

THÔNG TIN ĐỘNG VỀ CẤU TRÚC PHÂN TỬ C_2H_2 TỪ SÓNG HÀI BẬC CAO SỬ DỤNG XUNG LASER SIÊU NGẮN

Nguyễn Ngọc Ty*, Nguyễn Đăng Khoa†, Lê Văn Hoàng‡

1. Giới thiệu

Các phản ứng hoá học thường xảy ra trong khoảng thời gian pico (10^{-12}) giây hoặc nhỏ hơn, cho nên biết được các thông tin cấu trúc của các phân tử ở khoảng thời gian femto (10^{-15}) giây luôn là mơ ước của các nhà khoa học [1]. Các thông tin thu được trong thang thời gian ngắn như vậy ta gọi là thông tin động. Nếu biết được các thông tin động về cấu trúc, việc can thiệp vào các quá trình trung gian trong các phản ứng hoá học sẽ trở thành hiện thực. Chính vì thế, việc tạo ra các nguồn laser có xung cỡ vài femto giây đã giúp cho các nhà vật lý có thể quan sát các quá trình trong phân tử ở cấp độ thời gian femto. Thật vậy, trong các công trình công bố gần đây trên các tạp chí uy tín thế giới, các nhà khoa học khẳng định khả năng chụp ảnh đám mây điện tử của các phân tử khi sử dụng các nguồn laser có cường độ cao. Cụ thể, trên tạp chí Nature ra ngày 16 tháng 12 năm 2004, nhóm nghiên cứu của nhà khoa học Corkum (Canada) đã công bố công trình [2] về chụp ảnh phân tử ni-tơ (N_2) và đã gây sự chú ý lớn cũng như quan tâm nghiên cứu của các nhóm khoa học khác [3],[4].

Việc thu được thông tin về cấu trúc phân tử có thể thực hiện bằng nhiều phương pháp, ví dụ như tán xạ chùm điện tử năng lượng cao (\geq keV) [5]. Tuy nhiên, ở đây đáng chú ý là tác giả [2] đã sử dụng xung laser cực ngắn (30 femto giây) chiếu vào khí ni-tơ với các góc của véc-tơ phân cực khác nhau và đo được sóng hài phát xạ ra (high-order harmonic generation – kí hiệu là HHG). Qua thông tin các sóng hài này, hình ảnh đám mây điện tử ngoài cùng (HOMO) của ni-tơ được tái tạo. Vì là thông tin được thu nhận trong khoảng thời gian nhỏ hơn

* NCS, Khoa Vật lý, Trường ĐHSP Tp.HCM.

† CN, Giáo viên Trường THPT Trần Quang Khải, Tp.HCM.

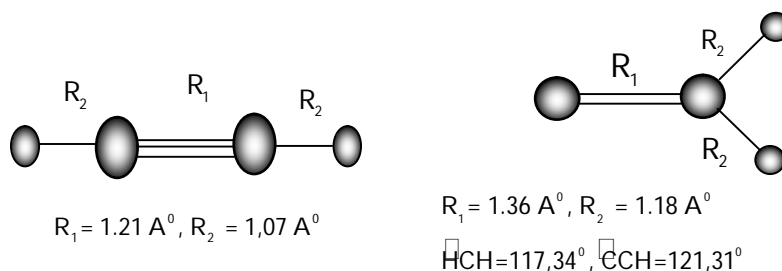
‡ TSKH, Khoa Vật lý, Trường ĐHSP Tp.HCM.

nhiều so với chu kỳ quay (pico giây) cũng như dao động (cỡ 100 femto giây) của phân tử cho nên nhóm tác giả kết luận đã chụp ảnh được phân tử ni-tơ. Nền tảng lí thuyết cho việc chụp ảnh phân tử đã được xây dựng bởi nhóm nghiên cứu của giáo sư C.D.Lin (Mỹ) với sự cộng tác của một trong các tác giả bài báo này [4]. Bằng phương pháp mô phỏng, các tác giả đã khẳng định việc tái tạo lại hình ảnh đám mây điện tử của các phân tử thẳng như N_2 , O_2 từ sóng hài bậc cao là hoàn toàn có thể thực hiện được khi sử dụng laser 800nm có cường độ cực lớn ($\approx 10^{14} \text{ W/cm}^2$). Đặc biệt công trình [4] chỉ ra rằng chất lượng việc chụp ảnh có thể nâng lên nhiều nếu sử dụng laser bước sóng dài hơn, ví dụ 1200nm. Tại hội nghị vật lí lí thuyết toàn quốc lần thứ 32 tại Nha Trang (Việt Nam), khả năng ứng dụng việc chụp ảnh phân tử CO_2 đã được báo cáo [6].

Trong bài báo này, nhóm tác giả thực hiện phép tính HHG phát ra khi xung laser 30fs (800nm, 2.10^{14} W/cm^2) tương tác với phân tử C_2H_2 . Tính toán này có ý nghĩa thực tiễn vì từ HHG ta có thể xác định được đồng phân Acetylene hay Vinylidene của C_2H_2 . Ngoài ra trong HHG còn chứa thông tin động về cấu trúc phân tử. Trong quá trình tính toán, mô hình ba bước tương tác Lewenstein [7] được sử dụng. Các kết quả về sự phụ thuộc của HHG vào góc định phương của chùm laser phù hợp với thực nghiệm mới công bố trong năm 2007 [8] của nhóm nghiên cứu Marangos (Anh) cho đồng phân Acetylene. Ngoài ra, từ thông tin của HHG tính bằng lí thuyết, chúng tôi mô phỏng số liệu thực nghiệm bằng cách đưa vào các sai số đo đạc. Từ các số liệu ‘thực nghiệm’ này các thông tin động về cấu trúc phân tử, cụ thể là khoảng cách giữa hạt nhân hai nguyên tử carbon (C), được tách ra nhờ sử dụng phương pháp so sánh thích hợp [9]. Ngoài ra công trình cũng chỉ ra rằng khoảng cách giữa hai hạt nhân trong mỗi liên kết C-H không thể trích xuất chính xác từ thông tin HHG thu được. Kết quả này là định hướng cho các thí nghiệm tiếp theo.

2. Sơ đồ thí nghiệm

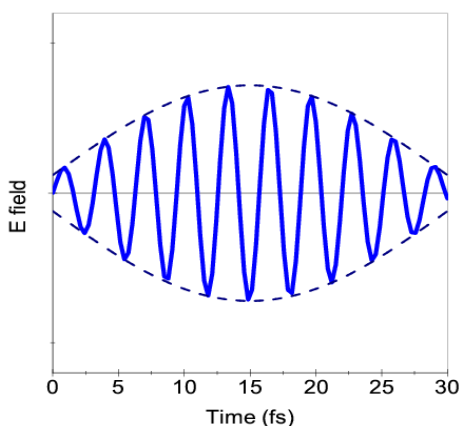
Phân tử C_2H_2 có hai đồng phân là Acetylene và Vinylidene [10], có cấu hình được trình bày trong Hình 1.



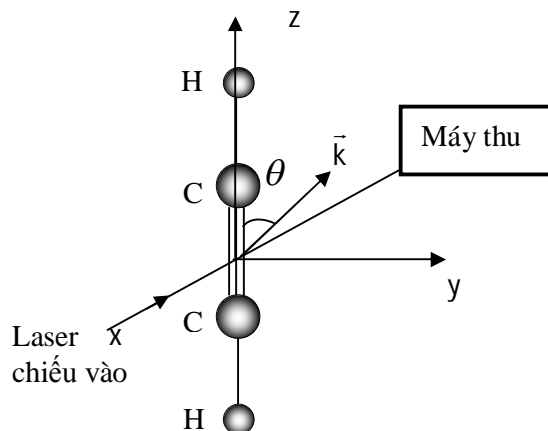
Hình 1. Hai mô hình đồng phân C₂H₂

Đây là các số liệu thu được từ chương trình tối ưu hoá trong phần mềm Gaussian. Các số liệu đưa ra từ Gaussian phù hợp khá tốt với thực nghiệm [10] cho nên ta có thể sử dụng cho mô phỏng của mình. Ta thấy Acetylene có năng lượng ion hoá cao hơn Vinylidene là 1.92 eV (số liệu thực nghiệm là 1.91 eV [10]) cho nên đồng phân này bền hơn. Ta sẽ xét thí nghiệm cho cả hai đồng phân.

Chùm laser 800nm, 2.10^{14} W/cm^2 với xung cực ngắn 30fs như Hình 2 được cho tương tác với khí Acetylene (Vinylidene) theo Hình 3.



Hình 2. Xung laser



Hình 3. Sơ đồ tương tác

Trên sơ đồ ta thấy phân tử C₂H₂ được định hướng theo mỗi liên kết C-C. Để có thể định phương ta sử dụng laser cường độ yếu ($\approx 10^{12} \text{ W/cm}^2$) chiếu vào hộp khí. Các phân tử sẽ hướng theo véc-tơ phân cực của laser định phương. Sau đó ta chiếu nguồn laser cực mạnh 2.10^{14} W/cm^2 vào với góc θ giữa véc-tơ phân cực của laser i-ôn hoá với trục C-C của phân tử. Góc θ ta gọi là góc định phương, thực chất là góc giữa hai véc-tơ phân cực của laser định phương và laser

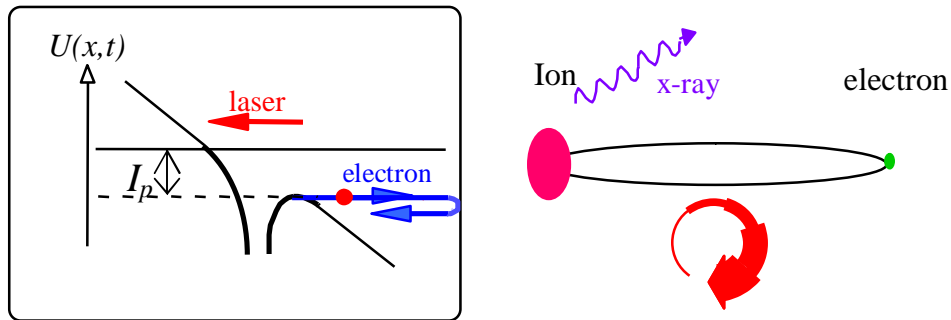
i-ôn hoá. Với đồng phân Vinylidene, ta gọi φ là góc giữa mặt phẳng chứa phân tử và mặt phẳng chứa trục C-C cùng với véc-tơ phân cực của laser ion hoá (giả định là phân bố đẳng hướng trong không gian). Khi tính toán ta lấy trung bình theo tất cả các hướng của góc φ này.

Ta đặt thiết bị thu tín hiệu laser thứ cấp HHG theo cùng phương truyền của laser vào và chỉ đo các HHG có cùng phân cực hoặc vuông góc với laser vào (từ đây ta gọi là các HHG song song và HHG vuông góc). Các sóng hài phát ra có tần số gấp nhiều lần tần số ω_0 của laser vào theo công thức $\omega = N\omega_0$. Ta sẽ đo các HHG có tần số từ $11\omega_0$ đến $43\omega_0$. Trong phần 3 của bài báo, ta sẽ giải thích vì sao chỉ đo sóng hài trong ngưỡng này.

3. Sóng hài bậc cao và mô hình tính toán

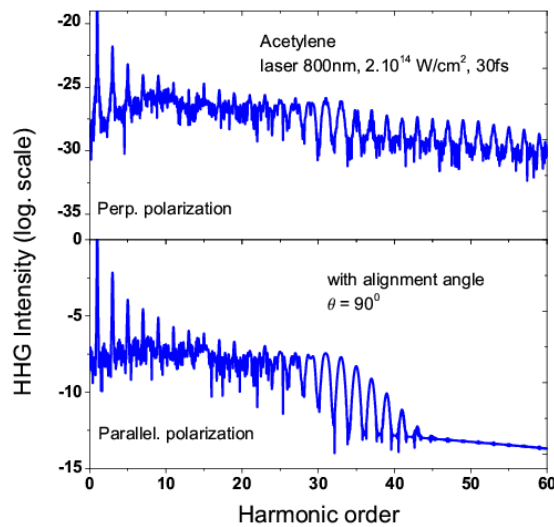
Thay vì đo đạc số liệu từ sơ đồ thí nghiệm nêu ra trong phần 2, chúng ta sẽ mô phỏng các kết quả bằng tính toán lí thuyết. Thông thường ta có thể sử dụng tính toán từ nguyên lí đầu tiên (ab initio) bằng cách giải phương trình Schrodinger bằng số. Tuy nhiên với bài toán tương tác laser cách giải trực tiếp bằng số lấy rất nhiều tài nguyên của máy tính và chiếm khá nhiều thời gian. Ta sẽ sử dụng mô hình ba bước của Lewenstein để hiểu cơ chế phát xạ sóng hài HHG. Mô hình này xuất phát từ kết quả của Viện sĩ Keldysh (Nga) [11] trong đó cho rằng thay vì cơ chế hấp thụ một photon với laser yếu thì hấp thụ đa photon xảy ra khi cường độ laser trung bình lên đến xấp xỉ $\approx 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Còn khi mà laser cực mạnh như ta đang xét $\approx 10^{14} \text{ W/cm}^2$, cơ chế ion hoá chủ yếu tuân theo hiệu ứng xuyên hầm. Quá trình ion hoá và phát ra HHG có thể được mô tả bởi ba giai đoạn như sau :

1. Electron bị kích thích và di chuyển ra miền tự do theo hiệu ứng xuyên hầm.
2. Electron được gia tốc bởi trường laser.
3. Electron bị kéo ngược lại và tán xạ với phần nguyên tử còn lại (ion) do tính tuần hoàn của laser và phát ra photon tạo thành sóng hài.



Hình 4. Quá trình phát xạ HHG

Thông thường, sau quá trình tương tác, sóng hài phát ra với các tần số khác nhau từ thấp cho đến cao, gấp trăm lần tần số của laser chiếu vào. Cường độ của HHG phát ra thay đổi theo tần số sẽ có đồ thị như Hình 5.

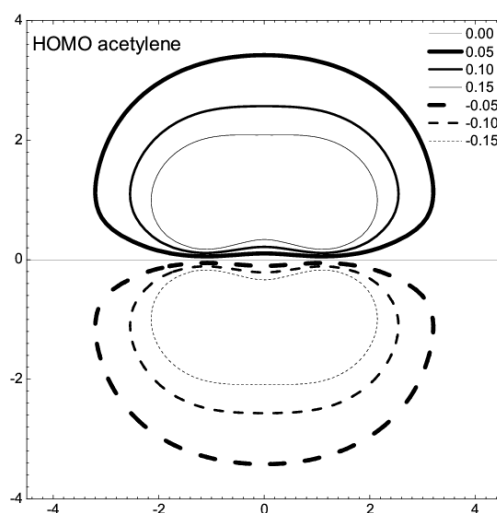


Hình 5 : HHG của Acetylene

Phân tích hình 5 ta thấy một điều đặc biệt là HHG phát ra có các tần số $\omega = (2n + 1)\omega_0$. Thêm nữa, đến một tần số nào đó (ta gọi là tần số cutoff) thì cường độ HHG giảm rất nhanh gần như về zero (Với laser 800nm và với Acetylene ta có tần số cutoff khoảng $\omega_{\text{cutoff}} = 43\omega_0$). Đồ thị 5 được vẽ theo thang

logarithm vì cường độ của HHG với các tần số khác nhau cách biệt rất lớn. Với HHG tần số nhỏ ($\omega_{\min} = 11\omega_0$) việc đo đạt rất khó và mô hình tính toán Lewenstein cũng không chính xác cho nên thông tin đáng tin cậy nhất nằm trong vùng từ $\omega_{\min} = 11\omega_0$ đến $\omega_{\text{cutoff}} = 43\omega_0$ ta gọi là vùng plateau [7].

Theo Lewenstein thì chỉ có lớp điện tử ngoài cùng (HOMO) chịu tương tác với laser. Ta dùng Gaussian để tính toán hàm sóng cho HOMO. Chương trình này được viết bằng ngôn ngữ Fortran 7.0 dựa vào phương pháp Hartree-Fock có cho phép tính thêm các hiệu đính như phương pháp hàm mật độ DFT cho nên kết quả tương đối tin cậy. Sử dụng bộ hàm cơ sở 6-31G+(d,p) ta thu được HOMO của Acetylene và Vinylidene như Hình 6.

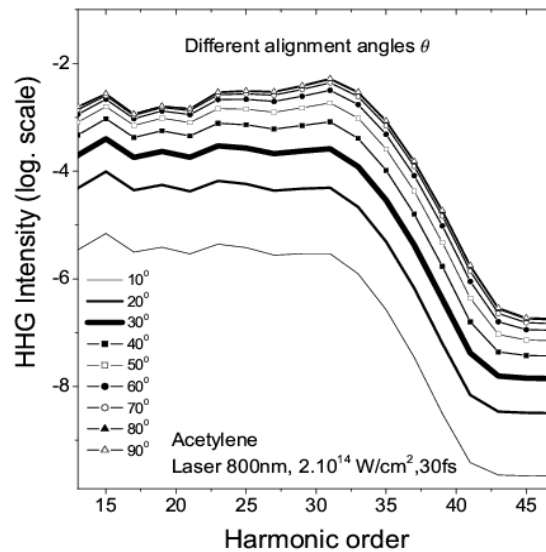


Hình 6. HOMO của Acetylene

Sử dụng HOMO thu được và đưa các thông số laser cũng như thông số của C_2H_2 vào chương trình AT-code (làm ra do nhóm giáo sư C. D. Lin theo mô hình Lewenstein sử dụng hiệu ứng xuyên hầm lượng tử) ta thu được HHG như ở Hình 5.

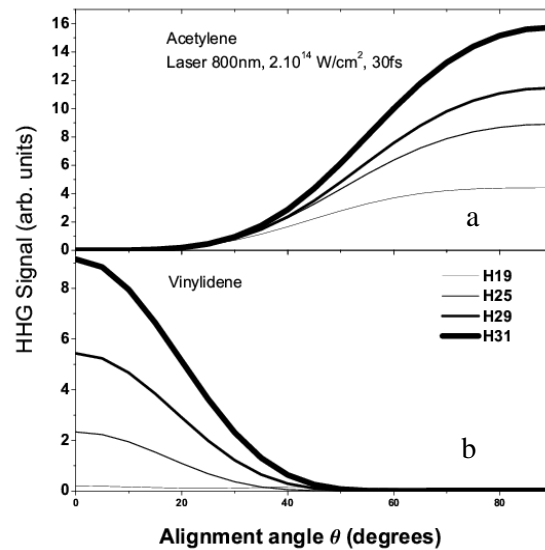
4. Kết quả và so sánh với thực nghiệm

Thay đổi các góc định phương θ khác nhau từ 0^0 đến 90^0 ta thu được kết quả như ở Hình 7.



Hình 7. HHG của acetylene theo các góc định phương khác nhau

Để thấy rõ sự phụ thuộc HHG vào các góc định hướng khác nhau ta vẽ cho các tần số cụ thể là 19, 25, 29, 31 :



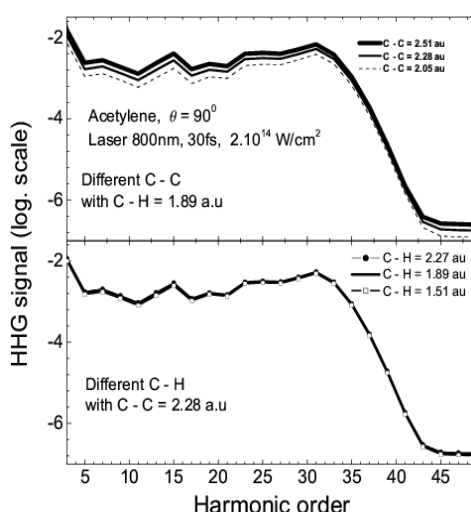
Hình 8. Sự phụ thuộc của HHG theo góc định phương

Dựa theo hình 8 ta thấy, đối với phân tử Acetylene, sóng hài đo được với cùng một bậc dao động sẽ có giá trị lớn nhất khi góc định phương là 90° . Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả đo được của nhóm khoa học Marangos [8].

Ngoài ra từ 8b ta thấy rằng với Vinylidene thì HHG có cường độ cao nhất khi góc định phương là 0. Như vậy dựa vào tín hiệu HHG ta có thể phân biệt được đồng phân của C₂H₂ (Acetylene hay Vinylidene).

5. Trích xuất thông tin cấu trúc từ HHG

Để có thể tách được thông tin động về cấu trúc phân tử, đặc biệt là thông tin về khoảng cách giữa các nguyên tử, ta cần khảo sát xem HHG có nhạy cảm với sự thay đổi khoảng cách giữa các hạt nhân. Trong phân tử C₂H₂, có hai khoảng cách là C-C và C-H, hình 9 dưới đây thể hiện sự thay đổi của sóng hài khi các khoảng cách này được thay đổi :



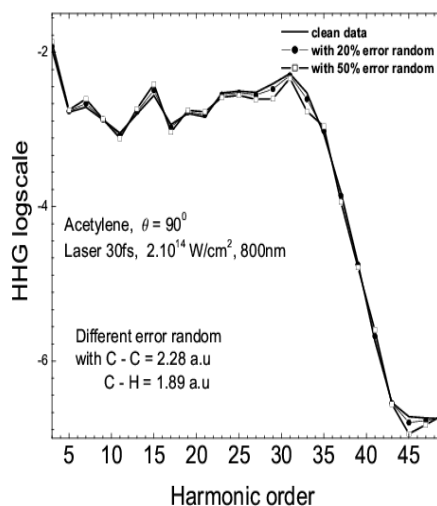
Hình 9 : Tính nhạy của HHG

Ta thấy rằng khi thay đổi khoảng cách của mỗi liên kết C-H thậm chí đến 20% thì HHG thu được gần như không thay đổi. Trong khi đó chỉ cần thay đổi 10% khoảng cách của mỗi liên kết C-C thì HHG thay đổi tương đối mạnh. Nói khác đi tín hiệu HHG rất nhạy với mỗi liên kết C-C. Ta sử dụng kết quả này để tìm cách tách thông tin khoảng cách C-C từ tín hiệu HHG thu được.

Trước hết ta mô phỏng kết quả đo thực nghiệm bằng cách dùng số liệu tính toán lí thuyết và thêm vào các sai số đo đạc theo công thức sau :

$$S_{\text{experimental}}(R_0, \omega) = S_{\text{Theoretical}}(R_0, \omega) \times (1 + \beta_{\text{error}} \cdot a_{\text{random}})$$

Ở đây β_{error} là sai số đo đạc, giả định có thể lớn đến 50%; $-1 \leq a_{\text{random}} \leq 1$ là hàm ngẫu nhiên cho các giá trị từ -1 đến 1. Bằng cách này ta thu được số liệu ‘thực nghiệm’ cho HHG là $S_{\text{experimental}}(R_0, \omega)$ ứng với khoảng cách C-C cho trước (kí hiệu là R_0). Trong Hình 10, ta thấy rằng mặc dù sai số đo đạc HHG có thể lên tới 50% nhưng đồ thị HHG trên thang logarithm không thay đổi đáng kể.

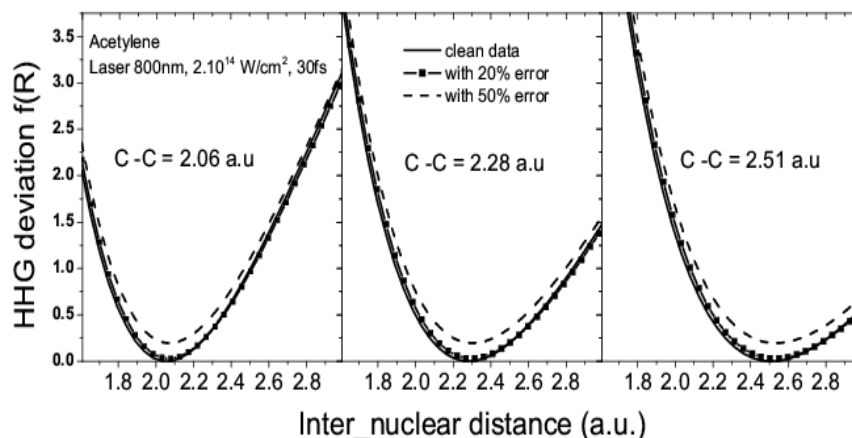


Hình 10. HHG với các sai số khác nhau

Bây giờ ta tính toán HHG lí thuyết cho các khoảng cách R khác nhau $S_{\text{Theoretical}}(R, \omega)$ để làm chuẩn so sánh với kết quả thực nghiệm. Để sử dụng phương pháp so sánh phù hợp (least square fitting) ta đưa ra định nghĩa hàm so sánh :

$$f(R) = \sum_{\omega} \left(S_{\text{experimental}}(R_0, \omega) - S_{\text{Theoretical}}(R, \omega) \right)^2$$

với tổng được lấy theo tần số ω trong miền plateau. Nếu hàm $f(R)$ có giá trị cực tiểu tại R_0 thì ta có thể xác định được giá trị thực nghiệm R_0 từ HHG. Kết quả được minh họa trên Hình 11, trong đó hàm so sánh được tính cho ba trường hợp khoảng cách C-C lần lượt bằng 2.06, 2.28 và 2.51 đơn vị nguyên tử.



Hình 11. Kết quả trích xuất thông tin từ HHG

Dựa theo hình vẽ ta thấy hàm $f(R)$ có trị nhỏ nhất tại những điểm R tương ứng với những giá trị ban đầu đã nhập vào. Vì vậy, ta thấy rằng phương pháp này cho kết quả thông tin động về khoảng cách giữa các hạt nhân trong mỗi liên kết C-C. Chúng tôi đã viết trên ngôn ngữ Fortran 7.0 chương trình của phương pháp so sánh phù hợp với các số liệu HHG cho miền thay đổi R rất lớn. Chương trình có thể sử dụng cho nhà thực nghiệm bằng cách cung cấp đầu vào là các số liệu đo đạc cho HHG và đầu ra là thông tin về khoảng cách liên hạt nhân trong liên kết C-C.

6. Tóm tắt kết quả và hướng phát triển

Như vậy, dựa trên mô hình Lewenstein về ba bước tương tác laser với phân tử chúng tôi đã tính được phát xạ sóng hài bậc cao (HHG) cho hai đồng phân của C_2H_2 là Acetylene và Vinilydene. Kết quả cho thấy từ thông tin HHG chúng ta có thể phân biệt được hai đồng phân đó. Số liệu tính toán lí thuyết HHG của Acetylene phù hợp với số liệu thực nghiệm mới nhất năm 2007 của nhóm Marangos. Công trình chỉ ra rằng tín hiệu HHG rất nhạy với sự thay đổi khoảng cách liên hạt nhân trong liên kết C-C từ đây có thể tách thông tin này từ tín hiệu HHG. Mô phỏng thực nghiệm và viết chương trình trên Fortran 7.0 cho phép từ thông tin HHG trích xuất giá trị của khoảng cách giữa hai hạt nhân C-C.

Như vậy, phương pháp so sánh phù hợp được xây dựng cho các phân tử thẳng O_2 , N_2 , CO_2 [9] được ứng dụng thành công cho C_2H_2 . Ưu điểm của phương pháp này được thể hiện ở nguồn cơ sở dữ liệu thực nghiệm tối thiểu cần phải đo.

Nếu so sánh với phương pháp chụp ảnh cắt lớp phân tử [2],[4], phương pháp này chỉ cần đo một số bậc dao động của sóng hài phát ra trong vùng plateau. Hơn nữa, việc đo HHG chỉ cần tiến hành theo phương song song với một góc định phương của phân tử, không cần đến 19 góc như phương pháp cắt lớp. Các tính toán cho phân tử hydrogen cyanide (HCN) và các phân tử phức tạp hơn như benzene (C_6H_6) đang được tiến hành.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.H.Zewail (2000), *J.Phys.Chem.A*, **104**, 5660.
- [2] J. Itatani et al (2004), *Nature (London)*, Vol. **432**, 867-871.
- [3] W.H.E Schwarz (2006), *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 1508.
- [4] Van-Hoang Le, Anh Thu Le, Rui-Hua Xie and C.D. Lin, *Phys. Rev. A*, **76**, 013414.
- [5] T.Suzuki, *Annu. Rev. Phys. Chem* **57**, 555 (2006).
- [6] Lê Văn Hoàng (2007), *Báo cáo hội nghị vật lý lý thuyết toàn quốc lần thứ 32* (Nha Trang 6-9/08/2007), tr. 46.
- [7] M. Lewenstein, Ph.Balcou, M.Yu.Ivanov, Anne L'Huillier, and P.B. Corkum (1994), *Phys. Rev. A*, **49**, 2117
- [8] J.P. Marangos et al (2007), *Phys. Rev. Lett.* **98**, 203007.
- [9] Nguyễn Ngọc Ty (2007), *Báo cáo hội nghị vật lý lý thuyết toàn quốc lần thứ 32* (Nha Trang 6-9/08/2007), tr. 47.
- [10] K. M. Ervin, J. Ho, and W.C. Lineberger (1989), *J. Chem. Phys.* **91**, 5974.
- [11] L.V.Keldysh (1965), *Sov. Phys - JETP* **20**, 1037.

Tóm tắt

Thông tin động về cấu trúc phân tử C_2H_2 từ sóng hài bậc cao sử dụng xung laser siêu ngắn

Sử dụng mô hình ba bước Lewenstein, nhóm tác giả đã tính được phát xạ sóng hài bậc cao (HHG) cho C_2H_2 khi tương tác với xung laser 800nm siêu ngắn (30 fs) cường độ cao ($2.10^{14} W / cm^2$). Khảo sát sự phụ thuộc của cường độ HHG vào góc định phương đưa đến kết luận là từ thông tin HHG ta có thể xác định được đồng phân của C_2H_2 (Acetylene hay Vinylidene).

Chúng tôi cũng đã chỉ ra được sự nhạy của HHG với khoảng cách liên hạt nhân C-C và từ đó sử dụng phương pháp so sánh phù hợp để trích xuất thông tin độ dài C-C từ HHG.

Abstract

Extracting dynamic information of molecular structure C₂H₂ from high harmonic generation using intense laser

By using the three-step model of Lewenstein we have calculated the high-order harmonic generation (HHG) of the C₂H₂ interacting with 800nm laser, ultra-short (30fs) very high laser intensity ($2 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$). Investigation of dependence of HHG into the alignment angle leads to the conclusion that from HHG we can determine whether Acetylene or Vinylidene. We also show that the HHG is very sensitive to the scale of the internuclear of C-C bond. Thus we can use the fitting method for retrieving the internuclear distance from HHG information.