望。例如,Zhao等人^[69]基于GPU编程来数值模拟氢原子全维度的双电过程,并且与CPU计算进行比较。他们发现,基于GPU并行计算可以大幅度提高计算时效。这些进展都为数值模拟含时薛定谔方程在其他小分子中的应用打下了坚实的基础。

虽然我们已经制备出单个阿秒脉冲,但是它的光子通量还较低,应用场景也非常有限,因此发展高强度的阿秒脉冲也必然会促进小分子超快动力学的研究。再者,更高时间分辨的激光技术更是令人期待,例如更短的阿秒脉冲,甚至仄秒科学等。长期以来,人们对超快解离现象的实验研究主要利用近红外和紫外波

图7 (网络版彩色)阿秒脉冲与中红外脉冲不同时间延迟下,解离波包的二维动量分布。(a) $\Delta t = -0.3 T$; (b) $\Delta t = -0.66 T$ 。T为中红外激光的周期。阿秒激光($\lambda_1 = 106 \text{ nm}$)和中红外激光($\lambda_2 = 15 \text{ }\mu\text{m}$)的强度分别为 $I_1 = 1.0 \times 10^{14}$ 和 $I_2 = 5.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 。图片取自文献^[68]

Figure 7 (Color online) The converged two dimensional nuclear momentum distributions when the time delay between the attosecond and mid-infrared (MIR) pulses is $\Delta t = -0.3 T$ (a) and $\Delta t = -0.66 T$ (b). T refers to the period of MIR laser. The intensities of the attosecond ($\lambda_1 = 106 \text{ nm}$) and MIR ($\lambda_2 = 15 \text{ }\mu\text{m}$) pulses are $I_1 = 1.0 \times 10^{14}$ and $I_2 = 5.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, respectively. Figures are adopted from Ref. ^[68]

段激光,而中红外波段的研究却相对较少,主要原因是缺乏中红外波段较强的光源。由于分子在中红外激光场作用下的解离几乎是绝热的演化过程,一些理论研究已经预测此情况下会出现一些新的有趣的物理过程,我们期待这些理论方案不久可以在实验上被成功演示。

参考文献

- Giusti-Suzor A, Mies F H, Di Mauro L F, et al. Dynamics of H_2^+ in intense laser fields. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 1995, 28: 309–339
- Zewail A H. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 5660–5694
- Baltuška A, Udem T, Uiberacker M, et al. Attosecond control of electronic processes by intense light fields. *Nature*, 2003, 421: 611–615
- Hentschel M, Kienberger R, Spielmann C, et al. Attosecond metrology. *Nature*, 2001, 414: 509–513
- Ibrahim H, Lefebvre C, Bandrauk A D, et al. H_2 : The benchmark molecule for ultrafast science and technologies. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 2018, 51: 042002
- Odenweller M, Takemoto N, Vredenburg A, et al. Strong field electron emission from fixed in space H_2^+ ions. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 143004
- Rathje T, Saylor A M, Zeng S, et al. Coherent control at its most fundamental: Carrier-envelope-phase-dependent electron localization in photodissociation of a H_2^+ molecular ion beam target. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 093002
- Bucksbaum P H, Zavriyev A, Muller H G, et al. Softening of the H_2^+ molecular bond in intense laser fields. *Phys Rev Lett*, 1990, 64: 1883–1886
- Frasinski L J, Posthumus J H, Plumridge J, et al. Manipulation of bond hardening in H_2^+ by chirping of intense femtosecond laser pulses. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 3625–3628
- Giusti-Suzor A, He X, Atabek O, et al. Above-threshold dissociation of H_2^+ in intense laser fields. *Phys Rev Lett*, 1990, 64: 515–518
- Posthumus J H, Plumridge J, Frasinski L J, et al. Slow protons as a signature of zero-photon dissociation of H_2^+ in intense laser fields. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 2000, 33: L563–L569
- Kling M F, Siedschlag C, Verhoef A J, et al. Control of electron localization in molecular dissociation. *Science*, 2006, 312: 246–248
- Faisal F H M. Theory of Multiphoton Processes. New York: Plenum Press, 1987
- Calvert C R, Bryan W A, Newell W R, et al. Time-resolved studies of ultrafast wavepacket dynamics in hydrogen molecules. *Phys Rep*, 2010, 491: 1–28
- He F, Ruiz C, Becker A. Control of electron excitation and localization in the dissociation of H_2^+ and its isotopes using two sequential ultrashort laser pulses. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 083002
- Sansone G, Kelkensberg F, Pérez-Torres J F, et al. Electron localization following attosecond molecular photoionization. *Nature*, 2010, 465: 763–

- 17 Dörner R, Mergel V, Jagutzki O, et al. Cold target recoil ion momentum spectroscopy: A ‘momentum microscope’ to view atomic collision dynamics. *Phys Rep*, 2000, 330: 95–192
- 18 Amini K, Biegert J, Calegari F, et al. Symphony on strong field approximation. *Rep Prog Phys*, 2019, 82: 116001
- 19 Liu J. Classical Trajectory Perspective of Atomic Ionization in Strong Laser Fields. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014
- 20 Li M, Geng J W, Liu H, et al. Classical-quantum correspondence for above-threshold ionization. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 113002
- 21 Liu X, Zhang G, Li J, et al. Deep learning for Feynman’s path integral in strong-field time-dependent dynamics. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 113202
- 22 Giri S K, Saalman U, Rost J M. Purifying electron spectra from noisy pulses with machine learning using synthetic Hamilton matrices. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 113201
- 23 Crank J, Nicolson P, Hartree D R. A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. *Math Proc Camb Phil Soc*, 1947, 43: 50–67
- 24 Kosloff R, Tal-Ezer H. A direct relaxation method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the Schrödinger equation on a grid. *Chem Phys Lett*, 1986, 127: 223–230
- 25 Shao Y, He P, Liu M M, et al. Fully differential study on dissociative ionization dynamics of deuteron molecules in strong elliptical laser fields. *Phys Rev A*, 2017, 95: 031404
- 26 Heitler W, London F. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Z Physik*, 1927, 44: 455–472
- 27 Roudnev V, Esry B D, Ben-Itzhak I. Controlling HD^+ and H_2^+ dissociation with the carrier-envelope phase difference of an intense ultrashort laser pulse. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 163601
- 28 Tong X M, Lin C D. Dynamics of light-field control of molecular dissociation at the few-cycle Limit. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 123002
- 29 Roudnev V, Esry B D. HD^+ in a short strong laser pulse: Practical consideration of the observability of carrier-envelope phase effects. *Phys Rev A*, 2007, 76: 023403
- 30 Kremer M, Fischer B, Feuerstein B, et al. Electron localization in molecular fragmentation of H_2 by carrier-envelope phase stabilized laser pulses. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 213003
- 31 He F, Becker A. Coherent control of electron localization in a dissociating hydrogen molecular ion. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 2008, 41: 074017
- 32 He F, Ruiz C, Becker A. Coherent control of electron wave packets in dissociating H_2^+ . *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 2008, 41: 081003
- 33 Singh K P, He F, Ranitovic P, et al. Control of electron localization in deuterium molecular ions using an attosecond pulse train and a many-cycle infrared pulse. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 023001
- 34 Sheehy B, Walker B, Dimauro L F. Phase Control in the Two-Color Photodissociation of HD^+ . *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 4799–4802
- 35 Posthumus J H, Thompson M R, Giles A J, et al. Spatial asymmetry in the photofragmentation of diatomic molecules using coherent control. *Phys Rev A*, 1996, 54: 955–957
- 36 Charron E, Giusti-Suzor A, Meis F H. Coherent control of photodissociation in intense laser fields. *J Chem Phys*, 1995, 103: 7359–7373
- 37 Bandrauk A D, Chelkowski S. Asymmetric electron-nuclear dynamics in two-color laser fields: Laser phase directional control of photofragments in H_2^+ . *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 3562–3565
- 38 Ray D, He F, de S, et al. Ion-energy dependence of asymmetric dissociation of D_2 by a two-color laser field. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 223201
- 39 He F. Control of electron localization in the dissociation of H_2^+ using orthogonally polarized two-color sequential laser pulses. *Phys Rev A*, 2012, 86: 063415
- 40 Wang Z, Liu K, Lan P, et al. Control of electron localization in highly excited states with two ultraviolet laser pulses. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 2015, 48: 015601
- 41 Xu H, Li Z, He F, et al. Observing electron localization in a dissociating H_2^+ molecule in real time. *Nat Commun*, 2017, 8: 15849
- 42 Chen Z, He P L, He F. Spiral nuclear momentum distribution for the dissociation of H_2^+ in a circularly polarized laser pulse. *Phys Rev A*, 2020, 101: 033406
- 43 Ngoko Djiokep J M, Hu S X, Madsen L B, et al. Electron vortices in photoionization by circularly polarized attosecond pulses. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 113004
- 44 Chen Z, He F. Interference of nuclear wave packets carrying different angular momenta in the dissociation of H_2^+ in strong circularly polarized laser pulses. *Phys Rev A*, 2020, 102: 033107
- 45 Lafosse A, Lebech M, Brenot J C, et al. Vector correlations in dissociative photoionization of diatomic molecules in the VUV range: Strong anisotropies in electron emission from spatially oriented NO molecules. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 5987–5990
- 46 Martin F, Fernandez J, Havermeier T, et al. Single photon-induced symmetry breaking of H_2 dissociation. *Science*, 2007, 315: 629–633
- 47 Madsen C B, Anis F, Madsen L B, et al. Multiphoton above threshold effects in strong-field fragmentation. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 163003
- 48 González-Castrillo A, Palacios A, Catoire F, et al. Reproducibility of observables and coherent control in molecular photoionization: From continuous wave to ultrashort pulsed radiation. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 2704–2712

- 49 Silva R E F, Rivière P, Martín F. Autoionizing decay of H_2 doubly excited states by using XUV-pump–infrared-probe schemes with trains of attosecond pulses. *Phys Rev A*, 2012, 85: 063414
- 50 Wu J, Kunitski M, Pitzer M, et al. Electron-nuclear energy sharing in above-threshold multiphoton dissociative ionization of H_2 . *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 023002
- 51 Silva R E F, Catoire F, Rivière P, et al. Correlated electron and nuclear dynamics in strong field photoionization of H_2^+ . *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 113001
- 52 Liu K, Lan P, Huang C, et al. Revealing correlated electronic and nuclear dynamics in molecules with energy-resolved population imaging. *Phys Rev A*, 2014, 89: 053423
- 53 Yue L, Madsen L B. Dissociation and dissociative ionization of H_2^+ using the time-dependent surface flux method. *Phys Rev A*, 2013, 88: 063420
- 54 Yue L, Madsen L B. Dissociative ionization of H_2^+ using intense femtosecond XUV laser pulses. *Phys Rev A*, 2014, 90: 063408
- 55 Yue L, Madsen L B. Inter- and intracycle interference effects in strong-field dissociative ionization. *Phys Rev A*, 2016, 93: 031401
- 56 Mosert V, Bauer D. Dissociative ionization of H_2^+ : Few-cycle effect in the joint electron-ion energy spectrum. *Phys Rev A*, 2015, 92: 043414
- 57 Wang Z, Li M, Zhou Y, et al. Counterintuitive energy shifts in joint electron–nuclear-energy spectra of strong-field fragmentation of H_2^+ . *Phys Rev A*, 2016, 93: 013418
- 58 Wang Z, Li M, Zhou Y, et al. Correlated electron-nuclear dynamics in above-threshold multiphoton ionization of asymmetric molecule. *Sci Rep*, 2017, 7: 42585
- 59 Lu P, Zhang W, Gong X, et al. Electron-nuclear correlation in above-threshold double ionization of molecules. *Phys Rev A*, 2017, 95: 033404
- 60 Zhang W, Li H, Lin K, et al. Photon-number-resolved asymmetric dissociative single ionization of H_2^+ . *Phys Rev A*, 2017, 96: 033405
- 61 Lu P, Wang J, Li H, et al. High-order above-threshold dissociation of molecules. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 2049–2053
- 62 Zhang W, Gong X, Li H, et al. Electron-nuclear correlated multiphoton-route to Rydberg fragments of molecules. *Nat Commun*, 2019, 10: 757
- 63 Xu L, Hu C X, He F. Isotope effects on the ionization of hydrogen molecular ions in strong laser fields. *Phys Rev A*, 2019, 99: 033420
- 64 Serov V, Keller A, Atabek O, et al. Intense laser dissociation of D_2^+ : From experiment to theory. *Phys Rev A*, 2005, 72: 033413
- 65 Ergler T, Rudenko A, Feuerstein B, et al. Spatiotemporal imaging of ultrafast molecular motion: Collapse and revival of the D_2^+ nuclear wave packet. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 193001
- 66 Anis F, Esry B D. Role of nuclear rotation in dissociation of H_2^+ in a short laser pulse. *Phys Rev A*, 2008, 77: 033416
- 67 Gong X, He P, Ma J, et al. Observation of photon-nucleus angular-momentum transfer in the strong-field breaking of molecules. *Phys Rev A*, 2019, 99: 063407
- 68 Xu L, He F. Electron-localization-resolved rotation of D_2^+ in a strong midinfrared laser pulse. *Phys Rev A*, 2020, 102: 023106
- 69 Zhao X. He TDSE: GPU based program to solve full-dimensional-time-dependent Schrödinger equation for two-electron Helium subjected to strong laser fields. 2019, arXiv: 1911.08308v2

Summary for “氢分子离子超快解离动力学研究进展”

Progress of ultrafast dissociation dynamics for the hydrogen molecule ions

Liang Xu^{1*} & Feng He^{1,2*}

¹ Key Laboratory for Laser Plasmas, Ministry of Education, School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

² Collaborative Innovation Center of IFSA (CICIFSA), Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

* Corresponding authors, E-mail: liangxu2017@sjtu.edu.cn; fhe@sjtu.edu.cn

As the simplest molecules with only one electron and two nuclei in nature, H_2^+ and its isotopes are of special importance and serve as benchmark systems for ultrafast science and technologies. Their dissociation in strong laser fields has attracted a lot of interests in past decades because it directly relates to the production of chemical reactions, and a series of great achievements have already been made successively under the cooperative efforts between the theoretical and experimental physicists.

With the rapid technological development of lasers as well as the advanced experimental techniques in recent years, some new trends in this topic are presented. In this paper, we focus on recent research progress of experimental and theoretical works on hydrogen molecular ions dissociation. We first give a background information about past achievements, and then introduce general numerical methods to deal with dissociation, i.e., the numerical simulation of the time-dependent Schrödinger equation (TDSE), and the combination of the strong field approximation and TDSE simulation. The latter was developed to investigate dissociative ionization of hydrogen molecules.

Next three related hot research topics are reviewed sequentially, including interference between dissociation channels, photon energy sharing between electron and nuclei, and molecular rotation in dissociation. In detail, some strategies have been raised to control the unique electron localization after the molecular dissociation, which is due to the interference between the lowest two electronic states with opposite parities. In addition, the pump-probe technique was also utilized to observe electron localization dynamics in real time. However, interference of nuclear wave packets carrying different angular momenta in the same electronic state and ending with the same momentum contributes novel spiral momentum distribution under a circularly polarized laser pulse. The electron-nuclear correlation for different ionization mechanisms is mainly indicated in the joint energy spectra, which was extracted and explained by coincident measurement and various theoretical methods. The molecular rotation is generally assumed frozen in dissociation process, which is the common axial recoil approximation. However, recent theoretical and experimental researches show that the ultrafast electron dynamics may play roles in the molecular rotation though their timescales are significantly different.

In conclusion, the studies of hydrogen molecular ions not only further deepen our understanding of ultrafast dynamics in small molecules, but also shed light on observing, understanding, and ultimately controlling complex chemical reactions.

ultrafast dissociation, hydrogen molecular ion, interference between the different dissociation channels, electron localization, electron-atomic nucleus correlation, molecular rotation

doi: [10.1360/TB-2020-0667](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0667)