

分子轨道高时空分辨成像

祝晓松 张庆斌 兰鹏飞 陆培祥

Molecular orbital imaging with high spatial and temporal resolutions

Zhu Xiao-Song Zhang Qing-Bin Lan Peng-Fei Lu Pei-Xiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 224207 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.224207

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.224207>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同核轴取向的 O₂ 的高次谐波

High-order harmonic generation of O₂ molecules with different nuclear axis orientations

物理学报.2016, 65(11): 114205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.114205>

掺铒光纤中方波信号高次谐波的快慢光特性

Superluminal and slow light of high-order harmonic for rectangle signal in erbium-doped fiber

物理学报.2015, 64(24): 244205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.244205>

高次谐波的 Guo-Åberg-Crasemann 理论及其截断定律

Guo-Åberg-Crasemann theory for high harmonic generation and its cutoff law

物理学报.2015, 64(12): 124207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.124207>

KTP 倍频器件温度适应性扩展研究

Study on temperature adaptability extension of KTP frequency-doubling device

物理学报.2015, 64(9): 094205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094205>

空气中等离子光栅诱导探测光丝三次谐波辐射放大的实验研究

Efficient generation of third harmonic radiation of air filament induced by plasma grating

物理学报.2014, 63(18): 184206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.184206>

专题: 超快强激光驱动的原子的分子过程

分子轨道高时空分辨成像*

祝晓松¹⁾ 张庆斌¹⁾ 兰鹏飞^{1)†} 陆培祥^{1)2)‡}

1)(华中科技大学物理学院, 武汉光电国家实验室, 武汉 430074)

2)(武汉工程大学, 光学信息技术实验室, 武汉 430205)

(2016年9月18日收到; 2016年10月21日收到修改稿)

在超短激光脉冲的激发下, 原子分子会发生强场阈上电离、高次谐波辐射等高阶非线性的强场物理过程. 通过对这些过程中产生的光、电子信号的分析, 可以实现对原子分子结构及其超快动力学过程同时具有埃量级空间分辨和亚飞秒量级时间分辨的探测, 为人们在极端条件下研究微观世界的物质结构和基本物理过程提供了强大的工具. 自2004年发展起来的基于分子高次谐波的分子轨道层析成像方法, 可以实现对分子轨道波函数本身的高时空分辨层析成像. 这将帮助人们更加深刻地认识化学反应过程的物理本质. 本文介绍了分子轨道层析成像的理论方法, 并综述了十余年来分子轨道层析成像理论的新进展.

关键词: 飞秒激光, 分子高次谐波, 分子轨道, 层析成像

PACS: 42.65.Ky, 33.20.Xx, 31.15.at

DOI: 10.7498/aps.65.224207

1 引言

自从1960年第一台激光器问世以来, 激光技术的发展带来了现代科学许多突破性和革命性的进展, 新的现象和规律不断被发现, 新的应用也在科研和生产领域中不断涌现. 其中, 超短激光脉冲的出现为人们实现对化学反应的实时观测、深入研究化学中的原子分子超快动力学过程提供了可能. 20世纪80年代以来, 伴随超短激光脉冲技术发展起来的光学抽运探测法^[1, 2], 首次使得人们对物质世界的研究进入到飞秒(fs, 10^{-15} s)时间尺度. 然而, 传统的抽运探测方法缺乏空间分辨能力. 20世纪末, 人们利用X射线衍射以及电子衍射的方法成功实现了分子尺度(埃量级)空间分辨的探测技术^[3]. 然而其时间分辨能力受限于X射线和电子射线的脉冲宽度. 目前, 飞秒级X射线脉冲只能通过自由电子激光器获得, 研究成本极高. 而超快电子衍射目前最高的时间分辨能力为百飞秒量

级^[2-5], 尽管其已经在材料内部超快动力学过程的研究上取得了重要成果, 然而离分子轨道研究所需的数十飞秒乃至数飞秒时间分辨的要求仍有很远距离.

近年来, 超快激光技术的发展和强场物理的研究为高时空分辨探测提供了新的手段. 超强超快激光与原子、分子相互作用会发生强场物理过程并发射出光、电子信号, 这些信号中包含了目标原子、分子外层轨道的信息, 对光、电子信号进行分析可以提取出原子、分子结构^[6-8]及其超快动力学^[9, 10]的信息. 相较于传统的探测手段, 基于超短激光脉冲驱动下的原子、分子强场物理过程的探测手段可以同时实现埃空间尺度和亚飞秒时间尺度的分辨. 由于基于强场物理过程的高时空分辨探测具有极大的学术价值和应用潜力, 国际上众多小组已在这一领域开展了研究和探索^[11, 12]. 2004年, 加拿大国家研究委员会的Itatani等^[13]首次提出了基于分子高次谐波辐射的分子轨道层析成像

* 国家自然科学基金(批准号: 11404123, 11234004, 61275126, 11422435, 11574101)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pengfeilan@mail.hust.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: lupeixiang@mail.hust.edu.cn

(molecular orbital tomography, MOT) 方法, 并重构成了 N_2 分子最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 的图像. 不同于诸如 X 射线衍射、电子散射等方法只能得到分子 (总的) 电子密度分布, MOT 方法利用了强场物理过程中特有的“自探测”机理并结合了医学计算机断层扫描 (computed tomography, CT) 中的重构思想, 实现了对单个最高占据分子轨道的重构 (即同时包含波函数振幅和相位). 2010 年, 在法国原子能委员会的 Haessler 等^[14] 的实验中同时实现了对 N_2 分子最高占据分子轨道和次最高占据分子轨道的重构. 由于 MOT 重构具有高的时空分辨率, 同时也预示着 MOT 具有对分子轨道演化过程进行实时观测的重要应用前景. 因此, 当 MOT 方法提出之后, 便激发了相关领域研究人员的广泛的研究兴趣. 同时, 由于最初提出的 MOT 理论中仍存一些有待讨论的问题^[15–18], 因而也引起了激烈的争论. 在过去的 12 年里, 人们也不断地发展新的理论和方法来克服 MOT 中存在的问题、简化实验难度、改进成像效果、拓展其应用范围.

本文首先介绍 MOT 的基本原理, 并进一步详细介绍人们为发展 MOT 方法做出的各种努力及取得的成果. 全文安排如下: 第二部分简要介绍超短激光脉冲驱动下的强场物理过程, 讨论其特点; 在此基础上, 第三部分介绍 MOT 的理论和方法; 第四部分着重讨论实现不对称分子轨道进行成像的相关问题和方法; 第五部分介绍突破平面波近似的 MOT 新方法. 在本文中如无特别说明, 则采用原子单位 (atomic units, a.u.).

2 超短激光脉冲驱动下的强场物理过程

2.1 强场过程及半经典再碰撞模型

自 1960 年 Maiman 制造出了第一台激光器, 脉冲激光技术就朝着脉宽更窄、峰值功率更高的目标不断前进. 激光技术的出现引发了现代光学的飞速发展, 与此同时, 新的激光技术也不断涌现. 调 Q ^[19] 和锁模技术^[20] 使激光脉宽达到了皮秒量级. 经过 20 世纪 70 到 80 年代的瓶颈期, 随着钛宝石激光增益介质的发现, 以及克尔透镜锁模技术 (Kerr-lens modelocking, KLM)^[21] 和啁啾脉冲放大技术 (chirped pulse amplification, CPA)^[22]

的出现, 超快激光技术迎来了飞速的发展. Yaman 等^[23] 实现了 3.4 fs 的激光脉冲输出, 随后进一步将脉宽压缩至 2.6 fs^[24], 这接近于 800 nm 红外激光的单光周期极限. 目前激光的峰值功率密度能达到 10^{21} W/cm², 其产生的局部库仑场为 10^{11} V/cm, 相当于氢原子第一玻尔轨道上所受到的库仑场强度的 170 倍^[25]. 可见, 飞秒激光作用于原子分子的光强已经超过了其内部库仑场对应的光强. 因此, 当超快飞秒激光与原子或分子相互作用时会出现一系列高阶非线性的非微扰过程, 例如高次谐波辐射、非线性汤姆孙散射、强场阈上电离、非次序双电离^[26,27] 等.

阈上电离 (above-threshold ionization, ATI) 指的是在超快激光的作用下原子分子吸收了多于电离所必需的光子发生电离的现象^[28]. Agostini 等^[29] 在 Xe 原子电离实验中首次观测到“ATI 峰”结构: 在得到的光电子能谱上出现等间距的峰, 这些峰与峰间距等于驱动激光的光子能量. 一开始人们曾试图用高阶的非微扰理论对这一现象加以解释, 然而, 大量的实验观测表明这种 ATI 峰的结构比微扰图像要复杂得多^[30–33]. 如图 1 (a) 所示, 一个典型的 ATI 的光电子能谱通常分为两部分: 一个快速衰减的低能部分和紧随其后的高能平台区^[34]. 这个平台区的截止能量高达 $10U_p$, 其中,

$$U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m\omega_0^2}, \quad (1)$$

为有质动力能, 它等于自由电子在激光场的驱动下运动时具有的平均动能. 式中, e 和 m 分别表示电子的电荷与质量, E_0 和 ω_0 为电场的振幅及角频率.

当超快激光与原子分子相互作用时, 也会发生高次谐波辐射 (high-order harmonic generation, HHG) 的现象. 在高次谐波光谱中也呈现出类似的频率为驱动激光频率整数倍的谐波的峰. 所产生的高次谐波的频率可以达到驱动光频率的数十倍甚至上百倍, 其截止频率为 $3.17U_p + I_p$, 其中 I_p 是目标原子分子的第一电离能. 如图 1 (b) 所示, 典型的高次谐波谱由三个部分组成: 在低阶微扰区谐波强度随着阶次的增加快速减小, 随后在平台区的谐波强度保持相对稳定, 最后在截止区谐波强度迅速衰减. 这个现象无法用微扰论进行解释.

此外, 人们发现当测量强场电离过程中离子产率和光强的关系时, 单电离的离子产率可以很好地利用 Ammosov-Delone-Krainov (ADK) 理论^[38] 进

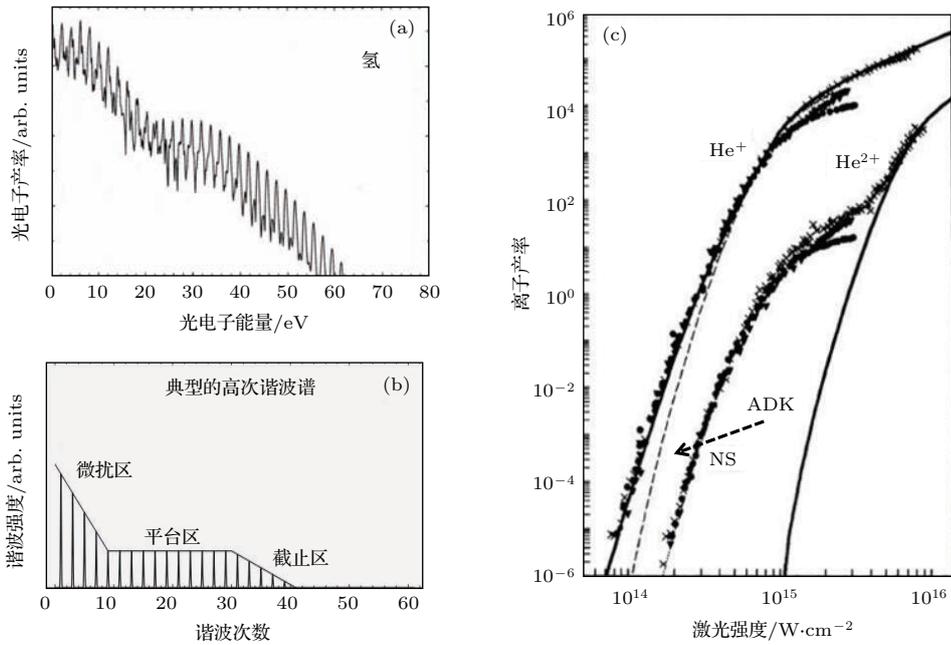


图1 (a) 典型的 ATI 谱 [35]; (b) 典型的高次谐波光谱 [36]; (c) 单电离和双电离产率随光强的依赖关系, 在双电离产率曲线中可以看到明显的膝盖结构 [37].
 Fig. 1. (a) Typical ATI spectrum [35]; (b) typical HHG spectrum [36]; (c) single and double ionization yield as a function of laser intensity. Prominent knee structure can be seen in the yield of double ionization [37].

行解释, 但是双电离的离子产率比 ADK 理论的预测高几个量级 [39,40]. 图 1 (c) 所示为对氦气的实验结果, 由于双电离的产率得到了大幅提高, 离子产率与光强的关系曲线呈现膝盖状结构. 导致这种双电离产率大幅提高的过程被称为非次序双电离 (nonsequential double ionization, NSDI). NSDI 同样无法用微扰论进行解释, 需要建立相关的强场理论.

强场物理现象的核心过程可以由半经典再碰撞模型解释 [41,42]. 如图 2 所示, 其包含三个主要阶段: 1) 目标原子分子中的电子在强激光场的作用下被电离到连续态; 2) 在连续态的电子会在激光场的作用下继续被加速, 当激光场反向的时候电子被拉回母核附近; 3) 返回的电子以特定的动能与母核离子发生再碰撞过程. 因此, 这一模型也常被称作“三步模型”.

在再碰撞过程中, 如果电子与母核发生弹性碰撞形成一个再散射电子, 这个再散射电子在激光场的作用下继续被加速并获得很高的能量, 最终以高能光电子的形式被探测到. 这一过程解释了高阶 ATI 信号是如何产生的, 如果再碰撞电子回碰时发生的是非弹性碰撞, 回碰的电子会把一部分能量传递给母核中的其他电子并导致该电子被电离, 从而产生双电离信号, 这就是 NSDI 过程 [43-46]. 而如

果再碰撞的电子回到母核附近时与母核发生复合, 连续电子回到基态, 会将电离和加速过程中积累的额外的能量以高能光子的形式释放出来, 这就产生了高次谐波信号. 如果采用多光周期的驱动脉冲, HHG 过程具有周期性. 对于在激光偏振方向上具有空间对称性的目标原子分子而言, 频率为驱动激光频率 ω_0 奇数倍的谐波会得到干涉增强, 而频率为驱动光频率 ω_0 偶数倍的谐波会干涉相消, 从而导致谐波谱中只能观测到奇次谐波. 当目标分子不

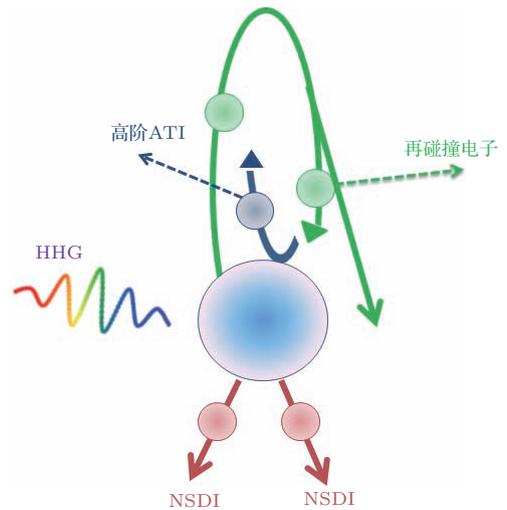


图2 强场再碰撞过程示意图

Fig. 2. Illustration of the strong-field recollision processes.

具备空间对称性时, 奇偶次谐波会同时出现. 基于高次谐波谱的特点, HHG 是目前突破阿秒壁垒产生阿秒脉冲极具竞争力的方案^[47,48]. 通过各种手段操控 HHG 过程中的电离^[49-54]、加速^[55-58]、回复^[59,60]三个步骤可以有效实现单阿秒脉冲的产生.

2.2 强场“自探测”机理

半经典再碰撞模型不仅很好地解释了这些强场物理现象是如何产生的, 准确地预测了 ATI, HHG 等强场现象的性质, 这一模型还给了人们一个重要的启示: 在超快激光的驱动下原子分子发生强场物理现象中, 连续电子返回与母核发生碰撞并发射出光、电子信号的过程, 实际上是一次对原子分子母核的“自探测”过程. 为了了解微观物质世界的结构, 人们最常用的手段就是用高速的粒子, 比如电子, 去碰撞研究目标. 通过探测和分析碰撞发生之后产生的散射信号, 人们可以获取关于未知微观结构的信息. 这一思想可以追溯到 100 多年前的卢瑟福 α 粒子散射实验. 然而传统的电子散射实验中, 入射的电子与被探测的目标之间没有确定的相位关系, 是一种非相干的探测方法. 因而传统的散射方案只能获得研究目标的“强度”信息(比如电子概率密度分布等), 并不能获得目标的“相位”信息.

而在强场现象中, 连续电子返回与母核发生碰撞也是一次探测过程. 所不同的是, 这里入射的电子是在先前的电离过程中从母核逃逸出去的. 与此同时, 再碰撞之前连续电子在激光场驱动下的加速过程也是确定的. 因此, 在强场再碰撞过程中, 入射的连续电子波包与母核的束缚态波函数之间具有确定的相位关系. 也就是说, 强场自探测机理是一种“相干”探测机理. 通过对强场光、电子信号的解析, 人们可以同时获得研究对象的振幅和相位信息. 这也正是为什么基于 HHG 的分子轨道层析成像方法可以对分子轨道的波函数本身(而不是电子密度分布)实现成像的理论基础.

强场自探测机理的另一个优势是具有更高的时间分辨率. 在通常的电子散射实验中, 时间分辨率取决于电子脉冲的宽度, 而这一宽度很难做到百飞秒量级以下. 而在强场自探测机理中则完全不同, 其时间分辨率由再碰撞电子的动能/动量与再碰撞时间之间的色散关系决定. 图 3 是通过求解经

典牛顿方程计算得到的在 \sin 形式单色激光场驱动下, 电子在发生再碰撞时所具有的动能与电离、再碰撞时间的对应关系. 从中可以看到, 在一个驱动光的光周期内, 具有特定动能的电子与母核在特定的时刻发生两次再碰撞. 这两组不同的再碰撞时刻分别对应了两组不同的连续电子轨迹, 根据其加速过程所需时间的长短分别被称为短轨道和长轨道. 对于短轨道而言, 再碰撞电子的动能随时间的增加而单调增加; 对长轨道而言, 再碰撞电子的动能随时间的增加而减小.

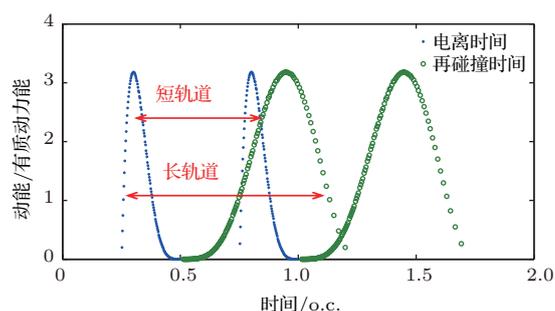


图 3 再碰撞电子的动能与电离、再碰撞时间的对应关系
Fig. 3. Relation between the kinetic energy and the ionization/recollision times of the recolliding electron.

值得注意的是, 在强场过程中以不同动能(即动量)入射的电子发生再碰撞之后发射出的光子、电子具有不同的能量、动量, 从而贡献在高次谐波谱、光电子动量谱上的不同位置. 这就意味着在不同时刻进行“自探测”发出的光、电子信息映射到了谐波光谱、光电子谱上的不同频率、动量上. 因此, 采用强场自探测机理的时间分辨率由探测谐波光谱、光电子谱的频率、电子动量的分辨率决定, 可以很容易地达到亚光周期量级. 对于常用的 800 nm 钛宝石飞秒驱动激光而言, 时间分辨率达到亚飞秒量级.

图 4 以 HHG 为例更加具体地描述时间分辨与频率分辨之间的关系. 根据强场再碰撞模型(三步模型), 电子在激光场达到峰值后电离到连续态, 经由激光场的加速, 最终在激光场反向后被拉回到母核附近与母核发生复合并辐射高次谐波. 如图 4 所示, 这些回复的轨道可以分成长轨道和短轨道. 大量的研究工作已经表明, 通过控制高次谐波产生时的相位匹配条件, 可以滤除长轨道(或者短轨道)的贡献^[61-63]. 当只有短轨道贡献产生高次谐波时, 回复电子动能与回复时刻(即进行“自探测”并发射谐波信号的时刻)一一对应.

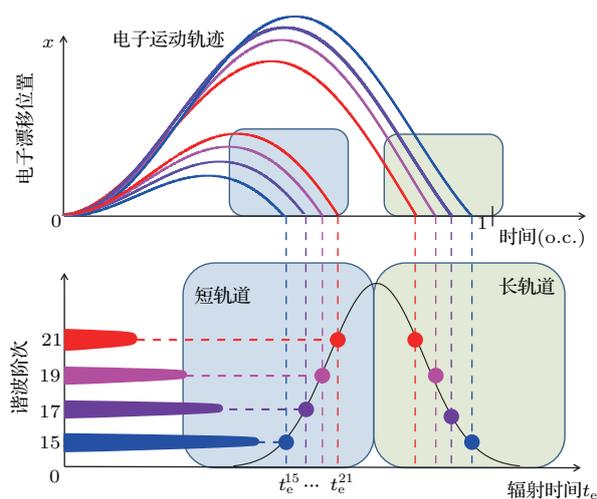


图4 利用HHG实现高时间分辨的示意图

Fig. 4. Illustration for the high temporal resolution in HHG.

根据能量守恒定律, 当 t_e 时刻具有动能 $E_k[t_e]$ 的连续电子向母核回复产生高次谐波辐射, 所释放的光子能量满足 $\omega' = E_k[t_e] + I_p$. 这意味着探测到的频率为 ω 的谐波信号中包含有母核在 t_e 时刻的信息. 而母核在另一个时刻 t'_e 的信息则包含在另一个频率 $\omega' = E_k[t'_e] + I_p$ 谐波信号中. 前面已经说明, 考虑到激光场的周期性和对称性, 对称分子所产生的高次谐波谱中只有奇次谐波的信号. 比如对于探测到的第 15, 17, 19, 21 阶谐波信号, 相邻的信号之间的频率间隔为两倍的驱动光频率 ω_0 , 即对谐波谱探测的频率分辨率为 $2\omega_0$. 对于常用的 800 nm 驱动激光, 光强为 2×10^{14} W/cm², 其对应的时间分辨率为 100 as (as, 10^{-18} s) 左右 [7]. 因此, 通过收集和解析 15, 17, 19, 21 阶谐波信号, 人们就可以实现在 $t_e^{15}, t_e^{17}, t_e^{19}, t_e^{21}$ 等间隔仅为 100 as 时刻目标原子、分子结构和动力学过程的实时探测.

实际上, 强场自探测的过程也可以视作是一次抽运-探测的过程. 与传统的抽运探测不同的是, 在强场过程中电离即是“抽运”过程, 而再碰撞是“探测”过程. 抽运-探测间的时间间隔为特定回碰能量电子在加速过程中所需要的时间. 这一时间由激光场驱动下的连续电子的轨迹所决定, 并且可以通过调控驱动激光场的形式进行精确控制 [64].

2.3 强场过程在高时空分辨探测中的应用

强场物理过程已广泛地在原子、分子结构及其超快动力学探测中得到应用, 这些方法的原理可以大致概括为两种机理: 一种是“自探测”机理, 另外

一种称作“超快激光隧穿扫描机理”.

前面已经介绍, 在强场再碰撞过程中, 连续电子波包向母核进行再碰撞的过程就是一次“自探测”过程, 回碰的连续电子波包本身即是对原子分子结构及超快过程进行高时空分辨探测的有力工具. 2002年, Lein 等 [6,65] 指出当连续电子波包向双核的 H_2^+ , H_2 分子回复产生高次谐波时, 由于其波前分别到达两个核的距离不同, 导致从两个核贡献的高次谐波信号之间存在一定的相位差. 当这个相位差为 π 时, 就会导致谐波信号干涉相消, 在谐波谱的特定频率处表现出一个干涉极小. 这一现象相当于分子世界的杨氏双缝干涉实验, 被称为 HHG 的双中心干涉现象, 并于 2005 年被日本和意大利的实验小组在 CO_2 分子的 HHG 中观测到 [66,67]. 除了双中心的分子, 多中心的分子 HHG 中也同样存在这样的干涉现象 [68,69]. 通过探测谐波谱中的干涉极小的位置, 可以提取分子核间距等结构信息. 进一步, 利用自探测现象的时间分辨本领, 可以实现对分子核运动过程的探测 [7,70]. 对于异核的双原子分子, 双中心干涉极小携带有更加丰富的结构信息 [71,72]. HHG 的偏振特性和目标分子轨道的结构有密切的关系 [73,74], 因此通过考察分子 HHG 的偏振特性也可以从中获取关于分子轨道结构的信息 [75,76]. 另外, 从高次谐波谱的结构特征中, 可以获取驱动激光脉冲的参数信息 [77].

此外, 回碰电子与母核碰撞时产生的再散射电子中同样携带有分子结构的信息, 探测再散射电子也是一种获取分子结构信息的有效途径. 比如, 2008年, Meckel 等 [8,78] 指出通过探测高能区域的散射光电电子动量谱并分析其中的双中心干涉, 可以获取分子的核间距信息. 这种方法被称作激光诱导电子衍射 (laser-induced electron diffraction, LIED). 由于这一方法也是利用的自探测过程, 因此同样也可以实现对核运动过程的高时间分辨 [79,80]. Huisman 等 [81] 提出了利用隧穿电离的电子波包作为参考波、再散射电子波包作为干涉波对外层轨道进行全息成像的方法, 从直接电子波包和散射电子波包的干涉图样中获取目标原子分子的信息 [82-84]. 基于自探测机理的另一个典型例子就是本文接下来将要着重介绍的分子轨道层析成像. 对于自探测机理而言, 其时间分辨率由回碰能量-时间的对应关系以及对频率、动量分辨率决定, 可以达到百阿秒量级. 空间分辨率由回碰电子波包

的德布罗意波长决定, 在典型的强场实验中, 可以达到亚埃量级.

“超快激光隧穿扫描机理”则是利用了分子隧穿电离率与分子轨道结构之间密切的依赖关系 [85,86], 通过扫描分子在不同方向上的电离率来获取分子轨道电荷密度分布信息. 这一原理和隧道扫描显微镜的原理十分类似, 因此可以形象地将采用该机理的方法也称作“激光扫描隧道显微镜” (laser scanning tunneling microscope) 方法 [87].

基于超快激光隧穿扫描机理, Kamta 和 Bandrauk [88] 提出了一种通过探测电离率实现对分子轨道结构探测的办法. 首先利用线偏激光驱动排列的目标分子发生电离, 并改变驱动激光场的偏振方向探测分子在不同方向上的电离率. 由于分子的电离率角分布与其分子轨道的形状具有十分密切的关系, 因此可以从分子电离率的角度依赖关系中获得分子轨道的结构. 采用这种方法, 在实验中每次排列测量只能取得一个角度下的电离率, 需要进行多次测量才能得出完整的分子轨道电离率角分布, 实现上比较繁琐, 而且多次测量会引入实验条件波动产生的误差. 针对这一问题, 可以利用圆偏振光不断旋转的电场矢量进行扫描, 通过探测圆偏光驱动下得到的分子光电子动量分布, 可以实现对分子轨道的单发成像 [89,90]. 此外采用圆偏驱动光可以实现对不对称分子的结构探测, 而采用线偏光却不能探测分子的不对称结构 [91]. 在文献 [8] 中, 从低能区域的直接电子的光电子动量分布中可以提取目标分子轨道的结构信息, 这也基于隧穿电离扫描机理. 最近的研究还发现, 原子在圆偏光驱动下的电离概率以及光电子动量分布和原子轨道的角动量有关 [92,93], 因此探测原子分子在圆偏光场激发下的光电子动量谱也将有助于人们了解原子分子体系中的环形电流等更加丰富的信息 [94,95].

3 分子轨道层析成像

3.1 计算机断层扫描的基本原理

MOT 的主要思想和医学上的 CT 是类似的, 了解 CT 的基本原理有助于更好地理解 MOT 的基本思想. 如图 5 所示, 一束光以 I_0 的强度以角度 θ 入射某不均匀介质 (该介质的内部密度函数为 $f(x, y)$), 光在介质中传播时会发生衰减, 衰减系数为 $\mu(x, y)$, 该系数是一个与介质的内部密度函数

$f(x, y)$ 有关的量. 光束光强的衰减可以描述为

$$I = I_0 e^{-\mu s}, \quad (2)$$

其中, I_0 表示输入射光的光强, I 表示透射光的光强, s 是光传播方向上的距离. 对于上式积分可以得到

$$\int \mu(x, y) ds = -\ln \left(\frac{I}{I_0} \right). \quad (3)$$

因此在测得了入射光和透射光强度的情况下, 有可能得到光在介质中传播的衰减系数 $\mu(x, y)$, 从而由此得到了介质的内部密度函数 $f(x, y)$. 值得注意的是 (3) 式左边是沿着光入射方向的积分, 由此得到的是 μ 的分布函数在入射方向 θ 上的投影. 要得到完整的介质的内部密度函数 $f(x, y)$, 可以通过改变光束的入射角度以获得衰减系数在各个方向上的投影信息.

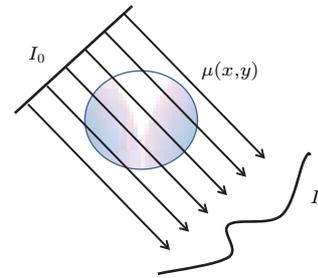


图 5 计算机断层扫描平行束扫描模式示意图
Fig. 5. Illustration for the principle of CT with parallel beam scanning mode.

得到了 $f(x, y)$ 在各个方向上的投影后, 要完成对于介质的断层扫描成像还需要用到傅里叶切片定理 (projection-slice theorem) [96]. 傅里叶切片定理描述的是对于一个坐标空间的函数 $f(x, y)$, 先对它在某个给定方向进行投影运算, 再对其投影进行一维傅里叶变换的结果, 等于先对它进行二维傅里叶变换再对傅里叶空间的分布取该给定方向上的切片的结果 (如图 6 所示). 这一定理可以表示成 $F_1 P_m = S_m F_2$, F 代表傅里叶变换运算, S 表示切片操作, P 表示投影操作. 也就是说将我们从上述过程中得到的物体在各个方向的投影进行一维傅里叶变换, 这个傅里叶变换的结果就是该物体的二维傅里叶变换的切片. 将所有这些切片组合在一起就得到了对这个物体傅里叶空间的二维采样, 记作 $F(u, v)$.

最后对于得到的物体在傅里叶空间的图像进行逆傅里叶变换, 就可以得到这个物体在坐标空间的图像.

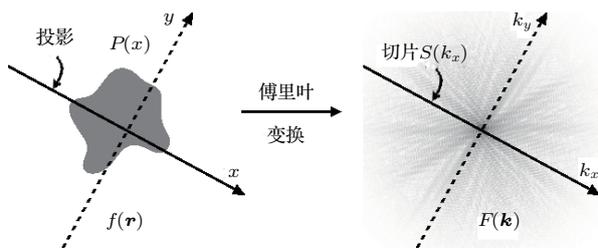


图6 傅里叶切片定理示意图 对坐标空间的函数 $f(\mathbf{r})$, 先求它在给定方向上的投影 $p(x)$ 再进行一维傅里叶变换的结果, 等于先对它进行二维傅里叶变换再对傅里叶空间分布 $F(\mathbf{k})$ 取该特定方向上的切片 $s(k_x)$ 的结果: 其中 F 表示傅里叶变换运算, S 表示切片操作, P 表示投影操作^[97]

Fig. 6. Schematic for projection-slice theorem. The one-dimensional Fourier transform of the projection of $f(\mathbf{r})$ on particular direction equals to the slice in the same direction in the two-dimensional Fourier transform $F(\mathbf{k})$. F stands for the Fourier transform, S stands for the slice, P stands for the projection^[97].

$$f(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(u, v) e^{j2\pi(ux+vy)} du dv. \quad (4)$$

由于要进行不同角度的扫描, 使用极坐标系可以使计算更加简化. 令

$$u = \omega \cos \theta, \quad v = \omega \sin \theta, \quad (5)$$

于是有

$$f(x, y) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} F(\omega, \theta) e^{j2\pi(x \cos \theta + y \sin \theta)} \omega d\omega d\theta. \quad (6)$$

根据对称性 $F(\omega, \theta + 180) = F(-\omega, \theta)$, 进一步得到

$$f(x, y) = \int_0^{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega, \theta) e^{j2\pi(x \cos \theta + y \sin \theta)} |\omega| d\omega d\theta. \quad (7)$$

将测量可得各个方向的投影的一维傅里叶变换的结果 $S_{\theta}(\omega)$ 代入(7)式得到CT成像公式:

$$f(x, y) = \int_0^{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S_{\theta}(\omega) e^{j2\pi(x \cos \theta + y \sin \theta)} \omega d\omega d\theta. \quad (8)$$

由于MOT的思想与CT十分类似, 因此后面我们可以看到上述公式与MOT的公式具有很大的相似性.

3.2 分子轨道层析成像原理

MOT是利用高次谐波产生过程中的“自探测”现象来实现对于分子轨道的探测. 在高次谐波产生

过程中, 连续态电子回到母核附近向基态跃迁时, 会将多余的能量以高次谐波的形式释放出来, 释放出的高次谐波信号中包含有被探测分子的轨道信息. MOT的理论首先由Itatani等在2004年提出. 在他们提出的成像理论中, 近似地将连续态电子波函数作为平面波处理. 后面将看到巧妙地利用这一近似, 可以在目标分子轨道与实验上得到的跃迁偶极矩之间建立简单的数学关系. 在这一关系的基础上, 结合与CT重构算法类似的重构算法即可实现对分子轨道的重构. 本节将解释MOT的原理, 说明如何从探测到的高次谐波信号中提取所需的跃迁偶极矩信息并实现对目标分子轨道的重构.

3.2.1 平面波近似

根据半经典三步模型, 高次谐波是连续电子在激光场的作用下回到母核附近并向母核回复时产生的. 因此高次谐波辐射的性质主要取决于电子从连续态向基态的辐射跃迁过程. 其中的基态正是所要成像的目标, 因而对连续电子波包的描述显得至关重要. 对连续电子波包的描述决定了人们是否可以准确地描述高次谐波的辐射特性, 以及反过来是否可以准确地从高次谐波信号中重构出基态波函数.

在Itatani最初所提出的理论中(以及随后大多数的研究工作中)都将连续电子波包视作平面波, 即

$$\Psi_C(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \times \exp\left(-i\frac{k^2}{2}t\right), \quad (9)$$

其中 W 表示连续电子波包的复振幅.

对于连续电子波包采用平面波近似具有一定的物理依据. 如图7所示, 电子波包在800 nm的激光场作用下运动半个光周期, 由于横向扩散效应导致的电子波包展宽 ($1/e$ 宽度) 经过计算已达到10 Å左右. 这个宽度比所研究的分子的空间尺度(1 Å左右, 如图7中一对黑色平行线所示) 要大得多. 因此在回复过程中, 从分子角度回复电子波包可以视为平面波.

在平面波近似下, 回复偶极矩可以表示为

$$d_{\alpha} = \langle \Psi_0 | \alpha | \Psi_C \rangle \quad (10)$$

$$= \iint dx dy \Psi_0^{2D} \alpha \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (11)$$

$$= \underset{\substack{x \rightarrow k_x, \\ y \rightarrow k_y}}{Ft} [\Psi_G \alpha]_{\parallel \mathbf{k}}, \quad (12)$$

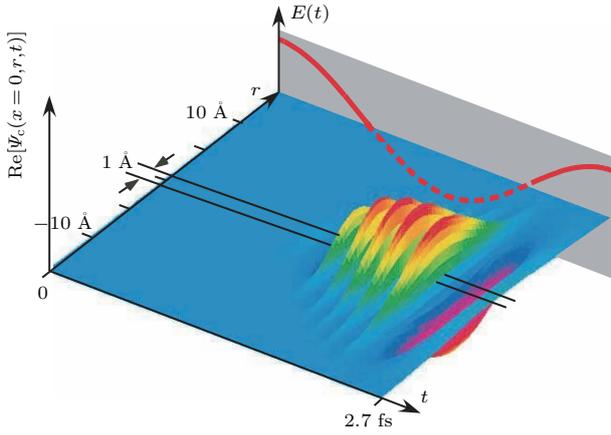


图7 在激光场驱动下连续电子波包随时间的演化 [13]

Fig. 7. Evolution of the continuum wavepacket in time driven by laser field [13].

其中, α 为特定偏振方向上的坐标 (如 $\alpha = x$ 或 y),

$$\psi_0^{2D}(x, y) = \int \psi_0(x, y, z) dz.$$

从 (11) 式可以看出回复偶极矩实际上可以看作分子轨道与坐标的乘积函数 $\psi_0^{2D}\alpha$ 在 k 方向上的投影的一维傅里叶变换. 从 (12) 式可以看到, 它又等于 $\psi_0^{2D}\alpha$ 二维傅里叶变换的切片. 因此通过探测分子在各个方向上的回复偶极矩, 再将这些偶极矩组合起来, 就可以得到与分子轨道相关函数的二维傅里叶变换. 之后通过傅里叶逆变换可以得到目标分子轨道. 从 (11) 式到 (12) 式的推导实际上就是对傅里叶切片定理的推导.

在连续态平面波近似的基础上, 可以看到跃迁偶极矩和目标分子轨道之间可以建立起十分简洁的傅里叶变换关系. 这也是 MOT 方法的巧妙之处. 然而, 作为最初 MOT 方法的基础, 平面波近似的采用也受到了很多的质疑, 关于 MOT 的理论基础是否牢固自其提出以来就存在很多争议. 这一点我们将在 3.4 节讨论, 并介绍克服平面波近似的新方法.

3.2.2 从高次谐波谱中提取回复偶极矩

由于回复偶极矩在 MOT 理论中扮演了重要的角色, 因此如何从高次谐波中提取出回复偶极矩也就显得尤其重要. 如图 8 所示, 设驱动激光沿 z' 轴传播, 其偏振方向 x' 与 x 轴的夹角为 θ (即 θ 为分子的排列角). (x', y', z') 为实验室坐标系, (x, y, z) 为分子坐标系. 分子高次谐波电场 E_{HHG} 由连续态和基态之间的含时跃迁偶极矩 $\mathbf{D}(t, \theta)$ 决定:

$$\mathbf{D}(t, \theta) = \langle \psi_0(\mathbf{r}', t; \theta) | \mathbf{r}' | \psi_c(\mathbf{r}', t) \rangle + \text{c.c.} \quad (13)$$

将其变换到频域上可以得到

$$\mathbf{D}(\omega, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} W(k) \langle \psi_0(\mathbf{r}', t; \theta) | \mathbf{r}' | e^{ikx'} \rangle \times \delta\left(\omega - I_p - \frac{k^2}{2}\right) dk. \quad (14)$$

又因为

$$E_{\text{HHG}}(\omega, \theta) \propto \mathbf{D}(\omega, \theta), \quad (15)$$

所以

$$E_{\text{HHG}}(\omega, \theta) \propto W[k(\omega, \theta)]\mathbf{d}(\omega, \theta) + W[-k(\omega, \theta)]\mathbf{d}^*(\omega, \theta), \quad (16)$$

其中 $\omega = k^2/2 + I_p$. $\mathbf{d}(\omega, \theta) = \langle \psi_0(\mathbf{r}, t; \theta) | \mathbf{r}' | e^{ikx'} \rangle$.

结合 HHG 的半经典再碰撞模型, (16) 式具有明确的物理意义: $W(\omega, \theta)$ 反映了电离和加速过程对发生回复之前的连续电子波包复振幅的贡献, 而回复偶极矩 $\mathbf{d}(\omega, \theta)$ 则描述了第三步回复跃迁的过程. (16) 式包含有 k 取正值和负值的两项, 这是由于在激光场的作用下, 具有特定能量 $E_k = k^2/2$ 的电子可以从 $+k$ 和 $-k$ 两个反的方向回复贡献频率为的高次谐波. 值得注意的是, 此处的 \mathbf{k} 表示的是自由电子在激光场下加速所获得的动量. 很多研究表明, 在计算跃迁偶极矩 $\mathbf{d}(\mathbf{k}')$ 时, 所代入的 \mathbf{k}' 还应该包括电子进入势阱时库仑势的吸引对电子的加速作用, 即 $k'^2/2 = k^2/2 + I_p$, 从而 $\omega = k^2/2$ [6,98,99,100].

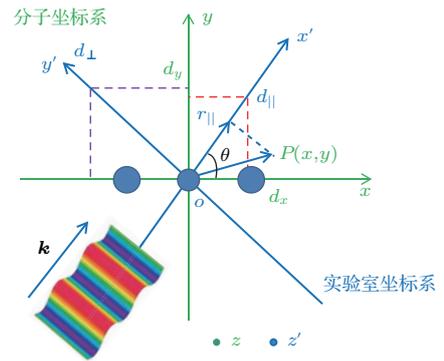


图8 MOT 重构算法中坐标系的定义 (x', y', z') 表示实验室坐标系, (x, y, z) 表示分子坐标系, θ 为 x 轴与 x' 轴的夹角; 电子在线偏振激光场的驱动下沿着 x' 轴运动, 并最终动量 \mathbf{k} 回复 [101]

Fig. 8. Definitions of frames for MOT reconstruction algorithm. (x, y, z) represents the molecular frame, (x', y', z') represents the laboratory frame. θ is the angle between the x axis and the x' axis. The electron moves along the x' axis driven by the linearly polarized laser field, and finally return with momentum \mathbf{k} [101].

这里先考虑研究的目标分子为对称分子(关于不对称目标分子将在第4部分专门讨论). 由于分子轨道的对称性, 偶极矩满足 $\mathbf{d}^*(\omega) = \pm \mathbf{d}(\omega)$, 其中+与-分别对应了分子轨道为反对称和对称的情况. 因此 $\mathbf{d}(\omega)$ 可以提取公因式得到 $E_{\text{HHG}}(\omega, \theta) \propto [W(k(\omega, \theta)) \pm W(-k(\omega, \theta))]\mathbf{d}(\omega, \theta)$. 进一步地, 由于激光场的对称性, 上式可以进一步合并, 最终得到两项相乘的形式^[12,102,103]:

$$E_{\text{HHG}}(\omega, \theta) \propto W(\omega, \theta)\mathbf{d}(\omega, \theta), \quad (17)$$

$W(\omega, \theta)$ 表示高次谐波产生的三步模型中电离和加速过程对于连续电子波包复振幅的贡献. 根据隧穿电离的理论, 原子分子的隧穿电离率只与电离能 I_p 有关, 与其轨道的具体结构无关(除了一个与 ω 无关的角度因子 $\eta(\theta)$, 这一项将被单独考虑). 所以对于具有相同电离能的原子分子, 电离过程对这一项的贡献是一样的. 而加速过程大多发生在距离核较远的区域, 因此在加速过程中核的库仑势对于电子波包的影响可以忽略不计. 综上, 对于电离能相同的原子分子 $W(\omega, \theta)$ 可以看作是一样的.

而(17)式的第二项 $\mathbf{d}(\omega, \theta)$ 是回复偶极矩, 其中包含有分子的轨道结构信息. 因此需要从谐波谱中将这一项提取出来, 利用这一项实现对于分子轨道结构的重构. 由于 $W(\omega, \theta)$ 对于具有相同电离能的原子分子是一样的, 因此可以选择一个和被探测分子具有相同电离能的参考原子. 这个参考原子的偶极矩是已知的. 这样在探测了这个原子所发射出的高次谐波信号后, 可以利用以下关系消掉 $W(\omega, \theta)$ 项得到分子的回复偶极矩

$$\frac{E_{\text{HHG}}^{\text{mol}}(\omega, \theta)}{E_{\text{HHG}}^{\text{ref}}(\omega, \theta)} = \eta(\theta) \frac{\mathbf{d}^{\text{mol}}(\omega, \theta)}{\mathbf{d}^{\text{ref}}(\omega, \theta)}. \quad (18)$$

在实验上, 需要分别探测分子和参考原子在相同驱动激光场下产生高次谐波的振幅 $A(\omega, \theta)$ 和相位 $\phi(\omega, \theta)$ 以获得分子的回复偶极矩:

$$\begin{aligned} & \mathbf{d}^{\text{mol}}(\omega, \theta) \\ &= \frac{1}{\eta(\theta)} \frac{A^{\text{mol}}(\omega, \theta)}{A^{\text{ref}}(\omega)} \exp[i\varphi^{\text{mol}}(\omega, \theta) - i\varphi^{\text{ref}}(\omega)]\mathbf{d}(\omega). \end{aligned} \quad (19)$$

此外, van der Zwan等^[104]还提出了一种通过联合测量HHG谱和ATI谱获取回复偶极矩的方法.

以上理论中用到的测量量都是假设分子在完全排列的情况下得到的, 即认为是单体分子的响

应. 然而, 在实验中只可能实现对分子气体的部分排列, 而这种非完全排列效应也会导致探测到的谐波谱发生变化^[105-107](反过来也提供了一种实时探测分子转动动力学的方法^[108]), 从而对分子重构结果造成影响^[109]. Vozzi等^[110]提出了一种利用迭代算法从不完整排列分子的谐波信号中提取分子的单体响应信息以实现分子轨道的重构方法.

3.3 重构算法

以上讨论介绍了利用高次谐波中的“自探测”现象实现MOT的具体方法. 首先探测目标分子和参考原子的高次谐波谱, 由于回复电子波包的振幅 $W(\omega, \theta)$ 是只与电离能有关的, 可以通过(19)式得到包含有分子轨道信息的回复偶极矩 $\mathbf{d}(\omega, \theta)$, 而回复偶极矩 $\mathbf{d}(\omega, \theta)$ 事实上和分子轨道结构的二维傅里叶变换的切片是相等的. 在实验上通过探测各个排列角下的谐波谱得到各个排列角下的回复偶极矩, 也就得到了分子轨道结构的二维傅里叶变换在各个方向的切片. 最后将各个方向的切片组合起来, 再对于组合的结果进行傅里叶逆变换就可以得到分子的轨道结构.

分子轨道重构的运算通常在分子坐标系下进行, 即

$$\Psi(x, y) = \frac{1}{\alpha} Ft^{-1}[d_{\alpha}(\omega, \theta)] \quad (\alpha = x, y). \quad (20)$$

在实验中测量得到的是在实验室坐标系下的谐波谱, 由此计算出的回复偶极矩也是在实验室坐标系下的 d_{\parallel} 和 d_{\perp} . 因此需要将 d_{\parallel} 和 d_{\perp} 分量投影到分子坐标系的 x, y 方向上以得到分子坐标系下的数据. 进一步, 可以得到离散化后的公式:

$$\begin{aligned} \Psi_x(x, y) &= \frac{1}{x} \sum_q \sum_j 2\omega_L \Delta \theta d_x(\theta_j, k_q) \\ &\quad \times \exp[ik_q(x \cos \theta_j + y \sin \theta_j)], \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \Psi_y(x, y) &= \frac{1}{y} \sum_q \sum_j 2\omega_L \Delta \theta d_y(\theta_j, k_q) \\ &\quad \times \exp[ik_q(x \cos \theta_j + y \sin \theta_j)], \end{aligned} \quad (22)$$

其中

$$\begin{aligned} d_x(\omega, \theta) &= d_{x'}(\omega, \theta) \cos(\theta) - d_{y'}(\omega, \theta) \sin(\theta), \\ d_y(\omega, \theta) &= d_{x'}(\omega, \theta) \sin(\theta) + d_{y'}(\omega, \theta) \cos(\theta). \end{aligned} \quad (23)$$

以上就是MOT的重构算法, 该公式是基于偶极矩与分子轨道的关系, 因此被称为长度形式

(length form) 的重构算法. 同理也可以基于偶极速度和分子轨道结构的关系得到速度形式 (velocity form) 的分子轨道重构算法. 分子的回复偶极速度定义为

$$d_{\alpha}^V(\omega; \theta) \propto -i \langle \Psi_G | \frac{\partial}{\partial \alpha} | \Psi_C(\theta) \rangle$$

$$= k_{\alpha} \iint dx dy \Psi_G \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = k_{\alpha} \underset{y \rightarrow k_y}{\overset{x \rightarrow k_x}{Ft}} [\Psi_G]_{||\mathbf{k}},$$

可得

$$\Psi(x, y) = Ft^{-1} \left[\frac{d_{\alpha}(\omega, \theta)}{k_{\alpha}} \right] (\alpha = x, y). \quad (24)$$

按照同样的方法将实验测得的数据投影的分子坐标系离散化后可以得到:

$$\Psi_x(x, y) = \sum_q \sum_j 2\omega_L \Delta\theta \frac{d_x^V(\theta_j, k_q)}{k_q(\omega) \cos\theta} \times \exp[ik_q(x \cos\theta_j + y \sin\theta_j)], \quad (25)$$

$$\Psi_y(x, y) = \sum_q \sum_j 2\omega_L \Delta\theta \frac{d_y^V(\theta_j, k_q)}{k_q(\omega) \sin\theta} \times \exp[ik_q(x \cos\theta_j + y \sin\theta_j)], \quad (26)$$

其中

$$d_x^V(\omega, \theta) = d_{x'}^V(\omega, \theta) \cos(\theta) - d_{y'}^V(\omega, \theta) \sin(\theta), \quad (27)$$

$$d_y^V(\omega, \theta) = d_{x'}^V(\omega, \theta) \sin(\theta) + d_{y'}^V(\omega, \theta) \cos(\theta). \quad (28)$$

最后, 理论上重构得到的 Ψ_x 和 Ψ_y 是一致的, 但是由于在实际实验中得到的是离散的采样数据并且所探测的谐波频谱范围有限, 因此这两个结果并不一样. 通常对两个结果取平均来抵消误差以得到更好的结果. 最终的重构结果为

$$\Psi(x, y) = \frac{1}{2} [\Psi_x(x, y) + \Psi_y(x, y)]. \quad (29)$$

图 9(a) 是 2004 年 Itatani 等 [13] 最初的工作中基于长度形式重构算法得到的 N_2 的 HOMO, 图 9(b) 所示是“真实”的 N_2 的 HOMO, 通过已经成熟的从头计算方法计算得到. 对比图 9(a) 和图 9(b) 可以看出, MOT 方法在实验上很好地再现了 N_2 分子 HOMO 的振幅和相位. 在 2010 年, Haessler 等 [14] 利用 N_2 的 HOMO 和次高占据轨道具有相反的对称性的特点, 分别提取了偶极矩的实部和虚部从而实现的对于 N_2 的 HOMO 和次高占据轨道的同时成像. 2011 年, Vozzi 等 [110] 发展了 MOT 的方法, 并基于修正的速度形式重构算法的实现了对于 CO_2 分子轨道的成像.

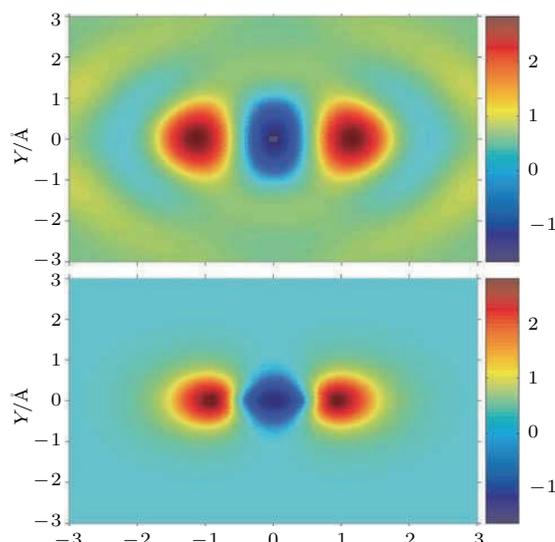


图 9 (a) 在 Itatani 等 [13] 的工作中实际得到的 N_2 HOMO 的重构结果; (b) 基于量子化学从头计算方法计算的 N_2 HOMO

Fig. 9. (a) The reconstructed HOMO of N_2 in the Itatani *et al.*'s work [13]; (b) the HOMO of N_2 obtained with the quantum chemistry *ab initio* method.

3.4 节面问题

3.4.1 重构算法中的节面问题

同样由于对傅里叶空间的采样限制, 长度形式的重构算法和速度形式的重构算法在结果上存在一定的差异, 如何在这两种形式中做出选择至今尚没有定论. 在实际应用中, 一般依据具体问题来进行选择. 例如当分子轨道具有节面 (波函数值始终为 0 的面) 且节面与坐标轴重合时, 使用长度形式的重构算法在 $x, y = 0$ 处就会发散 (见 (21) 式和 (22) 式), 这被称为节面问题.

以乙炔分子为例, 图 10(a) 所示为利用高斯软件 [111] Hartree-Fork 方法得到的乙炔的 HOMO, 可以看出其在 x 轴方向上存在一个节面. 图 10(b) 和图 10(c) 分别是采用长度形式按照 (21) 式和 (22) 式选取在 x, y 方向上的偶极矩进行重构的结果. 可以看到当选取 y 方向上的偶极矩时, 不能得到正确的重构结果, 而当选取在 x 方向上的偶极矩时则可以得到正确的结果.

由于长度形式存在节面问题, 也可以选择采用速度形式的重构算法, 图 10(d) 是速度形式重构算法重构的结果. 可以看出采用速度形式避免了节面问题, 可是得到的轨道也出现了一定的畸变 (在原有的结构上多出了两瓣的重复结构). 这是由于探测谐波频谱宽度的有限导致的, 这一限制导致的

畸变在速度形式中比在长度形式中更加显著. 这样的畸变导致无法利用 MOT 方法对未知分子轨道的结构进行正确的判断.

对于乙炔这样的分子轨道只有一个节面的分子而言, 如果按照长度形式选取平行于节面的偶

极矩分量也可以避免节面问题. 但是对于分子轨道同时存在两个节面的分子, 节面问题就无法通过选取某一个分量得以避免. 图 11 (a) 所示为利用 Hartree-Fork 方法得到的 CO_2 分子的 HOMO, 其具有相互垂直的一对节面. 这对节面构成了一个

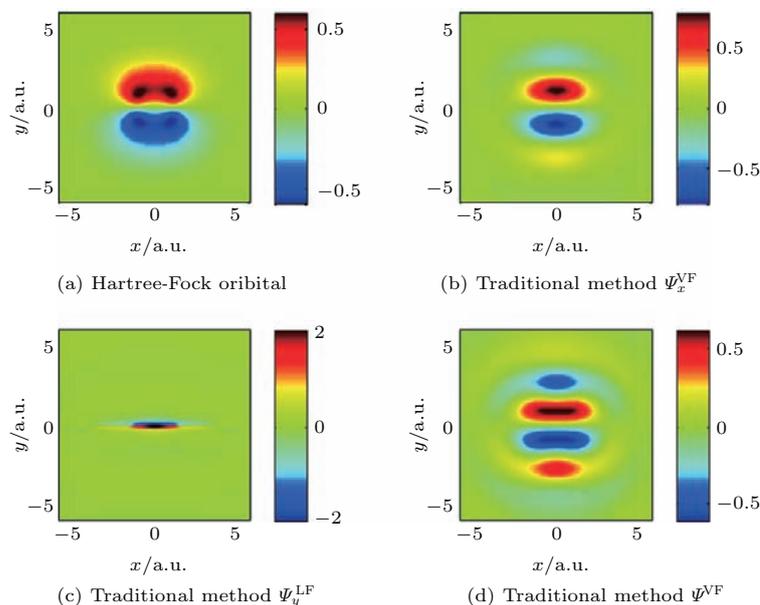


图 10 乙炔 HOMO 重构 (a) 利用 Hartree-Fork 方法得到的乙炔的 HOMO; (b) 长度形式重构算法得到的结果, 选取与节面平行的偶极矩; (c) 长度形式重构算法得到的结果, 选取与节面垂直的偶极矩; (d) 速度形式重构算法得到的结果 [101]

Fig. 10. Reconstruction of the HOMO of acetylene: (a) HOMO obtained with Hartree-Fork method; (b) reconstructed result with the dipole component parallel to the nodal plane and the length-form reconstruction algorithm; (c) reconstructed result with the dipole component perpendicular to the nodal plane and the length-form reconstruction algorithm; (d) reconstructed result with the velocity-form reconstruction algorithm [101].

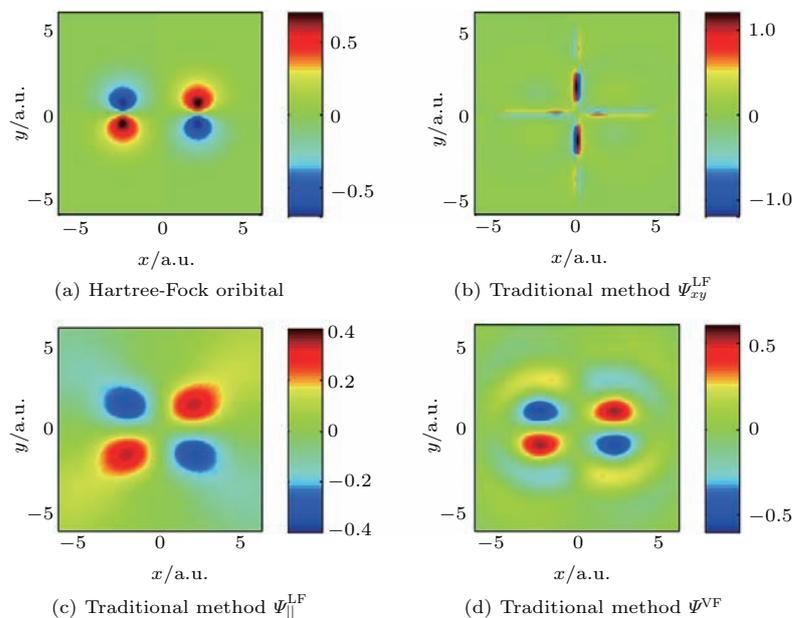


图 11 CO_2 HOMO 的重构 (a) 利用 Hartree-Fork 方法得到的 CO_2 的 HOMO; (b) 长度形式的传统重构算法得到的结果; (c) 长度形式新算法重构得到的结果; (d) 速度形式重构得到的结果 [101]

Fig. 11. Reconstruction of the HOMO of CO_2 : (a) HOMO obtained with Hartree-Fork method; (b) reconstructed result with the traditional length-form reconstruction algorithm; (c) reconstructed result with the new length-form reconstruction algorithm; (d) reconstructed result with the velocity-form reconstruction algorithm [101].

十字形的结构, 并将分子轨道分成了四瓣. 分子轨道的四个瓣形成了二重镜面反对称的图像^[101]. 对于这样的分子轨道如果基于长度形式进行重构, 将会得到如图 11 (b) 所示的不正确的结果. 即使只选用某一个分量进行重构, 也不可避免地会产生节面问题. 而如果采用速度形式的重构算法在结果中同样会出现严重的重复结构, 如图 11 (d) 所示.

3.4.2 节面问题出现的原因

若从现象上看, 节面问题的出现与分子轨道的节面密切相关, 它也因此被习惯上称作“节面问题”. 简单来讲, 从 (20) 式可以看出在进行重构运算时需要除以坐标 x, y . 在坐标轴上, x 或 y 的值等于 0, 这就会导致运算的结果趋于无穷大:

$$\lim_{x/y \rightarrow 0} \frac{Ft^{-1}(d_x/y)}{x/y} = \infty. \quad (30)$$

但是这并不能解释为什么对于不具备节面的分子轨道, 在坐标轴上就不存在运算结果趋于无穷大的问题了. 根源在于节面问题是由于分子轨道的对称性和傅里叶变换的有限频谱宽度这两个因素共同导致的.

通过前面的介绍已经知道, 比如 x 方向的回反偶极矩 d_x 在数值上等于分子轨道与 x 乘积的函

数 Ψ_x 的二维傅里叶变换. 以 CO_2 分子 HOMO 为例, 它存在与 y 轴重合的节面, 其波函数关于 y 轴反对称. 而其乘以 x 的函数 Ψ_x 则关于 y 轴对称, 如图 12 (a) 所示. 并且函数 Ψ_x 在 y 轴上的值收敛于 0. 根据 (20) 式, $Ft^{-1}[d_x]$ 应该再现 Ψ_x . 但是由于高次谐波谱的频谱宽度范围有限, 虽然傅里叶逆变换得到的结果和 Ψ_x 的对称性是一致的 (关于 y 轴对称), 由于丢失了一些频率成分, $Ft^{-1}[d_x]$ 在 y 轴上的值不能收敛到 0, 这就导致了一个非 0 值除以 0 的情况, 从而出现了一个无穷大的结果.

由以上的分析可知, 如果在频谱上选取足够宽的谐波谱探测范围, 那么节面问题就有可能避免. 图 12 (b) 和图 12 (c) 分别是选择了不同的频谱范围后对于 d_x 做逆傅里叶变换的结果, 可以看出选择的频谱范围越宽, 所得到的变换结果就越好. 可是在实际应用中不可能探测特别宽的频谱范围, 因此发展其他的可以克服节面问题的方法就尤其重要了.

而对于乙炔分子, 如图 12 (d) 所示, 它的分子轨道关于 y 轴对称, 因而 Ψ_x 关于 y 轴反对称. 考虑到一个函数与其傅里叶变换运算的结果对称性是相同的, 对于反对称的 Ψ_x 而言, $Ft^{-1}[d_x]$ 得到的结

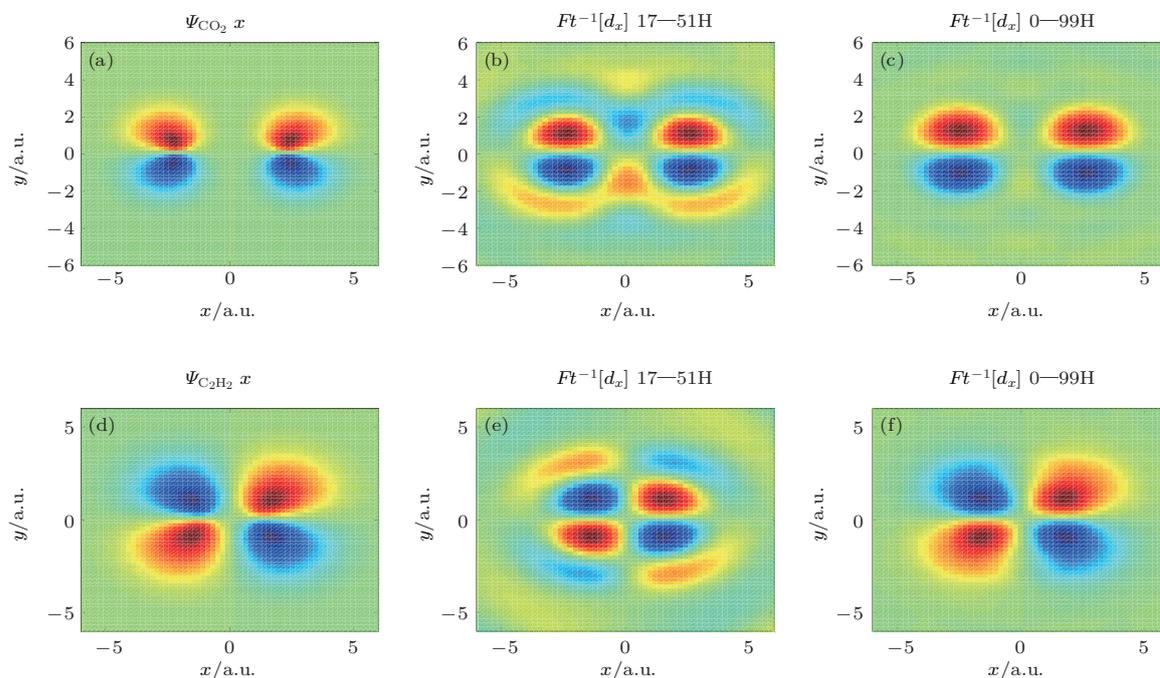


图 12 (a) CO_2 分子轨道与坐标 x 乘积的函数; (b), (c) 对于 CO_2 分子 x 方向偶极矩 d_x 的逆傅里叶变换, 分别截取 14—51 阶和 0—99 阶谐波对应的频谱范围; (d)—(f) 对于乙炔分子, 同 (a)—(c)

Fig. 12. (a) HOMO of CO_2 multiplied by x ; (b), (c) inverse Fourier transform of d_x for CO_2 ; the applied spectral width for d_x is 14th—51st harmonics and 0—99th harmonics, respectively; (d)—(f) the same as (a)—(c) for acetylene.

果也要具有反对称性,因此在 y 轴上的值一定是收敛于0的,这保证了不会出现非0值除以0的情况,也就不存在节面问题了(如图12(e)和图12(f)所示).

3.4.3 克服节面问题的重构算法

经过前面的讨论已经清楚,基于长度形式的算法不能正确地重构存在十字节面结构的分子轨道.而采用速度形式的算法进行重构由于受到傅里叶空间采样的限制会存在较大的畸变,也无法反映出正确的分子轨道结构.

2013年,一种新的重构算法被提出用来克服节面问题^[101].在传统的重构算法中,需要先将实验中得到的偶极矩投影到分子坐标系,然后在分子坐标系下进行重构.在这种情况下就会出现除以 $x=0, y=0$ 时的发散问题.而在新的重构算法中则直接在实验室坐标系下,选取与回复电子动量 \mathbf{k} 平行的方向进行重构.在这样的情况下可以避免重构算法中的节面问题.具体来讲,根据回复偶极矩与分子轨道的数学关系

$$d_{\parallel}(k, \theta) = \langle \Psi | \mathbf{r}_{\parallel, \theta} | e^{i\mathbf{k}\theta \cdot \mathbf{r}} \rangle, \quad (31)$$

可以得到重构公式

$$\Psi_{\parallel}^{\text{LF}}(x, y) = \sum_{\theta} \frac{Ft_{k \rightarrow r}[d_{\parallel, \theta}(k_x, k_y)]}{r_{\parallel, \theta}(x, y)}, \quad (32)$$

其中 $d_{\parallel, \theta}$ 表示分子排列为 θ 角时平行于激光偏振方向的回复偶极矩分量, $r_{\parallel, \theta}$ 是对于空间中的任意一点 $P(x, y)$, \mathbf{OP} 在 x' 轴上的投影(如图8所示).在该坐标系下,(32)式的傅里叶逆变换可以表示为

$$\begin{aligned} Ft_{k \rightarrow r}[d_{\parallel, \theta}] &= \int d_{\parallel, \theta} \exp[ik(x \cos \theta + y \sin \theta)] dk \\ &= \int d_{\parallel, \theta} \cos(kr_{\parallel, \theta}) dk \\ &\quad + i \int d_{\parallel, \theta} \sin(kr_{\parallel, \theta}) dk. \end{aligned} \quad (33)$$

为了简洁地说明在该坐标系下重构能够克服节面问题的原因,这里设分子轨道的值是纯实数(对于分子轨道,可以通过乘以一个全局相位的方式,将分子轨道的相位设置为0而并不影响讨论结果^[112]),如果分子轨道 Ψ 是一个关于原点对称的函数,那么根据对称性分析偶极矩 $d_{\parallel, \theta}$ 将会是纯虚数.最终成像的结果应该是的 $\Psi_{\parallel}^{\text{LF}}$ 的实部:

$$\text{Re}[\Psi_{\parallel}^{\text{LF}}] = \sum_{\theta} \frac{\text{Re}[Ft_{k \rightarrow r}(d_{\parallel, \theta})]}{r_{\parallel, \theta}}$$

$$\propto \sum_{\theta} \sum_{\mathbf{k}} \frac{id_{\parallel, \theta, \mathbf{k}} \sin(kr_{\parallel, \theta})}{r_{\parallel, \theta}}, \quad (34)$$

当 $r_{\parallel, \theta}$ 趋于0时,上式的极限

$$\lim_{r_{\parallel, \theta} \rightarrow 0} \frac{id_{\parallel, \theta, \mathbf{k}} \sin(kr_{\parallel, \theta})}{r_{\parallel, \theta}} = ikd_{\parallel, \theta, \mathbf{k}}. \quad (35)$$

可以看到,当 $r_{\parallel, \theta}$ 趋于0时,这一重构算法得到的仍然是一个有限值,从而避免了节面问题.

采用这种新算法对于 CO_2 HOMO的重构结果如图11(c)所示.该算法可以有效地避免节面问题并正确地再现出具有十字形节面的分子轨道的结构.同样地,该方法也有自身的问题:在重构的结果中可以看到波函数向径向发散的现象.该现象同样源自实际探测的谐波谱的频谱宽度受限这一事实.如果进一步拓展探测谐波谱的频谱宽度,这一问题会得到明显改善.

该算法适用于具有中心对称性的分子轨道.对于不具备中心对称性的分子轨道而言,在(32)式的运算中同样在分母为0处还是会出现计算结果发散的问题.对于存在十字节面结构的分子轨道而言,它一定是满足中心对称的条件的,因此该新算法是可以实现对于这种分子轨道的重构的.

4 不对称分子的分子轨道层析成像

4.1 单向回复条件

第三部分以对称分子为例介绍了分子轨道层析成像的原理和方法,其中重要的一点是利用分子的对称性,得到高次谐波的电场可以写成与分子轨道无关的 $W(\omega, \theta)$ 项和与分子轨道相关的跃迁偶极矩 $\mathbf{d}(\omega, \theta)$ 的乘积的形式,即

$$\mathbf{E}_{\text{HHG}}(\omega, \theta) \propto W(\omega, \theta) \mathbf{d}(\omega, \theta), \quad (36)$$

在得到了这种乘积关系的基础上,才能通过对比参考原子的谐波信号消掉 $W(\omega, \theta)$ 而提取出成像所需的跃迁偶极矩 $\mathbf{d}(\omega, \theta)$.然而,对于不对称分子,由于其分子轨道不具备对称性,因此只能得到

$$\begin{aligned} E_{\text{HHG}}(\omega, \theta) \\ \propto W[k(\omega, \theta)] \mathbf{d}(\omega, \theta) + W[-k(\omega, \theta)] \mathbf{d}^*(\omega, \theta), \end{aligned} \quad (37)$$

而不能进一步地将两项合并成一项.基于HHG半经典再碰撞过程可以直观地理解这一结果:在多光周期线偏振激光场的驱动下,特定能量 $\omega = k^2/2 + I_p$ 的谐波辐射可以由从 $+k$ 和 $-k$ 两个方向的回碰电子贡献.当目标分子为对称分子时,

从两个方向返回的电子产生的谐波信号是相同的,因此可以直接从它们叠加的谐波信号中提取出分子轨道的结构信息.而当目标分子为不对称分子时,从两个方向返回的电子产生的谐波信号不相同.为了从中提取出跃迁偶极矩进行重构,就需要先将从相反方向返回的电子贡献的谐波信号区分开,然而这是比较困难的.解决这一困难的一个思路是设法控制电子只从一个方向回复并产生高次谐波,从而保证所探测到的信号都是由同一个方向回复的电子产生的相同的信号.这也相当于消去了(37)式两项中其中一项的贡献,从而再次得到了 $E_{\text{HHG}} \propto W(\omega, \theta) d(\omega, \theta)$ 的形式.这个需要控制电子从一个方向回复产生 HHG 的条件被称作“单向回复条件”.

4.2 利用少光周期脉冲实现电子的单向回复

van der Zwan 等 [112] 提出利用少光周期脉冲来驱动不对称分子产生高次谐波,并且实现电子的单向回复.如图 13 所示,插图中是所采用的少光周期脉冲的电场形式,其波长为 780 nm,脉冲全宽仅为三个光周期.在这个激光脉冲的驱动下,由于 A 点附近的电场幅值最大、电离率最高,高次谐波辐射将主要由图中 A 点附近电离并经过加速后在 B 点附近回复的电子贡献.这就意味着高次谐波的信号仅由从正方向回复的电子贡献,电子单向回复条件得到满足.通过理论计算可以证明上述结论.

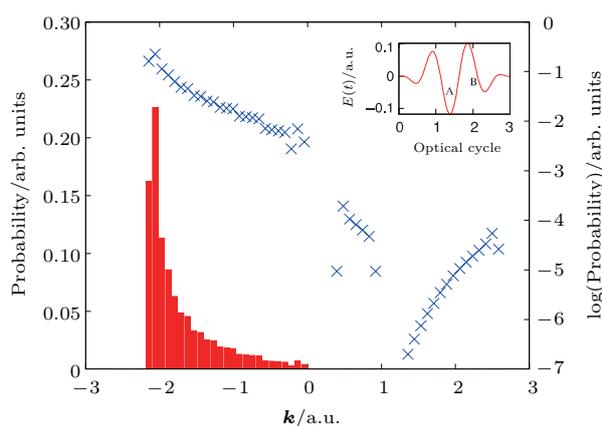


图 13 半经典计算得到在少光周期激光场驱动下以不同动量 k 回复的电子的概率分布 [112]

Fig. 13. Probabilities of electrons with different return momentum k driven by the few-cycle laser field. The probabilities are obtained the semiclassical calculation [112].

图 14 中统计了通过半经典计算 [113–115] 得到的以不同动量 k 回复的电子的概率,结果表明 $k < 0$ 的回复电子远远多于 $k > 0$ 的回复电子.当电子单向回复条件得到满足之后,就可以依照第 3 部分介绍的方法实现对不对称分子轨道的成像.在文献 [112] 中, van der Zwan 等通过数值模拟证明了采用这种方法利用速度形式的重构算法可以实现不对称分子 HeH^{2+} 分子轨道的成像.

这一方法的不足在于需要波形稳定(即载波包络相位稳定)的少光周期脉冲,对实验条件的要求比较苛刻.目前这种激光脉冲仅在世界上少数几个实验室可以获得,因而限制了不对称分子成像方法的适用性.

4.3 多光周期共线双色光场实现电子的单向回复

为了克服采用少光周期激光脉冲进行不对称分子轨道层析成像方法的不足,秦梅艳等提出了一种基于多光周期共线双色光场实现对电子单向回复控制的方法.所谓双色光场,即将频率不同的两个激光场叠加在一起形成的组合激光场.如图 14 所示就是一个典型的双色光场,将光强比为 25 : 1 的 800 nm 基频光(蓝色曲线)和 400 nm(绿色曲线)倍频光相叠加,得到特定形式的合成双色光场.通过调控两个激光场的相对相位、相对强度、频率比等参数,可以实现对连续电子轨迹的精确操控.由于双色光场具有这一优势,已经在强场物理的研究中得到了广泛的应用 [55,116–122].利用这一特性也可以控制绝大多数电子从一个方向回复产生高次谐波.

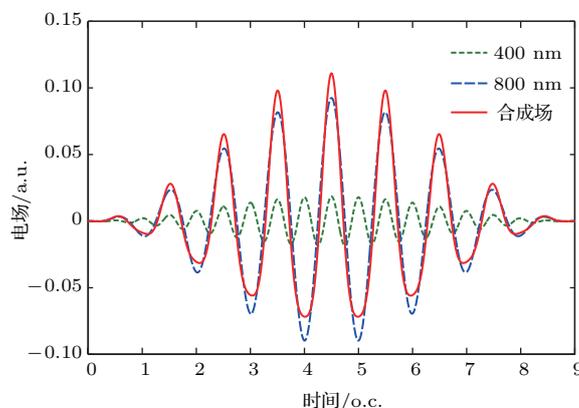


图 14 典型的共线双色光场

Fig. 14. Typical co-linear two-color laser field.

下面以CO分子为例,通过数值计算证明这一点,具体计算细节可见文献[123].所采用的双色光场由一束20 fs载波波长为1600 nm的线偏光和一束20 fs波长800 nm的线偏光组成,其电场的表达形式为 $E(t) = E_0 f(t) \cos(\omega_0 t) + E_1 f(t) \cos(2\omega_0 t + \varphi)$. E_0 , E_1 和 ω_0 , $2\omega_0$ 分别对应峰值强度为 1.0×10^{14} W/cm²的1600 nm激光场及峰值强度为 9.0×10^{12} W/cm²的800 nm的激光场的幅值和角频率, φ 是双色场的相对相位,脉冲的包络 $f(t)$ 是正弦平方包络.

图15给出了当双色激光场(红色虚线)的相对相位取 $\varphi = 0\pi$ 和 $\varphi = 0.9\pi$,CO分子的取向为 0° 时的相互作用情况.图中第一列蓝色曲线为

HOMO的电子隧穿电离速率,图中第二列为电子回复动量为 \mathbf{k} 的概率分布.如第一行所示,在相对相位 $\varphi = 0\pi$ 的双色场作用下,电场在正方向的峰值要大于负方向的峰值,电场的对称性被打破.因此电场指向正方向时发生电离的电子远远多于电场指向负方向时.于是,大多数电子都从负方向以正的动量回复产生谐波(如图15(b)所示).然而,当双色激光场分量的相对相位为 $\varphi = 0.9\pi$ 时,电子的隧穿电离几乎都在负方向的电场峰值附近发生,并且最终都以负的动量回复产生谐波(如图15(d)所示).综上所述可以看出,这两种双色激光电场作用下,所有回复电子都从同一个方向与母离子发生再碰撞.

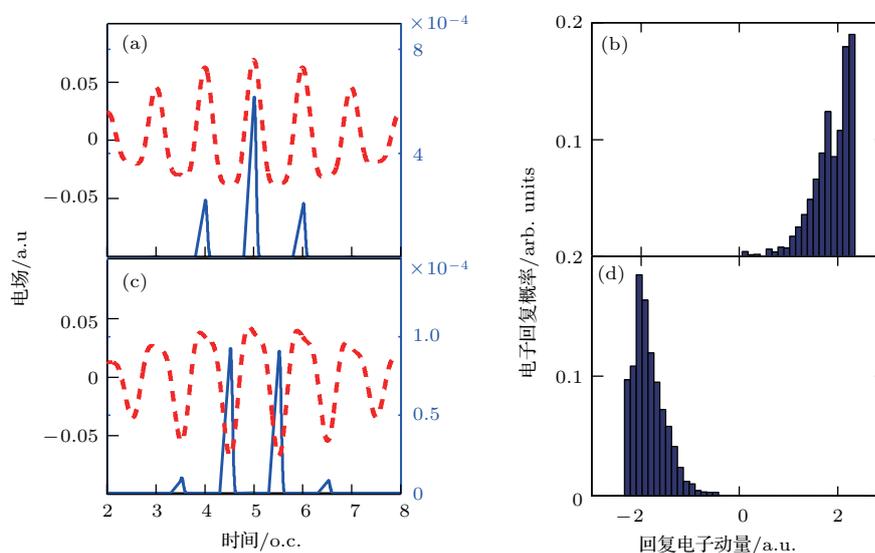


图15 相对相位为(a) $\varphi = 0\pi$ 和(c) $\varphi = 0.9\pi$ 的双色激光场(红色曲线所示)作用下, 0° 取向的CO分子的隧穿电离速率(蓝色曲线);(b) $\varphi = 0\pi$ 和(d) $\varphi = 0.9\pi$ 下电子以动量 \mathbf{k} 回复的概率[123].

Fig. 15. Ionization rate as a function of the ionization time (blue solid curve) for the two-color field with (a) $\varphi = 0\pi$ and (c) $\varphi = 0.9\pi$ for CO molecule orientated at 0° , the corresponding electric fields are also depicted by the red-dashed curve; the probability that an electron returns with momentum \mathbf{k} for (b) $\varphi = 0\pi$ and (d) $\varphi = 0.9\pi$ [123].

选取 $\varphi = 0.9\pi$ 激光场,利用产生的11—101阶谐波信号进行重构的结果如图16所示.图16(a)是利用高斯软件得到的CO HOMO,图16(b)是重构得到的HOMO.重构结果表明CO的HOMO很好地得到了再现.重构轨道与真实轨道都由不对称分布且符号正负交替的三瓣组成,两个节面隔离开三瓣结构.为了进行细致的对比,在图16(c)中给出了重构轨道以及真实轨道沿分子轴的截线,分别以红色实线和蓝色虚线画出.对比重构轨道和真实轨道可以发现,二者的两个极大值分别相等(见黑色箭头所示).但是,重构轨道与真实轨道的结构仍有

一些差异.比如,重构轨道左边原子核附近的细节结构丢失.同时,观察重构轨道与真实轨道波函数的极小值的绝对值可以发现,前者的比后者的大一些.为了说明上述偏差产生的原因,可以对真实轨道进行傅里叶变换,滤出与重构时所用的频谱范围相同的频率成分之后,再次通过傅里叶逆变换得过滤的分子轨道,经过这种处理后的分子轨道的波函数沿分子轴的截线由图16(c)中的绿色点虚线给出.对比后发现,类似的偏差在傅里叶变换过滤后的轨道波函数也出现了.由此可见,频谱取样范围有限是上述偏差产生的主要原因.

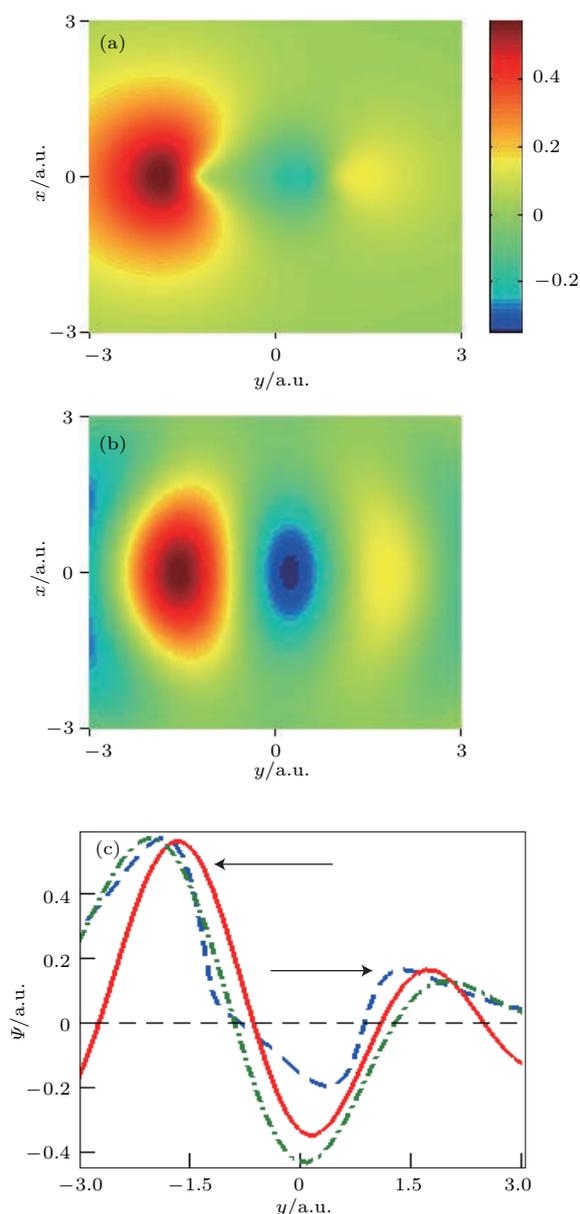


图 16 (a) 0° 取向的 CO 分子 HOMO; (b) 采用 $\varphi = 0.9\pi$ 多光周期双色光场对 CO 分子 HOMO 的重构结果; (c) 重构轨道 (红色实线), 真实轨道 (蓝色虚线) 和经过傅里叶变换过滤的 CO 分子 HOMO (绿色点虚线) 沿分子轴的截线
Fig. 16. (a) HOMO of CO oriented at 0° ; (b) reconstructed result for the HOMO of CO with $\varphi = 0.9\pi$ two-color multi-cycle laser field; (c) slices along the molecular axis for the reconstructed orbital (red curve), the real orbital (blue curve), and the corresponding Fourier-filtered orbital (green curve).

相对于对称分子而言, 不对称分子具有的另一个特点是, 在强激光场的作用下分子轨道的能级会发生一阶斯塔克漂移^[124-126]. 这是因为不对称分子的电荷密度分布不对称使其存在固有偶极矩. 当固有偶极矩足够大时, 斯塔克漂移带来的影响就不可忽略. 一阶斯塔克效应造成的能级的漂移为

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{F}. \quad (38)$$

其中 $\boldsymbol{\mu}$ 为固有偶极矩, \boldsymbol{F} 表示外电场. 当固有偶极矩的方向与电场的方向相同时, 会造成分子能级向下移动, 电离能增大, 电子被电离的难度增加, 从而抑制了电离. 反之, 当固有偶极矩的方向与电场的方向相反时, 会造成分子能级的上移, 电离能减小使得电子更加容易被电离, 从而促进了电离的发生. 可以看到, 斯塔克效应有可能会抵消不对称电场带来的电离的不对称性, 从而对电子回复方向的约束效果产生影响. 后续的研究工作表明, 选择合适的双色光场形式, 可以有效地克服斯塔克效应的影响, 保证电子的单向回复以及对不对称分子轨道的成像^[100].

4.4 多光周期正交双色光场实现电子的单向回复

共线双色光场实现不对称分子轨道成像的基础是利用不对称的激光场来控制分子在相反方向具有不同的电离率. 对于固有偶极矩很大的极性分子, 由于斯塔克效应的影响, 设计合适的电场来控制电子单向回复就会变得更加困难, 从而会使得该方法的适用性受到一定的限制.

当双色光场两个不同频率成分的偏振方向不共线时, 就形成了非共线双色光场. 非共线双色光场相较于共线双色光场具有更加丰富的自由度, 可以更好地操控连续电子的行为. 非共线双色光场在强场物理中已经得到了广泛的应用, 其中最广泛采用的形式是正交双色光场^[127,128].

图 17 (a) 所示是一个典型的正交双色光场的形式, 由偏振方向相互垂直的 800 nm 基频激光场和 400 nm 倍频激光场以相对相位 $\varphi = 0\pi$ 叠加得到. 各个成分的电场强度分别为 $I_x = 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $I_y = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. 可以看到, 正交双色光场可以实现对电子轨迹的二维操控, 从而更好地控制电子的回复方向. 图 17 (b) 所示为半经典计算得到的在该正交双色光场驱动下具有不同动能的回复电子的回复角度分布 (回复动量与 $-x$ 轴的夹角 α), 可以看到大部分的电子都集中在 $\pm 100^\circ$ 附近回复. 这个回复角度的集中分布是由于正交双色光场操控电子运动而实现的, 与分子的排列角度和电离率是无关的. 图 17 (c) 为典型的电子轨迹的示意图, 有助于更好地理解正交双色光场对电子轨迹的二

维操控: 在实验室坐标系 (x, y) 下, 当分子被排列到任意角度 θ (θ 为实验室坐标系与分子坐标系的夹角), 电子始终是在一个基频光周期内分别从相反的方向绕一圈之后从第三象限和第四象限回复.

在这种回复条件下, 利用公式

$$\begin{aligned} d_{-\alpha} \cos \alpha + d_{\alpha} \cos \alpha &= d_x, \\ d_{-\alpha} \sin \alpha - d_{\alpha} \sin \alpha &= d_y, \end{aligned} \quad (39)$$

可以得到电子沿单一方向 α 回复的回复偶极矩, 从

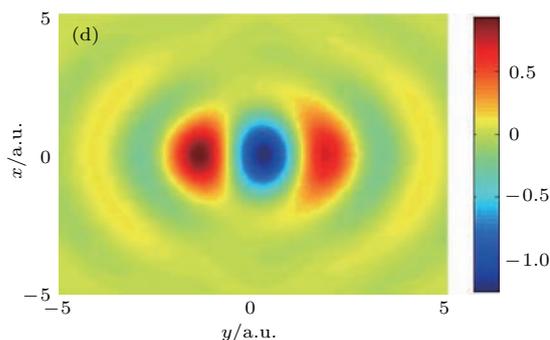
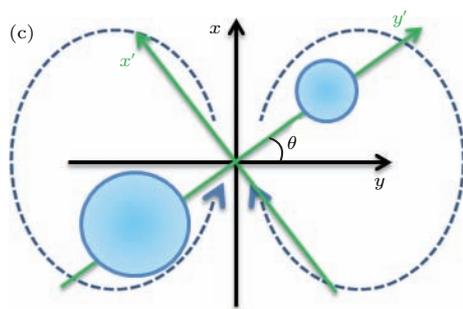
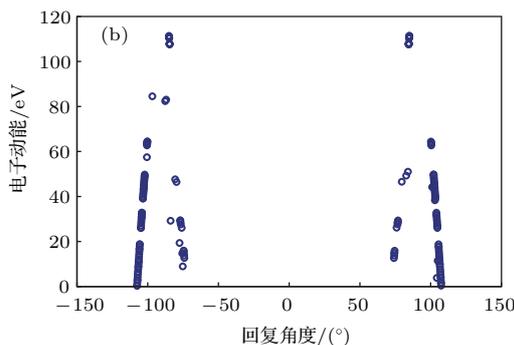
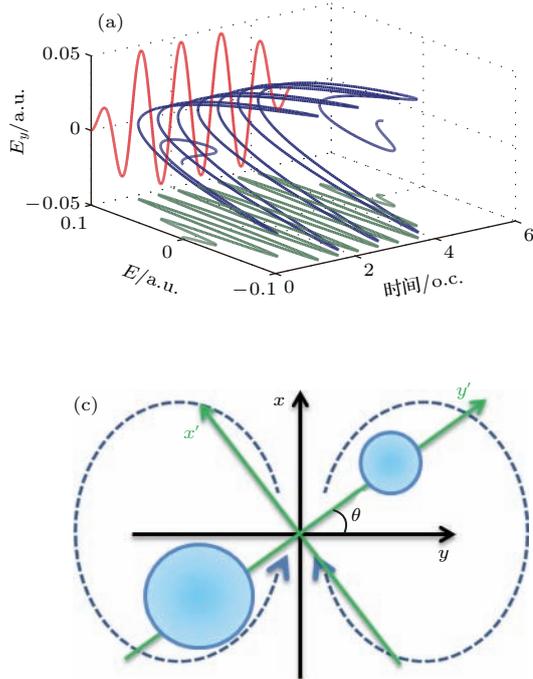


图 17 (a) 正交双色光场的电场形式; (b) 半经典计算得到的回复电子的回复方向分布; (c) 正交双色光场驱动下电子轨迹示意图; (d) 利用正交双色场驱动下 CO 分子高次谐波进行重构得到的轨道

Fig. 17. (a) Electric field of the orthogonal two-color laser field; (b) distributions of the recombining directions of the return electrons obtained with semiclassical calculation; (c) illustration of the electron trajectory under the orthogonal two-color laser field; (d) reconstructed result for CO with the HHG driven by orthogonal two-color laser field.

4.5 不依赖单向回复条件的不对称分子轨道重构算法

以上介绍的各种实现不对称分子轨道层析成像的方法的基本思想都是利用特定的激光场控制实现电子单向回复条件. 2013年, Chen 等^[130]提出了一种不依赖于电子单向回复条件实现对不对称分子轨道层析成像的方法.

这一方法的基本思想是: 对于任意一个不对称分子轨道 $\psi_0(r)$, 都可以写成偶宇称 $\psi_0^g(r)$ 和奇宇称 $\psi_0^u(r)$ 两部分之和, 即 $\psi_0(r) = \psi_0^g(r) + \psi_0^u(r)$. 其中 $\psi_0^{g(u)}(r) = [\psi_0(r) \pm (-r)]/2$. 不对称分子在多光周

期线偏激光场的驱动下既会产生奇次谐波, 也会产生偶次谐波. 其中, 奇次谐波主要由偶宇称部分贡献, 而偶次谐波主要由奇宇称部分贡献^[130,131]. 因此, 可以基于 MOT 的方法, 通过奇次谐波信号重构出 $\psi_0^g(r)$, 并通过偶次谐波信号重构出 $\psi_0^u(r)$. 最后将 $\psi_0^g(r)$ 和 $\psi_0^u(r)$ 相加得到目标分子轨道 $\psi_0(r)$.

图 18 的第一列为准确的目标分子轨道的偶宇称成分 $\psi_0^g(r)$ 、奇宇称成分 $\psi_0^u(r)$ 以及总的分子轨道 $\psi_0(r)$. 第二列中图 18 (d) 和图 18 (e) 分别为重构得到的 $\psi_0^g(r)$ 和 $\psi_0^u(r)$. 将两个成分相加得到总的重构分子轨道, 可以看到目标分子轨道的主要结构特

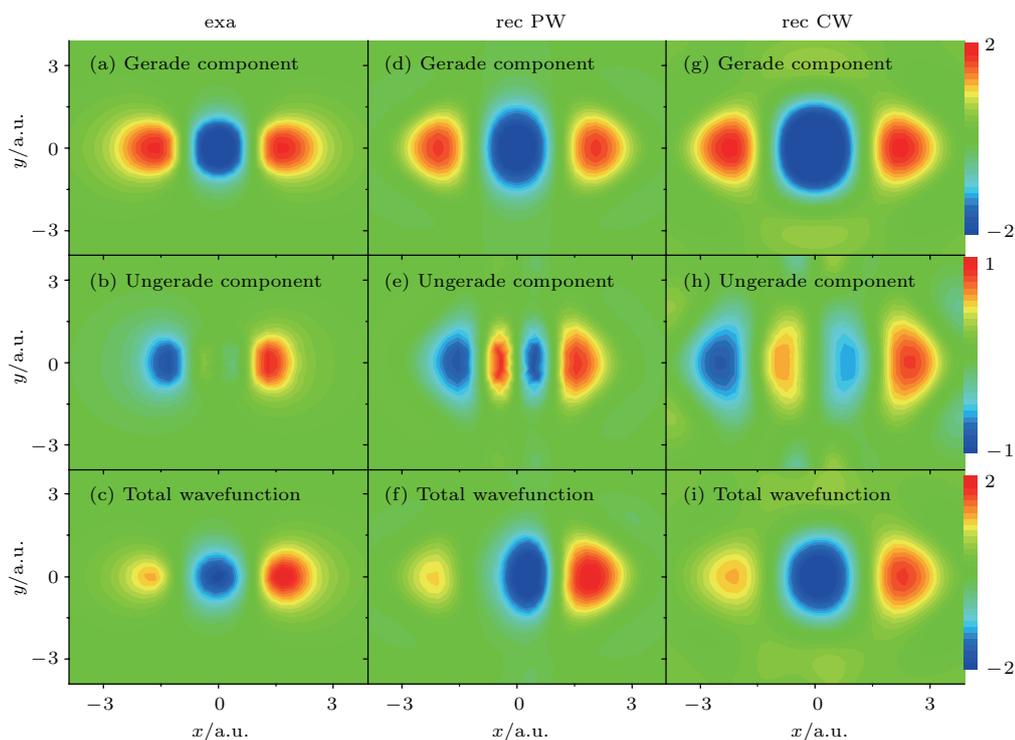


图 18 ψ_0^g (第一行)、 ψ_0^u (第二行)、 ψ_0 (第三行) 的精确结果 (左列) 与基于平面波重构结果 (中列)、库仑修正重构结果 (右列) 的比较 [130]

Fig. 18. Comparison of the exact results (left column), the reconstructions with plane waves (middle column), and Coulomb waves (right column) for ψ_0^g (first row), ψ_0^u (second row), and ψ_0 (third row) [130].

点都得到了很好的再现 (如图 18 (f) 所示). 第三列为利用这一算法并引入库仑修正的重构结果. 关于对平面波近似的修正, 将在第 5 部分重点讨论.

5 突破平面波近似的分子轨道层析成像研究

5.1 关于平面波近似的讨论

当电子从基态电离后, 假设其只受到激光场的作用, 不再受母核的库仑势影响, 连续态电子波包被当作平面波来处理. 这种近似称之为平面波近似, 传统的 MOT 理论就是基于这种近似建立起来的. 在平面波近似下, 回复偶极矩等价于分子轨道与坐标乘积函数的傅里叶变换. 偶极矩可以从实验观测中提取出来, 通过对实验获得的偶极矩进行逆傅里叶变换, 便可以重构出分子轨道. 然而, 用平面波来表示连续态电子波包做了极大的简化, 尤其是在高次谐波产生过程对应的低能范围. 在这一能量范围内, 很多效应的影响是不可忽略的, 但却在平面波近似中没有得到考虑. 例如, 在电子回复等过程中, 平面波近似并没有考虑母核的库仑势

对连续态电子波包的作用. 最近的一些研究已经表明, 库仑势会对回复电子波包产生影响, 高次谐波谱的很多性质都与库仑效应有关 [12,132-134]. 因此, 基于平面波近似重构出来的分子轨道相较于真实的分子轨道存在一定的差异. 这使得 MOT 理论及其方法自提出以来就在强场物理学界引发了诸多的争议 [16,135]. 文献 [110, 130] 针对这一问题各自提出了库仑修正的方法, 然而这些修正仍具有一定的局限性, 比如采用一阶微扰方法, 主要只考虑了对连续电子波包相位的修正.

5.2 非平面波近似下的分子轨道层析成像算法

为了解决 MOT 理论中平面波近似的带来的问题, Li 等 [136] 提出了一种具有一般性的超越平面波近似的分子轨道重构算法. 从根本上讲, 分子轨道重构算法取决于如何建立回复偶极矩 $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ 与目标分子轨道之间的数学关系. 已知

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{r} \psi_C(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_0(\mathbf{r}), \quad (40)$$

在传统的成像方案中, 连续态波函数表示为平面波的形式

$$\psi_c^{\text{PW}}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (41)$$

此时分子轨道可以直接通过对 $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ 的傅里叶逆变换得到:

$$\mathbf{r}\psi_0(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} \int d^3\mathbf{k} \mathbf{d}(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (42)$$

而在非平面波近似的成像方案中, 首先定义

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}') = (2\pi)^{-3/2} \int d^3\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}), \quad (43)$$

满足条件

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} \int d^3\mathbf{k}' \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}') \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}), \quad (44)$$

其中 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}')$ 是连续态波函数在动量空间的表示. 将 (44) 式代入 (40) 式, 得到

$$\begin{aligned} \mathbf{d}(\mathbf{k}) &= (2\pi)^{-3/2} \int d^3\mathbf{k}' \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}') \\ &\quad \times \int d^3\mathbf{r} \psi_0(\mathbf{r}) \mathbf{r} \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (45)$$

$\int d^3\mathbf{r} \psi_0(\mathbf{r}) \mathbf{r} \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})$ 是分子轨道与 \mathbf{r} 乘积的傅里叶变换. 在 (45) 式中, $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}')$ 定义了从 $\int d^3\mathbf{r} \psi_0(\mathbf{r}) \mathbf{r} \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})$ 到 $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ 的映射. 一般来讲, 如果不采用平面波近似, 这种映射不是对角化的, 因为其在 $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$ 处有非零的值. 所以如果不知道精确的分子连续态, 这种映射就是不可逆的, 从而无法利用回复偶极矩重构分子轨道. 因此在实际运用中, 需要采用某种近似的连续态波函数 $\psi_{\mathbf{k}}^{\text{app}}(\mathbf{r})$ 来代替精确的连续态. 需要指出的是, $\psi_{\mathbf{k}}^{\text{app}}(\mathbf{r})$ 中包含了母核库仑势对连续态的作用, 相较于平面波而言更为精确. 采用近似连续态波函数 $\psi_{\mathbf{k}}^{\text{app}}(\mathbf{r})$, (45) 式改写成

$$\begin{aligned} \mathbf{d}(\mathbf{k}) &= (2\pi)^{-3/2} \int d^3\mathbf{k}' \phi_{\mathbf{k}}^{\text{app}}(\mathbf{k}') \\ &\quad \times \int d^3\mathbf{r} \psi_0(\mathbf{r}) \mathbf{r} \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (46)$$

其中

$$\phi_{\mathbf{k}}^{\text{app}}(\mathbf{k}') = (2\pi)^{-3/2} \int d^3\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}^{\text{app}}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) \quad (47)$$

为 $\psi_{\mathbf{k}}^{\text{app}}(\mathbf{r})$ 在动量空间的表示. 于是可以定义映射矩阵

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \phi_{\mathbf{k}_1}^{\text{app}}(\mathbf{k}'_1) & \phi_{\mathbf{k}_2}^{\text{app}}(\mathbf{k}'_1) & \cdots & \phi_{\mathbf{k}_n}^{\text{app}}(\mathbf{k}'_1) \\ \phi_{\mathbf{k}_1}^{\text{app}}(\mathbf{k}'_2) & \phi_{\mathbf{k}_2}^{\text{app}}(\mathbf{k}'_2) & \cdots & \phi_{\mathbf{k}_n}^{\text{app}}(\mathbf{k}'_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_{\mathbf{k}_1}^{\text{app}}(\mathbf{k}'_n) & \phi_{\mathbf{k}_2}^{\text{app}}(\mathbf{k}'_n) & \cdots & \phi_{\mathbf{k}_n}^{\text{app}}(\mathbf{k}'_n) \end{pmatrix}, \quad (48)$$

其中, $\phi_{\mathbf{k}}^{\text{app}}(\mathbf{k}') \propto \langle \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k}}^{\text{app}}(\mathbf{r}) \rangle$ 是 $\psi_{\mathbf{k}}^{\text{app}}(\mathbf{r})$ 在平面波基矢上的投影系数. 映射矩阵 \mathbf{S} 的计算过程如图 19 所示. 得到 \mathbf{S} 后, 偶极矩可以重新表示为

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-3/2} \mathbf{S} \left[\int d^3\mathbf{r} \psi_0(\mathbf{r}) \mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) \right]. \quad (49)$$

在非平面波近似下, 跃迁偶极矩与分子轨道的关系再一次被建立起来. 同样地, 通过傅里叶逆变换可以重构目标分子轨道:

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \frac{Ft^{-1}[\mathbf{S}^{-1}\mathbf{d}(\mathbf{k})]}{\mathbf{r}}. \quad (50)$$

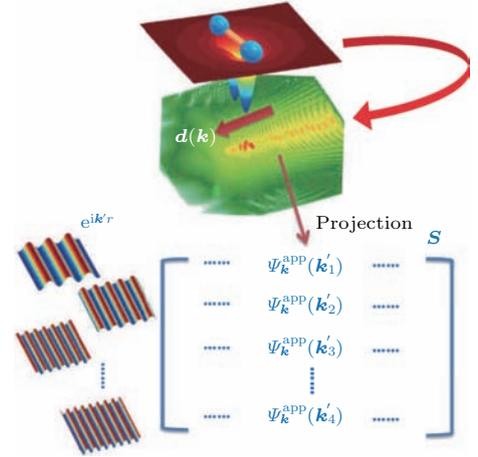


图 19 非平面波近似下分子轨道层析成像的算法示意图. 通过将不同动量的分子连续态波函数投影到一组完备正交的平面波基组上, 得到映射矩阵 \mathbf{S} [136].

Fig. 19. Illustration for the MOT reconstruction algorithm beyond plane wave approximation. By projecting the continuum-wave function with momentum \mathbf{k} onto a set of complete bases composed of plane waves, the transformation matrix \mathbf{S} can be obtained [136].

5.3 近似连续态的选取

以上所述的重构算法中, 原则上没有做任何近似. 但是对于未知的分子来说, 因为它的连续态电子波包也不可能完全确定, 所以需要引入近似连续态波函数. 对于待测分子轨道预先已知的知识越多, 引入的连续态波函数越精确, 则成像结果将会

越接近真实. 值得注意的是, 成像结果中会包含比预先已知知识更多的信息, 这些新的信息就是在成像过程中从高次谐波信号中提取得到的.

以 N_2 分子为例, 假设已知它是一个双原子分子, 并且通过前面介绍的强场自探测方法探知其核间距, 便可以选择库仑双中心连续态^[132,137]来描述连续电子波函数. 库仑双中心连续态是双中心库仑问题的连续态本征函数, 其有效地包含了库仑效应的影响. 双中心库仑波函数的形式为

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\text{TCC}}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \times M(\mathbf{k}, \mathbf{r}_1)M(\mathbf{k}, \mathbf{r}_2), \quad (51)$$

其中

$$M(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp\left(\frac{\pi\nu}{2}\right) \Gamma(1 - i\nu) \times F_1[i\nu, 1, i(kr - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})], \quad (52)$$

这里, $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} + \mathbf{R}/2$, $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r} - \mathbf{R}/2$, \mathbf{R} 表示分子核间距; F_1 是合流超几何函数; $\nu = Z/k$ 是索末菲尔德参数; Z 是核的效电荷数. 考虑到 N_2 的一价正离子带有一个单位的正电荷而具有两个核, 这里取

$Z = 0.5$. 此外, 如果目标分子的核的结构也未知, 可以采用更加近似的单中心库仑连续态^[138], 这一连续态的选取比平面波近似要更加准确. 在实际运用中, 任何合理的连续态都可以被采用. 下面将以选取双中心连续态为例, 讨论该重构算法的效果.

5.4 结果与比较

该重构算法的有效性已经得到了实验的验证. 在实验中采用的驱动激光脉冲中心波长 800 nm、脉宽 30 fs、强度为 2×10^{14} W/cm². 探测了排列角从 0° 到 90° 的 N_2 分子高次谐波谱, 其中每 5° 测量一组数据, 其他角度的谐波根据分子轨道的对称性补充. 实验测量的高次谐波频谱范围从第 17 次到 31 次. 更多的实验细节可见文献^[139].

图 20 (b) 给出了利用实验测得的谐波强度和相位^[14]基于平面波近似方法重构的结果. 鉴于实验中探测的谐波频谱有限, 可以对通过对高斯软件计算得到的 N_2 分子“真实”轨道进行傅里叶变换并在动量空间进行过滤, 其过滤窗口与实验中所探测到的频谱范围相同. 图 20 (a) 给出了与实验探测频

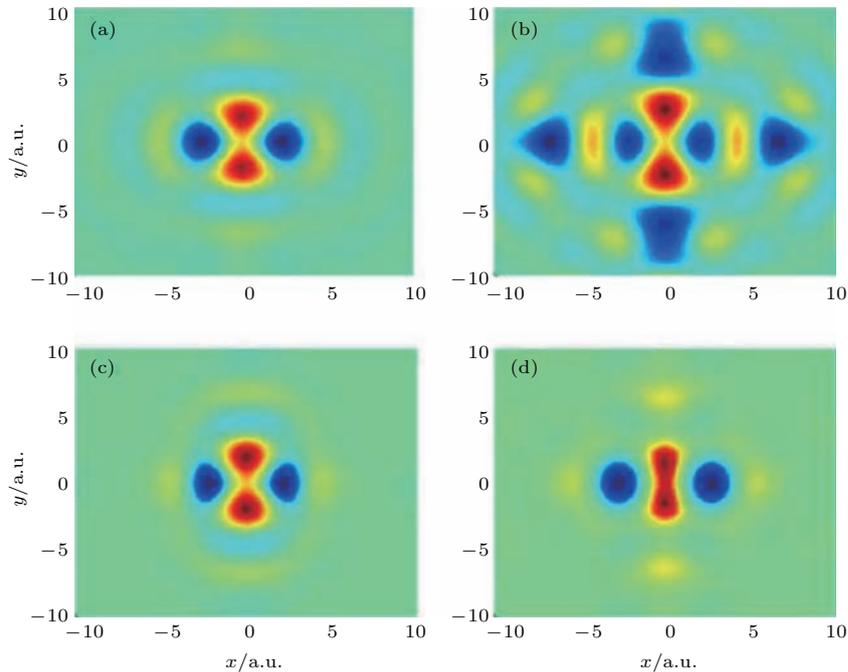


图 20 利用实验结果重构的 N_2 分子的 HOMO 比较 (a) 在与实验探测频谱范围相同的条件下, 经过傅里叶变换过滤的结果; (b) 将文献^[14]实验结果通过平面波近似方法重构的结果; (c) 将实验测得的谐波强度和理论计算的谐波相位通过非平面波近似方法重构的结果; (d) 将实验测得的谐波强度和谐波相位通过非平面波近似方法重构的结果^[139]

Fig. 20. Comparison among the reconstructed HOMOs of N_2 with experimental data: (a) Fourier-filtered result with the same width of spectra window as that in the measurement; (b) reconstructed results with the experimental data in Ref. [14] with plane wave approximation; (c) reconstructed result with the experimental harmonic intensity and theoretical phase with the algorithm beyond plane wave approximation; (d) reconstructed result with experimental harmonic intensity and experimental phase with the algorithm beyond plane wave approximation^[139].

谱范围相同条件下, 经过傅里叶变换过滤的 N_2 分子轨道, 所有的重构结果以这个过滤的轨道为参考进行对比. 可以看到, 平面波近似重构的结果除了具有 N_2 分子轨道本身所具有的结构以外, 还在外围出现了十分明显的额外的重复结构. 图 20(c) 和图 20(d) 给出了非平面波近似方法重构的结果. 其中图 20(c) 是利用实验测得的谐波强度, 以及在

与实验参数相同条件下用 QRS 理论^[102] 计算的谐波相位重构的结果; 图 20(d) 是利用实验测得的谐波强度和谐波相位通过非平面波近似方法重构的结果. 可以看到, 无论是利用实验测量的谐波相位还是理论计算的谐波相位, 通过非平面波近似方法重构的结果质量均明显优于平面波近似的结果.

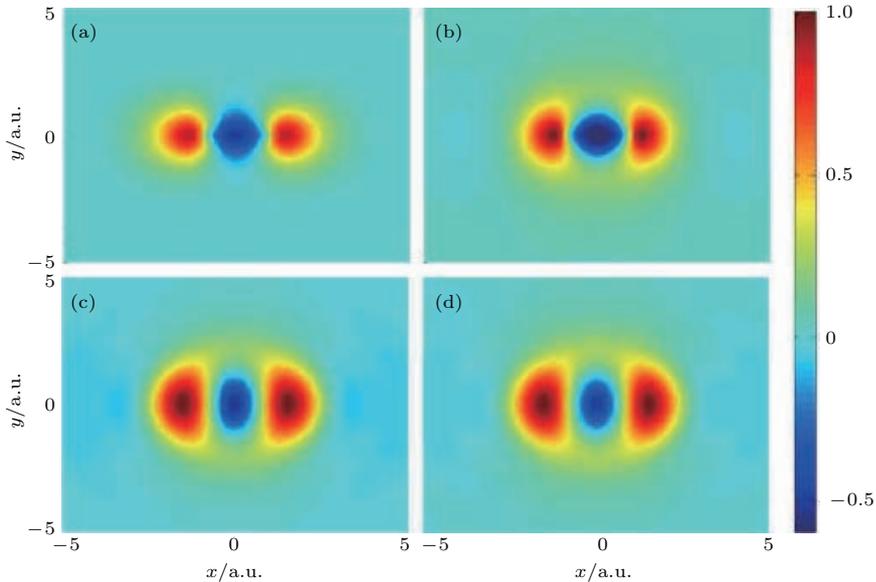


图 21 利用理论计算结果重构的 N_2 分子的 HOMO 结果比较^[136] (a) 为高斯软件计算的结果; (b) 利用非平面波近似下的层析成像算法计算的结果; (c) 平面波近似的结果; (d) 文献 [110] 中的方法计算的结果

Fig. 21. Comparison among the reconstructed HOMOs of N_2 with theoretical simulation^[136]: (a) HOMO obtained with Gaussian; (b) reconstructed orbital with reconstruction algorithm beyond plane wave approximation; (c) reconstructed orbital with reconstruction algorithm with plane wave approximation; (d) reconstructed orbital following Ref. [110].

从图 20(a) 可以看到, 实验中重构的结果与真实分子轨道存在的差异主要来自于对谐波谱探测频率范围的限制, 考察理论计算中选取更宽的谐波频率范围进行重构的结果可以更好地讨论该重构算法的效果. 计算中采用宽度为 10 个光周期的线偏驱动脉冲. 选取梯形包络为驱动激光场的包络, 由 3 个光周期的上升沿、4 个光周期的平台区和 3 个光周期的下降沿组成. 驱动激光中心波长为 1200 nm, 光强为 1.0×10^{14} W/cm². 对于分子 HHG 而言, 使用中红外的优点在于一方面可以降低驱动激光强度以避免电离饱和以及分子解离, 同时可以有效地拓展谐波的频谱宽度^[140–142]. 更多的计算细节可见文献 [136]. 重构结果如图 21(b) 所示. 作为参考, 图 21(a) 所示为利用高斯软件 Hartree-Fock 方法得到的真实 N_2 HOMO. 图 21(c) 和图 21(d) 给出了采用传统基于平面波近似算法重

构的结果和采用文献 [110] 中方法重构的结果. 从图中可以看到, 所有结果都再现了 N_2 分子轨道的主要特征, 正负交替的波瓣, 以及沿着 y 方向的两个截面. 分子核间距可以由两个节面与 x 轴的交点之间的距离估算, 约为 1.02 a.u., 与真实分子的核间距一致. 非平面波近似重构的分子轨道相比于平面波近似的结果, 外围的额外结构更小, 在垂直于分子轴方向的分布更接近真实轨道, 其重构质量明显优于另外两种方法.

6 结 论

在超短激光脉冲激发下原子分子的强场过程中存在特有的“自探测”机理, 基于这一机理可以实现对原子分子结构、超快动力学过程同时具备埃量级空间分辨率及亚飞秒量级时间分辨率的探测, 为

人们更加深入地研究微观世界的物质结构及其物理过程提供了前所未有的有力工具. 基于分子高次谐波的MOT方法就是基于强场自探测机理的一个重要应用. 本文介绍了MOT的原理和方法, 并综述了十余年来MOT理论取得的最新进展. 针对最初MOT基本理论中存在的问题, 改进的MOT方法和新的重构算法不断被提出, 以提高分子轨道重构的质量、简化MOT的实验难度、拓展MOT的适用范围等. 此外, 突破平面波近似的MOT理论的提出, 克服了传统MOT重构算法依赖平面波近似的问题, 从而解决了对其长期存在的争议, 巩固了MOT的理论基础. 今后的研究工作, 除了继续发展MOT的成像理论, 朝着成像质量更好、成像方案更易于实现并不断拓展到结构更加复杂的分子以外, 还要进一步实现分子内电子波包演化的实时观测. 这对于物理学、化学、材料和生命科学等学科的发展都将具有重要的促进作用.

参考文献

- [1] Downer M C, Shank C V 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 761
- [2] Shank C V, Yen R, Hirliemann C 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 454
- [3] Rischel C, Rousse A, Uschmann I, Albouy P A, Geindre J P, Audebert P, Gauthier J C, Froster E, Martin J L, Antonetti A 1997 *Nature* **390** 490
- [4] Ihee H, Lobastov V A, Gomez U M, Goodson B M, Srinivasan R, Ruan C Y, Zewail A H 2001 *Science* **291** 458
- [5] Nie S, Wang X, Park H, Clinite R, Cao J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 025901
- [6] Lein M, Hay N, Velotta R, Marangos J P, Knight P L 2002 *Phys. Rev. A* **66** 023805
- [7] Baker S, Robinson J S, Haworth C A, Teng H, Smith R A, Chirila C C, Lein M, Tisch J W, Marangos J P 2006 *Science* **312** 424
- [8] Meckel M, Comtois D, Zeidler D, Staudte A, Pavicic D, Bandulet H C, Pepin H, Kieffer J C, Dorner R, Villeneuve D M, Corkum P B 2008 *Science* **320** 1478
- [9] Li W, Zhou X, Lock R, Patchkovskii S, Stolow A, Kapteyn H C, Murnane M M 2008 *Science* **322** 1207
- [10] Smirnova O, Mairesse Y, Patchkovskii S, Dudovich N, Villeneuve D, Corkum P, Ivanov M Y 2009 *Nature* **460** 972
- [11] Lein M 2007 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** R135
- [12] Lin C D, Le A T, Chen Z, Morishita T, Lucchese R 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 122001
- [13] Itatani J, Levesque J, Zeidler D, Niikura H, Pepin H, Kieffer J C, Corkum P B, Villeneuve D M 2004 *Nature* **432** 867
- [14] Haessler S, Caillat J, Boutu W, Giovanetti-Teixeira C, Ruchon T, Auguste T, Diveki Z, Breger P, Maquet A, Carre B, Taieb R, Salières P 2010 *Nat. Phys.* **6** 200
- [15] Schwarz W H E 2006 *Angew. Chem.-Int. Edit.* **45** 1508
- [16] Le V H, Le A T, Xie R H, Lin C 2007 *Phys. Rev. A* **76** 013414
- [17] Patchkovskii S, Zhao Z, Brabec T, Villeneuve D 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 123003
- [18] Patchkovskii S, Zhao Z, Brabec T, Villeneuve D M 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 114306
- [19] Marconi M C, Martinez O E, Diodati F P 1985 *Opt. Lett.* **10** 402
- [20] Fork R L, Greene B I, Shank C V 1981 *Appl. Phys. Lett.* **38** 671
- [21] Spence D E, Kean P N, Sibbett W 1991 *Opt. Lett.* **16** 42
- [22] Strickland D, Mourou G 1985 *Opt. Commun.* **55** 447
- [23] Yamane K, Zhang Z, Oka K, Morita R, Yamashita M, Suguro A 2003 *Opt. Lett.* **28** 2258
- [24] Matsubara E, Yamane K, Sekikawa T, Yamashita M 2007 *J. Opt. Soc. Am. B* **24** 985
- [25] Tajima T, Mourou G 2002 *Phys. Rev. Spec. Top-Ac.* **5** 031301
- [26] Lan P, Lu P, Cao W, Wang X 2005 *Phys. Rev. E: Stat. Nonlin. Soft. Matter Phys.* **72** 066501
- [27] Lan P, Lu P, Cao W 2006 *Phys. Plasmas* **13** 013106
- [28] Becker W, Grasbon F, Kopold R, Milošević D B, Paulus G G, Walther H 2002 *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **48** 35
- [29] Agostini P, Fabre F, Mainfray G, Petite G, Rahman N K 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1127
- [30] Kruit P, Kimman J, Muller H G, van der Wiel M J 1983 *Phys. Rev. A* **28** 248
- [31] Agostini P, Kupersztych J, Lompré L A, Petite G, Yergeau F 1987 *Phys. Rev. A* **36** 4111
- [32] Quan W, Lin Z, Wu M, Kang H, Liu H, Liu X, Chen J, Liu J, He X T, Chen S G, Xiong H, Guo L, Xu H, Fu Y, Cheng Y, Xu Z Z 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 093001
- [33] Li M, Zhang P, Luo S, Zhou Y, Zhang Q, Lan P, Lu P, 2015 *Phys. Rev. A* **92** 063404
- [34] Paulus G G, Nicklich W, Xu H, Lambropoulos P, Walther H 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 2851
- [35] Paulus G G, Nicklich W, Zacher F, Lambropoulos P, Walther H 1996 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** 249
- [36] Winterfeldt C, Spielmann C, Gerber G 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 117
- [37] Walker B, Sheehy B, Dimauro L F, Agostini P, Schafer K J, Kulander K C 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1227
- [38] Ammosov M V, Delone N B, Krainov V P 1986 *Soviet Phys. JETP* **64** 1191
- [39] Walker B, Mevel E, Yang B, Breger P, Chambaret J P, Antonetti A, DiMauro L F, Agostini P 1993 *Phys. Rev. A* **48** R894
- [40] Fittinghoff D N, Bolton P R, Chang B, Kulander K C 1994 *Phys. Rev. A* **49** 2174
- [41] Corkum P B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1994
- [42] Schafer K, Yang B, DiMauro L, Kulander K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1599

- [43] Lein M, Gross E K U, Engel V 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4707
- [44] Tong A, Zhou Y, Lu P 2015 *Opt. Express* **23** 15774
- [45] Chen Y, Zhou Y, Li Y, Li M, Lan P, Lu P 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 024304
- [46] Ma X, Zhou Y, Lu P 2016 *Phys. Rev. A* **93** 013425
- [47] Goulielmakis E, Schultze M, Hofstetter M, Yakovlev V S, Gagnon J, Uiberacker M, Aquila A L, Gullikson E M, Attwood D T, Kienberger R, Krausz F, Kleineberg U 2008 *Science* **320** 1614
- [48] Zhao K, Zhang Q, Chini M, Wu Y, Wang X, Chang Z 2012 *Opt. Lett.* **37** 3891
- [49] Cao W, Lu P, Lan P, Wang X, Yang G 2006 *Phys. Rev. A* **74** 063821
- [50] Lan P, Lu P, Cao W, Li Y, Wang X 2007 *Phys. Rev. A* **76** 051801
- [51] Lan P, Lu P, Cao W, Li Y, Wang X 2007 *Phys. Rev. A* **76** 021801
- [52] Lan P, Lu P, Cao W, Wang X 2007 *Phys. Rev. A* **76** 043808
- [53] Lan P, Lu P, Cao W, Wang X, Hong W 2007 *Opt. Lett.* **32** 1186
- [54] Hong W, Li Y, Lu P, Lan P, Zhang Q, Wang X 2008 *J. Opt. Soc. Am. B* **25** 1684
- [55] Lan P, Lu P, Cao W, Li Y, Wang X 2007 *Phys. Rev. A* **76** 011402
- [56] Lan P, Lu P, Li Q, Li F, Hong W, Zhang Q 2009 *Phys. Rev. A* **79** 043413
- [57] Lan P, Lu P, Cao W, Wang X, Yang G 2006 *Phys. Rev. A* **74** 063411
- [58] Luo J H, Li Y, Wang Z, Zhang Q B, Lu P X 2013 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **46** 145602
- [59] Chang Z 2004 *Phys. Rev. A* **70** 043802
- [60] Zhang Q, Lu P, Lan P, Hong W, Yang Z 2008 *Opt. Express* **16** 9795
- [61] Gaarde M B, Tate J L, Schafer K J 2008 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 132001
- [62] He L, Lan P, Zhang Q, Zhai C, Wang F, Shi W, Lu P 2015 *Phys. Rev. A* **92** 043403
- [63] Wang F, Li F, Wang Z 2016 *J. Opt. Soc. Am. B* **33** 1688
- [64] Cao W, Lu P, Lan P, Wang X, Li Y 2007 *Phys. Rev. A* **75** 063423
- [65] Lein M, Hay N, Velotta R, Marangos J, Knight P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 183903
- [66] Kanai T, Minemoto S, Sakai H 2005 *Nature* **435** 470
- [67] Vozzi C, Calegari F, Benedetti E, Caumes J P, Sansone G, Stagira S, Nisoli M, Torres R, Heesel E, Kajumba N, Marangos J, Altucci C, Velotta R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 153902
- [68] Wong M C H, Brichta J P, Bhardwaj V R 2010 *Phys. Rev. A* **81** 061402
- [69] Ciappina M F, Becker A, Jaroń-Becker A 2008 *Phys. Rev. A* **78** 063405
- [70] Lein M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 053004
- [71] Zhu X, Zhang Q, Hong W, Lan P, Lu P 2011 *Opt. Express* **19** 436
- [72] Etches A, Gaarde M B, Madsen L B 2011 *Phys. Rev. A* **84** 023418
- [73] Qin M, Zhu X, Zhang Q, Hong W, Lu P 2011 *Opt. Express* **19** 25084
- [74] Zhang X, Li Y, Zhu X, Zhang Q, Lan P, Lu P 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 015602
- [75] Hijano E, Serrat C, Gibson G N, Biegert J 2010 *Phys. Rev. A* **81** 041401
- [76] Qin M Y, Zhu X S, Liu K L, Zhang Q B, Lu P X 2012 *Opt. Express* **20** 20181
- [77] Lan P, Lu P, Li F, Li Y, Yang Z 2008 *Opt. Express* **16** 5868
- [78] Li Y, Qin M, Zhu X, Zhang Q, Lan P, Lu P 2015 *Opt. Express* **23** 10687
- [79] Blaga C I, Xu J L, DiChiara A D, Sistrunk E, Zhang K K, Agostini P, Miller T A, DiMauro L F, Lin C D 2012 *Nature* **483** 194
- [80] Pullen M G, Wolter B, Le A T, Baudisch M, Hemmer M, Sentfleben A, Schroter C D, Ullrich J, Moshhammer R, Lin C D, Biegert J 2015 *Nat. Commun.* **6** 7262
- [81] Huismans Y, Rouzée A, Gijsbertsen A, Jungmann J H, Smolkowska A S, Logman P S W M, Lépine F, Cauchy C, Zamith S, Marchenko T, Bakker J M, Berden G, Redlich B, van der Meer A F G, Muller H G, Vermin W, Schafer K J, Spanner M, Ivanov M Y, Smirnova O, Bauer D, Popruzhenko S V, Vrakking M J J 2011 *Science* **331** 61
- [82] Zhou Y, Tolstikhin O I, Morishita T 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 173001
- [83] Chen L, Huang C, Zhu X, Lan P, Lu P 2014 *Opt. Express* **22** 20421
- [84] He M, Li Y, Zhou Y, Li M, Lu P 2016 *Phys. Rev. A* **93** 033406
- [85] Tong X M, Zhao Z X, Lin C D 2002 *Phys. Rev. A* **66** 033402
- [86] Lin C D, Tong X M, Zhao Z X 2006 *J. Mod. Opt.* **53** 21
- [87] Corkum P B 2011 *Phys. Today* **64** 36
- [88] Kamta G, Bandrauk A 2006 *Phys. Rev. A* **74** 033415
- [89] Zhu X, Zhang Q, Hong W, Lu P, Xu Z 2011 *Opt. Express* **19** 13722
- [90] Petersen I, Henkel J, Lein M 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 103004
- [91] Zhu X, Zhang Q, Hong W, Lu P, Xu Z 2011 *Opt. Express* **19** 24198
- [92] Barth I, Smirnova O 2011 *Phys. Rev. A* **84** 063415
- [93] Herath T, Yan L, Lee S K, Li W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 043004
- [94] Zhu X, Lan P, Liu K, Li Y, Liu X, Zhang Q, Barth I, Lu P 2016 *Opt. Express* **24** 4196
- [95] Kaushal J, Morales F, Smirnova O 2015 *Phys. Rev. A* **92** 063405
- [96] Ng R 2005 *ACM Trans. Graph.* **4** 735
- [97] https://en.wikipedia.org/wiki/Projection-slice_theorem
- [98] Kanai T, Minemoto S, Sakai H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 053002
- [99] Chen Y J, Liu J, Hu B 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 044311

- [100] Zhu X, Qin M, Zhang Q, Li Y, Xu Z, Lu P 2013 *Opt. Express* **21** 5255
- [101] Zhu X, Qin M, Li Y, Zhang Q, Xu Z, Lu P 2013 *Phys. Rev. A* **87** 045402
- [102] Le A T, Lucchese R R, Tonzani S, Morishita T, Lin C D 2009 *Phys. Rev. A* **80** 013401
- [103] Zhu X, Liu X, Lan P, Wang D, Zhang Q, Li W, Lu P 2016 *Opt. Express* **24** 24824
- [104] van der Zwan E, Lein M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 043004
- [105] Jin C, Le A T, Lin C D 2011 *Phys. Rev. A* **83** 053409
- [106] Rupenyan A, Kraus P M, Schneider J, Wörner H J 2013 *Phys. Rev. A* **87** 031401
- [107] Qin M, Zhu X, Li Y, Zhang Q, Lan P, Lu P 2014 *Phys. Rev. A* **89** 013410
- [108] Qin M, Zhu X, Li Y, Zhang Q, Lan P, Lu P 2014 *Opt. Express* **22** 6362
- [109] Qin M, Zhu X 2017 *Opt. Laser Technol.* **87** 79
- [110] Vozzi C, Negro M, Calegari F, Sansone G, Nisoli M, De Silvestri S, Stagira S 2011 *Nat. Phys.* **7** 822
- [111] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Nakatsuji H 2009 *Gaussian 09*; Gaussian, Inc: Wallingford, CT
- [112] van der Zwan E V, Chirilă C C, Lein M 2008 *Phys. Rev. A* **78** 033410
- [113] Wu M, Wang Y, Liu X, Li W, Hao X, Chen J 2013 *Phys. Rev. A* **87** 013431
- [114] Fu L B, Liu J, Chen J, Chen S G 2001 *Phys. Rev. A* **63** 043416
- [115] Zhu X, Liu X, Li Y, Qin M, Zhang Q, Lan P, Lu P 2015 *Phys. Rev. A* **91** 043418
- [116] Zeng Z, Cheng Y, Song X, Li R, Xu Z 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 203901
- [117] Hong W, Lu P, Li Q, Zhang Q 2009 *Opt. Lett.* **34** 2102
- [118] Hong W, Lu P, Lan P, Yang Z, Li Y, Liao Q 2008 *Phys. Rev. A* **77** 033410
- [119] Weiyi H, Peixiang L, Wei C, Pengfei L, Xinlin W 2007 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** 2321
- [120] Cao W, Lu P, Lan P, Wang X, Yang G 2007 *Opt. Express* **15** 530
- [121] Hong W, Lu P, Lan P, Zhang Q, Wang X 2009 *Opt. Express* **17** 5139
- [122] Wei C, Peixiang L, Pengfei L, Weiyi H, Xinlin W 2007 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** 869
- [123] Qin M, Zhu X, Zhang Q, Lu P 2012 *Opt. Lett.* **37** 5208
- [124] Holmegaard L, Hansen J L, Kalhoj L, Louise Kragh S, Stapelfeldt H, Filsinger F, Kupper J, Meijer G, Dimitrovski D, Abu-samha M, Martiny C P J, Bojer Madsen L 2010 *Nat. Phys.* **6** 428
- [125] Etches A, Madsen L B 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 155602
- [126] Wang Z, Li M, Zhou Y, Li Y, Lan P, Lu P 2016 *Phys. Rev. A* **93** 013418
- [127] Shafir D, Mairesse Y, Wörner H J, Rupnik K, Villeneuve D M, Corkum P B, Dudovich N 2010 *New J. Phys.* **12** 073032
- [128] Niikura H, Dudovich N, Villeneuve D, Corkum P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 053003
- [129] Wang B C, Zhang Q B, Zhu X S, Lan P F, Lu P X 2016 *Asymmetric molecular orbital tomography with a two-color orthogonally polarized multicycle laser field* (submitted to *Opt. Lett.*)
- [130] Chen Y J, Fu L B, Liu J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 073902
- [131] Chen Y, Zhang B 2011 *Phys. Rev. A* **84** 053402
- [132] Meckel M, Staudte A, Patchkovskii S, Villeneuve D M, Corkum P B, Dörner R, Spanner M 2014 *Nat. Phys.* **10** 594
- [133] Ciappina M, Chirilă C, Lein M 2007 *Phys. Rev. A* **75** 043405
- [134] Zhu X, Qin M, Zhang Q, Hong W, Xu Z, Lu P 2012 *Opt. Express* **20** 16275
- [135] Salières P, Maquet A, Haessler S, Caillat J, Taïeb R 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 062401
- [136] Li Y, Zhu X, Lan P, Zhang Q, Qin M, Lu P 2014 *Phys. Rev. A* **89** 045401
- [137] Chuluunbaatar O, Joulakian B B, Tsookhuu K, Vinitzky S I 2004 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** 2607
- [138] Peng L Y, Gong Q 2010 *Comput. Phys. Commun.* **181** 2098
- [139] Zhai C, He L, Lan P, Zhu X, Li Y, Wang F, Shi W, Zhang Q, Lu P 2016 *Sci. Rep.* **6** 23236
- [140] Torres R, Siegel T, Brugnera L, Procino I, Underwood J G, Altucci C, Velotta R, Springate E, Froud C, Turcu I C, Ivanov M Y, Smirnova O, Marangos J P 2010 *Opt. Express* **18** 3174
- [141] Torres R, Siegel T, Brugnera L, Procino I, Underwood J G, Altucci C, Velotta R, Springate E, Froud C, Turcu I C E, Patchkovskii S, Ivanov M Y, Smirnova O, Marangos J P 2010 *Phys. Rev. A* **81** 051802
- [142] Zhu X, Wang Z 2016 *Opt. Commun.* **365** 125

SPECIAL TOPIC — Atomic and molecular processes driven by ultrafast intense laser fields

Molecular orbital imaging with high spatial and temporal resolutions*

Zhu Xiao-Song¹⁾ Zhang Qing-Bin¹⁾ Lan Peng-Fei^{1)†} Lu Pei-Xiang^{1)2)‡}

1) (*School of Physics and Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

2) (*Laboratory of Optical Information Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China*)

(Received 18 September 2016; revised manuscript received 21 October 2016)

Abstract

When atoms and molecules are excited by ultrashort laser pulses, highly nonlinear strong-field processes like above-threshold ionization and high harmonic generation occur. By analyzing the emitted light and electron signals, the atomic and molecular structures and ultrafast dynamics can be detected with a combination of Angstrom spatial resolution and sub-femtosecond temporal resolution, which provides a powerful tool to study the basic structures and physical processes in the microscopic world. The molecular orbital tomography (MOT) developed since 2004 enables one to image the wavefunction of the molecular orbital itself, which will help people gain deeper insight into the chemical reactions. In this paper, the theory of MOT will be introduced, and the progresses of MOT in the past ten years will be reviewed.

Keywords: femtosecond laser, molecular high harmonic generation, molecular orbital, tomographic imaging

PACS: 42.65.Ky, 33.20.Xx, 31.15.at

DOI: [10.7498/aps.65.224207](https://doi.org/10.7498/aps.65.224207)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11404123, 11234004, 61275126, 11422435, 11574101).

† Corresponding author. E-mail: pengfeilan@mail.hust.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: lupeixiang@mail.hust.edu.cn